# Recyclage assisté des métaux stratégiques de batteries lithium-ion par chauffage micro-ondes

Mélissa Richard

▶ **To cite this version:**

Mélissa Richard. Recyclage assisté des métaux stratégiques de batteries lithium-ion par chauffage micro-ondes. Matériaux. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS466 . tel-04028760

**HAL Id: tel-04028760**
**https://theses.hal.science/tel-04028760**

Submitted on 14 Mar 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Sorbonne Université

ED 397 – Physique et chimie des matériaux

*Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris – Equipe NANO*

# Recyclage des batteries lithium-ion sous chauffage micro-onde en flux continu

Par Mélissa Richard

Thèse de doctorat de chimie

Dirigée par Olivier Durupthy et Stéphanie Ognier

Présentée et soutenue publiquement le 6 décembre 2022

Devant un jury composé de :

| | | |
|---|---|---|
| M. Lionel Estel | Professeur, INSA, Rouen Normandie | Rapporteur |
| M. Laurent Cassayre | Directeur de recherche, LGP, Université de Toulouse | Rapporteur |
| Mme. Juliette Sirieix-Plenet | Maitre de conférence, PHENIX, Sorbonne Université | Examinatrice |
| M. Alexandre Chagnes | Professeur, GéoRessources, Université de Lorraine | Examinateur |
| M. Olivier Durupthy | Professeur, LCMCP, Sorbonne Université | Directeur de thèse |
| Mme. Stéphanie Ognier | Maitre de conférence, 2PM, Chimie ParisTech-PSL | Co-directrice |

Except where otherwise noted, this work is licensed under
**http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/**

**Remerciements**

**[…]**

INTRODUCTION GENERALE ..... 8

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

1. LE MARCHE DES METAUX DES BATTERIES ..... 15

1.1 LES BATTERIES UTILISEES ..... 15

1.2 LES RESSOURCES ..... 20

2. TRAITEMENT DES METAUX ..... 21

2.1 PRETRAITEMENT DES BATTERIES ..... 22

2.2 PYROMETALLURGIE ..... 23

2.3 HYDROMETALLURGIE ..... 24

3. EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE ..... 30

3.1 THERMODYNAMIQUE DE L'EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE ..... 31

3.2 EXTRACTION CATIONIQUE ..... 32

3.3 EXTRACTION ANIONIQUE ..... 32

3.4 LES PROCEDES UTILISES ..... 33

4. HYDRODYNAMIQUES DES SYSTEMES MULTIPHASIQUES ..... 34

4.1 ECOULEMENT ENTRE PHASES DIPHASIQUES ..... 34

*4.1.1 Hydrodynamique ..... 35*

*4.1.2 Formation d'un écoulement diphasique ..... 36*

*4.1.3 Les transferts de chaleur ..... 38*

*4.1.4 Les transferts de matières ..... 38*

4.2 ECOULEMENT EN PRESENCE DE PARTICULE ..... 39

5. LES MICRO-ONDES ..... 43

5.1 ECHAUFFEMENT DES DIFFERENTS MATERIAUX SOUS MICRO-ONDES ..... 45

5.2 LE CHAUFFAGE MICRO-ONDES EN MILIEU DIPHASIQUE ..... 47

CONCLUSION ..... 51

# Chapitre 2 : Etude de la dissolution du matériau de cathode LCO en réacteur fermé

INTRODUCTION ..... 55

1. INTRODUCTION AUX PARAMETRES QUI MODIFIENT LA CINETIQUE DE DISSOLUTION 56

2. ETUDES DES DIFFERENTS PARAMETRES DANS UN REACTEUR BATCH AGITE ..... 57

2.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ..... 57

2.2. AJOUT D'UN ADDITIF ... 58
2.3. EFFET DU RATIO SOLIDE/LIQUIDE ... 60
2.4. EFFET DE LA CONCENTRATION EN HCL ... 61
2.5. EFFET DE LA COMPOSITION DU MATERIAU SUR LA CINETIQUE DE DISSOLUTION ... 62
3. ETUDES MECANISTIQUES ET CINETIQUES ... 64
3.1. ETUDE MECANISTIQUE DE LA NMC 811 ... 64
3.2. ETUDE MECANISTIQUE DE LA LCO ... 65
3.3. ETUDE DE LA PRODUCTION DES GAZ ... 69
*3.3.1. Libération de gaz lors de la dissolution de LCO dans HCl 4 M ... 76*
*3.3.2. Libération de gaz de la dissolution de LCO en présence de $H_2O_2$ ... 78*
*3.3.3. Libération de gaz de la dissolution de NMC 333 ... 80*
4. EFFET DU MODE DE CHAUFFAGE SUR LA DISSOLUTION ... 82
CONCLUSION ... 88

## Chapitre 3 : Processus d'extraction du cobalt

INTRODUCTION ... 91
1. INTRODUCTION AUX DIFFERENTES METHODES DE CALCULS ... 92
1.1. METHODOLOGIE ... 92
1.2. ETUDE DU COMPLEXE OCTAEDRIQUE HEXA-AQUO ... 96
1.3. ETUDE DU COMPLEXE TETRAEDRIQUE TETRACHLORO ... 98
1.4. EQUILIBRE ENTRE COMPLEXE AQUO ET CHLORO SANS COMPLEXE INTERMEDIAIRE ... 100
1.5. EQUILIBRE ENTRE COMPLEXE AQUO ET CHLORO AVEC DES COMPLEXES INTERMEDIAIRES ... 104
2. EQUILIBRE ENTRE COMPLEXES DU COBALT (II) EN SOLUTION AQUEUSE ... 107
3. ETUDE DE L'EQUILIBRE DES ESPECES DU COBALT (II) ENTRE DEUX PHASES ... 108
4. DETERMINATION DES GRANDEURS ENTHALPIQUES ET ENTROPIQUES ... 112
CONCLUSION ... 115

## Chapitre 4 : Mise en place d'un procédé d'hydrométallurgie en millifluidique

INTRODUCTION ... 119
1. MONTAGE EXPERIMENTAL ... 120
1.1. REACTEUR ET INTRODUCTION DES FLUIDES ... 120
1.2. CONTROLE DE LA PRESSION ... 121
1.3. MESURE DE LA TEMPERATURE ... 124
1.4. CHAUFFAGE D'UN ECOULEMENT MONOPHASIQUE ... 125

*1.4.1. Validation des conditions de mesures de températures* ..... *125*
*1.4.2. Sensibilité des phases liquides sous irradiations micro-ondes* ..... *127*
*1.4.3. Chauffage de l'eau et ses transferts de chaleurs thermiques dans un cylindre* ..... *127*
**1.5. FORMATION D'UN ECOULEMENT DIPHASIQUE** ..... 134
*1.5.1. Effet des débits des fluides* ..... *134*
*1.5.2. Effet de la jonction* ..... *136*
**2. MODELISATION DU SYSTEME** ..... 145
**2.1. INTRODUCTION A LA MODELISATION AVEC LE LOGICIEL COMSOL** ..... 145
*2.1.2. Construction du modèle* ..... *145*
*2.1.3. Choix des modules* ..... *147*
*2.2. Modélisation de la jonction pour la formation des gouttes* ..... *148*
**2.3. ESTIMATION DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE ABSORBEE** ..... 149
**2.4. EVALUATION DE L'AGITATION AU SEIN DES GOUTTES** ..... 153
*2.4.1. Turbulence des fluides dans un écoulement diphasique en géométrie linéaire* ..... *153*
*2.4.2. Turbulence des fluides dans un écoulement diphasique en géométrie curviligne alternée* ..... *155*
**CONCLUSION** ..... **157**

# Chapitre 5 : Dissolution de particules de LCO dans un réacteur tubulaire

**INTRODUCTION** ..... **161**
**1. INTRODUCTION D'UNE SUSPENSION DE PARTICULES DANS UN REACTEUR EN FLUX CONTINU** ..... **162**
**1.1. INSERTION DES PARTICULES, TAILLE DES GOUTTES ET CONTROLE DES FLUX** ..... 163
**1.2. QUANTITE DE PARTICULES INTRODUITE DANS LE REACTEUR TUBULAIRE** ..... 164
**1. OPTIMISATION DU MAINTIEN EN SUSPENSION DES PARTICULES** ..... **166**
**1.1. PARAMETRES INFLUANT LA SEDIMENTATION** ..... 166
**1.2. MISE EN APPLICATION PRATIQUE** ..... 167
*1.2.1. Circulation des particules en réacteur tubulaire* ..... *167*
*1.2.2. Optimisation de la géométrie du réacteur tubulaire* ..... *171*
**3. ETUDE DE DISSOLUTION EN REACTEUR TUBULAIRE** ..... **173**
**3.1. CHAUFFAGE CONVENTIONNEL** ..... 174
**3.2. CHAUFFAGE MICRO-ONDES** ..... 176
**CONCLUSION** ..... **180**
**CONCLUSION GENERALE** ..... **182**

## Introduction générale

Les première batteries au lithium-ion ont été créés et commercialisées par Sony dans les années 1990, en utilisant du graphite comme anode et un matériau de cathode de dioxyde de cobalt et de lithium, $LiCoO_2$ (LCO) [1]. Ces batteries ont été développées afin de remplacer les batteries aux plombs et nickel-cadmium qui contiennent des métaux lourds, toxiques pour l'environnement mais qui ne présentent qu'une faible densité énergétique préjudiciable à des applications mobiles [2]. La découverte a été récompensée en 2019 par le prix Nobel de chimie, décerné à l'américain John Goodenough, au britannique Stanley Whittingham et au japonais Akira Yoshino, preuve de l'innovation portée par cette technologie. Les batteries lithium ion présentent une densité énergétique élevée ainsi qu'une durée de vie entre 7 à 10 ans selon les applications. Ces batteries sont utilisées pour diverses applications comme les téléphones portables, les satellites, les technologies militaires et plus récemment, les voitures électriques. Ce dernier domaine d'utilisation est en très rapide expansion comme alternative aux véhicules thermiques [3] [4].

La première composition de cathode batterie Li-ion contient jusqu'à 60 % en masse de cobalt, ce qui pose problème en termes de toxicité et de coûts [5]. Des compositions alternatives présentant une moindre teneur en cobalt ont été développées en combinant plusieurs métaux : nickel, manganèse et cobalt. Les proportions de ces métaux sont ajustées selon les propriétés que l'on souhaite apporter aux batteries (gain en cyclabilité, potentiel de travail etc.). La variété des compositions des matériaux et donc des caractéristiques des batteries correspondantes ont permis de diversifier les usages et d'augmenter encore la production.

Malgré le développement de compositions alternatives, de nombreuses batteries lithium-ion contiennent toujours une quantité non négligeable de cobalt. Cet élément a été décrété comme critique aux vues de la demande croissante mise en rapport avec les capacités d'extraction minière [5]. La proportion de la demande en cobalt pour la conception des batteries Li-ion a triplé entre 2006 et 2020 comme imagé par la Figure 1. Pour suivre la demande croissante, il faudrait trouver et exploiter des nouveaux gisements de cobalt. Une deuxième solution, qui n'a pas pour seul objectif la recherche de sources d'approvisionnement, est de recycler les éléments critiques contenus dans ces batteries. Des procédés de recyclage ont été développés au cours de ces dernières années et ont été optimisés jusqu'à obtenir des rendements de récupération en cobalt proches de 99%. Cependant, les mines secondaires constituées de toutes les batteries Li-ion stockées dans nos tiroirs sous forme de vieux téléphones ou dans tous les autres déchets d'équipements électriques et électroniques (D3E) collectés ou non, sont très différentes des

mines primaires. Elles présentent une grande diversité de composition chimique et les quantités à traiter (même après collecte) sont moins importantes que dans une mine. Des solutions de recyclage face à cette diversité des quantités et de composition restent à trouver.

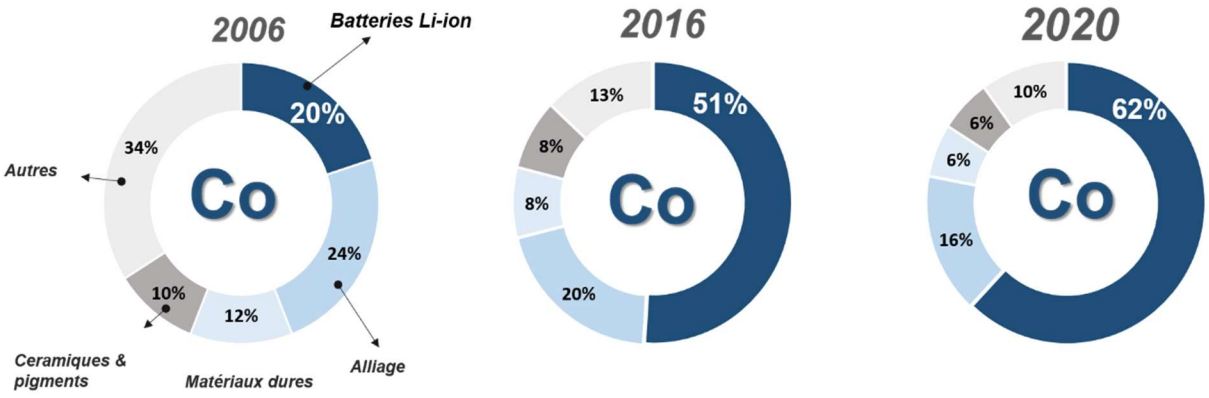



*Figure 1 : Evolution de la demande en cobalt en fonction des différentes applications entre 2006 et 2020.*

La réponse à ce besoin d'adaptabilité est peut-être à chercher vers des procédés de plus petite taille où les paramètres de traitement des matériaux de batterie peuvent être plus facilement et rapidement modifiés. Le procédé le plus utilisé actuellement est la pyrométallurgie et il permet de traiter de manière indistincte différents types de batteries mais présente des coûts énergétiques élevés ainsi que des problèmes pour récupérer des éléments stratégiques tels que le lithium. Le projet d'ANR dans lequel s'insère ce travail doctoral s'appuie sur une autre méthode de recyclage : l'hydrométallurgie, qui est moins énergivore et qui permet de récupérer plus sélectivement les différents éléments. Le projet propose un certain nombre d'innovations techniques dans le procédé hydrométallurgique pour le rendre plus efficace et moins énergivore. Les deux principaux objectifs sont :

- le transfert d'un procédé batch à un procédé en flux qui est connu dans les procédés, mais dont l'application pour la dissolution des matériaux a très peu été étudiée ;

- l'utilisation d'un chauffage assisté par micro-onde pour son efficacité et sa sélectivité afin de focaliser le chauffage au sein de la phase aqueuse pour favoriser la dissolution des matériaux comme cela est expliqué par la suite.

Le présent manuscrit de thèse commence avec une étude bibliographique sur les différents types de batteries actuellement sur le marché en précisant leurs applications spécifiques. Les aspects de composition chimique de ces batteries sont détaillés afin de cibler les métaux nécessaires pour leur conception et donc récupérable lors de leur recyclage. Nous reportons ensuite les procédés de recyclage qui existent déjà et qui sont les plus industrialisés : la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. La première est une technique est dite en voie sèche, ne nécessitant pas de solvant, mais un chauffage à haute température. La deuxième est dite en voie liquide et est moins énergivore. Nous avons souhaité nous focaliser sur le procédé hydrométallurgique pour son recyclage des métaux plus économiques et écologiques. Cependant, le temps de traitement est long car deux étapes successives sont nécessaires : une étape de dissolution des métaux dans une phase aqueuse, puis une étape d'extraction dans une phase organique. Souvent, l'étape d'extraction doit être répétée afin de récupérer la totalité des métaux présents dans la phase aqueuse. L'état de l'art sur ces deux étapes du procédé hydrométallurgique est réalisé dans la partie bibliographique.

Le but de la thèse et du projet ANR est d'être compétitif avec le procédé de recyclage hydrométallurgique. Pour cela, l'objectif est de dissoudre et d'extraire les métaux en une seule étape afin de gagner du temps et de l'énergie sur l'étape de recyclage. Le développement d'un procédé en flux continu permet de répondre à ces deux objectifs. Des techniques d'extraction ont été développées sur un 'laboratoire sur puce' d'échelle micrométrique ou millimétrique. Ce type d'extraction s'effectue entre une phase aqueuse et une phase organique pour séparer la substance que l'on souhaite extraire. Elle est réalisée sous forme d'un écoulement diphasique entre deux phases immiscibles. Cependant, l'étape de dissolution n'a jamais été réalisée en laboratoire sur puce à cette échelle. Pour cela, nous envisageons un écoulement diphasique d'une phase aqueuse contenant les matériaux de cathodes, et d'une phase organique contenant un solvant, une molécule extractante et un modificateur de phase dans un réacteur tubulaire millimétrique. Le réacteur est chauffé sous un chauffage conventionnel ou sous un chauffage micro-onde pour nous permettre d'étudier l'effet du mode de chauffage sur la dissolution des matériaux de cathode. Nous envisageons un temps de passage dans ce réacteur tubulaire de 1 heure [Figure 2].

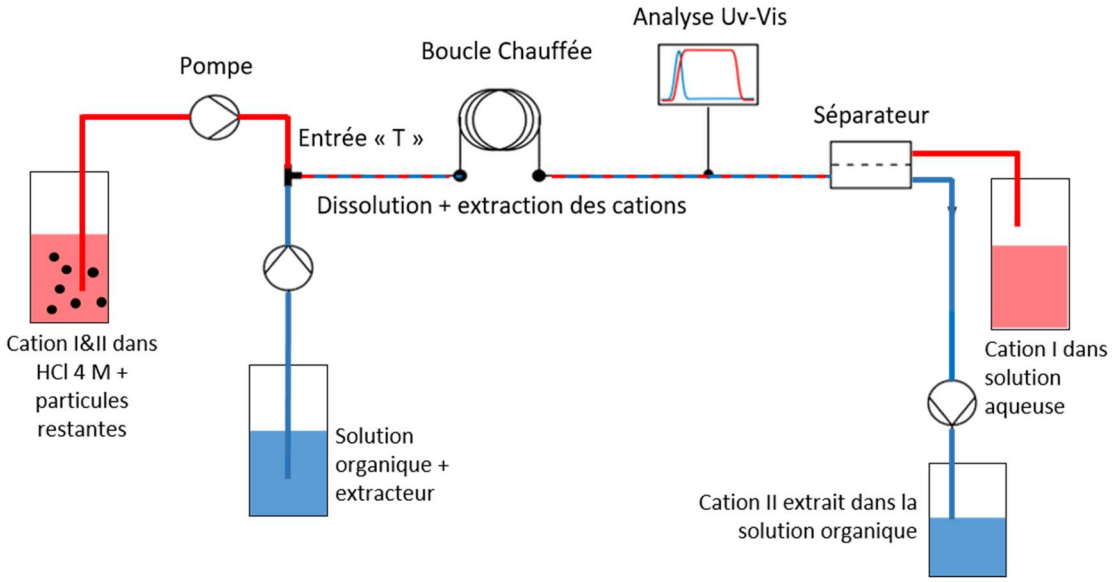



*Figure 2 : Schéma récapitulatif du projet ANR et de thèse pour le recyclage des matériaux de cathodes*

Ainsi, le chapitre bibliographique aborde les aspects techniques et les grandeurs caractéristiques d'un écoulement en réacteur tubulaire millimétrique monophasique ou diphasique. Il traite enfin des caractéristiques du chauffage assisté par micro-onde et des études réalisées dans le domaine du chauffage d'écoulement mono et diphasique par cette technique.
Le projet de thèse visant à améliorer un procédé existant en batch, une première partie du travail a été de réaliser les références des étapes de dissolution et d'extraction dans un réacteur fermé. De plus, le choix d'un matériau de référence LCO nous a permis d'utiliser une technique d'analyse rapide de l'avancement de la dissolution pas spectroscopie UV-visible des complexes du cobalt. Ainsi, dans le deuxième chapitre de cette thèse, nous avons étudié les paramètres jouant sur la dissolution des matériaux de cathodes afin d'obtenir une dissolution en une heure. Nous avons aussi essayé de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la dissolution. Enfin, l'effet du mode de chauffage au sein d'un réacteur batch agité est étudié pour estimer l'impact favorable du chauffage assisté par micro-onde sur la cinétique de dissolution.

De la même manière que nous avons étudié la dissolution en réacteur fermé comme référence pour une étude en flux continu, le troisième chapitre de la thèse porte sur l'étude des équilibres thermodynamiques de l'extraction liquide-liquide réalisée en réacteur fermé. Nous avons aussi déterminé les efficacités d'extraction selon les conditions opératoires que nous nous sommes fixées.
Les innovations proposées dans le projet nécessitent la mise en place d'un nouveau dispositif millifluidique.

Le quatrième chapitre est axé sur le développement du montage à l'échelle millimétrique pour transposer les études réalisées dans un réacteur batch agité dans le réacteur tubulaire. Les conditions de formation du flux diphasique sont mises en place, la validité des mesures de températures vérifiées et la possibilité d'un chauffage micro-onde ciblé de la phase aqueuse même en écoulement diphasique. Les résultats expérimentaux sont repris dans un modèle développé sous COMSOL pour accéder à des données telles que la puissance micro-onde absorbée qui sont non accessibles directement par l'expérience.

Ce chapitre de mise en place du réacteur en flux a été réalisé uniquement avec des solutions ne contenant pas de particules, pour résoudre dans un premier temps les questions directement associées aux écoulements. Cependant, l'objectif de réaliser la dissolution dans le réacteur tubulaire impose aussi de maîtriser l'introduction d'une suspension de particules dans ce réacteur.

Le cinquième chapitre présente donc la méthode d'introduction quantitative des particules dans un réacteur tubulaire mise en place. La réalisation d'une agitation des particules au sein des gouttes dans le réacteur tubulaire pour améliorer la dissolution est aussi étudiée et la dissolution des particules dans le réacteur en flux sous chauffage micro-onde ou par convection est finalement réalisée pour comparaison avec nos résultats précédents en réacteur batch agité.

Ce travail prospectif nous permet de proposer un montage dans l'esprit de ce qui a été proposé dans le projet d'ANR avec une preuve de concept de la possibilité de dissoudre et extraire une suspension de LCO dans un réacteur en flux sous irradiation micro-onde.

# Chapitre 1 : Etude bibliographique

# Chapitre 1 : Etude bibliographique


**1. LE MARCHE DES METAUX DES BATTERIES ..... 15**

1.1 LES BATTERIES UTILISEES ..... 15

1.2 LES RESSOURCES ..... 20

**2. TRAITEMENT DES METAUX ..... 21**

2.1 PRETRAITEMENT DES BATTERIES ..... 22

2.2 PYROMETALLURGIE ..... 23

2.3 HYDROMETALLURGIE ..... 24

**3. EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE ..... 30**

3.1 THERMODYNAMIQUE DE L'EXTRACTION LIQUIDE/LIQUIDE ..... 31

3.2 EXTRACTION CATIONIQUE ..... 32

3.3 EXTRACTION ANIONIQUE ..... 32

3.4 LES PROCEDES UTILISES ..... 33

**4. HYDRODYNAMIQUES DES SYSTEMES MULTIPHASIQUES ..... 34**

4.1 ECOULEMENT ENTRE PHASES DIPHASIQUES ..... 34

*4.1.1 Hydrodynamique ..... 35*

*4.1.2 Formation d'un écoulement diphasique ..... 36*

*4.1.3 Les transferts de chaleur ..... 38*

*4.1.4 Les transferts de matières ..... 38*

4.2 ECOULEMENT EN PRESENCE DE PARTICULE ..... 39

**5. LES MICRO-ONDES ..... 43**

5.1 ECHAUFFEMENT DES DIFFERENTS MATERIAUX SOUS MICRO-ONDES ..... 45

5.2 LE CHAUFFAGE MICRO-ONDES EN MILIEU DIPHASIQUE ..... 47

**CONCLUSION ..... 51**

L'engouement autour du développement des batteries au Li-ion a explosé dans les années 70-90 via l'émergence des technologies portables. Actuellement, la batterie $LiCoO_2$ (LCO) est la batterie la plus adaptée pour ces technologies [5].
L'emploi des énergies fossiles pour le transport, la production industrielle, le chauffage et la conversion en énergie électrique engendre une augmentation en $CO_2$, le principal gaz à effet de serre. Le marché du transport a un impact carbone le plus élevé [6], c'est pourquoi le développement des batteries au lithium-ion (Li-ion) est redevenu primordial afin de pouvoir remplacer les voitures thermiques par les voitures électriques [7].

## 1. Le marché des métaux des batteries

Au cours de ces deux dernières décennies, le défi de diminuer la production de dioxyde de carbone a motivé largement la recherche sur le développement de nouvelles batteries. Ces recherches ont permis la commercialisation des batteries qui sont maintenant présentes dans les voitures électriques, les téléphones portables et les ordinateurs. La batterie la plus utilisée pour les applications mobiles est la batterie au lithium-ion. Les compositions de ces batteries actuellement commercialisées pour des véhicules électriques présentent des durées de vie entre 8 et 12 ans [2]. Ainsi, le stock de batteries arrivées en fin de vie augmente exponentiellement correspondant à un enjeu environnemental critique. La demande croissante de batteries pour l'électrification des véhicules associée à la contrainte environnementale des déchets de ces batteries nécessitent une attention particulière sur le recyclage des métaux qui les constituent.

### 1.1 Les batteries utilisées

*Description d'une batterie*

Une batterie est un dispositif électrochimique capable de stocker de l'énergie électrique sous forme chimique et de la restituer. Contrairement à une pile, une batterie peut être rechargée un grand nombre de fois. Le stockage et la restitution de l'énergie électrique se font via des réactions d'oxydo-réduction au niveau des électrodes du dispositif [8].
Le développement des batteries au lithium-ion a commencé dans les années 1970-1990 [1]. Avant cela, plusieurs types de batteries ont été proposés : au plomb, au nickel-cadmium et ses dérivées etc. [2]. Cependant, des problèmes de stabilisation sont apparus notamment par la formation de dendrites au niveau des électrodes rendant la batterie instable [9]. Ce fut en 1981,

qu'une batterie avec une électrode de cathode de type $LiMO_2$ fut proposée par K. Mizushima [10] présentant des résultats intéressants pour le déplacement des ions lithium. Ainsi, le transfert des ions lithium de cette structure vers une électrode négative, de type graphite, qui a été reconnu comme étant un bon matériau pouvant favoriser l'intercalation et la désintercalation des ions lithium [11]–[13], est facilement labile.

Une batterie lithium-ion est usuellement composée d'une électrode positive, d'une électrode négative dans lequel le lithium peut s'insérer alternativement, et d'un électrolyte pour permettre la circulation des ions lithium entre les électrodes. Un séparateur (une membrane polymère) est positionné entre les deux électrodes afin d'éviter un court-circuit tout en favorisant une circulation des ions lithium [14].

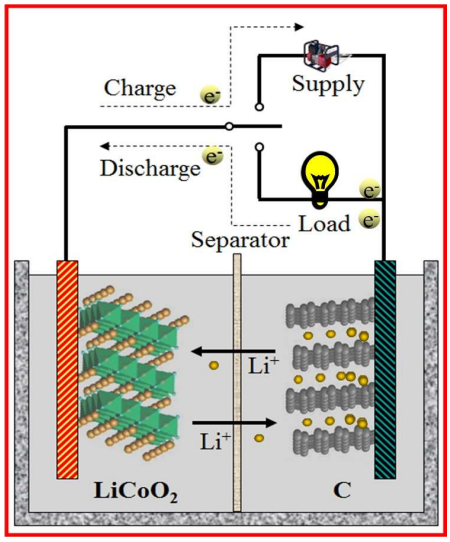



*Figure 3 : Schéma d'une batterie Lithium-ion composé du $LiCoO_2$ comme cathode et de graphite comme d'anode*

Le processus de désintercalation des ions lithium de l'électrode de cathode répond à l'équation suivante lors de la charge :

$$LiCoO_2 \leftrightarrow 0.5Li^+ + 0.5e^- + Li_{0.5}CoO_2 \quad \textbf{(1)}$$

Le processus d'intercalation des ions lithiums dans l'électrode d'anode répond à cette équation lors de la charge :

$$Li^+ + e^- + C_6 \leftrightarrow LiC_6 \quad \textbf{(2)}$$

Durant la charge, le cobalt (III) va s'oxyder en cobalt (IV) pour compenser la perte de charge induit par le lithium et inversement. Au cours de la décharge, le cobalt (IV) va se réduire en cobalt (III). Ces phénomènes d'intercalation et de desintercalation peuvent induire une

déformation de la structure cristalline qui, pour certains matériaux de cathode, peut amener à détruire l'électrode. Le
récapitule les différentes batteries lithium-ion développées et commercialisées.

*Tableau 1 : Tableau récapitulatif des batteries commercialisées pour des applications spécifiques suivant leurs propriétés et leurs coûts*

| Nom | Abréviation | Formule chimique | Composition en Cobalt (% massique) | Applications | Coûts [15] ($/kg) | Structure [16] |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Lithium Cobalt Oxide | LCO | $LiCoO_2$ | 60 % | Mobiles, tablettes, caméras | 55 | Lamellaire oxyde |
| Lithium Nickel Manganèse Cobalt Oxide | NMC | $Li(NiMnCo)O_2$ | 10-30 % | Voitures électriques, applications médicales, vélos électriques | 33 | |
| Lithium Iron Phosphate | LFP | $LiFePO_4$ | 0 % | | 20 | Olivine |
| Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide | NCA | $Li(NiCoAl)O_2$ | 10-15 % | Applications industriels, applications médicales | 35 | Lamellaire oxyde |

La composition chimique des batteries LCO présente 60 % en masse de cobalt, et son utilisation est impossible pour l'électrification des voitures en raison de sa stabilité de cyclage non adaptée pour ce type d'utilisation. Pour une structure identique, la composition en cations de la cathode a beaucoup d'impact sur la capacité, la puissance et la performance de la batterie [17], [18]. D'un point de vue commercial, son taux en cobalt élevé impacte significativement son coût.

Des matériaux d'électrodes de structures lamellaires ont été développés par substitution totale du cobalt : le dioxyde de nickel et de lithium, $LiNiO_2$ (LiNO). Bien que les coûts aient été réduits par l'absence de cobalt, les ions nickel ont tendance à occuper les sites du lithium (rayon similaire), ce qui limite l'intercalation des ions lithium au cours de la décharge. [15]. Pour éviter un échange des cations dans la structure, un mélange de nickel, d'aluminium et de cobalt, $LiNi_{0,85}Co_{0,10}Al_{0,05}O_2$ (NCA) permet d'éviter ce phénomène. L'électrode NCA a l'avantage de permettre un cyclage à un potentiel plus élevé en comparaison de l'électrode

LCO, et elle est moins coûteuse. Le principal désavantage est qu'elle est très instable thermiquement, et nécessite des mesures particulières de sécurité. [19]

Une autre substitution du cobalt réside dans un mélange de nickel, de manganèse et de cobalt $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ (NMC) dont la composition chimique peut varier en fonction des propriétés des batteries que l'on souhaite lui apporter (NMC 333, NMC 532 ; NMC 622). L'apport de ces éléments en quantité différente permet d'apporter des propriétés particulières suivant son utilisation. Le nickel est utilisé pour augmenter la capacité de la batterie, le cobalt pour le débit de charge ou de décharge et le manganèse pour permettre d'éviter l'emballement thermique des batteries ou de stabiliser le cyclage de la batterie. Le degré d'oxydation du manganèse ne change pas. Par conséquent, la structure de l'électrode positive ne change pas et permet alors de stabiliser la structure avec une intercalation/désintercalation des ions lithium constante. [20] [21]

La batterie NMC montre une bonne stabilité thermique, une cyclabilité importante et une densité d'énergie élevée. [7], [22]. La cathode NMC 333 ayant des propriétés similaires à la LCO, elle a été commercialisée pour les voitures électriques en raison de sa capacité à monter à des potentiels plus élevés et de sa composition en cobalt moindre par rapport à la LCO.

Une autre famille de matériaux de cathode a été développée avec du fer et du phosphate qui permet aussi de s'affranchir de la présence de cobalt, $LiFePO_4$ (LFP) et donc de limiter son coût. Ce matériau d'électrode a été développé vers la fin des années 90 et a pu démontrer une bonne capacité, une stabilité, ainsi qu'un impact environnemental réduit par l'absence de cobalt. Un de ses principaux points faibles est un potentiel délivré plus faible mais qui n'empêche pas son utilisation dans les véhicules électrique (il est présent dans la technologie développée par Tesla).

Suivant la composition chimique de ces batteries, certaines seront plus ou moins capables de monter à des potentiels élevés. Une diminution de leur potentiel pendant la décharge peut être faible, constante, ou accentuée selon la stabilité de leur structure cristalline. [Figure 4]

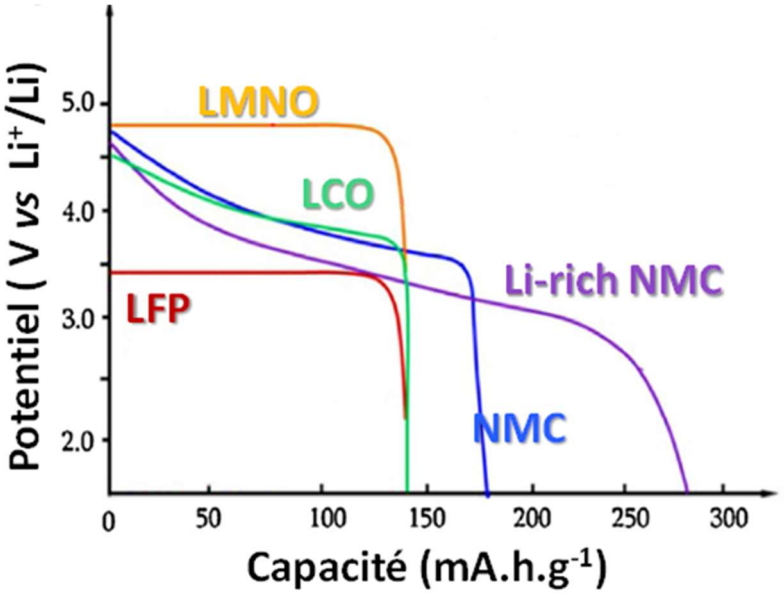



*Figure 4 : Profil de décharge de différentes batteries lithium-ion en fonction de leurs capacités*

En conclusion, la composition chimique des batteries au Li-ion a un impact sur leurs propriétés impliquant une application spécifique pour chacune d'elles [5] [15] [Tableau 1].

*Prospection sur les batteries*

La batterie li-ion, la plus commercialisée pour les voitures électriques, est la NMC 333 (42 %) [5] qui contient toujours du cobalt [

]. L'évolution croissante de la conception des voitures électriques a pour conséquence d'augmenter la demande en cobalt pour ces dernières. Cela impacte directement le prix du cobalt par rapport aux autres métaux dont la production minière, par rapport à la réserve, indique une fin d'approvisionnement d'ici 50 ans [23].

De plus, vue la demande croissante en cobalt au cours de ces dernières années, et avec une prévision d'augmentation de cette demande en cobalt dans les batteries pour des applications de voitures électriques de plus de 20 % pour les dix prochaines années, la consommationdépassera largement la production minière (0.178 Mt de cobalt) [Figure 5].

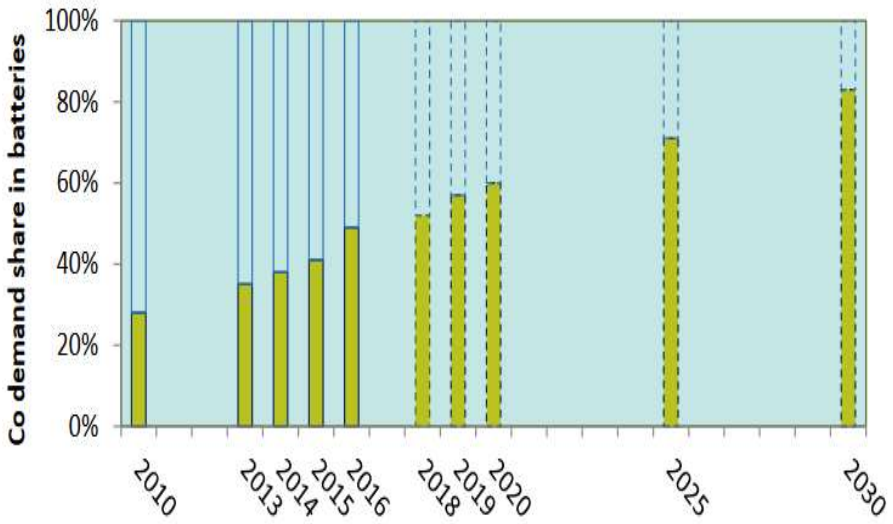



*Figure 5 : Evolution de la demande relative en cobalt pour la conception des batteries pour les voitures électriques au cours de ces dernières décennies et pour les 10 prochaines années*

### 1.2 Les ressources

Le cobalt est utilisé pour des applications autres que celles des batteries ( 49 %): les alliages (18 %), la céramiques (6 %), les catalyses (5 %) etc. [5]. À la vue de la demande croissante en cobalt pour les batteries au cours de ces dernières années en raison des progrès technologiques, le rapport entre le risque minier du cobalt et le risque économique a été mis en évidence par la commission Européenne en 2018. Ainsi, le cobalt a été reconnu comme étant un matériau critique. Cela influe sur son prix par rapport aux autres métaux [Figure 6].

*Tableau 2 : Récapitulatif des éléments composants des batteries au lithium-ion en fonction de leurs consommations pour des applications pour les voitures électriques en fonction de la réserve*

| | Cobalt [23] | Nickel [24] | Cuivre [25] |
|---|---|---|---|
| Production minière | 0.178 Mt | 1.89 Mt | 20.22 Mt |
| Consommation en batterie pour les voitures électriques | 0.072 Mt | 0.13 Mt | 1.94 Mt |
| Ressources | 7 Mt | 268 Mt | 2 720 Mt |

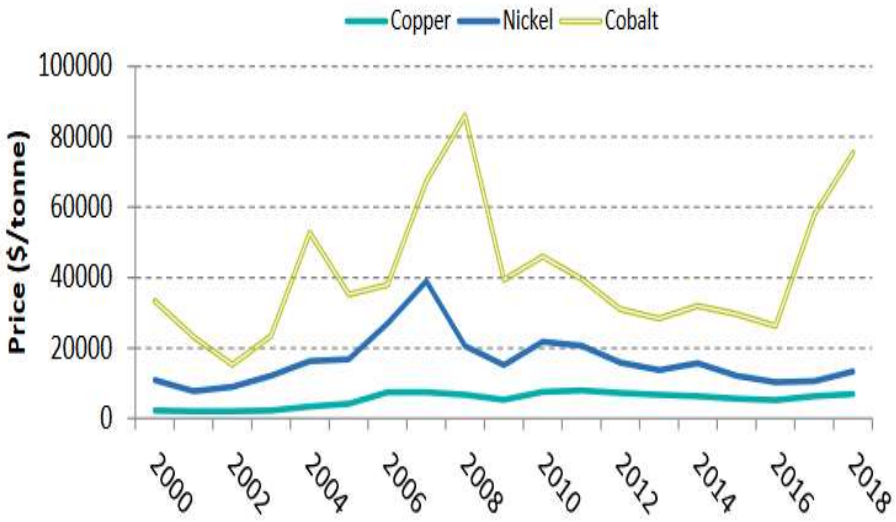



*Figure 6 : Evolution du prix de métaux couramment rencontrés dans les batteries Li-ion sur 18 ans* [5].

C'est pourquoi, il est nécessaire de recycler le cobalt. Pour que le recyclage des batteries soit économique, il est nécessaire de répondre à des enjeux économiques. Pour cela, la condition est de recycler au moins 50 % du poids moyen pour les batteries [2].

## 2. Traitement des métaux

Deux principales techniques de recyclages des matériaux de cathodes existent. Les techniques de recyclages les plus couramment utilisées et commercialisées sont :

- La pyrométallurgie ;
- L'hydrométallurgie.

Ces techniques de recyclages sont les plus utilisées parce qu'elles sont applicables pour tous types de batteries. En effet, nous avons présenté, plus haut dans la partie 1.1, la diversité des batteries envisageables. Ces techniques de recyclages peuvent être utilisées séparément, ou en les combinant afin d'améliorer la purification des métaux récupérés à la fin du recyclage [26]. L'objectif de ces procédés est de permettre de séparer les métaux des batteries en quantité suffisante, pour pouvoir les réutiliser (éventuellement pour fabriquer des nouvelles cathodes). Le processus complet de recyclage habituellement que nous allons développer dans la suite est représenté à la Figure 7.

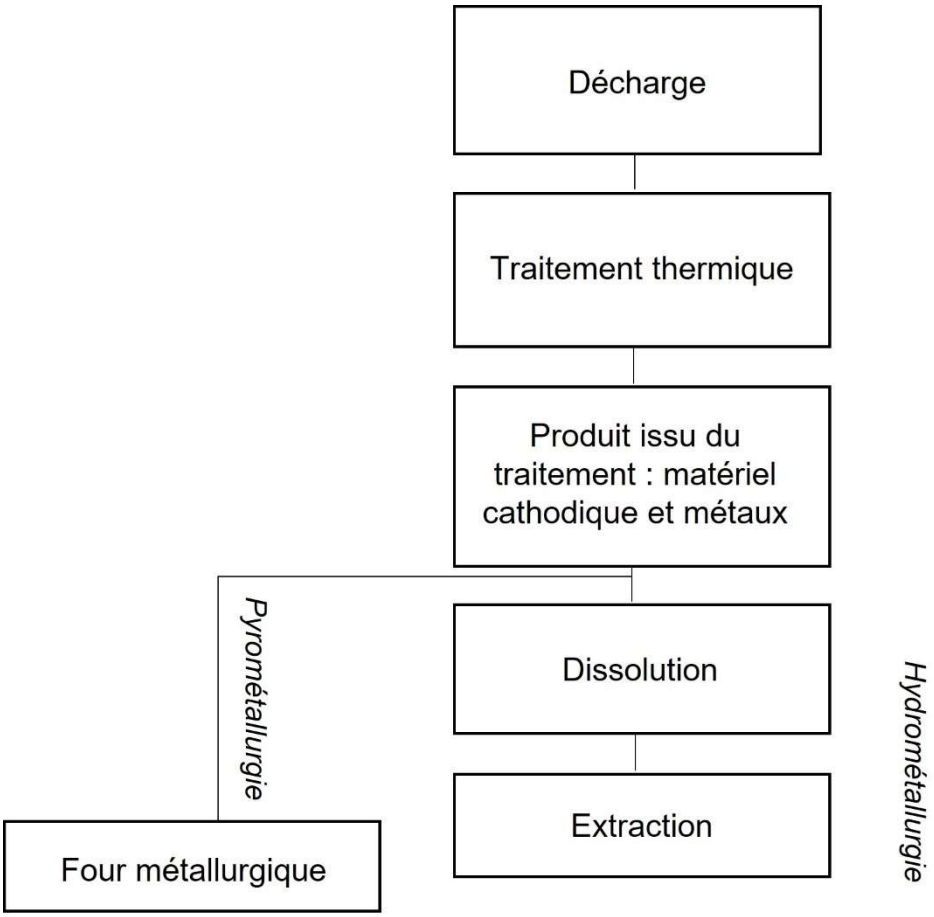



*Figure 7 : Processus de recyclage des batteries lithium-ion*

### 2.1 Prétraitement des batteries

Avant de commencer le processus de recyclage du matériau de cathode de batterie lui-même, quelle que soit la technique employée, il est nécessaire de réaliser des étapes de pré-traitement afin de limiter les risques d'instabilité des batteries et d'accéder au matériau d'intérêt. Pour cela, il est nécessaire de décharger la batterie pour éviter un risque de court-circuit entre la cathode et l'anode lors de la séparation [27]. Cela permet d'éviter les risques d'incendies durant le recyclage. Puis, un processus de séparation mécanique est réalisé afin d'isoler le matériau de la cathode de l'enveloppe et des collecteurs de courant (généralement en aluminium et cuivre). Pour finir, un processus de traitement thermique de [150 – 500] °C est réalisé afin d'éliminer les résidus de composés organiques [26].

Selon les conditions de ce traitement thermique, on parlera d'incinération (sous atmosphère d'oxygène) et une autre de pyrolyse (sans oxygène). Cependant, la présence d'oxygène au cours de l'incinération conduit à l'obtention de composés d'oxydes de cobalt ($CoMn_2O_4$) et de nickel

($NiMn_2O_4$) dans lesquels les ions métalliques sont plus oxydés que dans les matériaux de cathode initiaux ce qui va limiter le rendement de récupération de ces métaux à la suite du procédé de recyclage [28].

Chaque compagnie industrielle utilise une technique de recyclage définie par sa capacité à développer le procédé ou son objectif. Le Tableau 3 compile les différentes techniques utilisées pour chaque industrie.

*Tableau 3 : Techniques de recyclage des batteries utilisées par différentes industries*

| Industrie | Location | Procédés | Batteries | Capacité (tonne de batteries par an) |
|---|---|---|---|---|
| UMICORE | France | Pyrométallurgie et Hydrométallurgie | Li-ion | 7 000 |
| SNAM | | Pyrométallurgie et Hydrométallurgie | Li-ion | 300 |
| EURO DIEUZ/SARP | | Hydrométallurgie | Li-ion | 200 |
| ERAMET | | Pyrométallurgie | Variable | 20 000 |
| SONY electronics | Japon | Pyrométallurgie | Li-ion | 120 – 150 |

Les techniques de recyclages des batteries industrielles, en France comme à l'étranger, sont la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie, séparées ou combinées. Chacune de ces techniques présente ses avantages, comme ses inconvénients. La pyrométallurgie permet de recycler principalement les métaux. Le lithium se retrouve dans le laitier en sortie de four et le processus est très énergivore. L'hydrométallurgie permet de récupérer le lithium en plus des autres métaux. Cependant, cette technique nécessite deux étapes (la seconde pouvant être encore décomposée en plusieurs sous-étapes), mais sa consommation énergétique est moins importante.

### 2.2 Pyrométallurgie

Le procédé de recyclage pyrométallurgique est un processus au cours duquel les matériaux sont chauffés à de hautes températures qui peuvent atteindre 1 400 °C [29]. La pyrométallurgie

permet de récupérer les métaux tels que le cobalt, le nickel, le fer et le cuivre sous forme d'alliage. En revanche, il est difficile de récupérer le lithium qui se retrouve dans le laitier sous forme de $Li_2O$ ou $Li_2CO_3$. Il est alors possible de récupérer ce lithium par un procédé hydrométallurgique ultérieur. L'avantage du procédé pyrométallurgique est lié au fait qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser des solvants : c'est un procédé par voie sèche. Le procédé permet de limiter les coûts par rapport au procédé hydrométallurgique. Cependant, ce procédé nécessite de travailler dans un four à haute température pour permettre la récupération des métaux, et il est parfois nécessaire de réaliser un procédé hydrométallurgique par la suite si l'entreprise souhaite récupérer le lithium [2].

Des développements ont été réalisés au cours de ces dernières années afin d'optimiser ce processus de recyclage pour les différentes technologies et, ainsi, adapter les paramètres de procédé aux nouvelles compositions de batteries arrivées récemment sur le marché. Ces développements incluent aussi la diminution de la température dans le four afin de réduire la consommation énergétique [30] [31]. Ce processus est le plus utilisé en raison de sa facilité de mise en oeuvre et de son rendement élevé.

### 2.3 Hydrométallurgie

L'hydrométallurgie est un procédé qui s'appuie sur les principes de dissolution d'un solide en phase liquide et d'extraction sélective d'ions entre plusieurs phases liquides. Ainsi, la présence de ces phases liquides implique des réactions à relativement plus basses températures que la pyrométallurgie.

Le traitement hydrometallurgique a été développé dans le but de limiter la consommation énergétique. La température usuellement utilisé est comprise entre 60 et 100 °C. Cela permet une augmentation du rendement des métaux en limitant l'évaporation des solvants pouvant être récupérés pendant l'étape de séparation, en plus d'une sélectivité des métaux importante suivant l'extractant utilisé [32][33].

Plus précisément, le procédé hydrométallurgique comporte donc deux étapes. Une première étape de ''lixiviation'' correspond à la dissolution des matériaux inorganiques (ici les matériaux de cathode) en solution aqueuse. La deuxième étape est une séparation des métaux, basée sur la technique d'extraction liquide-liquide, c'est-à-dire le transfert optimisé par la présence d'un agent de transfert et des conditions opératoires particulières des ions visés d'une phase initiale généralement aqueuse à une autre phase non miscible. Une fois séparés dans différentes phases, on peut envisager encore une étape supplémentaire de récupération des

métaux par précipitation [33]. La précipitation des métaux peut se faire sous forme d'hydroxydes et leurs solubilités relatives dépendent du pH de la solution. Il est également possible de précipiter des carbonates ou d'autres solides dont la solubilité aura été minimisée dans les conditions de récupération [34].

*Lixiviation*

La première étape de dissolution du matériau de cathode est une réaction d'interface entre le solide et un liquide réactif (souvent un acide minéral ou organique) qui solubilise tous les ions du solide. L'efficacité de la dissolution du matériau de cathode dépend de plusieurs paramètres tels que : le choix de l'acide et sa concentration, la nature du matériau (composition, granulométrie), l'ajout d'un additif, le ratio solide/liquide (S/L), la température, et le temps de dissolution. [35] [36][37]

La dissolution des ions métalliques peut, dans certains cas, s'accompagner d'un changement de degré d'oxydation de l'ion. Ainsi, pour permettre la dissolution du cobalt, il faut le réduire du degré d'oxydation +III dans le solide en cobalt +II à l'état dissout. Différents procédés de dissolution ont été étudiés tel que : la dissolution par l'acide, le traitement hydrothermal, le traitement ultrasonique et le bio-leaching [38].

La dissolution par une solution acide a démontré son efficacité sur les matériaux de cathodes. Différents acides ont été étudiés pour tester l'efficacité de chacun sur la dissolution des matériaux de cathodes :

- des acides inorganiques : l'acide sulfurique $H_2SO_4$, l'acide chlorhydrique HCl, et l'acide nitrique $HNO_3$ [39]–[41] ;
- des acides organiques : l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ et l'acide citrique $C_6H_8O_4$ [42], [43].

Cependant, l'utilisation d'acide oxalique à tendance à précipiter immédiatement le cobalt sous forme de $CoC_2O_4$ plutôt que de le garder en solution [44]. Les acides organiques sont moins forts que les inorganiques ce qui limite la vitesse de dissolution des matériaux. Parmi les acides inorganiques, l'HCl est montré comme étant le plus efficace pour la dissolution du cobalt par Wenfeng Gao et al. en 2018 [45]. Le Tableau 4 reporte les différentes études réalisées pour une même concentration en acide et pour un même ratio solide/liquide à une température de 80 °C après une heure de chauffage.

*Tableau 4 : Effet des acides inorganiques et organiques pour une même concentration de 1 mol.$L^{-1}$ pour un ratio solide/liquide de 20 g.$L^{-1}$ à 80 °C*

| Nature de l'acide | Acides | pH | % Dissolution du cobalt |
|---|---|---|---|
| Acides inorganiques | HCl | 0.29 | 97.56 |
| | $H_2SO_4$ | 0.3 | 62.4 |
| | $HNO_3$ | 0.53 | 54.4 |
| Acides organiques | $C_6H_8O_7$ | 1.29 | 50.78 |

L' équation bilan de la réaction de dissolution du LCO correspondant pour l'acide chlorhydrique est [38]:

$$2\,LiCoO_{2\,(s)} + 8\,HCl \leftrightarrows 2\,LiCl + 2\,CoCl_2 + 4\,H_2O + Cl_{2\,(g)} \qquad (3)$$

Cette réaction de dissolution du LCO se fait avec libération de dichlore gazeux dû aux ions chlorures qui réduisent le cobalt.

Il est également possible d'éviter la formation de ce dichlore tout en favorisant la dissolution des particules de LCO en ajoutant un additif tel que le peroxyde d'hydrogène ($H_2O_2$) comme agent réducteur pour accélérer la cinétique de dissolution du cobalt.

L'équation bilan de dissolution correspondant est la suivante [46]:

$$2\,LiCoO_{2\,(s)} + H_2O_{2\,(l)} + 6\,HCl_{(l)} \leftrightarrows 2\,LiCl_{(l)} + 2\,CoCl_{2\,(l)} + 4\,H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)} \qquad (4)$$

L'avantage de l'utilisation du peroxyde d'hydrogène est la libération de dioxygène à la place du dichlore au cours de la réaction de dissolution, mais surtout, c'est sa capacité à augmenter la vitesse de dissolution du LCO dans les mêmes conditions de températures, de temps et de ratio S/L. Les études de Wenfeng Gao et al. en 2018 [45] montre l'effet du peroxyde d'hydrogène sur la dissolution des matériaux d'électrodes pour les mêmes conditions discutées [Tableau 5].

Tableau 5 : Effets des acides inorganiques et organiques en présence du $H_2O_2$ pour une même concentration de 1 mol.$L^{-1}$ pour un ratio solide/liquide de 20 g.$L^{-1}$ à 80 °C

| Acides | pH | % Dissolution du cobalt |
|---|---|---|
| HCl + 4 % $H_2O_2$ | 0,3 | 99,82 |
| $H_2SO_4$ + 4 % $H_2O_2$ | 0,53 | 99,76 |
| $HNO_3$ + 4 % $H_2O_2$ | 0,3 | 99,24 |
| $C_6H_8O_7$ + 4 % $H_2O_2$ | 1,29 | 99,21 |

Ces différentes études ont pu mettre en évidence que de nombreux paramètres ont un impact sur la dissolution des électrodes de cathode.

Une fois le cobalt (II) dissout, il se trouve initialement sous la forme de cations hexacoordonnés par des molécules d'eau ou des ions chlorures. Cependant, une présence importante des ions chlorures ou par suite d'une élévation de la température, ce complexe peut évoluer en une espèce anionique dans la solution aqueuse correspondant à la réaction suivante :

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4\ Cl^- \leftrightarrows [CoCl_4]^{2-} + 6\ H_2O \quad (5)$$

Il est ainsi possible d'avoir des complexes de cobalt (II) de charges différentes et il sera donc possible d'extraire le cobalt sous sa forme cationique ou sous sa forme anionique suivant la molécule extractante utilisée.

*Extraction*

L'étape d'extraction en hydrométallurgie est une étape de transfert de matière d'une phase à l'autre. L'efficacité de l'extraction est définie par le coefficient de distribution (D) de l'ion considéré, ici du cobalt, entre la solution organique et aqueuse [47] selon :

$$D = \frac{[Co]_{org}}{[Co]_{aq}} \quad (6)$$

Ce coefficient de distribution peut être utilisé pour calculer le taux d'extraction du cobalt en solution selon :

$$\%\ Extraction = \frac{D.\frac{v_{org}}{V_{aq}}}{1+D.\frac{V_{org}}{V_{aq}}} x\ 100 \quad (7)$$

Il est alors possible de déterminer l'efficacité de la sélectivité de l'extractant entre deux espèces notées A et B à partir de la distribution des coefficients de distribution selon :

$$S = \frac{D_A}{D_B} \qquad (8)$$

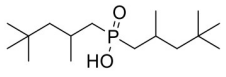
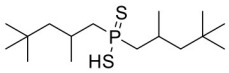
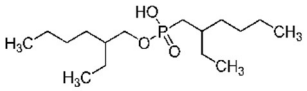
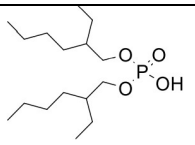
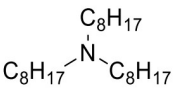
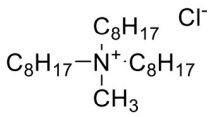
Avec $D_A$ le coefficient de distribution du métal A et $D_B$ du métal B.

L'ordre de grandeur suivant nous permet de déterminer si l'extractant sépare sélectivement un ion spécifique :

- S > 10 alors une séparation est possible ;
- S > 100 la séparation est correcte ;
- S > 1 000 la séparation est excellente.

Pour déterminer l'extractant le mieux adapté pour un métal de forme cationique ou anionique et spécifique, il faut aussi considérer le pH et l'acide de l'étape de dissolution.
Le Tableau 6 ci-dessous répertorie les différentes molécules utilisées pour chaque métal [34], [47]–[50][51] :

*Tableau 6 : Molécules extractantes utilisées pour extraire les métaux des batteries lithium – ions*

| | Nom de l'extractant | Métal extrait | Solution acide | pH | Molécules |
|---|---|---|---|---|---|
| Extractant cationique | Cyanex 272 | Co/Ni | HCl / $H_2SO_4$ | 4-6 |  |
| | Cyanex 301 | Co/Ni | HCl | 1-2 |  |
| | PC 88 A | Co/Cu/Al | HCl / $H_2SO_4$ / $HNO_3$ | 2-7 |  |
| | D2EHPA | Mn | HCl / $H_2SO_4$ / $HNO_3$ | 2-7 |  |
| Extractant anionique | Alamine 336 | Co/ Cd | HCl | Free acidity |  |
| | Aliquat 336 | Zn, Cd, Co et Fe | HCl | Free acidity |  |

La molécule extractante doit posséder une chaine aliphatique afin de permettre une solubilité de l'extractant dans la solution organique. Pour cela, il faut que la chaine carbonée soit suffisamment longue pour permettre une stabilité de la molécule dans la solution organique et favoriser l'extraction. L'extraction est réalisée par échange d'ion à l'intérieur d'une paire d'ions comprenant après transfert en phase organique, la molécule extractante et le métal initialement solubilisé dans la solution aqueuse.

La quantité de l'extraction des métaux dépend aussi de nombreux paramètres, comme du rapport entre les phases organique et aqueuse (O/A) [52], la température [53]; l'extractant [34], la concentration de l'acide [54], la concentration en extractant [55], du diluant [48] etc.

Le rapport O/A permet d'optimiser le taux d'extraction sans augmenter la concentration de l'extractant. En effet, l'extractant est visqueux et peut limiter le transfert de matière à l'interface des deux phases. Pour limiter la viscosité par la présence de l'extractant, la phase organique est constituée du mélange d'un diluant, d'un extractant et d'un modificateur de phase. Le choix du diluant est aussi important que le choix de l'extractant, car il a un impact sur l'efficacité de l'extraction [48], [56]. Pour des diluants d'une constante diélectrique relativement élevée, l'interaction entre l'extractant et le diluant est relativement élevée au détriment de l'extraction des métaux [48]. Par ailleurs, il est préférable que les propriétés physiques du diluant comme le point éclair et sa volatilité soient faibles pour éviter les vapeurs de solvants. Le diluant peut être aromatique ou aliphatique. Il est toutefois préférable de travailler avec des composés aliphatiques pour des questions de sécurité. En effet, les composés aromatiques ont tendances à être dangereux pour la santé parce qu'ils sont souvent catégorisés CMR.

Tab*leau 7 : Tableau récapitulatif des caractéristiques physiques des diluants*

| Diluant | Point éclair (°C) | Constante diélectrique $\varepsilon_r$ |
|---|---|---|
| Dodécane | 71 | 2,01 |
| Chloroforme | - | 4,81 |
| Kérosène | 65 | 1,8 |
| Toluène | 2 | 2,38 |

Le modificateur de phase permet de limiter la formation d'agrégats à l'interface des deux phases [56]. Au cours de l'extraction, il est possible que les interactions de type Van der

Walls entre chaines apolaires des molécules extractantes conduisent à la formation de micelles autours des ions métalliques. Ces formations ont tendances à générer une troisième phase à l'interface de la solution aqueuse et organique. Cette troisième phase est caractéristique de la concentration importante en métal à cette interface qui est dite plus lourde, car plus concentrée en métal extrait. La deuxième phase, moins concentrée en métal extrait est dite plus légère. Pour limiter cette agrégation, un modificateur de phase (le 1-dodécanol, ou l'isodecanol) est introduit pour atténuer ces interactions entre chaines aliphatiques des molécules extractantes [57].

En comparaison avec la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie fait partie des techniques de recyclages industrialisées en raison de sa faible consommation énergétique et de sa sélectivité. Chaque technique possède ses avantages et inconvénients selon les besoins que les industriels recherchent [Tableau 8].

*Tableau 8 : Comparaison qualitative des procédés hydrométallurgiques et pyrométallurgiques pour le recyclage des batteries*

| | Hydrometallurgie | Pyrometallurgie |
|---|---|---|
| Température | Faible | Haute |
| Rendement | Moyen | Haut |
| Pollution | Traitement des solvants | Emissions polluantes |
| Temps | Long | Court |
| Sélectivité | Co, Li, Ni, Mg | Co, Ni, Mg |

Les réactions pouvant se produire à l'interface des deux phases ont été étudiées afin de mieux comprendre le phénomène d'extraction des métaux. C'est pourquoi des études thermodynamiques ont été réalisées suivant l'extractant, la température, l'acide etc.

### 3. Extraction liquide/liquide

Comme nous avons vu dans la partie 2.2 que les conditions d'extraction dépendent du choix du ligand suivant le métal que l'on souhaite extraire, la sélectivité de ce ligand doit suffisamment être importante pour permettre l'extraction du soluté. Des échangeurs de types anioniques ou cationiques sont envisageables suivant la nature du métal et les conditions pH dans lesquels on se place.

L'extraction se fait par échange d'ions : Par conséquent, il faut que l'espèce à extraire se trouve sous la forme d'ions. Les équilibres thermodynamiques entre deux phases peuvent-être difficiles à étudier en raison des multiples équilibres thermodynamiques susceptibles de s'établir que ce soit dans la phase aqueuse, organique ou à l'interface des deux phases.

L'équilibre de complexation du cobalt en présence d'ions chlorures se déroule en plusieurs étapes[58]–[60] :

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + Cl^- \leftrightarrows [CoCl(H_2O)_5]^+ + H_2O \quad (9)$$

$$[CoCl(H_2O)_5]^+ + Cl^- \leftrightarrows [CoCl_2(H_2O)_2] + 3H_2O \quad (10)$$

$$[CoCl_2(H_2O)_2] + Cl^- \leftrightarrows [CoCl_3(H_2O)]^- + H_2O \quad (11)$$

$$[CoCl_3(H_2O)]^- + Cl^- \leftrightarrows [CoCl_4]^{2-} + H_2O \quad (12)$$

Selon la concentration en chlorure, un mélange de différents complexes cationiques ou anioniques de cobalt peut être observé. A température ambiante, le complexe octaédrique hexa-aquo est majoritaire [58] mais, par des effets entropiques, l'équilibre est déplacé à plus haute température, dans le sens de la formation du complexe anionique tetrachloré. Il est alors possible d'extraire le cobalt avec un extractant de type anionique.

### 3.1 Thermodynamique de l'extraction liquide/liquide

Une réaction de complexation dans la solution aqueuse a lieu pour former un complexe anionique ou cationique $(MX_p^{(n-p)})^+$ suivant la méthode d'extraction utilisée est produite selon l'équilibre suivant [61] :

$$M^{n+}_{(aq)} + pX^-_{(aq)} \leftrightarrows MX_p^{(n-p)+}{}_{(aq)} \qquad K_1 = \frac{[MX_p^{(n-p)+}]}{[M^{n+}][X^-]^p} \qquad (13)$$

Avec un extractant (L) non chargé, il peut y avoir une réaction de protonation à l'interface organique/aqueux avec formation d'une paire d'ions en phase organique qui va transférer un anion de la phase aqueuse en phase organique :

$$L_{org} + H^+_{aq} + X^-_{aq} \leftrightarrows [LH^+, X^-]_{org} \qquad (14)$$

Enfin, la réaction d'extraction en elle-même se produit à l'interface par échange de l'anion de la paire d'ions précédente avec le métal visé sous forme d'anion (dans le cas présenté ci-dessous, on a (n-p)+ = -2) :

$$2\,[LH^+,X^-]_{org} + [MX_p]^{(n-p)+}_{aq} \leftrightarrows [2LH^+,MX_n{}^{p-}]_{org} + 2X^-_{aq} \quad (15)$$

Avec p > n ; donc (n-p) < 0

### 3.2 Extraction cationique

L'équation générale de l'extraction cationique d'un métal est la suivante :

$$M^{n+}_{aq} + nHL_{org} \leftrightarrows ML_{n\,org} + nH^+_{aq} \quad (16)$$

Ainsi la constant d'extraction correspondante est :

$$K = \frac{[H^+]^n\,[ML_n]}{[M^{n+}]\,[HL]^n} \qquad (17)$$

Comme nous avons pu le voir dans la partie 2.2, un large choix de molécules extractantes est possible suivant les conditions fixées. Dans le cas du recyclage du cobalt, le cyanex 272 ($C_{16}H_{35}O_2P$) reste l'extractant de référence pour son efficacité à extraire le cobalt. L'extraction du cobalt s'effectue sous la forme de complexe chargé une ou deux fois.

### 3.3 Extraction anionique

L'extraction anionique utilise une molécule de type amine secondaire, ternaire ou un ammonium quaternaire. Lorsqu'elle entre en contact avec la solution acide, elle formera l'ion trioctylamonium :

$$R_3N_{org} + H^+_{aq} + Cl^-_{aq} \leftrightarrows [R_3NH^+, Cl^-] \qquad (18)$$

Comme nous avons pu le voir dans la partie 3.1, le cobalt se trouve sous la forme de plusieurs espèces dans une solution contenant des ions chlorures. Néanmoins, cet équilibre est sensible à la température est favorise la formation de l'espèce anionique. Ainsi, l'extraction du cobalt s'effectue entre l'échange de la trioctylamonium et le complexe tétraédrique :

$$2\,[R_3NH^+,Cl^-]_{(org)} + [CoCl_4]^{2-}_{(aq)} \leftrightarrows [2(R_3NH^+),[CoCl_4]^{2-}]_{(org)} + 2\,Cl^-_{(aq)} \qquad (19)$$

Il est alors possible de favoriser la formation de ce complexe par l'augmentation de la concentration en ions chlorures (via HCl ou LiCl ajouté) ou par la température.

### 3.4 Les procédés utilisés

Les méthodes d'extraction liquide/liquide sont principalement réalisées dans des réacteurs en batch agité. Ces mélanges se trouvent soit sous la forme d'émulsion, soit les deux phases sont distinctes l'une de l'autre, ou soit sous la forme d'écoulement diphasique [62]. [Figure 8]

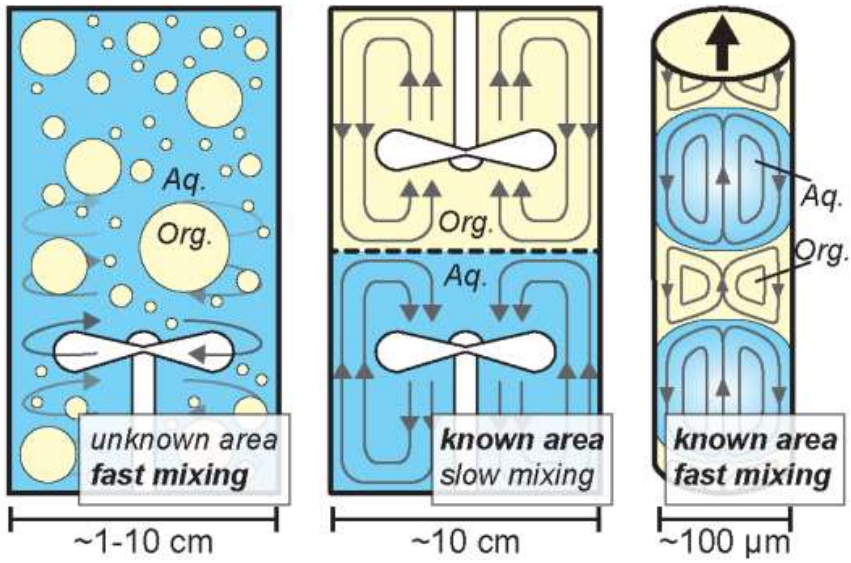



*Figure 8 : Schéma récapitulatif des différentes méthodes d'extraction liquide-liquide à différentes échelles*

Les objectifs visés pour une amélioration du procédé sont une extraction plus efficace des ions métalliques, un maintien des conditions de sécurité, et la possibilité de réaliser le procédé à grande échelle. C'est pour cela que le développement des réacteurs tubulaires continus de faibles diamètres (µm) a émergé dans le domaine de l'extraction [63], [64]. Depuis, de nombreux développements sur l'extraction à petite échelle ont été étudiés. Pour que ces procédés puissent être industrialisables, il est nécessaire qu'ils répondent à un certain nombre de critères : le matériau constituant les réacteurs tubulaires continus doit être résistant aux produits chimiques, il doit être possible de modifier le débit des fluides (si on souhaite accélérer le processus ou le diminuer suivant le temps de réaction nécessaire), et il doit être possible de traiter des quantités similaires qu'un procédé batch [65] [66].

## 4. Hydrodynamiques des systèmes multiphasiques

La miniaturisation a été développée dans les domaines de la pharmaceutique pour des procédés de synthèse [67] et de l'extraction bénéficiant de l'augmentation du rapport surface / volume liés à ce changement d'échelle [68]. De plus, cela permet une moindre consommation de solvants, et donc de réduire l'impact environnemental du procédé [69].

Dans cette miniaturisation, le réacteur est une portion de fluide qui avance continument dans un circuit : on parle de réaction en flux continu. Enfin, la réduction d'échelle permet de limiter les risques d'accidents en industrie. En effet, en cas de systèmes instables, la quantité de réactifs impliqués est faible localement et c'est le laboratoire à petite échelle qui sera endommagé et non l'entreprise.

Un des inconvénients des procédés en flux plutôt qu'en réacteur batch agité est une moindre qualité du mélange en absence de turbulences, qui sont assurées dans un réacteur usuel par une pale d'agitation. Les faibles dimensions de ces mini-réacteurs forcent les fluides à avoir un comportement laminaire, c'est-à-dire que la formation de turbulences au sein des fluides est presque nulle [70]. A l'inverse, les faibles dimensions caractéristiques ont pour conséquence d'accentuer tous les effets liés aux interfaces, comme les transfert de matière entre phases, et les transferts de chaleur [71]. Il est donc important de prendre connaissances des paramètres modifiés par la dimension de cette échelle [*Tableau 9*].

*Tableau 9 : Effet de la dimension d'échelle sur les propriétés des fluides*

| | Millifluidique (mm) | Batch (m) |
|---|---|---|
| Diamètre réacteur (m) | 1 | 1 |
| Surface ($m^2$) | $10^{-6}$ | 1 |
| S/V ($m^{-1}$) | $10^{3}$ | 1 |

### 4.1 Ecoulement entre phases diphasiques

Les premières études d'écoulements immiscibles de fluides à petite échelle (goutte aqueuse et de bulles de gaz) ont été réalisées par Taylor [73] et Bretherton [74]. La configuration d'écoulement diphasique est désormais connue sous le nom de Taylor Flow (ou Slug Flow).

Depuis, de nombreuses études autour de ces écoulements diphasiques ont été réalisées afin de mieux les caractériser, les comprendre et les utiliser.

### 4.1.1 Hydrodynamique

Les écoulements des fluides à cette échelle sont très différents des écoulements au sein de réacteurs batch agités. Le caractère de ces écoulements peut être déterminé par des nombres adimensionnels : le nombre de Reynolds pour la formation de turbulences au sein des fluides, le nombre de Peclet pour les phénomènes de transfert de matière, et le nombre de Prandtl pour les transferts d'énergie thermique [*Tableau 10*].

*Tableau 10 : Récapitulatif des nombres adimensionnels utilisés en hydrodynamique des fluides pour une géométrie linéaire*

| Nombres adimensionnels | Formules | Interprétations |
|---|---|---|
| Reynolds (Re) | $Re = \frac{\rho.v.Dh}{\mu}$ | Re < 2 100 Régime laminaire<br>Re > 2 100 Régime turbulent [75] |
| Prandlt (Pr) | $Pr = \frac{\mu.Cp}{\lambda}$ | Plus cette valeur est grande et plus la diffusion thermique est difficile [76] |
| Peclet (Pe) | Pe = Re.Pr | Pe < 1 alors c'est la diffusion qui prend le relai sur la convection<br>Pe > 1 c'est la convection qui prend le relai sur la diffusion [77] |

*Avec ρ la masse volumique en $kg.m^{-3}$ ; v la vitesse du fluide en $m.s^{-1}$ ; Dh le diamètre hydraulique en m ; μ la viscosité en $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ; Cp la capacité thermique massique en $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ; λ la conductivité thermique en $W.m^{-1}.K^{-1}$.*

Pour obtenir une bonne agitation dans un tube, il est nécessaire de travailler avec un nombre de Reynolds élevé, favorisant la formation de tourbillons et donc les transferts de matière, de chaleur. Cependant, dans le cas des systèmes miniatures, le nombre de Reynolds se trouve inférieur à 2100, caractéristique d'un régime laminaire. Il est possible d'augmenter ce nombre de Reynolds en modifiant la vitesse du fluide, le diamètre du mini-réacteur, ou encore la viscosité du fluide.

### 4.1.2 Formation d'un écoulement diphasique

Il existe plusieurs types d'écoulements diphasiques suivant la synthèse, ou le procédé que l'on souhaite développer (gaz/liquide ; liquide/liquide ; solide/liquide ; et solide/liquide/gaz). Si l'on souhaite réaliser un écoulement diphasique, il faut au moins deux canaux sources pour introduire les deux phases immiscibles. Une des deux phases est considérée comme la phase continue : c'est celle qui présente une plus grande affinité avec les parois du mini-réacteur. L'autre phase est dite la phase dispersée et se trouve 'insérée' dans la phase continue. Plusieurs types d'écoulements diphasiques peuvent-être réalisés au sein de systèmes millilfuidiques ou microfluidiques, en fonction du type de connexion utilisée, du débit, et de la géométrie. [78], [79]. Ils peuvent être de types : stratifiés ; alternances de gouttes ; ou dispersés [Figure 9].

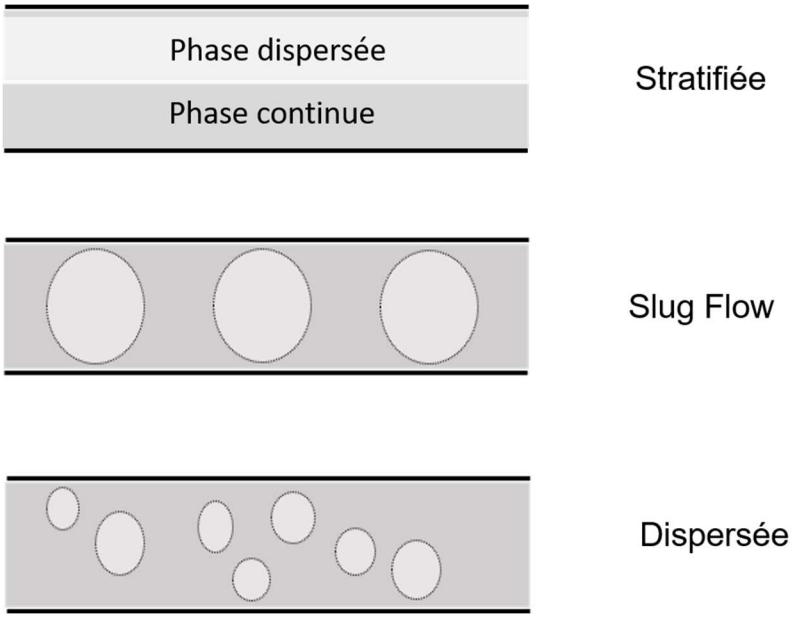



*Figure 9 : Ecoulement diphasique envisageable au sein des canaux pour des applications à petite échelle*

L'équation de Navier-Stokes permet de décrire le mouvement d'un fluide en milieu continu d'un fluide Newtonien non compressible [80], [81].

Le mélange peut se faire à partir de trois types de connexions différentes [82]:

- Coaxiale : cette jonction est constituée d'un canal (qui insère la première phase) introduit dans le canal principal où la deuxième phase est insérée ;
- Focalisée : la première phase est cisaillée par la deuxième phase perpendiculairement, permettant ainsi la fabrication de gouttes au sein du canal ;

- Jonction en « T » ou en « Y » : les deux phases non miscibles se rencontrent soit à un angle droit (jonction en T), soit à un angle de 60 °C (jonction en Y). Cette jonction permet facilement la formation de gouttes au sein du canal pour des débits faibles ou grands.

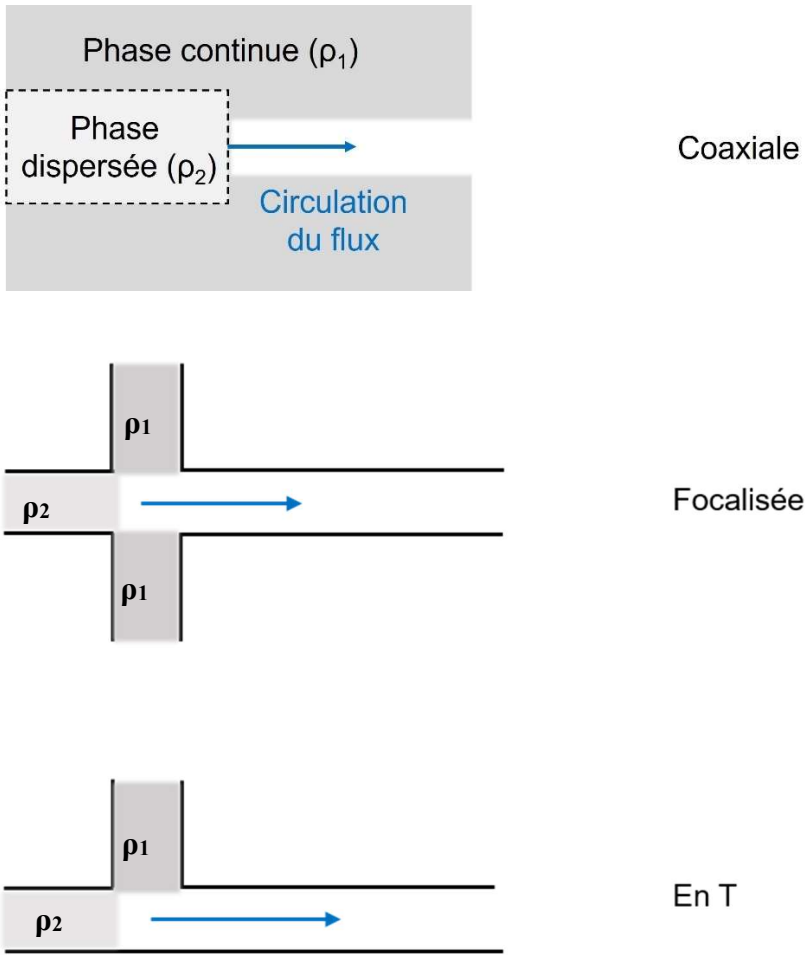



*Figure 10 : Différents types de jonctions possibles pour la formation d'un écoulement diphasique*

Plusieurs techniques sont utilisées pour l'introduction des fluides au sein des systèmes microfluidiques : le pousse seringue ou l'utilisation d'une pompe. La méthode la plus utilisée est le pousse seringue. Cependant, le volume de liquide injectable est limité et, dans le cas de suspensions colloïdales peu stables, celles-ci peuvent sédimenter dans la seringue, ou rester bloquées en amont par la pompe.

### 4.1.3 Les transferts de chaleur

Comme nous avons pu le voir dans la partie 4.1.1, les transferts de chaleurs sont plus importants à l'échelle macrométrique par l'interface accentuée dans les réacteurs tubulaires entre les phases et la paroi du réacteur. Cela permet de diminuer les risques d'explosions et de feu qui peuvent être liés aux réactions exothermiques où il est parfois nécessaire de refroidir le réacteur [83]. Le transfert de chaleur peut être accentué ou limité par : le matériau du mini-réacteur qui dépend de sa conductivité thermique,[84] la viscosité du fluide, son débit, le type d'écoulement et la présence d'un liquide de refroidissement.

### 4.1.4 Les transferts de matières

En plus des transferts de chaleur (considérés à travers des parois du réacteur en flux), les transferts de matières (considérés entre les deux phases mises en contact) sont également intensifiés à cette échelle du fait de l'augmentation du rapport Surface/Volume. C'est pourquoi les mini-réacteurs sont principalement utilisés pour des applications d'extractions[78], [79], [85].

Les transferts de matières sont réalisés par diffusion entre les deux phases par l'absence d'agitation. A cette échelle, le régime laminaire est prédominant alors qu'à une échelle macroscopique, on se trouve en régime turbulent. Ces transferts de matières peuvent être étudiés d'après la loi de Fick et dépendent de la masse volumique ainsi que des coefficients de diffusion entre les espèces [86] :

$$J_A = -\rho . D_{AB} . \nabla \omega_A \qquad (20)$$

*Avec J le flux de diffusion du composé A en $kg.m^{-2}.s^{-1}$ , $\rho$ la masse volumique en $kg.m^{-3}$ , $D_{AB}$ le coefficient de diffusion du composé A vers le composé B en $m^{-2}.s^{-1}$ et $\omega_A$ la fraction massique*.

Comme les transferts de matière sont accélérés par une augmentation de la surface entre les phases, l'augmentation du nombre de gouttes par unité de longueur du réacteur en flux alternés a un effet bénéfique. En effet, le ratio Surface/Volume augmente avec la diminution des dimensions des phases [85] amplifiant ainsi le phénomène d'échange entre phases. La création d'une différence de température entre les phases de l'écoulement pourrait ajouter au transfert de matière s'effectuant principalement par diffusion, une thermo diffusion.[87]

Il est possible de simuler des écoulements diphasiques par le biais de nombreux logiciels de simulations [88]–[90]. Ces simulations permettent de prédire la vitesse, et la nature de

l'écoulement pouvant se produire à cette échelle [91], [92]. En effet, en fonction de la nature des fluides (aqueux ou organiques), de la mouillabilité des parois, ou encore de la présence de particules, les propriétés dynamiques peuvent varier.

### 4.2 Ecoulement en présence de particule

Les écoulements de type Taylor flow en présence de particules sont principalement utilisés dans le domaine de la catalyse hétérogène pour permettre de combiner les étapes de réaction et de séparation. Les réactions en catalyse hétérogène sont souvent des écoulements de types Gas/Liquide/Solide [93]–[95]. L'introduction de particules au sein de ces fluides est parfois compliquée. La dispersion de celles-ci dans les fluides dépend des paramètres des particules telles que sa densité, sa taille, de ses propriétés hydrophobe/hydrophile et du ratio Solide/Liquide dans les gouttes. Le problème des particules en flux continu est le maintien de leur dispersion en l'absence d'agitation pour éviter leur sédimentation qui pourrait être un obstacle aux réactions d'interface solide-liquide visées.

Des études ont été réalisées sur la distribution des particules au sein des gouttes en augmentant la vitesse du fluide pour permettre la formation de turbulences afin de disperser les particules au sein des gouttes [96]. Selon la nature des particules, la vitesse du fluide ne suffit pas pour permettre une suspension au sein des gouttes : on parle alors d'advection passive [97].

Les particules au sein des gouttes suivent essentiellement le fluide sans subir aucune contrainte. Il a été démontré que, dans les cas des canaux horizontaux ou verticaux, la phase continue subit une agitation par l'interaction du fluide avec la paroi. Contrairement à la phase dispersée n'ayant aucune interaction avec la paroi, la circulation au sein de cette phase est moins présente, voir absente [98]. Il est alors possible de jouer avec la densité du solvant afin de favoriser une suspension colloïdale au sein des gouttes aqueuses et d'éviter aux particules de sédimenter. En effet, la vitesse de sédimentation suit la relation [99]:

$$V_s = \frac{2}{9} \cdot \frac{a^2.(\Delta\rho).G}{\mu} \qquad (21)$$

*Avec* $a$ *le rayon de la particule en m ;* $G$ *la constante gravitationnelle en* $N.m^2.kg^{-2}$ *;* $\Delta\rho$ *la différence de masse volumique entre la particule et le fluide en* $kg.m^{-3}$ *;* $\mu$ *la viscosité du fluide en* $kg.m^{-1}.s^{-1}$.

Cette vitesse dépend à la fois du rayon des particules, défini par « **a** » mais aussi de la différence de densité entre la particule et le solvant. Il est alors possible de diminuer cette vitesse de sédimentation en ajoutant un surfactant pour permettre une dispersion plus importante [100], [101]. Cependant, malgré l'ajout de surfactant, une sédimentation peut toujours être présente en raison de la compétition entre la force de Drag (*qui dépend de la vélocité ''**U**'' en m.s$^{-1}$, du rayon de la particule ''**a**'' en m, du coefficient de Drag ''$f_D$''*) et la force gravitationnelle qui s'appliquent sur les particules.

$$F_D = 6.\pi.\mu.a.f_D.U \quad (22)$$

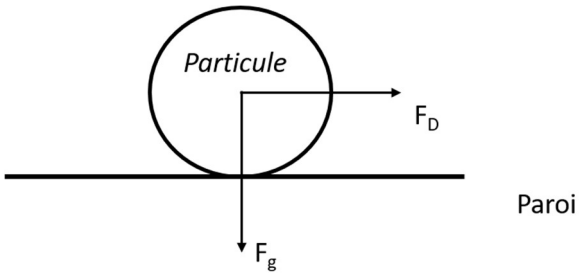



*Figure 11 : Schéma des forces appliquées sur une particule le long d'une paroi*

Si cette force de Drag n'est pas supérieure à la force gravitationnelle, les particules vont sédimenter. La caractérisation de la distribution du solide dans le liquide est définie par le nombre de Shields [99] :

$$\Theta = 9 * \frac{\mu}{a^2 \Delta\rho g} * V \quad (23)$$

*Avec : $\mu$, la viscosité de la goutte en kg.m$^{-1}$.s$^{-1}$ ; **a**, le rayon des particules en m ; $\Delta\rho$, la différence de masse volumique entre les particules et le fluide en kg.m$^{-3}$ ; **g**, la constante gravitationnelle en m.s$^{-2}$ ; **V**, la vitesse de la goutte en m.s$^{-1}$.*

Différentes valeurs de nombre de Shields sont associées aux trois régimes de circulation possibles représentés [Figure 12]

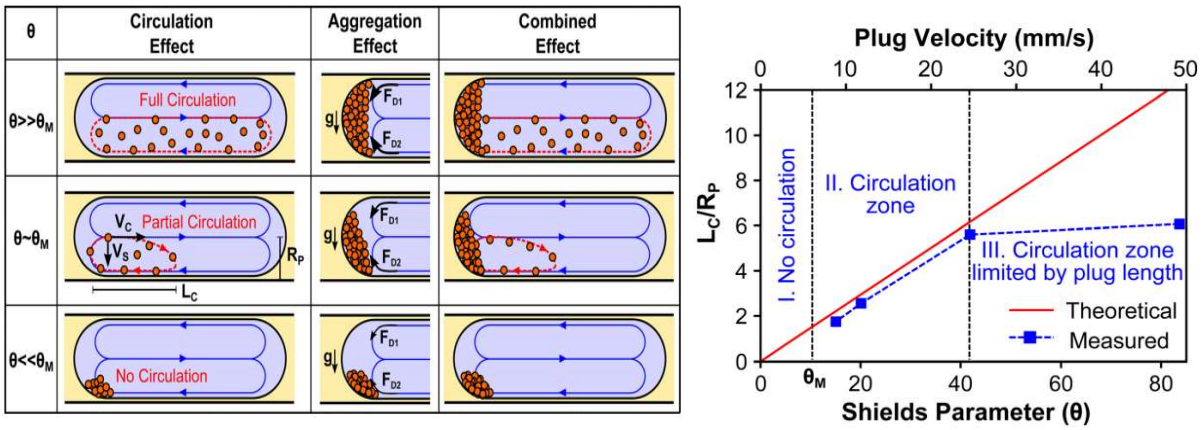



*Figure 12 : Régime de circulation des particules au sein des gouttes dans un mini-réacteur (à gauche)*

*Régime atteint en fonction du nombre de Shields et de la vitesse des gouttes (à droite)*

En fonction de la circulation des particules dans les gouttes, celles-ci parcourent une longueur $L_c$ plus ou moins importante. Le rapport $L_c/R_p$ ($R_p$ étant le rayon de la goutte) peut nous donner un premier aspect de la zone de circulation en fonction du nombre de Shields.

$$\frac{Lc}{Rp} = \frac{5\sqrt{2}}{48} * \theta \qquad (24)$$

Jusqu'à présent, la circulation au sein des gouttes a été étudiée en modifiant les paramètres physiques des fluides [102]. Cependant, il existe d'autres façons de créer des perturbations au sein des fluides sans modifier les paramètres mécaniques ou physiques. Il est possible d'introduire des mixeurs [103] dont l'impact porte principalement sur la pression des fluides en sortie de ces mixeurs pour permettre un mélange. L'ajout de perturbation dans les canaux comme des hélices peuvent également être introduites pour perturber les fluides. Un paramètre avec lequel il est possible d'apporter des turbulences est la géométrie du mini-réacteur. Ces géométries peuvent se trouver sous la forme de spirales, de courbes, de tubes, des courbes asymétriques ou de contraction ou d'extension de parois qui induisent des vortex de Dean, appelés aussi écoulements secondaires : Ce sont des turbulences induit par d'autres phénomènes que les propriétés physiques du fluide telle que la géométrie du réacteur tubulaire [97], [102], [104], [105]. C'est ainsi qu'il est possible de créer des mélanges chaotiques aussi appelés advections chaotiques.

Les géométries pouvant être utilisées pour la fabrication des mini-réacteurs se trouvent sous la forme de courbe ou de serpentin [Figure 13]

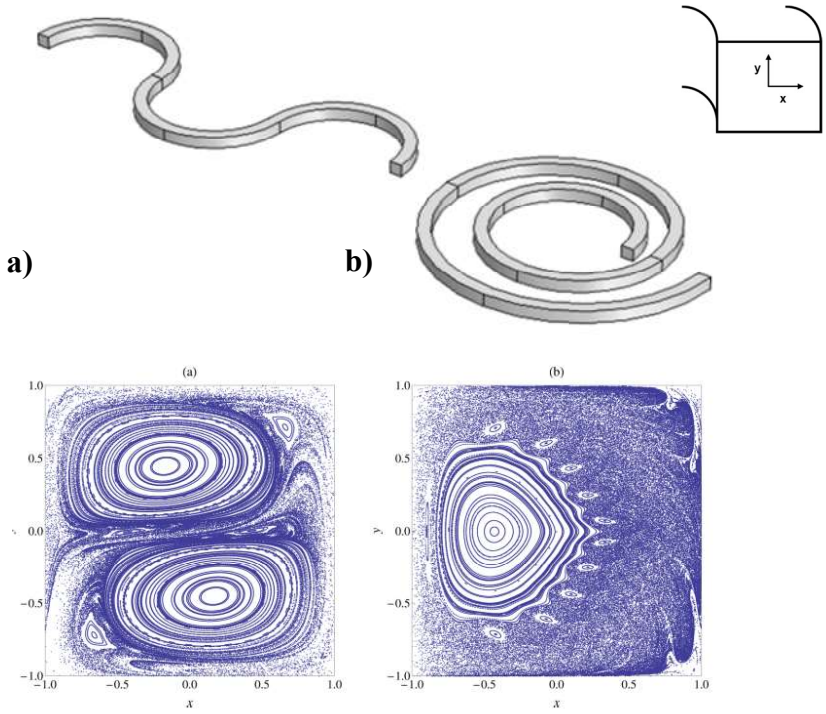



*Figure 13 : Géométrie utilisée pour la conception des mini-réacteurs curviligne (a) et serpentine (b) (en haut) ; Turbulence formées au sein des gouttes induit par la géométrie (en bas)*

La Figure 13 montre les lignes de vitesse du fluide au sein de la géométrie. Il semblerait qu'une géométrie curviligne apporte une circulation répartie, tandis que la géométrie serpentine apporte une circulation localisée le long de la paroi.

Il a été démontré que la géométrie sous la forme de courbes permettrait de créer des turbulences au sein des gouttes par la réorientation des fluides [106]. Plus le nombre de courbes est important et plus la circulation au sein des fluides augmente. Par conséquent, la capacité de mélange dépend également de la longueur de la géométrie choisie.

En conclusion, la conception d'un mini-réacteur est un paramètre aussi important à prendre en compte que les paramètres physiques des fluides. De plus, la nature des particules modifie la capacité de circulation des particules au sein des fluides par leurs tailles, leurs densités, leurs compositions chimiques etc.

## 5. Les micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques de fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz. Les micro-ondes utilisées dans les appareils de chauffage grand public ont une fréquence de 2.45 GHz (correspond à une longueur d'ondes de 12.25 cm). Différentes fréquences sont utilisées en fonction de leurs applications, telles que la téléphonie et les applications militaires.

Certains matériaux ou fluides ont la capacité d'absorber les rayonnements micro-ondes pour les convertir en chaleur. Cette propriété des matériaux est liée à la présence de moments dipolaires ou de charges mobiles qui interagissent avec les ondes électromagnétiques. Ces caractéristiques des matériaux se retrouvent dans une grandeur caractéristique : la constante diélectrique ε qui est une grandeur complexe $\varepsilon = \varepsilon' + i\,\varepsilon''$. L'efficacité d'un matériau à absorber les micro-ondes est définie par l'angle de perte tan δ qui peut être calculé à partir des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique de la façon suivante :

$$\boldsymbol{Tan\ \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}} \quad \textbf{(25)}$$

*Avec : ε'' le facteur de perte diélectrique qui traduit la capacité du matériau à dissiper l'énergie du micro-onde en chaleur ; ε' la constante diélectrique qui traduit la capacité des dipôles du matériau à s'orienter vis-à-vis du champ électromagnétique.*

Cet angle de perte traduit le déphasage entre la rotation des molécules dans un champ électrique oscillant. Il est compris entre 0 et 1. Plus l'angle de perte est important et plus le matériau est sensible aux rayonnements [107], [108]. Ce facteur de perte est sensible à la nature du milieu, à la température mais aussi à la formulation d'émulsion. En effet, les molécules sensibles aux radiations micro-ondes peuvent se retrouver piégées sous forme de suspension dans une phase moins sensible. La sensibilité de l'émulsion dépendra des paramètres des composantes et des caractéristiques de l'émulsion. L'exemple d'une émulsion eau/kérosène et d'autres solvants sont donnés dans le tableau ci-dessous [109] [110] [Tableau 11] :

:

*Tableau 11 : Propriété diélectrique de fluides homogènes et hétérogènes*

| | **Fréquence (GHz)** | **Tan δ** |
|---|---|---|
| Eau | 2,45 | 0,17 |
| Ethanol | 2,45 | 0,94 |
| Kérosène | 2,01 | 0,0078 |
| Hexan-1-ol | 2,45 | 0,34 |
| Kérosène 90 % + eau 10 % | 2,6 | 0,0039 |
| Kérosène 80 % + eau 20 % | 2,6 | 0,0133 |
| Kérosène 70 % + eau 30 % | 2,6 | 0,0163 |

Par rapport à un mode de chauffage conventionnel par convection où il est nécessaire de chauffer dans un premier temps les parois du réacteur avant de chauffer le cœur de la solution, le chauffage micro-onde permet de chauffer directement la solution [Figure 14]. Ce chauffage sélectif génère des points chauds localisés dans le milieu réactionnel [111] ce qui permet des montées en température rapides. Ce chauffage est principalement utilisé pour des réactions de synthèse de matériau en solution, pour former la nucléation de celui-ci. Cela permet de contrôler facilement la nucléation des particules avec une possibilité de modifier les dimensions de celles-ci avec la puissance micro-onde [112]–[115]. Ainsi, le chauffage sélectif des micro-ondes ainsi que sa capacité de chauffe rapide en fait un mode de chauffage moins énergivore. Les applications sont multiples : synthèse organique et inorganique, extraction etc. [114], [115]

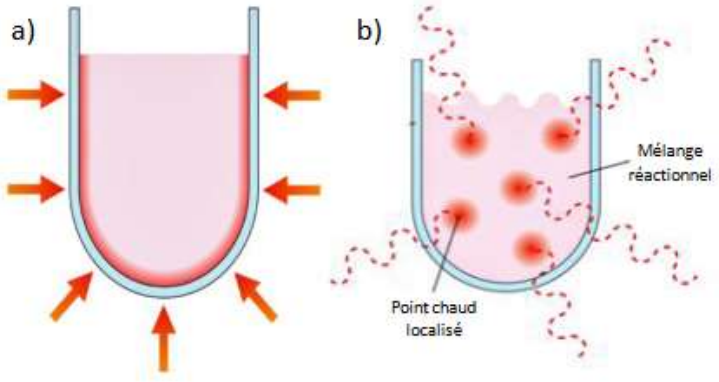



*Figure 14 : Schéma représentatif d'un chauffage conventionnel (a) ; et d'un chauffage micro-ondes (b)*

D’un point de vue pratique, les modes de contrôle des émissions de micro-ondes peuvent se faire différemment selon l’objectif visé :

- Le mode dynamique utilise une boucle de rétroaction pour réguler la puissance micro-onde envoyée pour suivre une consigne de température donnée ;
- Le mode pulsé délivre la puissance constante mais pas en continu (durées variables de puissance on et off) pour atteindre la température désirée ;
- Le mode continu délivre une puissance fixée et constante tout le long de l’expérience qui conduit généralement à une température d’équilibre non initialement définie.

### 5.1 Echauffement des différents matériaux sous micro-ondes

*Mécanismes d’échauffements et propriétés diélectriques*

Comme toutes ondes électromagnétiques, les micro-ondes se propagent dans le vide ou la matière sous forme d’un champ électrique et magnétique oscillant qui va interagir avec le milieu qu’il traverse [116].

Lorsque la matière contient des molécules présentant un moment dipolaire, elle devient sensible au champ électrique des micro-ondes. Le dipôle de la molécule va s’orienter dans le sens du champ électrique. Comme le champ électrique est une onde qui se propage sous forme d’oscillation [117], les dipolaires suivent ce champ s’il n’oscille pas trop vite, ce qui a pour conséquence d’agiter les molécules en permanence [118] [Figure 15].

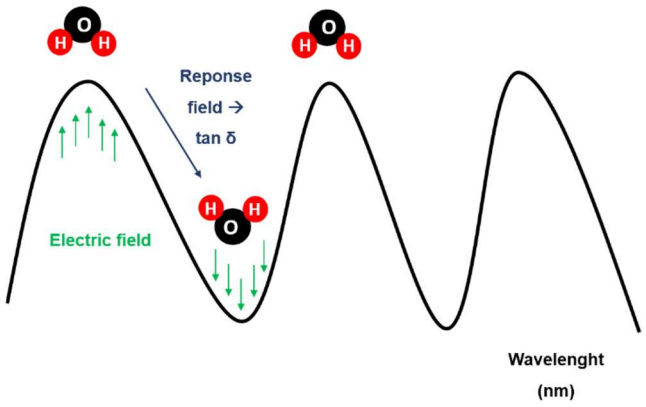



*Figure 15 : Schéma d’une molécule d’eau sensible aux radiations micro-ondes orienté par le champ magnétique*

Tant que les molécules peuvent se réorienter pour suivre les oscillations du champ électrique, le matériau ne chauffe pas. En revanche, lorsque les molécules polaires commencent à ne plus suivre les oscillations du champ électrique, il va y avoir dissipation de chaleur.

Enfin, lorsque le champ oscille trop vite pour que les molécules commencent même à suivre ce champ, la dissipation de chaleur ne se fait plus [119]. La constante diélectrique d'un milieu dépend de sa composition mais aussi de la température.

Dans le cas de l'eau, plus la température est élevée et plus la constante diélectrique diminue comme présenté dans la Figure 16 [120]. L'orientation des molécules d'eau vis-à-vis du champ électromagnétique avec la température va limiter la capacité d'échauffement du fluide.

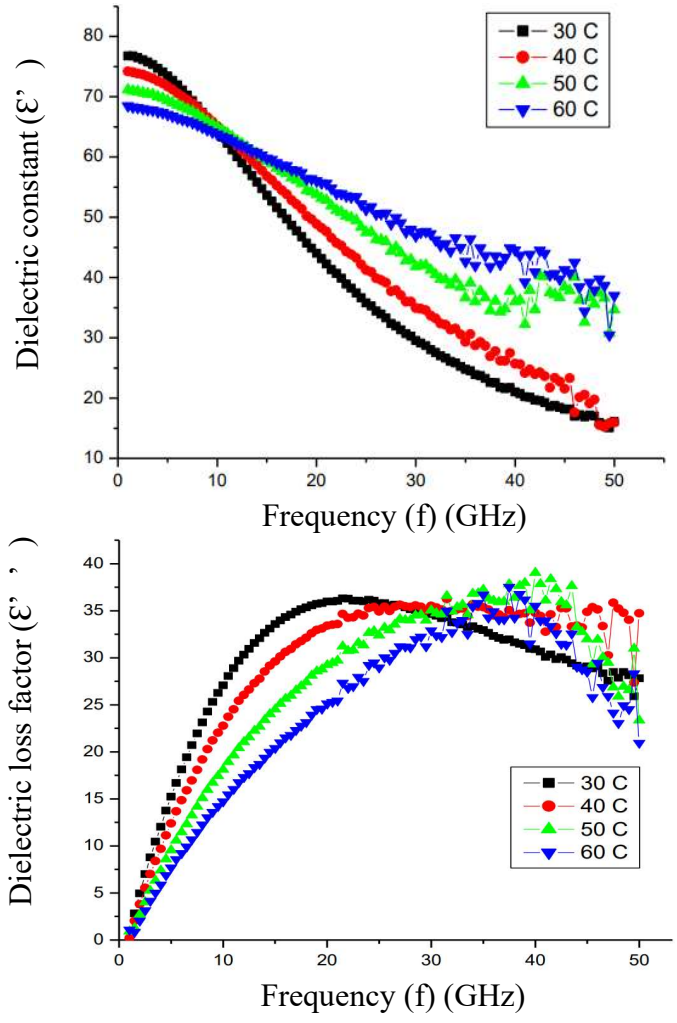



*Figure 16 : Effet de la température et de la fréquence micro-ondes sur la sensibilité des molécules d'eau*

Ces résultats montrent l'évolution de la sensibilité des molécules d'eau vis-à-vis de la fréquence ou encore via la température. De plus, tout soluté introduit dans l'eau ou le mélange de solvant miscibles va modifier la sensibilité aux micro-ondes de la phase obtenue.
La capacité d'un matériau à absorber les puissances micro-ondes est aussi directement liée à la longueur de pénétration des ondes au sein de ce matériau caractérisée par :

$$\boldsymbol{D_p = \frac{\lambda_0}{2.\pi.(2.\varepsilon_r')^{\frac{1}{2}}} . \left( \sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}\right)^2} - 1 \right)^{-1/2}} \qquad \textbf{(26)}$$

Cette longueur de pénétration est spécifique pour chaque matériau.

*Sensibilité des matériaux inorganiques*

Des études de l'influence des rayonnements micro-ondes sur différents matériaux inorganiques sont réalisées par Ford and Pei en 1967 [121]. Depuis, d'autres recherches ont également porté sur l'échauffement des matériaux sous les rayonnements micro-ondes et ont permis de déterminer les différentes capacités d'absorption des matériaux. Des expériences ont été réalisées sur 40 matériaux différents d'une quantité de 200 g. Cet article a pu mettre en évidence que le caractère d'échauffement des matériaux dépend de leur composition et montre la capacité des micro-ondes à chauffer sélectivement une matière. Par exemple, l'oxyde de cobalt $Co_2O_3$ est sensible à ces radiations : il atteint une température de 900 °C en 3 minutes sous une puissance de 800 W. Ces résultats montrent également la capacité de chauffer rapidement un matériau par rapport à un chauffage conventionnel par conduction.

Des études sur le dioxyde de cobalt et de lithium ($LiCoO_2$ ou LCO) ont été réalisées pour connaitre leurs propriétés d'absorption. Cette étude a montré que ce matériau possède un facteur de perte diélectrique plutôt faible (0.07 environ) quelle que soit la fréquence émise [122].

Ainsi, le LCO est peu sensible aux radiations micro-ondes. Néanmoins, pendant la réaction de dissolution, la solution aqueuse contient des ions qui permettent d'augmenter la sensibilité de la solution aqueuse.

### 5.2 Le chauffage micro-ondes en milieu diphasique

Le chauffage assisté par micro-onde de réacteurs en flux a déjà été réalisé et des systèmes diphasiques en slug flow ont déjà été étudiés pour de la synthèse. Étant donné la différence de

sensibilité des phases employées et la petite taille des systèmes étudiés, les mesures de température avec une bonne résolution spatiale et/ou temporelle constituent un défi scientifique.

Des études ont été conduites afin de démontrer le chauffage sélectif des micro-ondes en mettant en évidence une différence de température entre les deux fluides de 30 °C, suivant la puissance utilisée et la taille des gouttes, d'un diamètre de 35 µm pour les gouttes aqueuses et de 216 µm pour les solutions organiques, soit un rapport O/A : 6 [123] [Figure 17]. La variation de la puissance micro-onde change la température des phases au sein de l'écoulement diphasique. L'évolution de la température est suivie sur 30 ms.

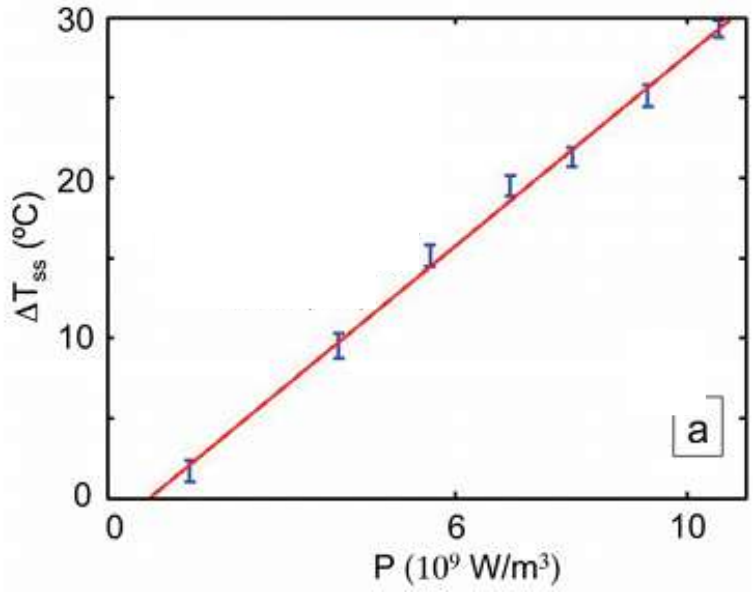



*Figure 17 : Différence de température en milieu diphasique en fonction de la puissance pour une fréquence de 3,0 GHz [124].*

Nous pouvons constater sur ce graphique une différence de température qui se forme entre une goutte d'eau et une goutte d'huile. Suivant la puissance étudiée, nous pouvons ainsi obtenir une différence de température allant de 5 °C jusqu'à 30 °C environ. Selon l'article, la stabilisation de la température est atteinte en très peu de temps : 20 ms. Ces résultats caractérisent l'efficacité des radiations micro-ondes pour chauffer une solution et montrent la capacité de chauffer sélectivement une solution.

La capacité à créer une différence de température entre deux fluides sous chauffage micro-ondes dépend de plusieurs paramètres. Le premier paramètre est la capacité d'absorption des deux fluides. Il faut s'assurer de la capacité des fluides à transformer les rayonnements micro-ondes sous forme de chaleur. Comme nous avons pu le constater plus haut, la puissance utilisée

permettant de chauffer d'autant la solution sensible aux radiations micro-ondes augmente cette différence de température. Un second paramètre est la dimension des phases. L'étude de Dorota Koziej et al en 2013, montre que la taille des gouttes peut également impacter cette différence de température comme nous pouvons le constater sur la Figure 18. Les parois du réacteur sont en polydimethylsiloxane (PDMS), avec une alternance de gouttes aqueuses et organiques pour des applications en synthèse [125], [126]. C'est lorsque le diamètre des gouttes est inférieur au diamètre de la paroi, que la différence de température est la plus importante : jusqu'à 25 °C. En revanche, lorsque celles-ci possèdent le même diamètre que la paroi, la différence de température entre les deux fluides est moins important, jusqu'à 13 °C. Nous pouvons expliquer ce phénomène de la manière suivante : Les gouttes de même diamètre se trouvent directement en contact avec la paroi, par conséquent, les transferts de chaleur se font à la fois entre les parois et le fluide insensibles aux radiations. Les gouttes perdent davantage de chaleur et le fluide non irradié chauffe à la fois entre la chaleur provenant des parois et entre la goutte sensible aux radiations. C'est pourquoi la différence de température est si peu importante entre les deux fluides.

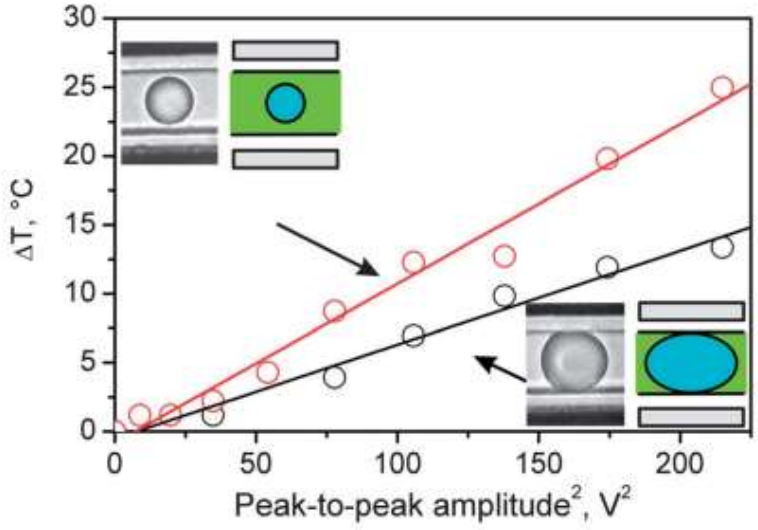



*Figure 18 : Effet du contact de la paroi sur la différence de température d'un écoulement diphasique*

Le transfert de chaleur entre le fluide sensible aux radiations micro-ondes et le fluide insensible à cet échauffement a pu être analysé à l'aide d'une caméra infrarouge. Ainsi, il est possible de suivre la distribution des transferts de chaleur entre les parois et les fluides [Figure 18].

En conclusion, ces systèmes diphasiques ont déjà été employés pour différentes applications comme nous avons pu en discuter dans la partie 4.1. Les applications portent sur

la synthèse des particules, de l'extraction, de la polymérisation etc. Le rapport surface/volume important permet de favoriser les transferts de matières et augmente les rendements par rapport à un réacteur agité. Une récente étude sur la polymérisation radicalaire utilisant le chauffage micro-onde a été réalisée en 2017 par Oihan Garagalza [127] où ils ont mis en évidence la sensibilité de la solution aqueuse aux micro-ondes par rapport à la solution organique qui induit une différence de température. Cependant, la difficulté réside dans la mesure de température entre ces deux fluides mesurés via une caméra thermique ou infrarouge, pouvant mesurer principalement la surface des parois et non le cœur des fluides.

Toutes ces études mettent en évidence la capacité de chauffage sélectif des micro-ondes. Ce mode de chauffage est intéressant pour chauffer localement et rapidement dans des dispositifs de dimensions micrométriques ou millimétriques.

## Conclusion

Ce chapitre bibliographique souligne la nécessité de recycler les métaux des batteries lithium-ion qui est devenu un enjeu majeur. Différentes techniques de recyclage ont été développées mais certaines nécessitent beaucoup d'énergie et d'autres consomment des solvants. Nous avons choisi d'optimiser le procédé hydrométallurgique pour sa faible consommation énergétique et sa capacité à récupérer à la fois le lithium et le cobalt. Cependant, cette technique demande du temps et les rendements ne sont pas optimisés. Les temps de dissolution des matériaux durent environ 2 heures et plusieurs étapes d'extractions sont nécessaires à la suite de ce processus. Nous avons souhaité étudier, dans un premier temps, les deux étapes du procédé hydrométallurgique dans un réacteur batch avant de les réaliser dans un réacteur tubulaire. Le passage d'un procédé en réacteur batch à un réacteur tubulaire de faible diamètre sous la forme d'un écoulement diphasique pour réaliser les deux étapes simultanément, est la deuxième étape de la thèse. Le passage d'une dimension macrométrique à une dimension millimétrique permet de bénéficier d'une interface importante entre les deux phases pour améliorer les rendements d'extraction. Le mode de chauffage est un paramètre qui a été étudié en raison de sa capacité de chauffage sélectif au sein d'une phase aqueuse, qui dans le procédé hydrométallurgique, est le cœur de l'étape de la dissolution des matériaux.

# Chapitre 2 : Etude de la dissolution du matériau de cathode LCO en réacteur fermé

# Chapitre 2 : Etude de la dissolution du matériau de cathode LCO en réacteur fermé


**INTRODUCTION** ..... **55**

**1. INTRODUCTION AUX PARAMETRES QUI MODIFIENT LA CINETIQUE DE DISSOLUTION** **56**

**2. ETUDES DES DIFFERENTS PARAMETRES DANS UN REACTEUR BATCH AGITE** ..... **57**

**2.1.** INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ..... 57

**2.2.** AJOUT D'UN ADDITIF ..... 58

**2.3.** EFFET DU RATIO SOLIDE/LIQUIDE ..... 60

**2.4.** EFFET DE LA CONCENTRATION EN HCL ..... 61

**2.5.** EFFET DE LA COMPOSITION DU MATERIAU SUR LA CINETIQUE DE DISSOLUTION ..... 62

**3. ETUDES MECANISTIQUES ET CINETIQUES** ..... **64**

**3.1.** ETUDE MECANISTIQUE DE LA NMC 811 ..... 64

**3.2.** ETUDE MECANISTIQUE DE LA LCO ..... 65

**3.3.** ETUDE DE LA PRODUCTION DES GAZ ..... 69

*3.3.1. Libération de gaz lors de la dissolution de LCO dans HCl 4 M* ..... *76*

*3.3.2. Libération de gaz de la dissolution de LCO en présence de $H_2O_2$* ..... *78*

*3.3.3. Libération de gaz de la dissolution de NMC 333* ..... *80*

**4. EFFET DU MODE DE CHAUFFAGE SUR LA DISSOLUTION** ..... **82**

**CONCLUSION** **88**

## Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier la cinétique de dissolution d'un matériau de cathodes afin de déterminer les meilleures conditions opératoires pour sa dissolution. Comme il a été discuté dans le chapitre bibliographique, plusieurs matériaux de cathodes ont été développés pour diminuer la teneur en cobalt, comme la famille des NMC. Cependant, le LCO reste encore un matériau largement utilisé dans les batteries lithium-ion et l'optimisation de son recyclage est essentielle. Au sein du projet ANR, une équipe de l'université de Lorraine à Nancy au laboratoire Géoressource a travaillé sur l'étude des cinétiques de dissolution de plusieurs compositions de NMC riches en nickel comme la 811 afin de définir les meilleures conditions opératoires pour la dissolution de ces matériaux.

L'oxyde de cobalt lithié présente un temps de dissolution relativement long de par la présence de cobalt comme seul ion métallique de transition dans la structure.[10] Nous avons fait le choix de ce matériau pour l'ensemble de la thèse non pour sa cinétique lente de dissolution mais plutôt pour la simplicité de caractérisation des espèces dissoutes (ou extraites par la suite) par spectroscopie UV-visible. Le matériau de LCO utilisé dans notre étude est une poudre commercialisée pour fabrication de batterie et non un matériau de batterie après démantèlement et traitement thermique. Sa granulométrie de particules est de 12 µm et il est reporté que le cyclage, lors de l'utilisation de la batterie, apporte peu de modifications sur la morphologie du LCO [128]. On peut envisager que la taille de ces particules dans le matériau usagé soit similaire.

Un objectif chiffré du projet est de pouvoir dissoudre et extraire les métaux provenant des matériaux de cathodes en 1 heure afin d'être compétitif avec les techniques de recyclage déjà existantes et qui nécessitent généralement plus de temps. Le critère de choix des différents paramètres étudiés sera alors une optimisation du temps de dissolution du matériau et, parmi les différents paramètres, le mode de chauffage sera particulièrement étudié.

## 1. Introduction aux paramètres qui modifient la cinétique de dissolution

La dissolution s'effectue en milieu acide inorganique ou organique. Les acides organiques sont plus respectueux de l'environnement mais ils se dissocient moins bien que les acides inorganiques et demandent un temps de dissolution plus important. Il a été montré que l'acide chlorhydrique (HCl) est l'acide qui est le plus favorable pour diminuer ce temps de dissolution. L'équation bilan correspondant à la réaction de dissolution du LCO correspond à l'équation (3) du chapitre bibliographique ci-dessous :

$$2\ LiCoO_{2\ (s)} + 8\ HCl \leftrightarrows 2\ LiCl + 2\ CoCl_2 + 4\ H_2O + Cl_{2\ (g)} \qquad (3)$$

L'étude de Wenfang Gao et al. en 2018 sur l'efficacité de la dissolution des particules de LCO dans une solution d'acide chlorhydrique HCl ou d'acide sulfurique $H_2SO_4$ présente les différents paramètres de dissolution du LCO. Cet article regroupe les conditions les plus appropriées pour une dissolution efficace sous un chauffage conventionnel de 80 °C pendant 1 heure qui sont regroupées dans la Figure 19. En se basant sur ces données, et afin de conserver le rapport stœchiométrique (LCO/HCl : ¼) de l'équation (3), la concentration choisie en LCO est de 100 g.L-1, soit 1 mol.$L^{-1}$, pour une concentration en acide chlorhydrique de 4 mol.$L^{-1}$.

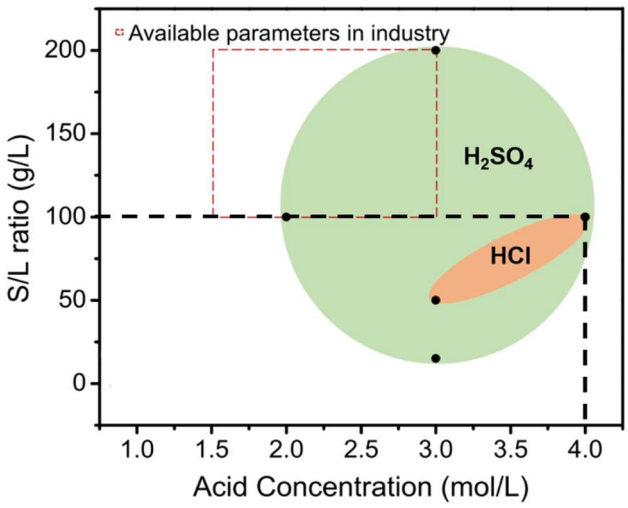



*Figure 19 : Graphique représentant l'efficacité de la dissolution des particules de LCO en fonction du rapport S/L et de la concentration en acide nécessaire pour la dissolution à une température de 80 °C pendant 1 heure sous un chauffage conventionnel*

Pour étudier en détails les paramètres pouvant impacter la dissolution de la LCO, des expériences de références avec quelques variations dans les conditions opératoires ont été réalisées pour comprendre la dissolution de ce matériau.

## 2. Etudes des différents paramètres dans un réacteur batch agité

La dissolution des particules a été effectuée dans un réacteur batch agité d'un volume de 80 mL à 60 °C et 80 °C. Ces températures sont typiquement utilisées à l'échelle industrielle [129].

*Pour suivre la vitesse de dissolution des particules de LCO, nous avons introduit un ratio S/L de 100 g.L$^{-1}$ dans ce réacteur sous agitation dans un volume de 70 mL d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$. Les particules sont introduites dans le réacteur lorsque la solution d'HCl a atteint la température cible de 60 °C ou 80 °C. Des prélèvements de 5 mL sont effectués toutes les 10 minutes ou 20 minutes selon le temps de la cinétique de dissolution. Pour déterminer la quantité de particules dissoutes, nous séparons le surnageant du solide dans le prélèvement et nous l'analysons par spectroscopie UV-visible [Annexes]. La mesure à 0 minutes correspond à un premier prélèvement juste après l'introduction des particules dans le réacteur.*

### 2.1. Influence de la température

L'effet de la température a été étudié pendant une réaction de dissolution de plus de deux heures sous un chauffage conventionnel. Le taux de dissolution est reporté dans la Figure 20 pour des températures de 60 °C et 80 °C. Dans les deux cas, le premier point relevé juste après l'ajout de LCO à la solution d'acide chlorhydrique chaud donne un taux de dissolution de 35%. Cette dissolution rapide a été étudiée par l'équipe de Nancy dont nous discuterons plus tard.

Dans un premier temps, nous souhaitons nous intéresser à la quantité de cobalt dissout selon les paramètres appliqués. A 60 °C, le pourcentage de dissolution du cobalt se stabilise à une valeur de 50% après deux heures. A 80 °C en revanche, la dissolution est plus rapide qu'à 60 °C. Cependant, un plateau de dissolution n'est pas obtenu. Le pourcentage de dissolution est d'environ 70% après 140 minutes [Figure 20].

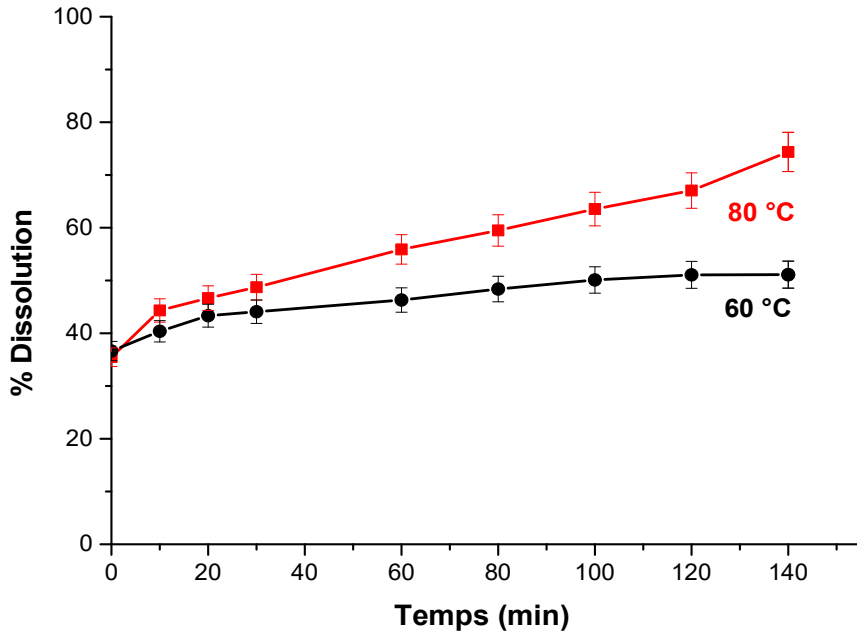



*Figure 20 : Evolution de la dissolution des particules de LCO à 100 g.L$^{-1}$, dans une solution d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ en chauffage conventionnel à 60 °C (en noir) ; 80 °C (en rouge).*

La cinétique de dissolution reste lente pour une concentration de 100 g.L$^{-1}$ de LCO, après plus de deux heures de chauffage : la dissolution n'est pas totale. L'étude de Wenfang Gao et al. en 2018 [45], sur la dissolution du LCO en milieu acide, indique une dissolution de 81.6 % de cobalt obtenu après 1 heure sous un chauffage conventionnel à 80 °C. Le LCO utilisé pour cette étude expérimentale de Wenfang Gao et al. est un matériau provenant des batteries après utilisation. Il est possible que la différence entre la provenance du matériau affecte la dissolution des particules. Cependant, il est possible de constater, à la suite de tous ces résultats, que le LCO est un matériau qui reste difficile à dissoudre. D'après la littérature, les liaisons cobalt-oxygène sont des liaisons fortes, qu'il est difficile de casser [130]. Pour compenser la perte de lithium au cours de la dissolution, le cobalt compense cette perte de charge en passant d'un degré d'oxydation (III) à un degré d'oxydation (IV). Il a été montré que pour réduire le cobalt, l'ajout d'un réducteur peut être utile pour permettre de réduire le cobalt (III) en cobalt (II) et faciliter la dissolution du cobalt en solution.

### 2.2. Ajout d'un additif

D'après la littérature, l'ajout du peroxyde d'hydrogène permet de modifier la vitesse de dissolution des particules de LCO en solution aqueuse. L'étude de Md. Al Hossaini Shuva [132] sur la dissolution du LCO avec du peroxyde d'hydrogène montre une dissolution plus

importante en cobalt. Une quantité deux fois plus importante en peroxyde d'hydrogène a été introduite dans le milieu réactionnel, soit une quantité de 0,078 mol de peroxyde d'hydrogène pour 0.072 mol de LCO sous un chauffage conventionnel à 60 °C [131], [132]. Ainsi, le ratio $[H_2O_2]$/LCO de ½ selon l'équation bilan, est de 1 selon nos conditions opératoires. La quantité de peroxyde d'hydrogène est alors en excès. L'équation bilan de la dissolution répond à l'équation (4) de la partie bibliographique. Pour rappel, l'équation bilan de la réaction correspondante est :

$$\mathbf{2\ LiCoO_{2\ (s)} + H_2O_{2\ (l)} + 6\ HCl_{(l)} \leftrightarrows 2\ LiCl_{(l)} + 2\ CoCl_{2\ (l)} + 4\ H_2O_{(l)} + O_{2\ (g)}} \quad \mathbf{(2)}$$

Les résultats comparés à des cinétiques de dissolution de LCO, sans ou en présence de peroxyde d'hydrogène présentés dans la Figure 21, montrent une quantité de cobalt dissoute en solution aqueuse qui augmente de 50% environ. Ce taux significativement plus important est observé dès les premières minutes. Le taux de dissolution est deux tiers plus élevés en présence de $H_2O_2$.

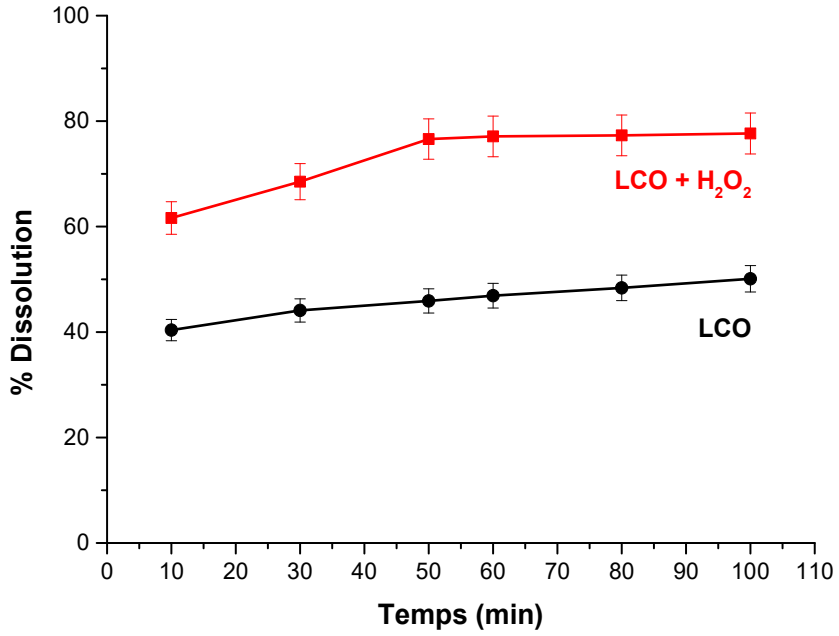



*Figure 21 : Evolution de la dissolution des particules de LCO pour 100 g.L$^{-1}$, en présence de peroxyde d'hydrogène (courbe en rouge) ; et en l'absence de peroxyde d'hydrogène (courbe en noir) pour une température de 60 °C sous chauffage conventionnel.*

Les résultats obtenus sur la Figure 21 confirment que l'ajout d'un réducteur augmente la cinétique de dissolution des particules. Cependant, malgré l'ajout du peroxyde d'hydrogène, la dissolution des particules n'est toujours pas totale même après deux heures de chauffage. De plus, l'ajout de cet additif a pour conséquence de libérer du gaz, notamment du dioxygène selon

l'équation (2). Travailler avec ce réducteur ne sera donc pas pertinent lorsque nous travaillerons au sein d'un réacteur tubulaire fermé de faible diamètre qui ne pourra laisser s'échapper les gaz. L'utilisation d'un réducteur n'est pas un paramètre qui sera pris en compte lorsque nous étudierons la cinétique de dissolution à plus petite échelle.

### 2.3. Effet du ratio Solide/Liquide

L'influence du ratio solide/liquide (S/L) sur la cinétique de dissolution des particules en chauffage conventionnel à 60 °C et à 80 °C a ensuite été étudiée. Il est effectivement intéressant de réaliser la dissolution d'un maximum de solide avec un minimum de liquide tant que celle-ci se fait *complètement* et *dans un temps raisonnable*. La Figure 22 montre l'effet du ratio solide/liquide ainsi que l'effet de la température sur la cinétique de dissolution. L'efficacité de la dissolution est reportée en ordonnée en termes de concentrations de Co(II) en $g.L^{-1}$ en solution aqueuse. Les concentrations correspondant à une dissolution totale pour les différents rapports S/L sont reportées par des pointillés.

Sur la Figure 22, nous constatons que, comme vu précédemment, l'élévation de la température augmente la cinétique de dissolution du LCO. Pour des ratios S/L de 12.5 $g.L^{-1}$ et de 20 $g.L^{-1}$, la totalité des particules est dissoute en moins d'une heure quelle que soit la température. Pour un ratio S/L de 100 $g.L^{-1}$ la cinétique de dissolution n'est pas totale à 60 °C et à 80 °C. Un palier de dissolution est atteint pour un ratio de S/L de 100 $g.L^{-1}$ après 1 h 30 de chauffage dans les deux cas mais il est de 80 % environ de dissolution à 80 °C au lieu de seulement 50 % à 60 °C. Pour une même température, nous pouvons constater que plus le ratio solide/liquide est élevé, plus on dissout une quantité de cobalt importante. Nous pouvons nous demander si la quantité en acide chlorhydrique est suffisante pour permettre la dissolution des particules de LCO. Selon l'équation (1) du chapitre bibliographique, 4 mol en HCl sont nécessaires pour dissoudre 1 mol de LCO. Le Tableau 12 récapitule les quantités molaires en HCl d'une concentration de 4 $mol.L^{-1}$ pour 70 mL et en LCO initial. En supposant que l'équation (1) est la seule équation de dissolution des particules de LCO, alors les calculs reportés dans le Tableau 12 indiquent que la quantité en protons est presque suffisante pour la dissolution totale du LCO à 100 $g.L^{-1}$ et est très largement suffisante pour des concentrations de 12,5 $g.L^{-1}$ et 20 $g.L^{-1}$.

*Tableau 12 : Tableau récapitulatif des quantités de matière d'acide chlorhydrique et de LCO*

| Concentration en LCO | $n_{LCO\ initial}$ (mol) | $n_{HCl\ 4M\ initial}$ (mol) | nHCl/nLCO |
|---|---|---|---|
| 12.5 $g.L^{-1}$ | $8{,}9.10^{-3}$ | 0,28 | 31,5 |
| 20 $g.L^{-1}$ | $14{,}3.10^{-3}$ | 0,28 | 19,6 |
| 100 $g.L^{-1}$ | $72{,}5.10^{-3}$ | 0,28 | 3,9 |

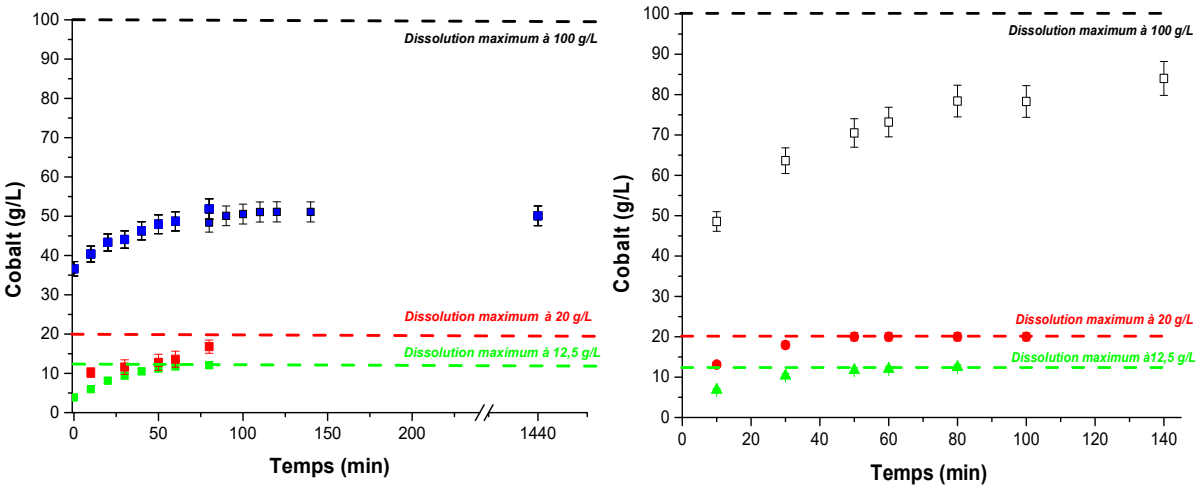



*Figure 22 : Evolution de la cinétique de dissolution des particules de LCO pour des ratio S/L allant de 12,5 $g.L^{-1}$ à 100 $g.L^{-1}$ à 60 °C (à gauche) et 80 °C (à droite) dans une solution d'HCl à 4 $mol.L^{-1}$ dans un volume de 70 mL*

Pour la suite des expériences, le ratio S/L est fixé à 20 $g.L^{-1}$, parce que nous avons la possibilité de dissoudre la totalité des particules et de contrôler la cinétique de dissolution via la température.

## 2.4. Effet de la concentration en HCl

L'effet de la concentration en acide chlorhydrique sur la cinétique de dissolution des particules de LCO a été étudié à une température de lixiviation de 80 °C. Dans 70 mL d'une solution aqueuse d'HCl à 4 $mol.L^{-1}$ ou à 3 $mol.L^{-1}$, 0,9 g de LCO sont introduits à chaud.

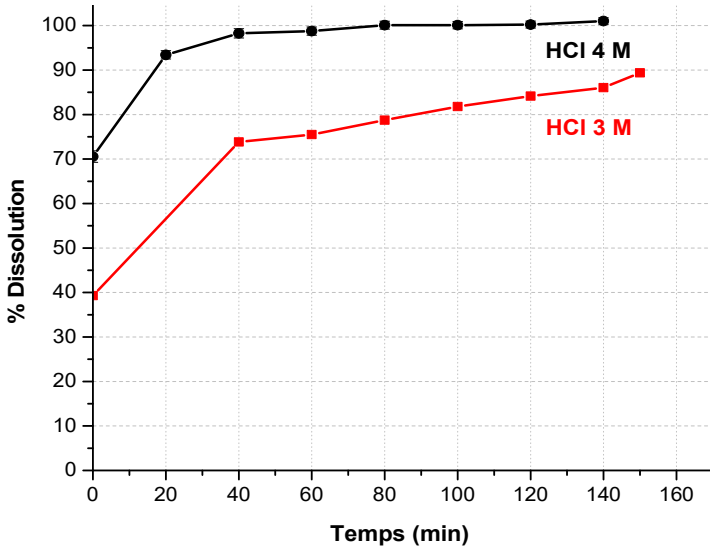



*Figure 23 : Evolution de la cinétique de dissolution des particules de LCO pour une concentration de 12,5 g.L$^{-1}$ dans HCl à 3 mol.L$^{-1}$ et 4 mol.L$^{-1}$ sous un chauffage conventionnel à 80 °C données de Wassim El Housseini [161]*

Pour les deux concentrations en HCl, le ratio S/L est suffisamment faible pour que les protons ne soient pas le réactif limitant de la dissolution. Ces résultats reportés dans la Figure 23 montrent que pour une concentration en acide de 3 mol.L$^{-1}$. La cinétique de dissolution est plus lente comparée à une concentration de 4 mol.L$^{-1}$. En outre, à 3 mol.L$^{-1}$ en HCl, une dissolution totale des particules n'est toujours pas obtenue après plus de deux heures de chauffage alors que pour une concentration de 4 mol.L$^{-1}$, la dissolution est totale en moins d'une heure. Ces résultats confirment que la cinétique de dissolution est accélérée par un excès d'acide chlorhydrique. Les protons sont directement impliqués dans la réaction qui se produit à l'interface solide/liquide. Pour la suite des expériences, la concentration en acide chlorhydrique sera effectivement fixée à 4 mol.L$^{-1}$.

### 2.5. Effet de la composition du matériau sur la cinétique de dissolution

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, le matériau de cathode peut présenter une variation de compositions chimiques. Des variantes du LCO sont le NMC 333 ou NMC 811. Ces matériaux possèdent une composition en cobalt moindre par rapport à la LCO. De ce fait, nous supposons une cinétique de dissolution plus rapide avec ces types de NMC par rapport à la LCO. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la cinétique de dissolution d'une poudre commerciale de NMC 333. Le ratio S/L de 20 g.L$^{-1}$ ainsi que la concentration en HCl de 4 mol.L$^{-1}$ ont été conservés. L'analyse de dissolution des métaux a été effectuée par

analyse ICP-OES au laboratoire des matériaux, interfaces et matière molle (MIM2) à l'institut de recherche de chimie Paris dont la méthode a été décrite en annexe. La quantité de cobalt dissoute est de 60% pour la LCO après 1 heure de chauffage sans avoir atteint un palier de dissolution. La dissolution de la NMC 333 indique qu'un palier de dissolution de 90 % environ est atteint après 30 minutes de chauffage. La dissolution des métaux à 10 minutes n'apparait pas pour la NMC 333 en raison d'une erreur de dilution. L'accès à l'ICP-OES est limité. Ainsi, la mesure pour ce temps de dissolution après 10 minutes n'a pas pu être vérifiée. Les résultats obtenus montrent que, sous un chauffage conventionnel à 60 °C, la cinétique de dissolution des matériaux de cathodes de type NMC est plus rapide par rapport à la LCO. Cela est en accord avec le fait que la quantité en cobalt impacte significativement la capacité à dissoudre les particules. Cependant, la totalité des particules de types NMC ne sont pas totalement dissoutes et un palier de dissolution est observé après 30 minutes de chauffage.

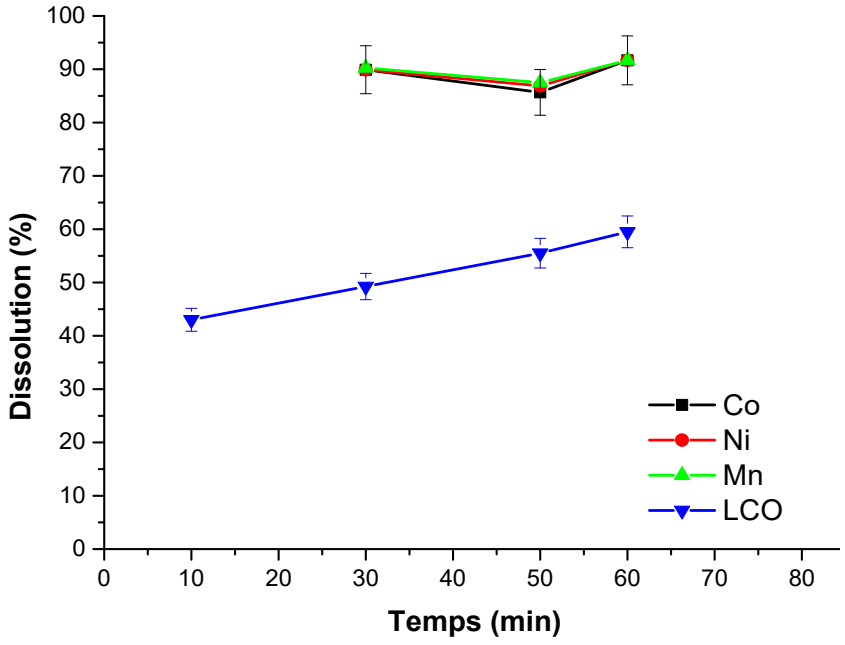



*Figure 24 : Evolution temporelle de la dissolution des métaux provenant d'un matériau de type NMC 333 contenant du cobalt (en noir) ; du nickel (en rouge) ; du manganèse (en vert) et d'un matériau de LCO (en bleu) d'une concentration de 20 g.L$^{-1}$ dans HCl à 4 mol.L$^{-1}$ sous un chauffage conventionnel de 60 °C*

## 3. Etudes mécanistiques et cinétiques

### 3.1. Etude mécanistique de la NMC 811

Ce projet ANR est réalisé en collaboration avec une équipe à Nancy qui étudie la dissolution des particules de type NMC, mais d'une composition différente de celle que nous venons de présenter. Ces études ont fait l'objet d'un article publié en 2019 sur les travaux réalisés par Wen Xuan et al en 2019, [133] au sujet de la lixiviation des matériaux de NMC 811. Les conditions opératoires sont proches des nôtres. Le ratio S/L est de 20 $g.L^{-1}$ dans une solution d'HCl à 4 $mol.L^{-1}$. Ces conditions opératoires choisies par l'équipe de Nancy ont permis de confirmer nos études pour la cinétique de dissolution des particules. Ces résultats montrent une vitesse de dissolution rapide même pour une température de 25 °C d'après la *Figure 25*. Pour la NMC 333, un palier de dissolution à 40 % est atteint au bout de 10 minutes. A l'opposé, le NMC 811 présente un taux de dissolution de 80 % environ après 50 minutes sans pour autant avoir atteint un palier de dissolution. Ces résultats peuvent s'expliquer par la quantité en cobalt plus faible pour le NMC 811. Ces observations appuient notre hypothèse sur l'effet de la composition en cobalt des matériaux de cathodes sur la cinétique de dissolution. De plus, nous pouvons observer une dissolution rapide de la NMC 811 au temps à 0 minutes. Cette dissolution rapide a déjà été observée plus haut pendant l'étude de la cinétique de dissolution de la LCO dans la partie 2.1.

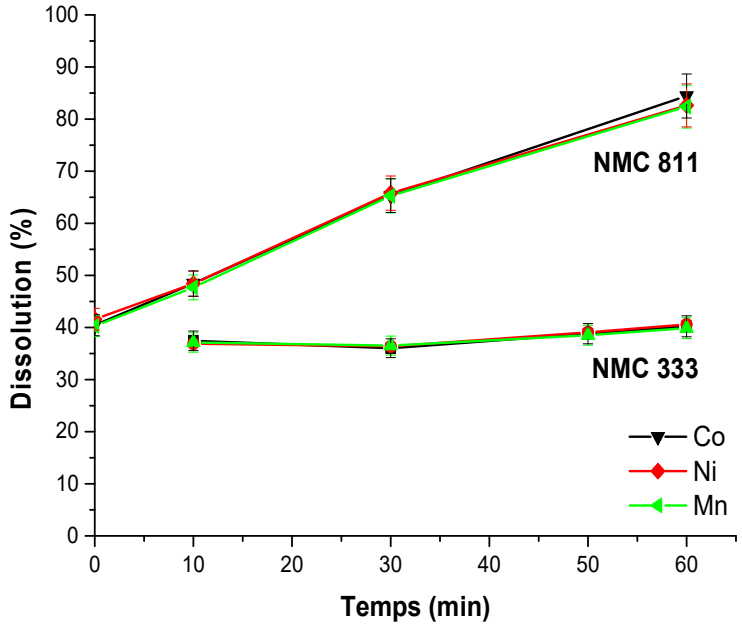



*Figure 25 : Evolution de la cinétique de dissolution d'une NMC 811 (données de l'équipe de l'université de Lorraine) et d'une NMC 333 pour une concentration de 20 $g.L^{-1}$, dans de l'HCl à 4 $mol.L^{-1}$ à 25 °C.*

A partir de ces expériences nous avons une bonne idée quantitative de l'impact des paramètres envisagés sur la cinétique de dissolution. De plus, les travaux de l'équipe de L'université de Lorraine (Wen Xuan et al. en 2019 [133]) ont mis en évidence un mécanisme de dissolution en deux étapes pour le NMC 811 ainsi que pour d'autres compositions de NMC. Les expériences suivantes ont pour objectif de valider la possibilité de deux mécanismes.

La première étape est rapide, présentant une délithiation importante du NMC au cours de la réaction de dissolution induisant la formation d'un autre matériau pouvant avoir une cinétique de dissolution plus lente que le matériau initial. Les équations correspondantes à ces deux étapes sont :

*Première étape :*

$$Li\mathbf{M}O_{2(s)} + \frac{4n-4}{2n-1}\,HCl_{(l)} \leftrightarrows \frac{2n-2}{2n-1}\,LiCl_{(l)} + \frac{n-1}{2n-1}\,\mathbf{M}Cl_{2(l)} + \frac{n}{2n-1}\,Li_{(1/n)}\mathbf{M}O_{2(s)} + \frac{2n-2}{2n-1}\,H_2O_{(l)} \quad \textbf{(27)}$$

*Deuxième étape :*

$$Li_{(1/n)}\mathbf{M}O_{2(s)} + 4\,HCl_{(l)} \leftrightarrows \frac{1}{n}\,LiCl_{(l)} + \mathbf{M}Cl_{2(l)} + 2\,H_2O_{(l)} + \left(1 - \frac{1}{2n}\right)Cl_{2(g)} \quad \textbf{(28)}$$

*Avec n, le rapport de la somme des concentrations des métaux (Ni, Mn, Co désignés ensemble comme M ci-dessus) et la concentration en lithium.*

Cette hypothèse d'un mécanisme à deux étapes a été confirmée par une dissolution du lithium deux fois plus importante que les celle des autres métaux par analyse ICP-OES présentées dans l'article de Wen Xuan et al. en 2019. Le lithium étant plus labile, il est plus facile à dissoudre que le cobalt. Cette délithiation a pu être mise en avant par la diffraction des rayons X (DRX), avec un déplacement du plan (003) du matériau étudié par l'équipe de l'université Lorraine sur la NMC 811 [133].

### 3.2. Etude mécanistique de la LCO

Le plan (003) de la structure rhomboédrique présente une forte contribution des électrons du cobalt [134]. Au cours de la délithiation, la distance entre les couches d'oxyde métallique diminue. Cela se traduit par un déplacement du pic de diffraction associé vers les plus grands angles.

De plus, avec le départ des ions lithium et l'oxydation partielle des Co (III) en Co (IV) les liaisons Co-O deviennent plus fortes et donc plus difficiles à casser. Ce phénomène peut

expliquer la cinétique de dissolution plus lente en deuxième étape du matériau délithié comme discuté plus haut.

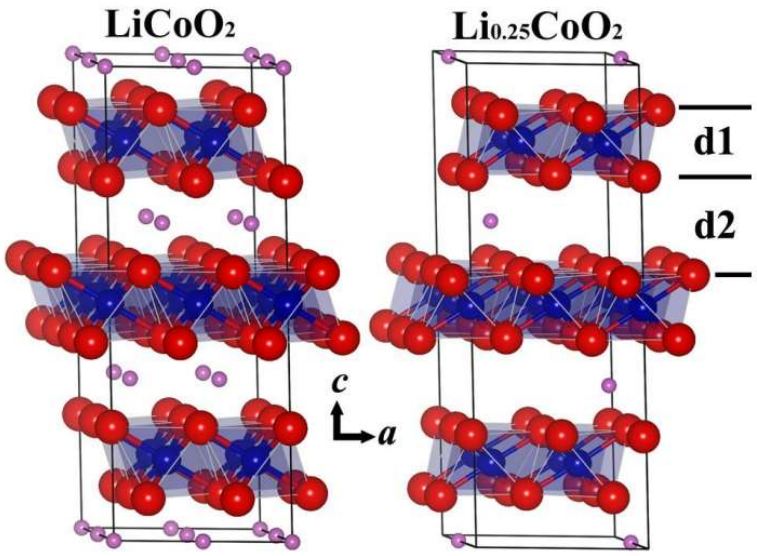



*Figure 26 : Structure cristalline de $LiCoO_2$ R-3mH (à gauche) ; structure cristalline $Li_{0,25}CoO_2$ R-3m soit un LCO delithié (à droite).* [135]

Une analyse par (DRX) a donc été effectuée sur les poudres de LCO après une heure de dissolution sous un chauffage conventionnel à 60 °C correspondant à une dissolution de 60 % en cobalt afin de vérifier cette hypothèse pour notre matériau.

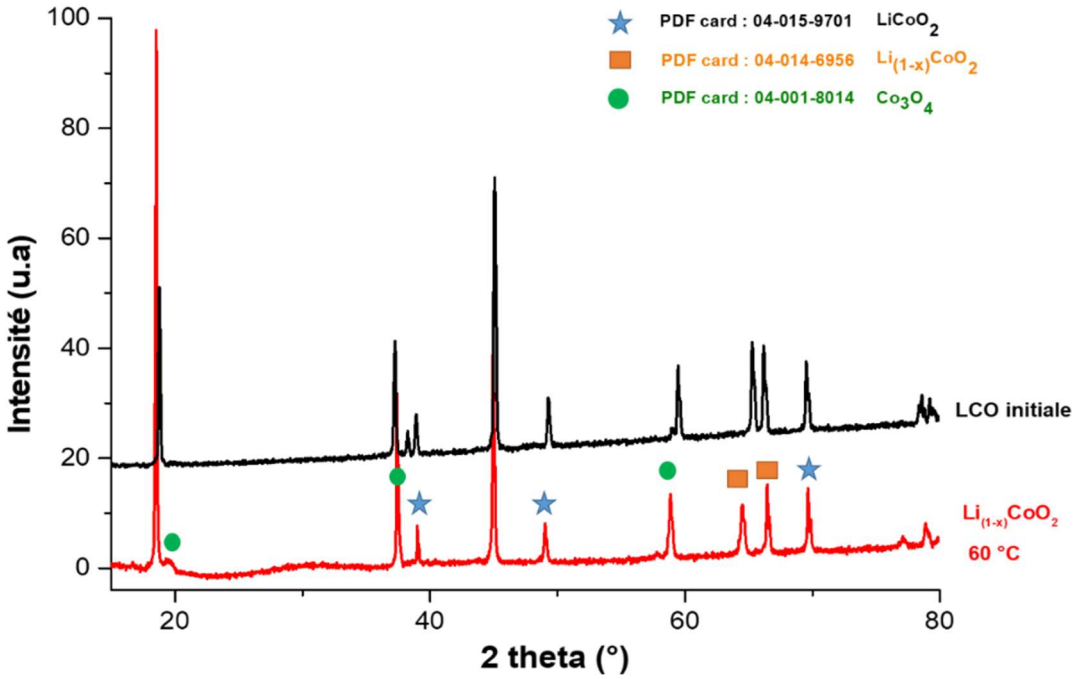



*Figure 27 : Diffractogramme des particules de LCO initiales (en noir) ; et après une heure de dissolution pour une concentration de 20 $g.L^{-1}$, dans de l'HCl à 4 $mol.L^{-1}$ sous un chauffage conventionnel à 60 °C (en rouge).*

En accord avec les données de la littérature et avec les résultats obtenus par l'équipe de l'université de Lorraine, le pic caractéristique situé à 18,8° correspondant au plan (003) vers un angle 2θ plus faible d'une valeur de 18,5° soit un déplacement de 0,3° associé à la délithiation du matériau. De plus, la présence d'une autre structure cristalline est observée au cours de la réaction de dissolution. Les pics caractéristiques d'un oxyde de cobalt de composition $Co_3O_4$ apparaissent sur le diffractogramme en plus de ceux du LCO. Des études indiquent la formation de ce matériau au cours de la delithiation du LCO soit suite au cyclage répété de la batterie, soit à l'issue d'un traitement thermique [134]. La quantité d'oxyde de cobalt observée est cependant moins importante car il se dégrade aussi avec le traitement thermique. Ainsi, la formation de $Co_3O_4$ pendant la réaction de dissolution, et en accord avec la littérature, indique que la réaction de dissolution peut procéder par deux voies distinctes :

- *Une voie Directe,* consistant en une dissolution simultanée du cobalt et du lithium dans la solution aqueuse se produit sans formation d'un solide intermédiaire de composition différente. Elle s'accompagne d'une libération de dichlore uniquement comme observé dans l'équation 1 [38]. Pour la dissolution de 4 moles de $LiCoO_2$ on libère 2 moles de $Cl_2$.

$$4\ LiCoO_2 + 16\ HCl \rightleftharpoons 4\ LiCl_{(aq)}{}^{+}\ \ 4\ CoCl_{2\,(aq)} + 8\ H_2O_{(liq)} + \mathbf{2\ Cl_{2\,(gaz)}} \quad \mathbf{(3)}$$

- *Une voie Indirecte*, dans laquelle la dissolution du matériau se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, la libération préférentielle de $Li^+$ conduit à la formation d'un solide intermédiaire de composition différente du solide initial. Dans un second temps ce solide intermédiaire est dissout. Dans le cas de ce mécanisme, le gaz libéré est du dioxygène dans la première étape puis du dichlore dans la seconde étape [136]. En regardant la stœchiométrie des équations, pour la dissolution de 4 moles de $LiCoO_2$ on devrait libérer ½ mole de $O_2$ et une mole de $Cl_2$.

$$4\ LiCoO_2 + 6\ H^+ \rightleftharpoons 4\ Li^+_{(aq)} + \ Co^{2+}_{(aq)} + \ \mathbf{Co_3O_{4(s)}} + 3\ H_2O_{(liq)} + \ \mathbf{½\ O_{2(gaz)}} \quad \mathbf{(29)}$$

$$2\ Cl^- + \mathbf{Co_3O_4} + 8\ H^+ \rightleftharpoons 3\ Co^{2+}{}_{(aq)}{}^{+}\ \ 4\ H_2O_{(liq)} + \ \mathbf{Cl_{2(gaz)}} \quad \mathbf{(30)}$$

Il est aussi possible que la réaction de dissolution des particules de LCO soit une combinaison des deux mécanismes. Selon le rapport entre $O_2$ et $Cl_2$ libéré, il est possible d'avoir une idée du type de mécanisme prépondérant ou unique mis en œuvre.

Une observation de l'évolution de la taille des particules au cours de la réaction de dissolution sous un chauffage conventionnel de 60 °C a été réalisée par microscopie électronique à balayage

(MEB). L'image de gauche de la Figure *28* correspondant aux particules de LCO avant attaque acide montre des particules de l'ordre de la dizaine de microns comme indiqué dans les spécifications du fournisseur sans forme particulière ni porosité visible. Après une dissolution de presque 60% à 60 °C du solide on observe des particules présentant des tailles similaires mais une porosité importante (macroporosité de l'ordre de la centaine de nm. Cette porosité semble plus faible pour une dissolution de 92% à 80 °C mais toujours avec des dimensions de particules proches de celle du matériau initial. Nous pouvons ainsi confirmer que la réaction de dissolution ne correspond pas à un modèle à cœur rétrécissant (shrinking particle) [137] par l'absence de diminution globale de la taille des particules, mais plus à un modèle de type shrinking core model, avec la formation d'un matériau poreux autour du cœur [138].

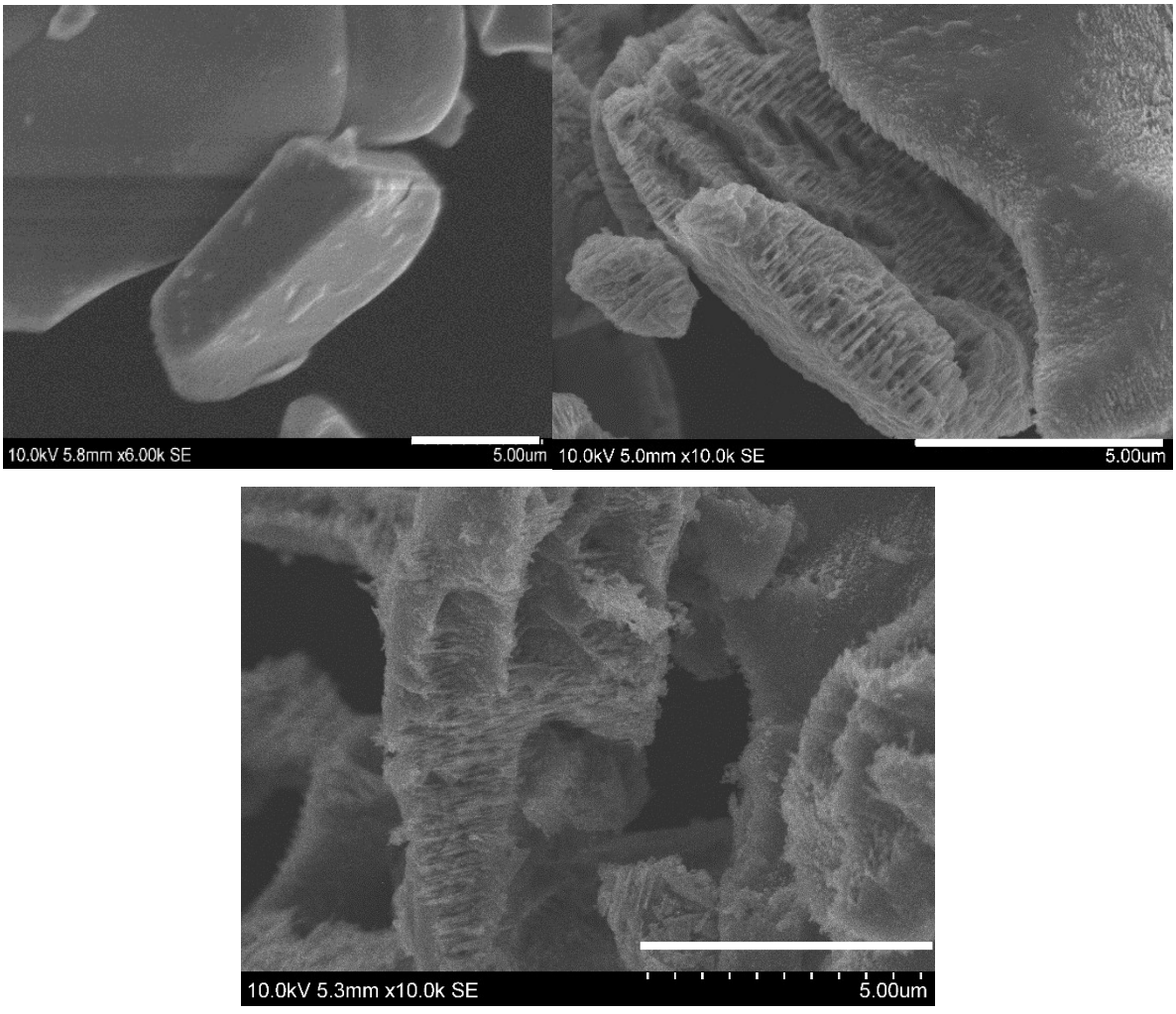



*Figure 28 : Evolution de la morphologie des particules d'après un cliché MEB d'une poudre de LCO initiale à une échelle de 5 µm (à gauche) et d'une poudre de LCO d'une concentration de 20 g.L$^{-1}$ dans de l'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ après une réaction de dissolution sous un chauffage conventionnel à 60 °C à une échelle de 5 µm (à droite) et à 80 °C (en bas).*

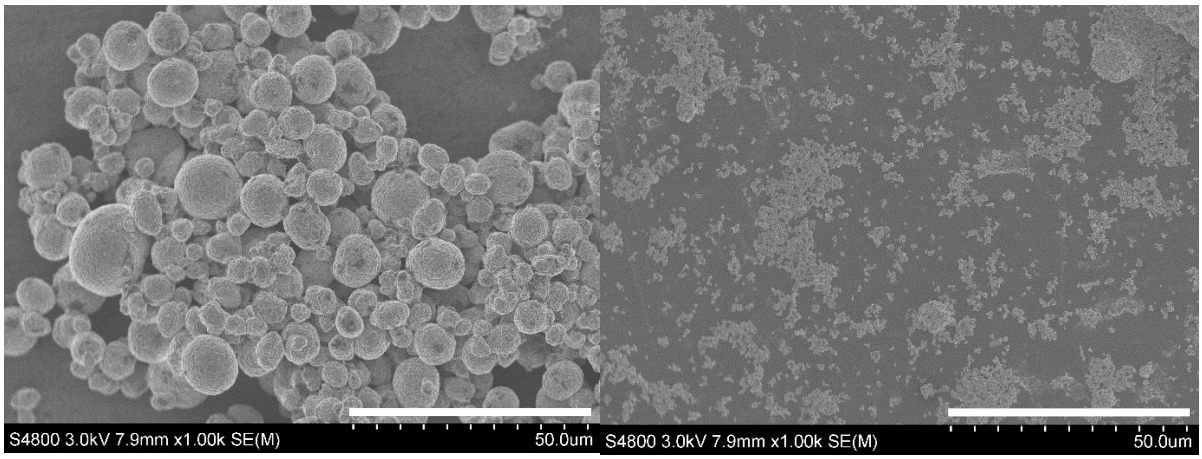



*Figure 29 : Evolution de la morphologie des particules de NMC 811 initiale à une échelle de 50 µm (à gauche) et après un temps de dissolution de 5 minutes à 25 °C selon un ratio S/L de 80 g.L$^{-1}$ dans une solution d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ (à droite) données de l'équipe de Nancy de l'université de Lorraine.*

Ces observations des clichés MEB d'une porosité des particules de LCO diffère de celle reportées pour le NMC 811 par l'équipe de l'université de Lorraine où les particules apparaissent clairement plus petites après le début de la dissolution correspondant à un mécanisme à modèle rétrécissant [137] cf Figure 29. Cette absence de diminution de la taille globale des particules de LCO peut-être une cause supplémentaire de la cinétique de sa dissolution plus lente car la surface du matériau est moins accessible dans la porosité (les réactifs doivent diffuser plutôt qu'être renouvelés par convection à la surface de particules convexes). De plus on peut dire que ces images MEB sont en accord avec les analyses DRX dans le sens où la première étape avec formation de $Co_3O_4$ peut se faire rapidement un peu partout dans le solide en formant la phase secondaire qui n'occupe plus tout le volume des particules initiales. Ainsi l'oxyde délithié sera plus probablement poreux que le LCO initial.
Un moyen plus global d'étudier les types de mécanismes de dissolution des particules est de mesurer et d'analyser les gaz libérés. De plus, pour le passage en réacteur en flux continu, la question de la formation de bulles de gaz dans le circuit millifluidique peut avoir son importance.

### 3.3. Etude de la production des gaz

Comme présenté plus haut, deux mécanismes de dissolution des particules de LCO sont possibles avec une ou deux étapes. Selon le mécanisme et les étapes il peut y avoir libération de dichlore ($Cl_2$) et de dioxygène ($O_2$). Nous avons réalisé des expériences de dissolution avec

récupération du gaz libéré et leur analyse avec des tubes sensibles soit à $O_2$ soit au $Cl_2$. Le protocole pour la mesure et l'analyse des gaz est décrit en annexe. Le $Cl_2$ et le $O_2$ présentent une certaine solubilité dans la solution aqueuse. Il faut prendre en compte dans les bilans de matière les deux composantes de gaz libéré à la fois au-dessus de la solution ou dissoutes dans la phase. Donc, si un gaz est produit pendant la dissolution du LCO et que celui-ci est totalement solubilisé dans la phase aqueuse, on n'observera pas de dégagement gazeux. La solubilité des gaz dépend du solvant (ici l'eau) mais aussi de la force ionique, de la température et éventuellement de la présence de certains ions ou des conditions d'acidité.

La solubilité des gaz à une température constante, est proportionnelle à la pression de vapeur saturante d'un gaz, c'est-à-dire qu'à l'équilibre, la phase vapeur se trouve en équilibre avec la phase liquide [139]. La loi de Henry répond donc à l'équation suivante :

$$\mathbf{C_{gaz} = k_{henry}(T).P} \quad \mathbf{(31)}$$

*avec $k_{Henry}$ communément appelé à la constante de Henry en $mol.L^{-1}.atm^{-1}$ et P la pression en atm* [140]. Par conséquent, la solubilité des gaz dépend à la fois de la température et de la pression. Il est ainsi possible de prédire la quantité de gaz dissout dans un liquide à partir des données de la littérature.

*Tableau 13 : Constantes de Henry pour différents équilibres eau-gaz à 25 °C [140].*

| Réaction | $k_{Henry}$ ($mol.L^{-1}.atm^{-1}$) |
|---|---|
| $Cl_{2\,(g)} \leftrightarrows Cl_{2\,(l)}$ | $9{,}3.10^{-2}$ |
| $O_{2\,(g)} \leftrightarrows O_{2\,(l)}$ | $0{,}12.10^{-2}$ |
| $CO_{2\,(g)} \leftrightarrows CO_{2\,(l)}$ | $3{,}3.10^{-2}$ |

La solubilité des gaz en solution induit des réactions susceptibles de former d'autres espèces. Dans le cas de la dissolution du dichlore gazeux dans de l'eau, il peut se former de l'acide hypochloreux d'après la réaction de dismutation [141]:

$$Cl_{2\,(aq)} + H_2O_{\,(liq)} \rightleftharpoons H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} + HOCl_{\,(aq)} \quad \mathbf{(32)}$$

Mais celle-ci n'est pas thermodynamiquement favorable en milieu acide. Dans le cas d'une solution d'acide chlorhydrique, la solubilité du dichlore gazeux est plus importante en raison de la présence d'ions chlorures. La réaction entre le dichlore gazeux et aqueux avec les ions chlorures répond aux équation suivantes [142] :

$$Cl_{2\,(aq)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons Cl_3^-{}_{(aq)} \quad \textbf{(33)}$$

Ainsi la présence d'ion chlorure en phase aqueuse augmente la solubilité du dichlore par déplacement de cet équilibre selon le sens direct [143].

La présence de complexes de cobalt peut aussi potentiellement modifier la solubilité du dichlore en solution aqueuse. Pour tester cette hypothèse, nous souhaitons déterminer la solubilité du $Cl_2$ dans une solution d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ contenant du LCO dissout. Pour cela nous suivons l'évolution de l'intensité du pic d'absorption positionné à 325 nm attribuable à du $Cl_2$ solubilisé en présence d'ions chlorures.[144] cf Figure 30.

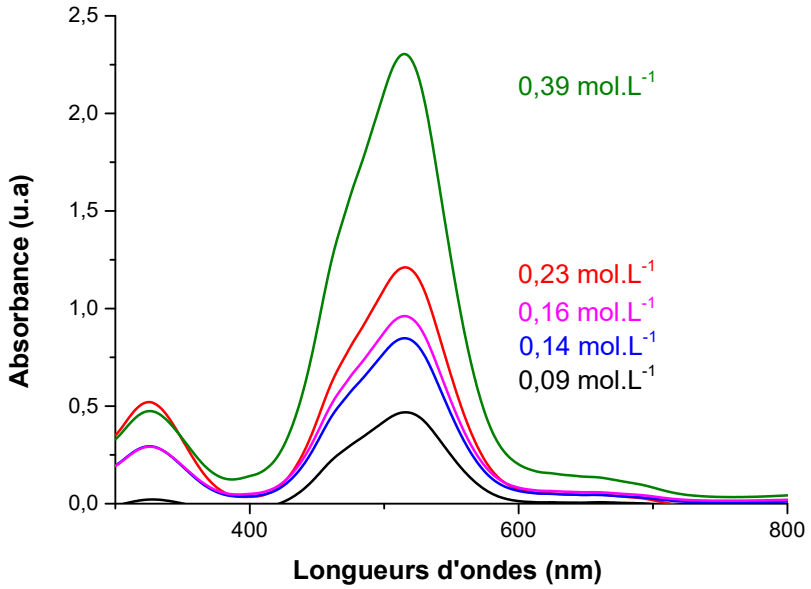



*Figure 30 : Spectre d'absorption d'une solution aqueuse de LCO à différentes concentrations dans 20 mL d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ après 24 heures de dissolution à 25 °C.*

Une méthode directe de détermination de la solubilité du $Cl_2$ serait de connaitre la constante d'absorption molaire de cette espèce à 325 nm et d'utiliser la loi de Beer-Lambert pour un spectre d'une solution pour lequel on est sûr qu'elle est à saturation de dichlore. Cependant comme ce gaz peut être 'stocké' sous d'autres formes dans le liquide d'après les équations (32) et (33) nous risquons de sous évaluer cette valeur. Nous avons donc réalisé la dissolution de différentes quantités de LCO dans un réacteur fermé contenant de l'HCl 4 mol.L$^{-1}$ et nous avons déterminé pour quelle quantité de LCO dissout le pic associé au $Cl_2$ atteint un palier signe d'un maximum de solubilité. Les spectres reportés dans la Figure 30 correspondent à des solutions obtenues par la dissolution partielle à 25 °C pendant 24 h d'une suspension de LCO pour des concentrations entre 20 g.L$^{-1}$ et 100 g.L$^{-1}$. Les concentrations en $Co^{2+}$ reportées dans la légende

correspondent à la concentration en cobalt effectivement dissout obtenue à partir du pic associé au complexe de cobalt (II) de $\lambda_{max}$ = 515 nm. On observe une augmentation de la bande associée à $Cl_2$ pour les concentrations croissantes de cobalt jusqu'à un palier observé à partir d'une concentration de $2{,}3.10^{-1}$ mol.L$^{-1}$ (issu de la dissolution partielle de 50 g.L$^{-1}$ de LCO). Par ailleurs, jusqu'à cette concentration en cobalt dissout, aucun gaz n'est libéré : une seringue de 50 mL avec un piston enfoncé au maximum est directement reliée au réacteur hermétiquement fermé sans que le piston ne bouge au cours de la dissolution. A 100 g.L$^{-1}$ en revanche, le piston commence à coulisser pour indiquer un volume de 1 mL de gaz récupéré dans la seringue.

Ainsi, pour $2{,}3.10^{-1}$ mol.L$^{-1}$ de $Co^{2+}$ dissout, on forme assez de $Cl_2$ pour atteindre son maximum de solubilité dans ces conditions. Si on suppose dans un premier temps une réaction directe uniquement à basse température alors on devrait avoir un rapport $Co/Cl_2$ de 2 et donc la solubilité de $Cl_2$ est $1{,}125.10^{-1}$ mol.L$^{-1}$. Cette valeur peut être comparée à la valeur de $0{,}78.10^{-1}$ mol.L$^{-1}$ qui est la solubilité de $Cl_2$ dans HCl 4 mol.L$^{-1}$ à 25 °C d'après [141]. On a donc bien une augmentation de la solubilité de $Cl_2$ liée à la présence du cobalt de l'ordre de 30 %.

Par la suite, des expériences sont réalisées à 80 °C où il est possible d'extrapoler la solubilité que l'on vient d'obtenir en utilisant le facteur d'évolution de la solubilité de $Cl_2$ dans de l'HCl 4 mol.L$^{-1}$ entre 25 °C et 60 °C puis entre 25 °C et 80 °C. Les résultats de solubilité du $Cl_2$ en phase aqueuse d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ contenant des ions cobalt sont reportés dans le Tableau 14.

Par ailleurs la seconde voie de dissolution de LCO implique la libération de $O_2$ qui lui est très peu soluble en phase aqueuse quelle que soit les conditions d'acidité ou de concentration en chlorure. Nous avons donc reporté dans ce même tableau la solubilité de $O_2$ dans une solution saline de NaCl à 4 mol.L$^{-1}$ aux deux températures de travail.

Pour la suite de l'étude, nous allons essayer d'exploiter les quantités en $O_2$ et en $Cl_2$ produits pour estimer les contributions des mécanismes directs et indirects à la dissolution du LCO. En utilisant les coefficients stœchiométriques des réactions impliquées nous pouvons dire que pour 1 mol.L$^{-1}$ de $Co^{2+}$ formé par dissolution on libère 0,5 mol.L$^{-1}$ de $Cl_2$ par la voie directe et 0,25 mol.L$^{-1}$ de $Cl_2$ par la voie indirecte. La voie indirecte libère aussi 0,125 mol.L$^{-1}$ de $O_2$ pour la même concentration de $Co^{2+}$ dissout. Si on reporte graphiquement ces proportions théoriques ainsi que les limites de solubilité à 60 °C et 80 °C on obtient le graphique de la Figure 31.

Pour les expériences de dissolution, nous avons employé la procédure suivante pour avoir une idée du ou des mécanismes mis en jeu.

*Dans 80 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ on introduit une masse donnée de LCO et éventuellement du peroxyde d'hydrogène. On chauffe alors la durée donnée à la température de consigne. Sur le*

*réacteur hermétiquement fermé est fixé une seringue de 50 mL avec le piston initialement complètement poussé et le gaz éventuellement créé lors de la dissolution est recueilli dans la seringue dont le piston ressort. Le volume total de gaz créé est ainsi mesuré et sa composition est analysée par des tubes réactifs comme décrit plus loin. En fin de réaction, la solution est séparée de l'éventuel solide restant et la concentration en cobalt (II) dissout est déterminée par spectroscopie UV visible.*

Cette concentration nous permet de nous positionner en abscisse sur le graphe précédent. Ensuite la mesure de la quantité de matière de $O_2$ formé (et donc la 'concentration' en $O_2$ rapportée au volume de la solution) est reportée en ordonnée sur la partie basse du graphique. Elle nous renseigne sur la proportion de voie indirecte qui a pu le générer (plus on est près de la droite de référence indirecte plus le pourcentage de cette voie est important). De même, avec le tube colorimétrique approprié, nous pouvons mesurer la quantité de $Cl_2$ gazeux formé (et donc la 'concentration' en $Cl_2$ rapportée au volume de la solution). A cette valeur expérimentale, on ajoute la concentration de $Cl_2$ dissout correspondant à la saturation de la solution. On reporte cette concentration sur la partie haute du graphique et on regarde de quelle droite théorique directe/indirecte le point se rapproche le plus. Cette seconde mesure donne une deuxième estimation de rapport entre les deux voies envisagées.

Plus techniquement un certain volume de gaz libéré pendant la réaction de dissolution est récupéré par une seringue comme décrit plus haut. Ce gaz sera alors mesuré par des tubes colorimétriques gastec à usage unique et adapté à la substance que l'on souhaite mesurer. La mesure de ces tubes colorimétriques est calibrée pour des volumes de gaz de 50 mL ou 100 mL selon le tube gradué et étalonné. Il est possible de remonter au volume puis à sa concentration à la suite de la lecture du tube colorimétrique. Dans le cas où le volume est récupéré à la suite de la réaction de dissolution est inférieur à 50 mL, nous diluons la seringue avec de l'air si nous analysons du $Cl_2$, ou avec du diazote si nous analysons de l'$O_2$. Si le volume est de 50 mL, une saturation des tubes colorimétriques est observée. Les mesures de gaz seront alors étudiées pour des concentrations plus faibles par rapport aux concentrations de dissolution présentées plus haut.

Les tubes colorimétriques utilisés sont : des tubes 8HH pour l'analyse du $Cl_2$, et des tubes 31B pour l'$O_2$ avec des plages de mesures en pourcentage volumiques. La lecture des tubes se trouve en annexe. Il est possible de remonter à un volume de gaz par la lecture des tubes selon l'équation suivante :

$$V(x) = P(V_x) \,.\, V_{mélange} \,.\, F_{corr} \quad \textbf{(34)}$$

*Avec $P(V_x)$ le pourcentage volumique mesuré par les tubes colorimétriques en (%) ; $V_{mélange}$ le volume du mélange aspiré en mL ; V(x) le volume de mélange du gaz mesuré ; $F_{corr}$, le facteur a appliqué à la mesure interprétée pour connaitre la concentration de la substance mesurée*.

Connaissant le volume de gaz libéré pendant la réaction de dissolution, il est possible de remonter à la quantité de matière de la substance mesurée. En se positionnant selon des conditions standards habituelles de température et de pression, le volume molaire de gaz utilisé pour remonter à une quantité de matières est de 24.79 $L.mol^{-1}$. L'équation appliquée est la suivante :

$$n_x = \frac{V_x}{24.79} \qquad \textbf{(35)}$$

*Avec $n_x$ la quantité de matière du gaz étudié en mol ; $V_x$ le volume de mélange de la substance mesurée en mL ; Vm le volume molaire en $L.mol^{-1}$ à température et pression ambiante*.

Si l'on souhaite remonter à une concentration l'équation appliquée est :

$$[C_x] = \frac{n_x}{V_{solution}} \qquad \textbf{(36)}$$

Les résultats du Tableau 15 indiquent une libération de $Cl_2$ et de $O_2$ mesurée avec l'aide des tubes colorimétriques gastec pendant la réaction de dissolution des particules de LCO. Cette réaction de dissolution est totale à la suite de la mesure par spectroscopie UV-visible du surnageant. Les valeurs obtenues expérimentalement sont comparées aux calculs théoriques. L'erreur entre les données expérimentales et les données théoriques sont un peu éloignées pour la libération de $Cl_2$. Cependant, pour la libération de $O_2$, les valeurs sont relativement proches. Il est possible que nos hypothèses pour déterminer la solubilité du dichlore dans une solution aqueuse d'HCl contenant des ions cobalts soient un peu forte, ou alors qu'un paramètre n'a pas été pris en compte. La compréhension de la dissolution des gaz généré pendant la réaction de dissolution est un paramètre à prendre en compte et à étudier lorsque nous travaillerons dans un réacteur fermé afin de choisir les conditions adéquates de pression à fixer pour éviter des à-coups de pression.

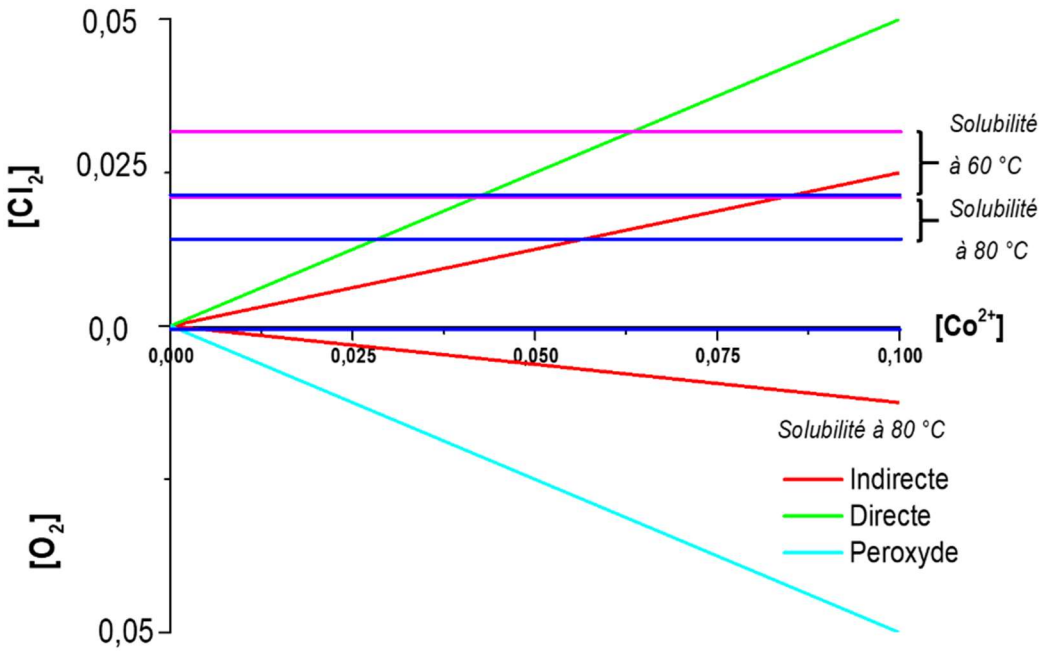



*Figure 31 : Graphique représentant la formation du $Cl_2$ et du $O_2$ selon la réaction de dissolution indirecte (en rouge) ou indirecte (en vert) ou la voir peroxyde (en bleu ciel) et selon leur dissolution dans de l'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ (en bleu) ou dans une solution d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ en présence d'ions cobalt (en rose).*

D'après la Figure 31, le dichlore est très soluble dans la solution aqueuse, la limite de dissolution semble apparaitre lorsque la dissolution des particules est totale et si l'on se trouve dans le cas d'une réaction direct. Cependant, si nous nous trouvons dans le cas d'une combinaison entre la réaction directe et indirecte, le dichlore restera solubilisé dans la solution aqueuse. En conclusion, seul le dioxygène sera libéré pendant la réaction de dissolution.

*Tableau 14 : Tableau récapitulatif de la solubilité des gaz dans une solution aqueuse : d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ ; d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ en présence de cobalt dissout ; de NaCl 4 mol.L$^{-1}$ à 1 bar.*

| T °C | Solubilité de $Cl_2$ dans | | Solubilité de $O_2$ dans |
|---|---|---|---|
| | HCl à 4 mol.L$^{-1}$ Selon [145] | HCl à 4 mol.L$^{-1}$ contenant des ions cobalt | NaCl à 4 mol.L$^{-1}$ selon [146] |
| 25 °C | 0,078 mol.L$^{-1}$ | 0,113 mol.L$^{-1}$ | 0,529 10$^{-3}$ mol.L$^{-1}$ |
| 60 °C | 0,021 mol.L$^{-1}$ | 0,031 mol.L$^{-1}$ | 0,174 10$^{-3}$ mol.L$^{-1}$ |
| 80 °C | 0,014 mol.L$^{-1}$ | 0,021 mol.L$^{-1}$ | - |

Ces valeurs déterminées à la suite de notre raisonnement et via la littérature seront les données utilisées pour la suite de nos calculs pour déterminer théoriquement la quantité de gaz libéré afin de les comparer aux valeurs expérimentales dans le but d'estimer la pression à fixer.
*Les mesures expérimentales ont été réalisées à partir d'une solution de 5 g.L$^{-1}$ de LCO, soit 0,05 mol.L$^{-1}$ dans de l'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ sous un chauffage conventionnel à 80 °C pendant 1h30 afin de nous assurer que la totalité des particules soit dissoutes. Par la suite, nous avons étudié la libération de gaz du LCO en présence de peroxyde d'hydrogène, ainsi que pour un matériau de type NMC 333 pour une concentration de 4 g.L$^{-1}$, soit 0,042 mol.L$^{-1}$ dans HCl 4 mol.L$^{-1}$. Les concentrations pour ces deux études ont été diminuées parce que les tubes colorimétriques saturaient. Les mesures de gaz et le raisonnement pour remonter à une quantité de matière sont décrits plus haut. La lecture des tubes est décrite en annexe.*

### 3.3.1. Libération de gaz lors de la dissolution de LCO dans HCl 4 M

La libération de gaz pendant la réaction de dissolution est utilisée pour déterminer le ratio entre les réactions (3) et (29) + (30) décrites plus haut. Pour cela, les données expérimentales ont été comparées aux données théoriques pour avoir une idée du pourcentage des réactions produites. Les données expérimentales du $Cl_2$ et du $O_2$ sont rapportées dans le Tableau 15 ci-dessous :

*Tableau 15 : Données expérimentales du $Cl_2$ et du $O_2$ à la suite des mesures effectuées avec les tubes colorimétriques.*

5 g.L$^{-1}$ de LCO dans 80 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$

| | **Données expérimentales** | **$n_{gaz\ dissout} + n_{gaz\ libéré}$** |
|---|---|---|
| $Cl_2$ (mmol) | **0,1 (+/- 0,007)** | **1,8** |
| $O_2$ (mmol) | **0,05 (+/- 0,003)** | **0,05** |

*Tableau 16 : Récapitulatif des données théoriques et expérimentales d'une dissolution totale sur la libération de gaz au cours de la réaction de dissolution d'une solution de 5 g.L$^{-1}$ de LCO dans 80 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ sous un chauffage conventionnel à 80 °C.*

| | $Co^{2+}$ | $O_2$ théorique 100 % ID | $O_2$ expérimentale | $Cl_2$ théorique 100 % D | $Cl_2$ expérimentale $n_{gaz\ dissout} + n_{gaz\ exp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 4,1 mmol | 0,5 mmol | 0,05 mmol | 2 mmol | 1,8 mmol |
| % ID | | 10 % | | 25 % | |
| % D | | 90 % | | 75 % | |

D'après les mesures expérimentales des gaz et en prenant en compte de la teneur en gaz dissout dans la solution aqueuse d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ contenant des ions cobalt du Tableau 14, le $Cl_2$ est libéré en grande majorité pendant la réaction de dissolution cf Tableau 15. Si les deux voies sont réalisées pendant la réaction de dissolution, alors le cumul des deux peut amener à libérer une quantité de $Cl_2$ importante. Une seconde hypothèse est que la réaction indirecte se produit en une proportion moins importante par rapport à la réaction directe. Pour essayer de déterminer le ratio directe/indirecte (D/ID), ainsi nous allons pouvoir comparer les valeurs théoriques aux valeurs expérimentales et estimer un pourcentage.

Dans un premier temps nous allons comparer la libération de dioxygène en supposant que seule la réaction indirecte est produite pendant la dissolution. Dans ce cas, la quantité de $O_2$ libéré théorique est de 0,5 mmol. Les mesures expérimentales indiquent une valeur de 0,05 mmol de dioxygène libéré en tenant compte de la quantité de gaz dissout dans la solution aqueuse du Tableau 14. Le ratio entre ces deux valeurs indique un pourcentage de 10 % de $O_2$ libéré pendant la réaction de dissolution. Le $O_2$ est le gaz qui différencie les deux réactions. Nous pouvons nous baser sur ce pourcentage de $O_2$ libéré en l'attribuant au ratio D/ID. Nous pouvons alors supposer que 10 % de la voie indirecte est produite pendant la réaction de dissolution, et par différence 90 % de la voie directe est produite. Si nous appliquons ce pourcentage à la quantité de $Cl_2$ mesurée expérimentalement, alors la quantité libérée pendant la réaction directe est de 1,7 mmol, correspondant à une concentration en *$Cl_2$ de 0,022 mol.L$^{-1}$*. Nous nous trouvons juste au-dessus de la zone de solubilité du $Cl_2$ à 80 °C. Cela expliquerait pourquoi la quantité de $Cl_2$ mesurée avec les tubes colorimétriques soit peu élevée.

Une deuxième méthode pour estimer le ratio entre ces deux voies, est de supposer que seule la réaction directe est produite. Cette fois-ci, c'est le rapport entre la quantité de $Cl_2$ mesurée

expérimentalement et la quantité de $Cl_2$ théorique qui sera comparé. Si nous supposons que 100 % de la réaction directe est produite, alors la quantité de $Cl_2$ libéré est de 2 mmol. La mesure des tubes colorimétriques ainsi que la valeur de la quantité de $Cl_2$ dissoute dans une solution aqueuse d'HCl 4 $mol.L^{-1}$ contenant des ions cobalt cf Tableau 14 indique une valeur de 1,8 mmol de $Cl_2$ libéré. Nous pouvons constater que la quantité molaire théorique ne correspond pas à la quantité molaire expérimentale. Il est possible que la mesure des gaz par les tubes colorimétriques ne soit pas assez précise ou que tout le gaz libéré ne soit pas récupéré par la seringue ou alors que le raisonnement sur la solubilité des gaz dans une solution saline contenant des ions cobalt ne soit pas 30 % plus important qu'une solution saline seule. La réaction de dissolution expérimentale étant total, les deux voies sont produites, mais nous ne connaissons pas encore le ratio entre les deux. Si nous nous basons sur les équations de réaction (3), (29) + (30), pour 1 mole de LCO, ½ de $Cl_2$ est libéré selon la réaction directe (3), et ¼ de $Cl_2$ est libéré selon la réaction indirecte (30). Le ratio dans ce cas de figure sera alors de 75 % de réaction directe produite pour 25 % de réaction indirecte. En tenant compte des pourcentages de réaction directe, la valeur expérimentale a été comparée à la valeur théorique. Ainsi 1,8 mmol de $Cl_2$ libéré expérimentalement devient 1,35 mmol de $Cl_2$ en considérant 75 % de réaction directe produite. Si nous reportons cette valeur en concentration *de $Cl_2$ correspondant à 0,017 $mol.L^{-1}$* et que nous reportons cette valeur sur la Figure 31, la quantité de $Cl_2$ libérée se trouve dans le zone de solubilité à 80 °C, par conséquent il serait impossible de mesurer le gaz libéré pendant la réaction de dissolution.

### 3.3.2. Libération de gaz de la dissolution de LCO en présence de $H_2O_2$

La deuxième étude de réaction de dissolution est celle d'une solution aqueuse contenant une quantité de 0.078 mol en peroxyde d'hydrogène dans 80 mL d'HCl 4 $mol.L^{-1}$ contenant 0,32 g de LCO pour limiter la saturation des tubes colorimétriques sous un chauffage conventionnel de 80 °C. La concentration en cobalt correspondante pour cette étude est de 0,042 $mol.L^{-1}$.
Le Tableau 17 indique les mesures de gaz expérimentales à l'aide des tubes colorimétriques gastec. D'après l'équation (29), pour une 1 mole de LCO ½ mole de $O_2$ est libéré pendant la réaction de dissolution. La Figure 31 indique la droite en bleu ciel correspondant à la libération de dioxygène par rapport à la concentration en cobalt. Pourtant, d'après les mesures colorimétriques des tubes gastec, la dissolution du LCO en présence de peroxyde d'hydrogène génère une libération de dichlore. Suite à la mesure de ces tubes, nous pouvons envisager une deuxième voie pour la réaction de dissolution des particules de LCO. Comme l'ajout du

peroxyde d'hydrogène permet de réduire le cobalt et d'augmenter la cinétique de dissolution, nous pouvons envisager que seule la voie directe est possible. Nous avons supposé une voie indirecte dans le cas où la cinétique de dissolution était lente parce qu'un deuxième solide était formé pendant cette réaction. Les données expérimentales obtenues se trouvent dans le tableau ci-dessous :

*Tableau 17 : Données expérimentales du $Cl_2$ et du $O_2$ libéré pendant la réaction de dissolution avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène suite aux mesures effectuées avec les tubes colorimétriques*.

| | **Données expérimentales** | **$n_{gaz\ dissout} + n_{gaz\ libéré}$** |
|---|---|---|
| $Cl_2$ (mmol) | **0,045 (+/- 0,003)** | **1,73** |
| $O_2$ (mmol) | **0,13 (+/- 0,001)** | **0,13** |

*Tableau 18 : Récapitulatif des données théoriques et expérimentales de la réaction de dissolution du LCO à 4 $g.L^{-1}$ dans 80 mL d'HCl à 4 $mol.L^{-1}$ avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène sous un chauffage conventionnel à 80 °C.*

| | $Co^{2+}$ | $O_2$ théorique 100 % $_{H2O2}$ | $O_2$ expérimentale | $Cl_2$ théorique 100 % D | $Cl_2$ expérimentale $n_{gaz\ dissout} + n_{gaz\ exp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 3,3 mmol | 1,7 mmol | 0,13 mmol | 1,7 mmol | 1,7 mmol |
| % peroxyde | | | 8 % | | 0 % |
| % D | | | | | 100 % |

En se basant sur le même raisonnement que précédemment et en supposant que seule la réaction (2) est produite pendant la réaction de dissolution. Si on fait le rapport entre la quantité de $O_2$ libéré expérimentalement par rapport à la quantité de $O_2$ théorique, alors cette voie est susceptible d'être produite à 8 %. Si nous nous référons à la Figure 31 la concentration en $O_2$ libéré au cours de la voie peroxyde suite à la mesure expérimentale serait de $\underline{1{,}63.10^{-3}\ mol.L^{-1}}$. Cette concentration se trouve en dessous de la valeur théorique que nous devrions obtenir au cours de la voie peroxyde.

Nous allons maintenant supposer que la voie directe (3) est produite en parallèle pendant la réaction de dissolution. Nous allons supposer que la présence d'un réducteur limite le passage de la voie indirecte par la formation d'un solide intermédiaire suite à l'observation d'une

cinétique de dissolution 30 % fois plus importante cf Figure 21. Si nous effectuons le rapport entre les valeurs expérimentales et théoriques, alors nous pouvons constater que la totalité de la réaction directe est produite. La concentration en $Cl_2$ libéré expérimentalement est de *0,022 mol.L$^{-1}$*. Si nous positionnons ce point sur la Figure 31, nous pouvons constater que la concentration en $Cl_2$ se trouve au-dessus de la solubilité en $Cl_2$ à 80 °C. De nouveau, cette valeur au-dessus de la zone de solubilité du $Cl_2$ peut expliquer la présence de cette substance par les tubes colorimétriques.

### 3.3.3. Libération de gaz de la dissolution de NMC 333

Pour finir, la dernière étude porte sur la réaction de dissolution du matériau NMC 333 dans une solution aqueuse de 80 mL d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$. Les résultats obtenus expérimentalement indiquent une libération de dichlore ainsi que de dioxygène. Nous pouvons penser que la réaction de dissolution d'une NMC s'effectue selon une voie directe et indirecte.

*Tableau 19 : Données expérimentales du dichlore et du dioxygène libéré pendant la réaction de dissolution avec l'ajout de peroxyde d'hydrogène suite aux mesures effectuées avec les tubes colorimétriques.*

| | **Données expérimentales** | **$n_{gaz\ dissout} + n_{gaz\ libéré}$** |
|---|---|---|
| $Cl_2$ (mmol) | **0,07 (+/- 0,003)** | **1,75** |
| $O_2$ (mmol) | **0,005 (+/- 0,004)** | **0,0051** |

*Tableau 20 : Récapitulatif des données théoriques et expérimentales pour une NMC 333 à 4 g.L$^{-1}$ dans une solution d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ sous un chauffage conventionnel à 80 °C.*

| | $M^{2+}$ | $O_2$ théorique 100 % ID | $O_2$ expérimentale | $Cl_2$ théorique 100 % D | $Cl_2$ expérimentale $n_{gaz\ dissout} + n_{gaz\ exp}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | 3,3 mmol | 0,41 mmol | 0,0051 mmol | 1,7 mmol | 1,75 mmol |
| % ID | | 12 | | | 75 |
| % D | | 88 | | | 25 |

Le mécanisme de dissolution de la NMC suit la même réaction du LCO présenté plus haut de l'équation (1). La différence réside dans la quantité de chaque métal dans ce matériau. Pour une NMC 333, la proportion des métaux est de 1:1:1 ainsi, la quantité de cobalt correspond à 1/3 des métaux présents au sein de ce matériau. L'équation de réaction de dissolution (3) ne concerne plus uniquement le cobalt, mais tiens compte de la dissolution du cobalt, du nickel et du manganèse dont le cumul des trois apporte une charge 2+. Nous considérerons pour ce matériau, la dissolution d'un métal $M^{2+}$ chargé deux fois, pour la réaction directe et indirecte. Si nous suivons le même raisonnement du LCO décris plus haut, le ratio entre la libération de dioxygène théorique et expérimentale indique qu'elle est produite à 12 %. La concentration en $O_2$ libéré expérimentalement serait de $0{,}065.10^{-3}$ *mol.L*$^{-1}$ pour une concentration en métal de *0,041 mol.L*$^{-1}$. Si nous nous reportons à la Figure 31 et au Tableau 14, la concentration en $O_2$ libéré se trouve au-dessus de la zone de solubilité du $O_2$ mais ne rejoint pas la droite correspondant à la réaction indirecte. Ces résultats sont en accord avec le pourcentage de réaction indirecte qui est produite pendant la réaction de dissolution.

De nouveau, si nous nous basons sur le nombre de moles de $Cl_2$ libéré comme décrit dans la partie 3.3.1. de ce chapitre, alors nous pouvons estimer une réaction directe produite à 75 % et une réaction indirecte produite à 25 %. Pendant la réaction de dissolution nous supposons que les deux voies sont produites expérimentalement. La quantité de dichlore mesurée par les tubes gastec comprend le gaz libéré par la réaction directe et la réaction indirecte. La quantité de dichlore théorique du Tableau 20 correspond à la libération pour 1.2 mmol de cobalt dissout, soit *0.015 mol.L*$^{-1}$. Si nous reportons cette valeur sur la Figure 31, nous constatons que la concentration en $Cl_2$ libéré pour cette concentration en cobalt correspond à une voie directe. De plus, le report de cette valeur indique que cette concentration se trouve dans la zone de solubilité du $Cl_2$.

Il est possible que la mesure des gaz par les tubes colorimétriques ne soit pas aussi précise ou alors que la totalité du gaz n'est pas récupéré, ou que le raisonnement de la solubilité du $Cl_2$ dans une solution d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ contenant des ions cobalt ne soit pas exact.

En conclusion, nous constatons que la réaction de dissolution des matériaux peut être envisagée selon différentes réactions de dissolution. Une première réaction directe, avec la dissolution des ions cobalt et lithium dans la solution aqueuse, et une deuxième réaction indirecte, avec la formation d'un solide secondaire limitant la cinétique de dissolution due à l'interaction forte des liaisons cobalt-oxygène.

Nous avons vu, avec la loi de Henry, que la solubilité des gaz est proportionnelle à la pression. Pour la suite de nos études, lorsque nous travaillerons en réacteur fermé, il pourra être utile de

travailler sous pression afin de limiter la formation de gaz au sein du réacteur continu de faible diamètre et les problèmes techniques ou risques qu'ils peuvent causer. Nous avons pu discuter dans la partie 3.3. de ce chapitre de la solubilité des gaz en fonction de la composition chimique de celles-ci. La présence d'ions cobalt peut modifier la solubilité des gaz par la formation de complexes par exemple. Jusqu'à maintenant, les études de gaz libéré par la réaction de dissolution ont été effectuées en ne prenant en compte qu'une phase aqueuse. La dissolution des particules en flux continu s'effectuera à terme dans un écoulement diphasique. La solution aqueuse d'HCl à 4 mol.$L^{-1}$ contiendra initialement 20 g.$L^{-1}$ de LCO, et la solution organique, du kérosène pour nous focaliser sur la dissolution des particules de cobalt et non l'extraction de celui-ci de la solution aqueuse vers la solution organique.

## 4. Effet du mode de chauffage sur la dissolution

Jusqu'à présent, la dissolution du LCO a été étudiée sous un chauffage conventionnel à 60 °C ou 80 °C. Le mode de chauffage au cœur de ce travail est le chauffage assisté par micro-ondes. Ce chauffage a déjà été utilisé pour des réactions de dissolution [147] grâce à sélectivité et sa rapidité, qui permet d'accélérer la dissolution des matériaux.

La cinétique de dissolution du LCO pour un ratio S/L de 100 g.$L^{-1}$ dans 20 mL d'HCl 4 mol.$L^{-1}$ a été étudiée sous un chauffage micro-onde monomode pour étudier l'effet thermique des micro-ondes pour une température fixée de 60 °C [Figure 32]. Le montage est identique au précédent mais le chauffage se fait dans une enceinte micro-onde monomode avec une boucle de rétrocontrôle en température et une agitation magnétique similaire à la précédente. Les caractéristiques du dispositif sont indiquées en annexe.

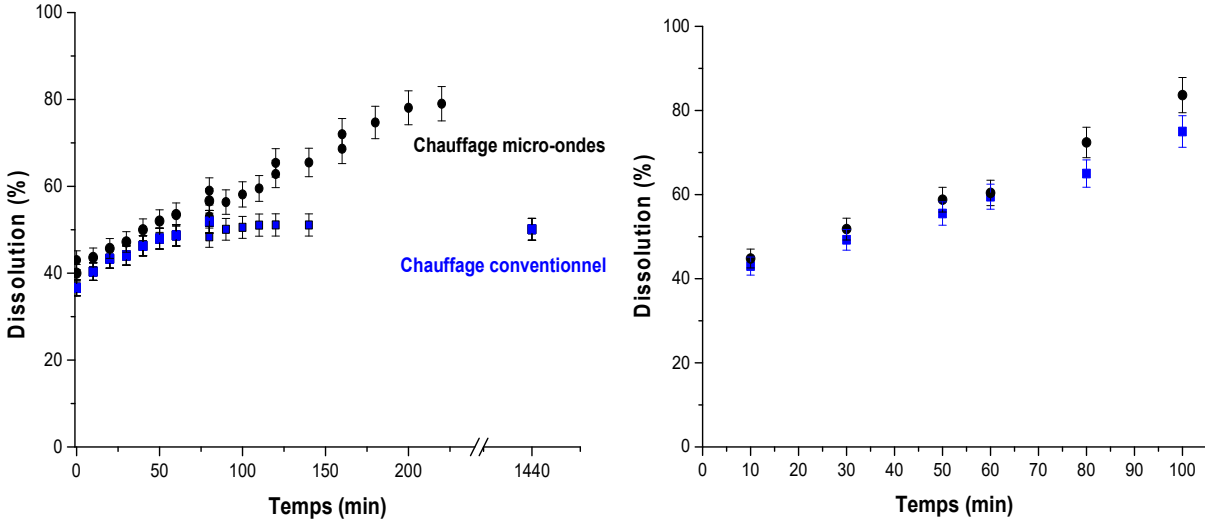



*Figure 32 : Evolution de la dissolution des particules de LCO d'une concentration à 100 g.L$^{-1}$(à gauche) et d'une concentration de 20 g.L$^{-1}$ (à droite) dans un volume de 20 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ sous un chauffage conventionnel (en bleu) et sous un chauffage micro-ondes (en noir) à 60 °C*

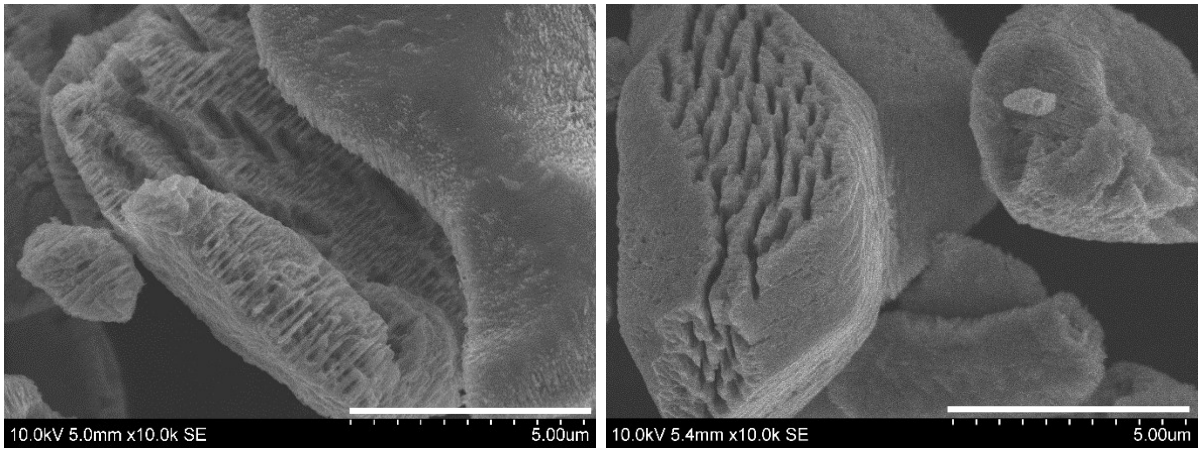



*Figure 33 : Evolution morphologique des particules de LCO à une concentration de 20 g.L$^{-1}$ après 1 heure de dissolution à 60 °C sous un chauffage conventionnel (à gauche) et sous un chauffage micro-onde (à droite)*

Les résultats de la cinétique de dissolution observée sur la Figure 32 montrent que le taux de LCO dissout à t = 0 minutes et la vitesse de dissolution initiale sont identiques quel que soit le mode de chauffage. Cependant, après une centaine de minutes, le chauffage conventionnel atteint un palier à 50 % de dissolution alors que celle-ci se poursuit sous irradiation micro-onde pour atteindre presque 80 % après 4 h. Ainsi, le chauffage micro-onde a un effet sur le taux de particules dissoutes en milieu aqueux. Ici, seule la température de consigne est fixée, et le four

micro-onde est réglé en mode dynamique. La puissance appliquée varie au cours du temps pour maintenir la température fixée. La puissance appliquée oscille entre 5 W et 10 W pour maintenir la température de 60 °C.

Des études cinétiques de dissolution de particules de LCO d'une concentration de 20 $g.L^{-1}$ ont été réalisées pour vérifier cet effet de mode de chauffage pour un rapport S/L plus faible. Nous pouvons observer sur la Figure 32 l'évolution de la cinétique de dissolution qui est identique quel que soit le mode de chauffage jusqu'à 60 minutes. Au-delà, une différence commence par être observée. La dissolution sous un chauffage micro-onde devient légèrement plus importante que celle sous un chauffage conventionnel. Cependant, l'écart reste faible, de 8 % environ ce qui peut être lié au ratio S/L plus faible. La dissolution des particules d'un chauffage conventionnel continue d'évoluer et de suivre la même cinétique qu'un chauffage micro-onde. Une analyse microscopique (MEB) a été réalisée pour suivre l'évolution morphologique des particules de LCO pour cette concentration après un chauffage micro-onde de 60 °C pendant 1 heure [Figure 33]. Nous observons sur ces images MEB que la taille des particules reste inchangée, ce qui rejoint les observations faites après un chauffage conventionnel de la partie 3.2. de ce chapitre. La dissolution des particules suit un modèle de type shrinking core model. La différence réside dans la porosité des particules. La taille des pores est visiblement plus importante sous un chauffage micro-onde. Ceci pourrait faciliter la diffusion du solvant au sein des particules et accélérer la cinétique de dissolution.

D'après ces résultats, une même température de dissolution obtenue par chauffage convectif ou assisté par micro-onde ne donne pas le même taux de dissolution. Cet effet est d'autant plus marqué pour une concentration de 100 $g.L^{-1}$. Nous pouvons donc établir que le chauffage assisté par micro-ondes a un effet positif sur la dissolution des particules de LCO. Cela peut être lié au fait que, en présence de LCO de plus nombreux points chauds sont formés localement. Leur effet local est d'accélérer la dissolution mais globalement la température mesurée sur une moyenne de temps et de volume ne rend pas compte de cette augmentation locale. Afin d'étudier les effets thermique localisés des micro-ondes [148], nous avons réalisé un montage qui permet de soumettre le réacteur à différentes puissances micro-onde (donc des points chauds locaux plus ou moins importants) mais en le maintenant le système global à une température moyenne souhaitée identique (60 °C ou 80 °C). De cette manière, il nous sera alors possible de valider si les points chauds localisés accentués avec une plus grande puissance micro-onde sont à l'origine d'une plus grande efficacité de dissolution. Cependant la dissipation de la chaleur emmagasinée dans les points chauds localisés induit une augmentation moyenne de la température du milieu réactionnel. Pour contrôler la température, nous avons utilisé un

réacteur à double paroi, pouvant refroidir le milieu réactionnel avec l'aide d'une huile silicone non sensible aux micro-ondes [Figure 34]. Nous avons ainsi testé 3 puissances micro-onde différentes supérieures à celle nécessaire pour atteindre la température de consigne sans un système de refroidissement.

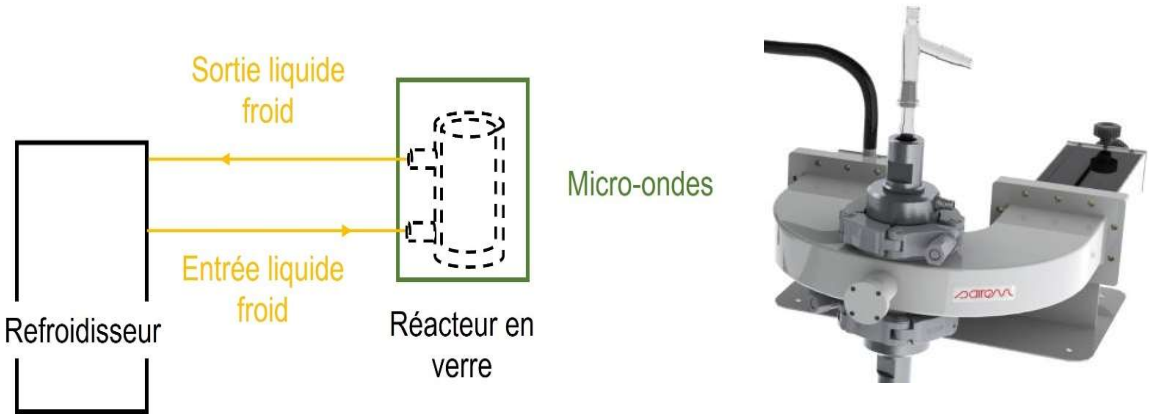



*Figure 34 : Schéma récapitulatif du montage réalisé pour suivre l'effet thermique localisé des micro-ondes en présence d'un liquide de refroidissement (à gauche) ; micro-onde miniflow 200SS utilisé pour suivre la cinétique de dissolution des particules de LCO à 20 g.L$^{-1}$ dans 30 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$(à droite).*

Le protocole du suivi cinétique de la dissolution des particules de LCO se trouve en annexe. La température ciblée pour cette étude cinétique des effets thermiques localisés des micro-onde avec une variation de puissance est de 60 °C et 80 °C.

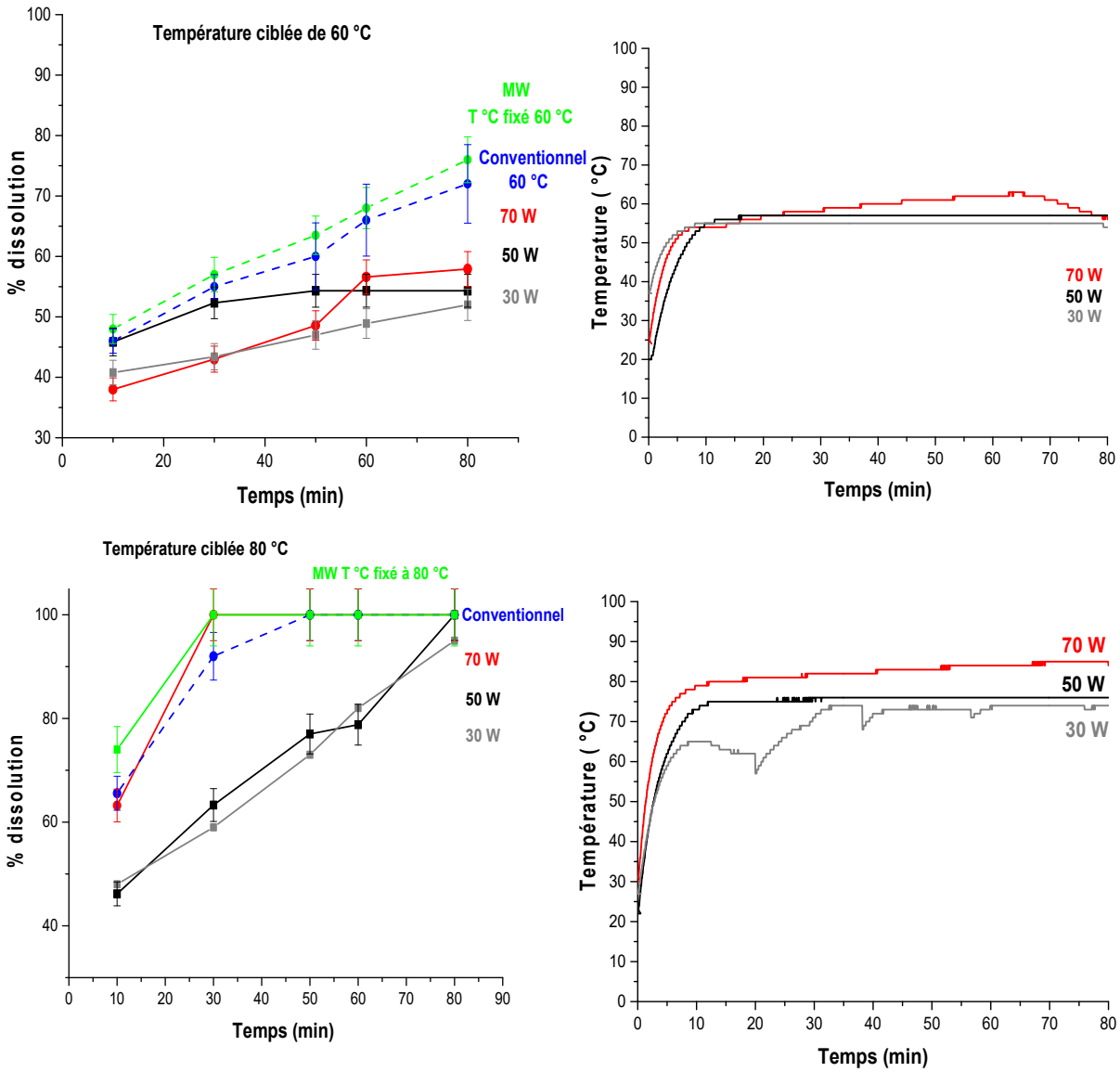



*Figure 35 : Evolution de la cinétique de dissolution des particules de LCO à une concentration de 20 g.L$^{-1}$ dans de l'HCl 4 mol.L$^{-1}$ sous un chauffage conventionnel (en bleu) ; sous un chauffage micro-onde à température fixée (en vert) ; pour une température ciblée de 60 °C (en haut) et de 80 °C (en bas) sous un chauffage micro-onde à puissance fixée de : 30 W (en gris) ; 50 W (en noir) ; 70 W (en rouge)*

Pour une température du milieu réactionnel ciblée à 60 °C, la quantité de cobalt dissout est moins importante par rapport à un réacteur batch agité. L'effet thermique localisé des micro-ondes ne peut pas proprement être étudié avec cette expérience ; On constate que la température de consigne de 60 °C n'est pas respectée strictement et que dans un cas un saut de dissolution pour une puissance de 70 W à 60 minutes, qui peut s'expliquer par la montée en température de l'huile silicone qui n'était plus thermostatée à la bonne température par le refroidisseur. De plus, lorsque nous travaillons avec le liquide de refroidissement, le montage ne nous permet pas

d'introduire le solide lorsque le milieu réactionnel a atteint la température de consigne de 60 °C ou 80 °C. Il est introduit dans le milieu réactionnel à froid. D'après la *Figure 35* , la solution chauffe en 10 minutes environ. Il est possible que le temps que le milieu réactionnel atteigne la température de consigne, la dissolution mette du temps à rattraper son retard. La dissolution des particules avec ce montage pour l'étude des effets non thermiques des micro-ondes sont difficilement comparables par rapport aux études thermiques.

Pour compléter ces résultats, nous avons étudié l'effet thermique localisés des micro-ondes avec des variations de puissances pour une température du milieu réactionnel à 80 °C. En effet, la cinétique de dissolution est plus rapide à 80 °C qu'à 60 °C. La Figure 35 montre que, pour une température du milieu réactionnel de 80 °C, pour des puissances de 30 W et 50 W, la cinétique de dissolution est inférieure par rapport aux effets thermiques pour une température fixée. Une puissance de 70 W montre, cependant, une cinétique de dissolution qui se rapproche plus des effets thermiques avec une température fixée. Cependant la dissolution totale est très vite atteinte et les problèmes de dispersion à chaud du solide dans l'acide restent encore présents sous chauffage micro-onde. Ces expériences doivent être plus rigoureusement reprises.

## Conclusion

Ce premier chapitre sur l'étude de la dissolution des particules de LCO a montré que plusieurs paramètres peuvent avoir un impact sur la cinétique de dissolution. Ces études, en collaboration avec l'équipe de l'Université de Lorraine du laboratoire Géoressources, ont permis de définir les paramètres adéquates pour répondre à un objectif de la thèse : dissoudre et extraire en 1 heure. Pour cela, la concentration en LCO retenue est de 20 $g.L^{-1}$ dans une solution d'HCl à 4 $mol.L^{-1}$. Les études chimiques des matériaux de cathodes, à la suite de la dissolution, indiquent la formation d'un solide intermédiaire impactant la cinétique de dissolution dans les travaux réalisés par Wen Xuan et al. en 2019. D'après le spectre DRX, un oxyde de cobalt, $Co_3O_4$ serait formé. Ce solide intermédiaire est consommé par la suite selon une réaction indirecte (28) et (29) libérant du $Cl_2$ ainsi que du $O_2$ mis en évidence par les tubes colorimétriques gastec.

Les études du mode de chauffage par micro-onde montrent une cinétique de dissolution plus importante qu'un chauffage conventionnel. Cet effet est encore difficile à expliquer même si des études sur les effets thermiques des micro-ondes ont été investiguées. Il est possible que les expériences méritent d'être optimisées pour que les études soient comparables avec les cinétiques de dissolution par voie thermique à température fixée. Des bilans énergétiques sont à développer pour comprendre les effets localisés des micro-ondes sur les phases complexes non référencées ainsi que la sensibilité des matériaux.

# Chapitre 3 : Processus d’extraction du cobalt

# Chapitre 3 : Processus d'extraction du cobalt

**INTRODUCTION** ..... **91**

**1. INTRODUCTION AUX DIFFERENTES METHODES DE CALCULS** ..... **92**

**1.1. METHODOLOGIE** ..... 92

**1.2. ETUDE DU COMPLEXE OCTAEDRIQUE HEXA-AQUO** ..... 96

**1.3. ETUDE DU COMPLEXE TETRAEDRIQUE TETRACHLORO** ..... 98

**1.4. EQUILIBRE ENTRE COMPLEXE AQUO ET CHLORO SANS COMPLEXE INTERMEDIAIRE** ..... 100

**1.5. EQUILIBRE ENTRE COMPLEXE AQUO ET CHLORO AVEC DES COMPLEXES INTERMEDIAIRES** ..... 104

**2. EQUILIBRE ENTRE COMPLEXES DU COBALT (II) EN SOLUTION AQUEUSE** ..... **107**

**3. ETUDE DE L'EQUILIBRE DES ESPECES DU COBALT (II) ENTRE DEUX PHASES** ..... **108**

**4. DETERMINATION DES GRANDEURS ENTHALPIQUES ET ENTROPIQUES** ..... **112**

**CONCLUSION** ..... **115**

## Introduction

Une fois la dissolution du matériau réalisée, tous les ions métalliques se retrouvent en phase aqueuse et leurs récupérations nécessitent une extraction sélective d'un des ions. Ce deuxième chapitre porte donc sur l'étude de l'extraction liquide-liquide du cobalt solubilisé en phase aqueuse. Le principe de l'extraction liquide-liquide est relativement simple : la mise en contact entre deux phases immiscibles, une phase aqueuse contenant initialement l'espèce ciblée (avec d'autres espèces non désirées) et une phase organique vers laquelle on souhaite sélectivement transférer cette espèce. Une extraction ciblée peut être obtenue selon la molécule extractante utilisée. Les équilibres thermodynamiques de ces extractions liquides-liquides dépendent, en plus de la molécule extractante, de l'acidité de la solution aqueuse et de l'ion métallique à extraire.

Le but de ce chapitre a été de caractériser les équilibres de transfert de phase du cobalt dissout en phase aqueuse vers une phase de type kérosène. En développant une méthode analytique par spectroscopie UV-visible, nous avons déterminé des constantes d'équilibre à différentes températures et quantifier l'efficacité de l'extraction selon les conditions opératoires.

## 1. Introduction aux différentes méthodes de calculs

L'ion cobalt (II) forme différents complexes en solution aqueuse selon les conditions expérimentales [149]. La présence d'autres ligands que l'eau en solution peut modifier la coordination du complexe de cobalt (II) formé. La température peut déplacer l'équilibre entre l'espèce du cobalt en solution pour peu que la constante d'équilibre dépende significativement de la température. Le changement de coordinance du cobalt (II) d'un complexe hexa-aquo (coordinance 6) à un complexe tetrachloro (coordinance 4) se traduit par un changement de couleur associé à la modification de l'écart entre la HO (orbitale à plus haute énergie) et la BV (orbitale à plus basse énergie) du diagramme d'OM (orbitale moléculaire) du complexe. Ainsi, une analyse par spectroscopie UV-visible pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 nm et 800 nm sera effectuée pour nous aider à suivre-l'évolution des concentrations des différents complexes entre les différentes phases. Nous supposons que l'activité est égale à la concentration des espèces en cobalt par sa quantité minoritaire par rapport à l'HCl. Cette hypothèse est un peu forte pour des milieux acides concentrés (avec donc une force ionique élevée) mais une telle approche permet une comparaison avec des résultats de la littérature réalisés dans des conditions similaires. Ainsi, il a été possible de caractériser les déplacements des équilibres thermodynamiques.

### 1.1. Méthodologie

Pour suivre l'évolution des complexes de cobalt, une poudre commerciale de cobalt hexa-hydraté de $CoCl_2.6H_2O$ (98 % pur, Sigma) est utilisée. Cette poudre est dissoute dans de l'eau distillée. Pour nous permettre de connaitre quantitativement la concentration en chaque complexe de cobalt (II) en solution, la spectroscopie UV-visible peut être utilisée. Pour cela, les coefficients d'absorptions molaires doivent être déterminés pour les bandes d'absorptions situées à 510 nm caractéristique du complexe hexa-aquo et à 665 nm pour le complexe tetracoordiné. Ces coefficients d'absorptions molaires ont été déterminés expérimentalement selon un protocole pour les deux espèces susceptibles d'être présentes en solution : Un complexe octaédrique hexa-aquo $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ de couleur rose en solution, et un complexe tétraédrique $[CoCl_4]^{2-}$ de couleur bleue. L'équation de réaction en phase aqueuse correspondant à l'équilibre entre ces deux complexes est l'équation (5) [149] :

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 4\ Cl^-{}_{(aq)} \leftrightarrows [CoCl_4]^{2-}{}_{(aq)} + 6\ H_2O$$

La constante d'équilibre de cette réaction est donnée selon la relation suivante :

$$K_1 = \frac{[[CoCl_4]^{2-}]}{[Co^{2+}][Cl^-]^4} \quad \textbf{(37)}$$

Pour déterminer séparément le coefficient d'absorption molaire de ces deux complexes, des solutions de cobalt(II) seront préparées dans de l'eau distillée ou dans des solutions d'acide chlorhydrique. Nous pouvons écrire le bilan matière suivant entre le complexe hexa aquo et le complexe tetracoordiné en phase aqueuse :

$$n_{\text{cobalt initial}} = n_{\text{cobalt hexacoordiné aq}} + n_{\text{cobalt tetracoordiné aq}} \quad \textbf{(38)}$$

Ce premier bilan matière nous permettra de calculer expérimentalement la quantité de cobalt initial à la suite des analyses par spectroscopie UV-visible et de la comparer à la quantité théorique. Les ions chlorures présents en solution ne sont pas quantifiables par spectroscopie UV-visible. Ils seront donc calculés par un bilan matière. Les ions initialement présents en solution sont ceux de la solution d'HCl 4 $mol.L^{-1}$ et les contre-ions de la poudre commerciale de cobalt (II). Ainsi, le bilan matière correspondant à la quantité de matière d'ions chlorures introduits en solution est le suivant :

$$n_{\text{ions chlorures introduit}} = n_{Cl^-} + 2.n_{CoCl2.6H2O} \quad \textbf{(39)}$$

Pendant la réaction de dissolution commerciale du sel de $CoCl_2.6H_2O$ cobalt, les ions chlorures vont réagir avec le cobalt pour former le complexe tetracoordiné. Ainsi, la quantité d'ion chlorure libre dépend de la quantité de cobalt tétracoordiné formée :

$$n_{Cl^-} = n_{\text{ions chlorures introduit}} - 4.n_{[CoCl4]2-} \quad \textbf{(40)}$$

En présence d'une quantité d'ions chlorures plus importantes, le complexe hexa-aquo est moins stable et aura tendance à former un complexe intermédiaire de type mono-chloro penta-aquo, le $[CoCl(H_2O)_5]^+$, lui aussi de géométrie octaédrique. L'équation d'équilibre (9) correspondant à la formation de ce complexe octaédrique secondaire [149]:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + Cl^-{}_{(aq)} \leftrightarrows [CoCl(H_2O)_5]^+{}_{(aq)} + H_2O$$

La constante d'équilibre de cette réaction est supérieure à 1 selon la littérature (d'une valeur de 4) [149], [150]. Il est alors envisageable que la formation de ce complexe se produise dans

la phase aqueuse. Les deux complexes octaédriques présentent un éclatement de champ cristallin similaire et, donc, des transitions proches en énergie conduisant à des absorbances maximales proches en longueur d'onde ($\lambda_{max}$ de 500 nm et de 550 nm). Cependant, le coefficient d'absorption molaire de l'espèce mono-chloro donnée par la littérature est 3 fois plus grand que le complexe hexa-aquo (abaissement de symétrie liée à l'échange de ligands) [151]. La formation de cette espèce en présence d'ions chlorures va compliquer les déterminations de concentration. Dans le cas où nous supposerons la présence de ce complexe intermédiaire en solution, le bilan de matière correspondant à la quantité de matière de cobalt tiendra compte du complexe penta-aquo formé :

$$n_{\text{cobalt initial}} = n_{\text{cobalt hexahdrate aq}} + n_{\text{cobalt pentahydrate aq}} + n_{\text{cobalt tetracoordiné aq}} \quad \textbf{(41)}$$

La formation du complexe penta-aquo nécessite la consommation d'ions chlorures en plus de la formation du complexe tetracoordiné. Ainsi, l'équation bilan correspondant à la quantité d'ions chlorures consommée est définie selon :

$$n_{Cl^-} = n_{\text{ions chlorures introduit}} - (4.n_{\text{cobalt tetracoordiné aq}} + n_{\text{cobalt pentahydrate aq}}) \quad \textbf{(42)}$$

Dans un premier temps, nous réaliserons les spectres d'absorbance du cobalt (II) dans l'eau, puis dans une solution d'acide chlorhydrique d'une concentration de 4 $mol.L^{-1}$ pour conserver les conditions opératoires de la réaction de dissolution des particules de LCO. Il sera alors possible de suivre l'impact des ions chlorures sur l'absorbance et donc sur la formation des complexes en solution aqueuse des bandes d'absorptions. Dans un second temps, nous prendrons en compte la présence de cette espèce supplémentaire formée selon l'équation (9) pour la distribution des espèces de cobalt en solution que nous introduirons dans le calcul des constantes d'équilibres.

Pour la détermination du coefficient d'absorption molaire du complexe tétracoordiné, une deuxième solution de cobalt (II) sera réalisée dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 10 $mol.L^{-1}$ pour déplacer très fortement l'équilibre (5) vers la formation de ce complexe tétraédrique.

Les valeurs de coefficient d'absorption molaire seront ensuite utilisées pour déterminer quantitativement les concentrations de ces complexes. A la suite de ces estimations, nous serons en mesure de calculer la constante d'équilibre $K_1$ du cobalt en phase aqueuse par la mesure de l'absorbance de ces deux complexes.

De même, la spectroscopie UV-Visible sera utilisée pour déterminer la concentration en complexe du Co (II) en phase organique présente cette fois-ci sous une seule forme de paires d'ions $\{[CoCl_4]^{2-}, 2R_3NH^+\}$.

Pour l'équilibre thermodynamique de l'extraction du cobalt, une solution aqueuse de chlorure de cobalt de concentration donnée sera préparée par dissolution dans 2 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 4 $mol.L^{-1}$. Cette solution aqueuse sera mise en contact avec une solution organique pendant 10 minutes pour nous assurer que nous avons atteint l'équilibre thermodynamique sous agitation dans un bain thermostaté à la température cible. La solution organique est composée de kérosène à 85 % wt comme diluant, de trioctylamine (A336) à 10 % wt comme molécule extractante sélective du cobalt en milieu acide chloré et de dodécanol à 5 % wt comme modificateur de phase. Cette dernière espèce est ajoutée à la phase organique pour limiter la formation d'une troisième phase riche en paires d'ions [Figure 36] qui se forme par auto-assemblage et s'agrège à l'interface eau-organique limitant ainsi le transfert de matière d'une phase à l'autre.

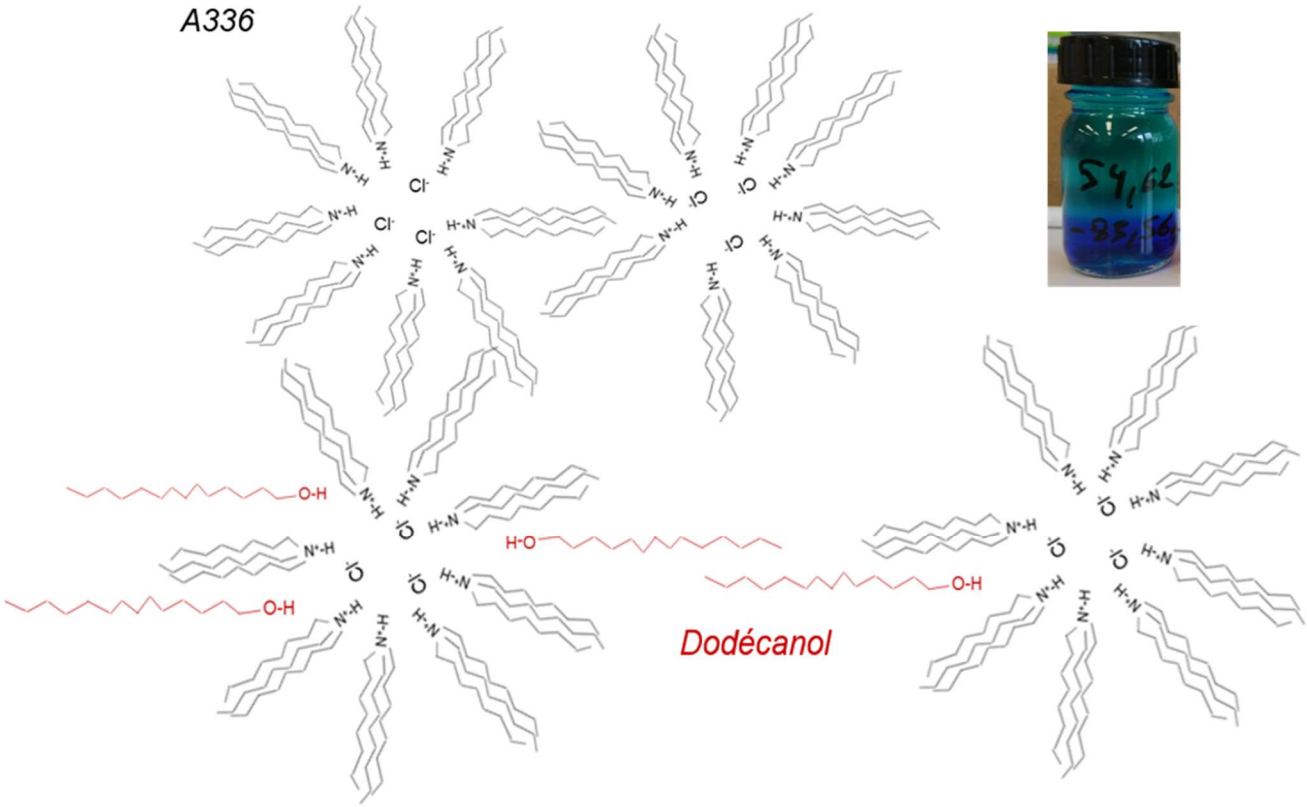



*Figure 36 : Schéma adapté de [57] représentatif des agrégations micellaires des molécules extractantes dans la solution organique sans modificateur de phase (en haut) ; et en présence d'un modificateur de phase, le dodécanol, (en bas) ; Photo représentant la formation de la troisième phase (en haut à droite)*

Pour connaitre la quantité de matière de cobalt dans les deux phases immiscibles, le bilan matière correspondant comprend le cobalt présent en phase aqueuse et en phase organique :

$$n_{\text{cobalt initial}} = n_{\text{cobalt hexacoordiné aq}} + n_{\text{cobalt tetracoordiné aq}} + n_{\text{cobalt tetracoordiné org}} \quad \textbf{(43)}$$

Les ions chlorures sont consommés entre les deux phases par échanges d'ions avec la trioctylamine et pour la formation du cobalt tetracoordiné en phase aqueuse qui est ensuite extrait en phase organique :

$$n_{Cl^-} = n_{\text{ions chlorures introduit aq}} - (4.n_{\text{cobalt tetracoordiné aq}} + 4.n_{\text{cobalt tetracoordiné org}} + n_{\text{trioctylamine org}}) \quad \textbf{(44)}$$

Les bilans matières présentés au cours de cette partie nous servirons pour estimer les constantes d'équilibres du cobalt en phase aqueuse et pour l'équilibre thermodynamique de l'extraction du cobalt entre phase.

### 1.2. Etude du complexe octaédrique hexa-aquo

Des solutions de cobalt d'une concentration de 0,1 $mol.L^{-1}$ sont réalisées par introduction d'une poudre commerciale de $CoCl_2.6H_2O$ dans de l'eau distillée à 25 °C.
Ces solutions de cobalt sont analysées à l'aide d'un spectromètre UV-visible thermostaté dans une cuve en quartz de trajet optique de 1 cm. Ainsi, nous contrôlons la température de la solution aqueuse pendant l'analyse. Une même solution analysée est portée à plusieurs températures différentes (25 °C, 40 °C, 60 °C et 80 °C) et les spectres sont mesurés pour chacune des températures. Le coefficient d'absorption molaire dépendant de la température, il sera alors calculé pour les différents paliers thermiques.

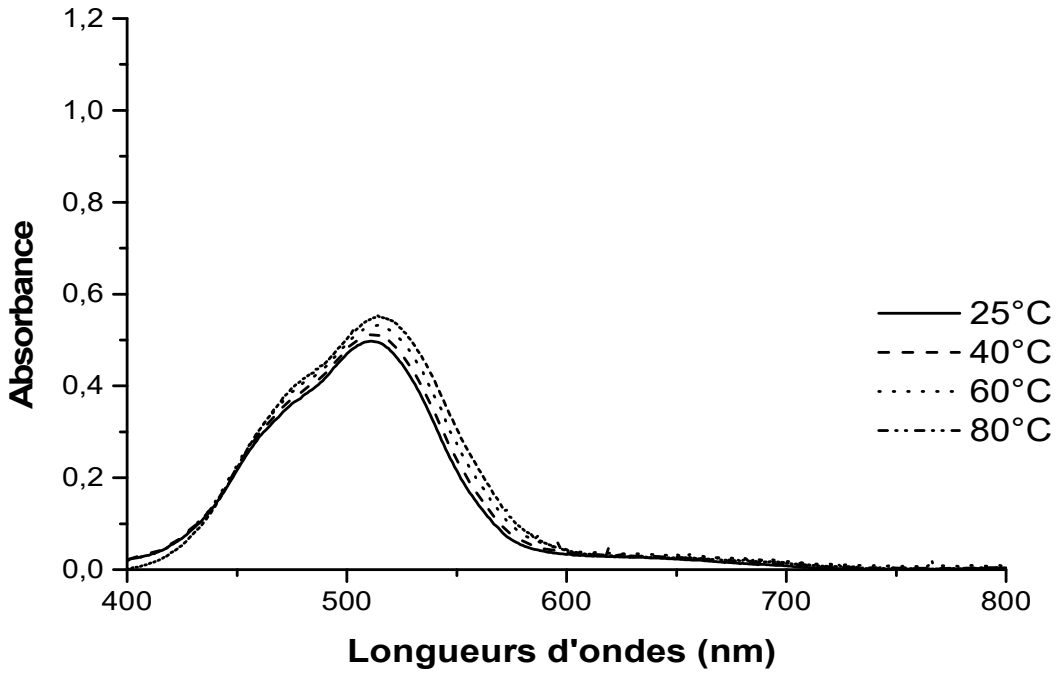



*Figure 37 : Spectre d'absorption d'une solution de cobalt à 0.1 mol.L$^{-1}$ dans de l'eau thermostatée à 25 °C (trait plein) ; 40 °C (pointillée) ; 60 °C (point) ; 80 °C (point-tiret)*

Les mesures d'absorbances du cobalt dans de l'eau montrent un pic d'absorbance dont la longueur d'onde est de 510 nm est caractéristique à la formation du complexe octaédrique du cobalt : $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ de couleur rose. Un décalage bathochrome et hyperchrome du maximum d'absorption est observé avec l'augmentation de la température. Ce décalage peut être attribué à la formation de complexes octaédrique penta-aquo mono-chloré de cobalt par la température qui peut modifier l'équilibre thermodynamique [149]. Nous allons supposer l'absence de ce complexe intermédiaire en raison de la quantité en ions chlorures faibles, et que ces décalages sont dus au coefficient d'absorption molaire sensible à la température, dont la valeur de celui-ci change, et sera alors calculée pour ces différents paliers de températures [152].

Les valeurs des coefficients d'absorptions obtenues à la suite des calculs et aux mesures d'absorbances sont répertoriées dans le Tableau 21 :

*Tableau 21 : Valeur du coefficient d'absorption molaire du cobalt hexa-aquo calculé à partir d'une concentration de 0.1 mol.L$^{-1}$ dans de l'eau*

| Températures (°C) | Absorbance | $\varepsilon$ (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$)$_{exp}$ | $\varepsilon$ (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$) littérature [153] |
|---|---|---|---|
| 25 | 0,51 | 5,1 | 4,6 |
| 40 | 0,53 | 5,3 | - |
| 60 | 0,55 | 5,5 | - |
| 80 | 0,57 | 5,7 | - |

Ces valeurs de coefficient d'absorption molaire sont considérées, dans un premier temps, comme propres à un complexe de cobalt octaédrique de forme hexa-aquo. Les valeurs du coefficient d'absorption pour une température de 25 °C déterminées selon nos conditions opératoires sont proches à +/- 0,5 L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$ de la valeur à 25 °C selon la littérature [153] [Tableau 21]. Il est possible que cette différence réside dans la méthode de raisonnement. En effet, comme nous avons pu en discuter plus haut, la formation d'un deuxième complexe de type penta-aquo peut être présent mais nous ne connaissons pas la quantité. Il est possible de caractériser ce complexe penta-aquo par le déplacement bathochromique et hyperchromique de la bande d'absorption du au coefficient d'absorption molaire plus important par rapport au complexe hex*a-aquo.* Cependant, la quantité d'ions chlorures étant présent en faible quantité, nous pouvons alors supposer que la formation du complexe penta-aquo selon l'équation (9) soit faible.

### 1.3. Etude du complexe tétraédrique tetrachloro

Nous avons étudié le complexe tétracoordiné, $[CoCl_4]^{2-}$ ultra-majoritaire en solution d'acide chlorhydrique concentrée. La présence de ce complexe en solution est caractérisée par une couleur de solution bleu clair. L'analyse de ce complexe, par spectroscopie UV-visible, montre une bande multiple avec un pic maximum à 690 nm. Parmi ces bandes multiples, nous nous sommes focalisés sur la bande d'absorption à 665 nm parce que, lors de la suite de notre étude sur la détermination des constantes d'équilibres, cette bande d'absorption devient le pic maximum du complexe tetracoordiné cf Figure 39. Selon la même méthode précédente, le coefficient d'absorption sera déterminé expérimentalement selon le protocole suivant :

*Afin de former essentiellement le complexe tetracoordiné de type $[CoCl_4]^{2-}$, la poudre commerciale de type $CoCl_2.6H_2O$ a été introduite dans une solution d'HCl d'une concentration de 10 mol.L$^{-1}$ pour former une solution de cobalt à 0,1 mol.L$^{-1}$. La coloration de la solution aqueuse devient bleue, caractéristique de la formation du complexe tetracoordiné en présence d'un excès d'ions chlorures. Selon le même protocole décrit plus haut, cette solution aqueuse de cobalt est analysée par spectroscopie UV-visible thermostaté où il est possible de contrôler la température. Ainsi, les spectres sont mesurés pour des températures de 25 °C, 40 °C, 60 °C, et 80 °C.*

*Le coefficient d'absorption molaire de ce complexe tetracoordiné étant 100 fois plus grand que celui du complexe hexa-aquo. Pour, éviter une saturation du spectre d'absorption, la solution aqueuse a été diluée 50 fois avec de l'HCl 10 mol.L$^{-1}$. Cette solution est analysée dans le même spectrophotomètre UV-visible thermostaté pour calculer le coefficient d'absorption pour des températures de 25 °C, 40 °C, 60 °C et 80 °C.*

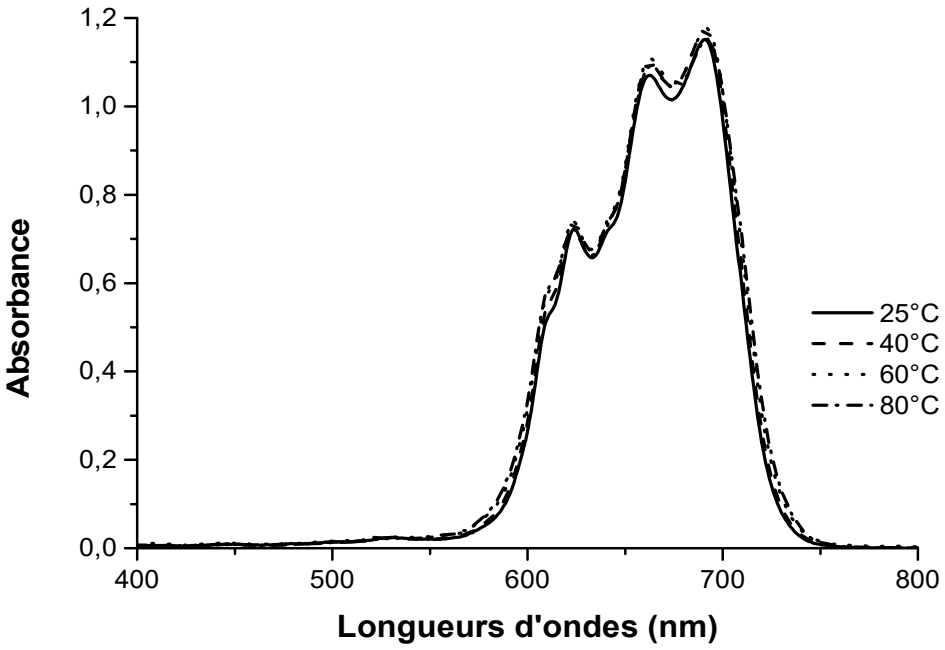



*Figure 38 : Spectre d'absorption d'une solution de cobalt d'une concentration de 0.1 mol.L$^{-1}$ dans de l'HCl 10 mol.L$^{-1}$ thermostaté à 25 °C (trait plein) ; 40 °C (pointillé) ; 60 °C (point) ; 80 °C (point-tiret) correspondant à une concentration de 2.05.10$^{-3}$ mol.L$^{-1}$ de cobalt après dilution de l'HCl à 10 mol.L$^{-1}$*

Nous pouvons constater, sur la Figure 38, les trois pics d'absorptions à 624 nm, 665 nm et 690 nm caractéristique du cobalt tétracoordiné. La valeur des coefficients d'absorptions obtenue à la suite des calculs et aux mesures d'absorbances est répertoriée dans le Tableau 22.

*Tableau 22 : Valeur du coefficient d'absorption molaire pour un pic d'absorption à 665 nm selon nos conditions expérimentales et pour un pic d'absorption à 690 nm selon la littérature du cobalt tetrachloré d'une concentration de 0.1 mol.L$^{-1}$ dans une solution d'HCl 10 mol.L$^{-1}$*

| Températures ( °C) | Absorbance | $\varepsilon_{665\ nm}$ (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$)$_{exp}$ | $\varepsilon_{690\ nm}$ (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$)$_{littérature}$ [149] |
|---|---|---|---|
| 25 | 1,06 | 513,9 | 552 |
| 40 | 1,09 | 523,5 | - |
| 60 | 1,1 | 528,3 | - |
| 80 | 1,1 | 528,3 | - |

De même que pour le complexe hexa-aquo discuté plus haut, les valeurs du coefficient d'absorption molaire augmentent avec la température. De plus, contrairement au spectre d'absorption de la Figure 37, aucun déplacement du pic d'absorption n'est observé [Figure 38], nous pouvons alors estimer que le cobalt tetra-chloré est la seule et unique espèce mesurée.

Cette valeur du coefficient d'absorption déterminé expérimentalement est propre au pic d'absorbance situé à 665 nm. Cependant, selon la littérature, la valeur référencée du coefficient d'absorption molaire correspond au pic d'absorbance situé à 690 nm. La différence entre le coefficient d'absorption calculé selon nos conditions de +/- 38 L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$ peut s'expliquer par ce choix de la bande d'absorption étudiée.

### 1.4. Equilibre entre complexe aquo et chloro sans complexe intermédiaire

*Une poudre commerciale de $CoCl_2.6H_2O$ est introduite dans une solution d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ pour réaliser une solution de cobalt d'une concentration de 0,1 mol.L$^{-1}$ à 25 °C. Cette solution de cobalt est analysée à l'aide d'un spectromètre UV-visible thermostaté où il est possible de contrôler la température de la solution aqueuse pendant l'analyse. Une même solution analysée est portée à plusieurs températures différentes (25 °C, 40 °C, 60 °C et 80 °C) et les spectres sont mesurés pour chacune des températures.*

Nous considérons uniquement le maximum du pic d'absorption à 515 nm pour le complexe hexacoordiné et le maximum du pic d'absorption à 665 nm pour le complexe tetracoordiné. Les coefficients d'absorptions appropriés à la température de mesure seront utilisés pour calculer les concentrations des complexes de cobalt dans la solution aqueuse.

Un exemple, donné ci-dessous, concerne une solution de cobalt (II) à 0.1 mol.$L^{-1}$ dans solution d'HCl à 4 mol.$L^{-1}$ chauffée à 80 °C [Figure 39] :

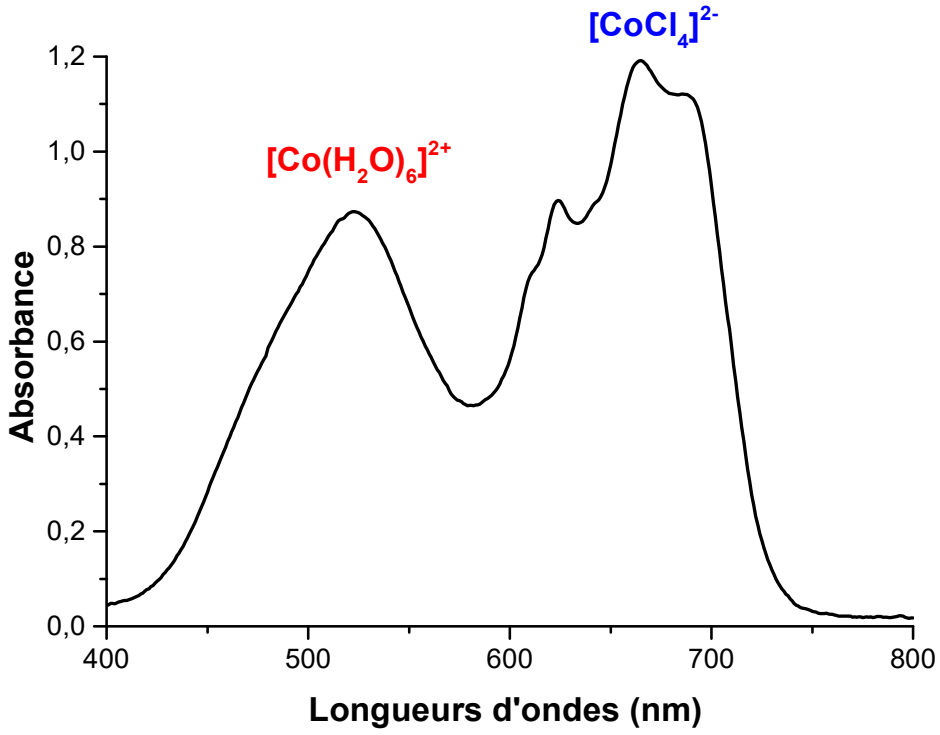



*Figure 39 : Spectre d'absorption d'une solution de cobalt à une concentration de 0.1 mol.$L^{-1}$ dans une solution d'HCl 4 mol.$L^{-1}$ par spectre UV-visible thermostaté à 80 °C*

A partir de ces absorbances et des valeurs de coefficients d'absorptions molaires des espèces appropriées, les concentrations en cobalt de ces deux complexes ont pu être calculées via la loi de Beert-Lambert.

Le volume de la solution étant de 8,0 mL, il est possible de calculer la quantité de matière en cobalt. Pour vérifier si la méthode de caractérisation par spectroscopie UV-visible des espèces de cobalt en solution est la bonne, nous avons vérifié s'il était possible de remonter à la quantité initiale de cobalt théorique introduite en solution pour une température de 25 °C, soit $8.10^{-4}$ mol. Les maxima d'absorbance obtenus pour ces conditions sont de : 0,67 pour le

complexe hexa-aquo et de 0,053 pour le complexe tetracoordiné. Selon l'équation (38), la quantité de cobalt initial calculée à la suite des mesures expérimentales est de $10{,}5.10^{-4}$ mol.

La quantité de matière en cobalt initial obtenue via les mesures expérimentales est surestimée. La valeur obtenue est 24% plus élevée par rapport à la valeur initiale théorique qui est de $8{,}10^{-4}$ mol. Il est possible que la présence d'une espèce intermédiaire fausse les maximums d'absorbances de la bande d'absorption que nous avons associés au complexe hexa-aquo.

Une autre méthode utilisée pour remonter à la quantité de cobalt hexa-aquo, est de réaliser un bilan matière pour remonter à la quantité de matière propre à cette espèce. Le but est de déterminer un deuxième coefficient d'absorption molaire qui tiendrait compte de ces deux espèces supposées être présentes dans la bande d'absorption à 515 nm. Ce raisonnement ne permet pas de déterminer quantitativement le complexe hexa-aquo ou penta-aquo présent en phase aqueuse, mais plutôt la quantité de cobalt hexacoordiné présente en solution.

Nous connaissons la quantité initiale en cobalt théorique, ainsi que la quantité de cobalt tetracoordiné par les valeurs d'absorbances mesurées à 665 nm [Figure 39 :  et les valeurs des coefficients d'absorptions molaires déterminées répertorié dans le Tableau 22. Ainsi, nous pouvons remonter à la quantité initiale en cobalt hexacoordiné dans la solution aqueuse en ajustent le bilan matière de l'équation (38).

La quantité molaire de cobalt hexacoordiné étant connue suite à ces calculs, nous pouvons remonter à la valeur du coefficient d'absorption molaire des complexes hexacoordiné par la loi de Beer-Lambert, à partir de la concentration en cobalt hexacoordiné calculée suite aux mesures d'absorbances dédiées [Figure 40].

Les spectres d'absorptions obtenus sont regroupés dans la Figure 40 où il est possible de constater l'effet des ions chlorures présents dans la solution aqueuse sur le maximum d'absorbance à 515 nm :

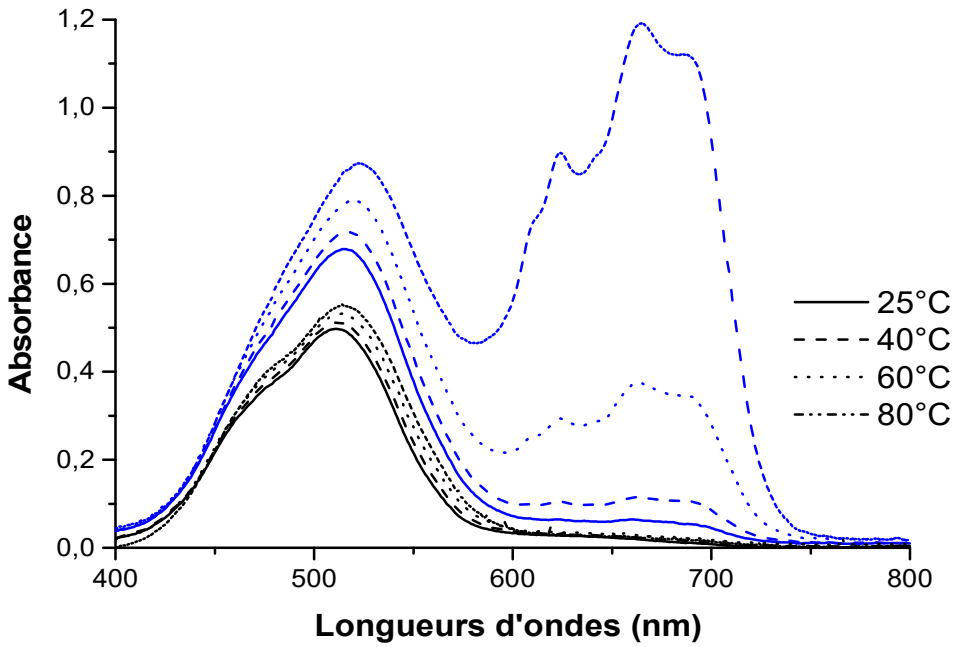



*Figure 40 : Evolution des spectres d'absorption du $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ à 0.1 mol.L$^{-1}$ dans de l'eau (en noir) et dans une solution d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ (en bleu) en fonction de la température*

La Figure 40 montre que le maximum d'absorption associé au complexe hexa-aquo est plus élevé dans une solution contenant des ions chlorures, que dans de l'eau. La possibilité de la présence d'un complexe intermédiaire produisant un effet hyperchrome par son coefficient d'absorption trois fois plus important est envisageable dans une solution d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ selon l'équation de réaction (9). Nous supposerons, dans un premier temps, que la quantité de ce complexe intermédiaire penta-aquo est négligeable. En d'autres termes, nous considérons que la bande d'absorption située à 515 nm ne contient que le complexe hexa-aquo. Ainsi, la valeur du coefficient d'absorption molaire du complexe hexa-aquo dans une solution aqueuse d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ sera alors déterminée comme décrit précédemment. Ces valeurs de coefficients sont regroupées dans le Tableau 23.

*Tableau 23 : Valeurs des coefficients d'absorption molaire du cobalt hexa-aquo pour une concentration de 0.1 mol.L$^{-1}$ dans HCl 4 mol.L$^{-1}$ à différentes températures*

| Températures ( °C) | Absorbance | $\varepsilon$ (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$)$_{\text{expérimentale eau}}$ | $\varepsilon$ (L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$)$_{\text{expérimentale HCl 4 mol.L}^{-1}}$ |
|---|---|---|---|
| 25 | 0,51 | 5,1 | 6,3 |
| 40 | 0,53 | 5,3 | 7,1 |
| 60 | 0,55 | 5,5 | 7,4 |
| 80 | 0,57 | 5,7 | 8,2 |

Ces valeurs de coefficient d'absorption molaire montrent une différence entre les deux phases aqueuses. Dans le cas d'une solution d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$, l'absorptivité molaire est environ 20% plus grande à 25 °C et 30 % plus grande à 80 °C. Ces 20% - 30 % peut correspondre au prorata entre le coefficient d'absorption molaire du complexe penta-aquo et hexa-aquo.

Pour cette première méthode de calcul, nous considérons que l'espèce intermédiaire est négligeable, alors la valeur du coefficient d'absorption molaire utilisée sera celle que nous venons de supposer si les mesures d'absorbance s'effectuent dans une solution d'HCl 4 mol.L$^{-1}$. Connaissant les quantités de matières de chacune des espèces nécessaires pour le calcul de la constante d'équilibre, nous pouvons remonter à la valeur de la constante d'équilibre de la réaction (5) à partir de cette méthode.

### 1.5. Equilibre entre complexe aquo et chloro avec des complexes intermédiaires

Pour cette deuxième méthode sur le calcul des constantes d'équilibres, nous avons déterminé la spéciation des espèces de cobalt présent en solution aqueuse. Le complexe intermédiaire penta-aquo $[CoCl(H_2O)_5]^+$ formé dans la solution aqueuse par la présence d'ions chlorures en solution, a été soustrait afin de tenir compte que du complexe hexa-aquo. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation d'un complexe intermédiaire de l'équation (9) [149].

Le pic caractéristique d'absorption de ce complexe intermédiaire, penta-aquo $[CoCl(H_2O)_5]^+$ se trouve à des longueurs d'ondes plus grandes : 525 nm. Une étude d'un modèle thermodynamique d'une extraction liquide-liquide de cobalt ou de cuivre en milieu chlorure

ont montré la présence de ce complexe penta-aquo. La proportion de ces complexes située entre 500 nm et 550 nm de la bande d'absorption a été déterminée par une méthode de calcul appelée MCR-ALS par le logiciel MATLAB [151]. La Figure 41 montre la superposition des courbes de cobalt situées au niveau de la bande d'absorption caractéristique aux complexes octaédriques.

Afin de déterminer uniquement la quantité du complexe hexa-aquo, nous avons pris en compte la formation de ce complexe intermédiaire un faisant un prorata entre le maximum de la bande d'absorption dans de l'eau et d'une solution d'HCl 4 mol.$L^{-1}$. Nous avons supposé que la différence entre ces deux maximas d'absorption correspondait à la formation du complexe penta-aquo. Nous avons également tenu compte du coefficient d'absorption du penta-aquo qui est 3 fois plus grand pour que le pourcentage du complexe penta-aquo soit comparable avec les complexes hexa-aquo. D'après la Figure 41, la présence du complexe intermédiaire penta-aquo montre que le pic d'absorptions se situe sur la zone de longueurs d'ondes des complexes octaédriques (500-550 nm). Le maximum d'absorbance peut être modifié et déplacé vers des longueurs d'ondes plus grandes. La spéciation des deux espèces de cobalt hexacoordiné a été déterminée à la suite de ce raisonnement et présenté dans le Tableau 24.

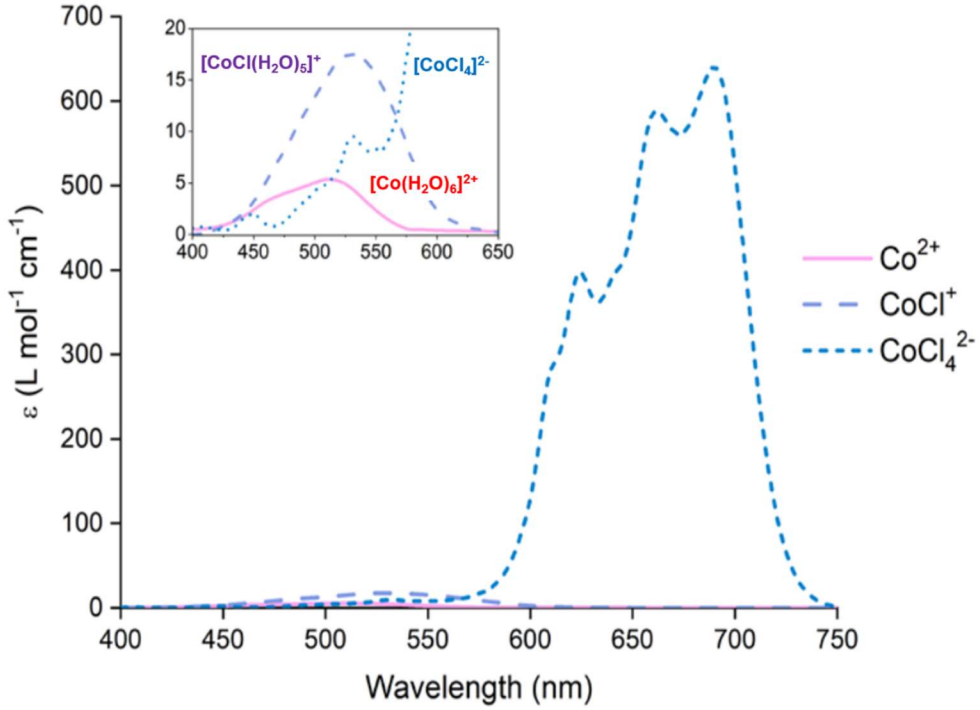



*Figure 41 : Spectre d'absorption des espèces de cobalt en solution aqueuse obtenu par un modèle de résolution de multi-courbes PCA-MCR-ALS analyse tirée de [151]*

La Figure 41 présente une superposition des courbes d'absorbances des trois complexes de cobalt. A partir de ces mesures d'absorbances expérimentales, nous pouvons écrire l'équation suivante :

$$\text{Abs}_{515\ nm} = \text{Abs}_{hexahydrate} + \text{Abs}_{pentahydrate} + \text{Abs}_{tetracoordiné} \quad \textbf{(45)}$$

$$\text{Abs}_{515\ nm} = \varepsilon_{hexahydrate}.l.c_{hexahydrate} + \varepsilon_{pentahydrate}.l.c_{pentahydrate} + \varepsilon_{tetracoordiné}.l.c_{tetracoordiné} \quad \textbf{(46)}$$

*Tableau 24 : Spéciation des espèces de cobalt pour 0,1 mol.L$^{-1}$ de $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ présente en solution aqueuse dans un volume de 8 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ pour différentes températures*

| | Dans eau (Abs 515 nm) | Dans HCl 4 M (Abs 515 nm) | $Abs_{665\ nm}$ HCl 4M $[CoCl_4]^{2-}$ | % $[CoCl_4]^{2-}$ HCl 4M | % $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ HCl 4M | % $[CoCl(H_2O)_5]^{+}$ HCl 4M |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 25 °C | 0,5 | 0,68 | 0,06 | 0,1 | 91 | 9 |
| 40 °C | 0,51 | 0,72 | 0,11 | 0,2 | 90,2 | 9,8 |
| 60 °C | 0,53 | 0,78 | 0,37 | 0,7 | 89,2 | 10,8 |
| 80 °C | 0,55 | 0,87 | 1,19 | 2 | 86,6 | 13,4 |

Le pourcentage de l'espèce de cobalt tetracoordiné n'est pas pris en compte parce que sa formation au sein de la phase aqueuse est faible. Nous considérons sa présence au sein de la bande d'absorbance à 515 nm comme négligeable. Par conséquent, seul le complexe intermédiaire est pris en compte pour le bilan de matière du cobalt présent en solution de l'équation (41). La quantité de cobalt penta-aquo est calculée en utilisant la valeur de pourcentage du complexe intermédiaire supposé dans le Tableau 24. Les valeurs du coefficient d'absorption molaire du complexe penta-aquo est de 17 mol.L$^{-1}$.cm$^{-1}$ pour une longueur d'onde située à 525 nm selon la littérature [151]. A partir de l'équation donnée plus haut, le calcul de la quantité de matière du cobalt penta-aquo peut s'écrire selon l'équation suivante :

$$n_{\text{cobalt pentahydrate}} = \frac{Abs_{515\ nm} - Abs_{hexahydrat}}{l.\ \varepsilon_{pentahydrate}} * \text{Volume} * \text{Facteur de dilution} \quad \textbf{(47)}$$

Ainsi, par bilan matière, nous pouvons déterminer la quantité de matière de cobalt hexacoordiné selon l'équation (41).

Toujours selon la même méthode décrite plus haut, et connaissant la valeur de la quantité de matière du cobalt hexahydrate, nous pouvons remonter à la quantité de matière d'ions chlorures. Les ions chlorures initiaux contenus dans la solution aqueuse sont calculés en tenant compte des ions chlorures en solution et des ions chlorures présents dans la poudre commerciale.

Les ions chlorures sont consommés pour la formation de complexe dans la solution aqueuse tel que : le cobalt tetrachloré et le complexe intermédiaire pentahydrate. Ainsi, nous pouvons suivre l'évolution de la consommation des ions en solution selon le bilan matière de l'équation (42).

## 2. Equilibre entre complexes du cobalt (II) en solution aqueuse

La réaction entre complexes du cobalt II qui se produit dans la phase aqueuse en milieu acide chloré correspond à l'équation (5) présentée plus haut.
Pour accéder à $K_1$, nous devons connaitre les concentrations des complexes hexa-aquo et tetrachloro du cobalt ainsi qu'en ions $Cl^-$ en solution. La source de $Co^{2+}$ est le sel $CoCl_2.6H_2O$, et celles en chlorure sont le sel chloré de cobalt et l'acide chlorhydrique. Par ailleurs, s'ajoute à cet équilibre, un autre équilibre entre deux espèces octaédriques du cobalt de l'équation (9), entre le complexe hexa-aquo et le complexe penta-aquo que nous allons détailler plus tard.

*Une solution d'une concentration en cobalt $[[Co(H_2O)_6]^{2+}]$ de* ***0,1 mol.L$^{-1}$ dans une solution d'HCl 4 mol.L$^{-1}$*** *est analysée par spectroscopie UV visible à 25 °C, 60 °C et 80 °C pour déterminer l'évolution de la constante d'équilibre $K_1$ avec la température.*

Les valeurs de la constante d'équilibre $K_1$ sont regroupés dans le Tableau 25 avec les deux méthodes de calcul présentées plus haut. Il est possible de constater à partir de ce tableau que les constantes d'équilibres sont du même ordre de grandeur par rapport aux valeurs de la littérature. Nous pouvons supposer que notre méthode pour estimer la constante d'un équilibre est correcte. Cependant, elle comporte des limites dans la mesure où il est difficile de connaitre quantitativement le cobalt présent en solution.

*Tableau 25 : Constante d'équilibre $K_1$ calculée à partir des deux méthodes décrites plus haut pour une concentration en cobalt (II) de 0.1 mol.L$^{-1}$ à différentes températures*

| T ( °C) | $C_{ini}$ (mol.L$^{-1}$) | **$K_{1\ méthode\ 1}$** | **$K_{1\ méthode\ 2}$** | **$K_{1\ littérature}$** [150] |
|---|---|---|---|---|
| 25 | 0,1 | **3,3 10$^{-06}$** | **3,5 10$^{-06}$** | **6.10$^{-06}$** |
| 60 | 0,1 | **2,1 10$^{-05}$** | **2,2 10$^{-05}$** | **2.10$^{-05}$** |
| 80 | 0,1 | **7,0 10$^{-05}$** | **7,6 10$^{-05}$** | **-** |
| 90 | - | **-** | **-** | **1.2.10$^{-04}$** |

Les résultats obtenus à partir des 2 méthodes détaillées plus haut semblent indiquer que la non prise en compte d'un complexe intermédiaire ne semble pas impacter significativement la valeur de la constante d'équilibre. Nous pouvons supposer que la formation de ce complexe intermédiaire est négligeable.

Les valeurs de $K_1$ sont très inférieures à 1, de l'ordre de $10^{-6}$ à $10^{-5}$, ce qui traduit le fait que l'équilibre est très peu déplacé vers la formation du complexe tetrachloré. L'élévation de la température déplace l'équilibre thermodynamique dans le sens de la formation du complexe tetrachloré. L'augmentation de température devrait donc être un facteur favorable pour l'extraction dans le sens où c'est l'espèce anionique tétra-chlorée qui est extraite en phase organique par l'alamine 336.

Pour la suite de nos études, nous avons choisi de conserver la première méthode de calcul pour donner suite à la différence de valeur négligeable entre les 2 méthodes. La formation d'un complexe intermédiaire ne semble pas être suffisamment importante pour impacter le calcul, par conséquent nous pouvons supposer que celui-ci est négligeable selon nos conditions opératoires [Tableau 25].

### 3. Etude de l'équilibre des espèces du cobalt (II) entre deux phases

Dans ce mode opératoire, on maintient le rapport volumique entre phase organique et aqueuse O/A = 2. De plus, comme les maxima d'absorption des complexes aqueux $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ et $[CoCl_4]^{2-}$ sont différents, il est possible de les déterminer simultanément mais il faut le faire à la température visée car l'équilibre entre ces deux espèces dépend de la température. La mesure d'absorbance en phase organique peut se faire à température ambiante,

une fois le complexe transféré en phase organique et les phases séparées la quantité de cette espèce reste constante dans cette phase.

*Les réactions qui se produisent à l'interface sont la protonation de la trioctylamine et le transfert du cobalt de la phase aqueuse vers la phase organique présentés dans le chapitre bibliographique. L'équilibre thermodynamique (19) de l'extraction du cobalt correspondant est :*

$$2\ [R_3NH^+,Cl^-]_{(org)} + [CoCl_4]^{2-}_{(aq)} \overset{\boldsymbol{K_2}}{\leftrightarrows} [2(R_3NH^+),[CoCl_4]^{2-}]_{(org)} + 2\ Cl^-_{(aq)}$$

*Ainsi, la constante relative à cette équation de réaction est donnée selon la relation suivante :*

$$K_2 = \frac{[2(R_3NH^+),[CoCl_4]^{2-}][Cl^-]^2}{[[Co\quad_4]^{2-}][R_3NH^+,Cl^-]^2} \qquad \textbf{(48)}$$

*Le protocole pour suivre l'évolution de la constante d'équilibre avec la température est le suivant :*

*Une solution en concentration de $[[Co(H_2O)_6]^{2+}]$ de 0,1 mol.L$^{-1}$ dans de l'HCl 4 mol.L$^{-1}$. Nous avons ensuite ajouté 4,0 mL de phase organique constituée comme suit (en pourcentage massique) : 85 % wt de kérosène, 10 % wt en A336, équivalent à $10^{-3}$ mol, et 5 % wt en dodécanol. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation magnétique vigoureuse pendant 10 min pour atteindre l'équilibre, puis laissé à décanter pendant 10 min pour bien séparer les phases avant le premier prélèvement d'une quantité définie (0,25 mL de phase aqueuse et 0,5 mL de phase organique) de chacune des phases à 25 °C.*

*Les opérations d'agitation de décantation et de prélèvement à la température de consigne ont été réalisées de nouveau à 60 °C et 80 °C pour déterminer l'évolution des constantes d'équilibre avec la température.*

*Les solutions aqueuses ont été analysées par UV visible à température du prélèvement après dilution avec une solution d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$.*

***Le facteur de dilution est de 3 à 25 °C ; puis de 8 à 60 °C et 80 °C pour le calcul de la concentration en $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ dans la phase aqueuse pour éviter une saturation du spectre.***

Le calcul de la constante d'équilibre s'effectue en utilisant les concentrations obtenues soit par spectroscopie soit par bilan de matière. Le raisonnement est similaire à celui de l'étude en phase aqueuse vu plus haut mais il faut tenir compte du cobalt extrait dans la phase organique. La quantité de cobalt initial présente en solution regroupe le cobalt hexacoordiné et

le cobalt tetracoordiné en phase aqueuse et le cobalt tetracoordiné en phase organique selon le bilan matière de l'équation (43).

La mesure de l'absorbance du cobalt hexa-aquo et tetracoordiné dans la phase aqueuse nous permet de remonter à la quantité de matière en cobalt extrait dans la phase organique. Le bilan nous permettant de remonter à cette valeur est écrit selon le bilan matière de l'équation (43).

La quantité en ions chlorures présente en solution aqueuse regroupe la quantité d'ions initialement présente dans la solution d'HCl 4 $mol.L^{-1}$ et la quantité d'ions chlorures présente dans la poudre commerciale moins la quantité d'ions chlorures transférée dans la phase organique. Le bilan matière correspond à l'équation (44).

A partir de ces calculs de bilan de matières, nous pouvons déterminer la valeur de la constante d'équilibre. Pour cela, différents calculs de la constante d'équilibre ont été effectués pour des conditions en cobalt de 0.1 $mol.L^{-1}$ pour des températures allant de 25 °C à 80 °C. Les premières valeurs des constantes d'équilibres calculées sont réalisées pour une quantité de 10 % wt en A336. D'autres série de mesure seront ensuite effectuées pour mettre en évidence une quantité en A336 de 20 % wt.

*Tableau 26: Constante d'équilibre $K_2$ calculée à partir de la méthode décrite plus haut pour une concentration de 0.1 $mol.L^{-1}$.*

| | | | | | **10 % A336 ($10^{-3}$ mol)** |
|---|---|---|---|---|---|
| Conditions | **T ( °C)** | $V_{aq}$ (mL) | $n_{\text{cobalt initial}}$ (mol) | **$K_2$** | *% extraction* |
| **0,1 $mol.L^{-1}$** | 25 | 2,00 | $2.10^{-04}$ | **$8{,}8.10^{04}$** | 40,3 |
| | 60 | 1,75 | $1{,}75.10^{-04}$ | **$2{,}1.10^{04}$** | 45,3 |
| | 80 | 1,50 | $1{,}5.10^{-04}$ | **$1{,}4.10^{04}$** | 62,8 |

La constante d'équilibre $K_2$ est très supérieure à 1, indiquant que la réaction entre le complexe tetracoordiné et l'alamine 336 est efficace. Le transfert de cobalt va appauvrir la phase aqueuse de cobalt tétracoordiné. Ainsi, l'équilibre en phase aqueuse sera déplacé pour former de nouveau du cobalt sous forme tetrachloré. De plus, la constante d'équilibre $K_1$ augmente avec la température conduisant à la formation de plus de cobalt tetracoordiné. Ce déplacement d'équilibre vers la formation du cobalt tetracoordiné nécessite la consommation

d'ions chlorures, c'est pourquoi il est possible de constater que la constante d'équilibre $K_2$ est déplacée dans le sens indirect de formation avec l'élévation de la température. Ainsi, une constante d'équilibre $K_2$ élevée peut compenser la faible valeur de $K_1$ dans l'objectif d'extraire un maximum de cobalt de la solution aqueuse.

L'extraction du cobalt augmente avec l'élévation de la température. De plus, nous pouvons constater que pour une concentration en cobalt de 0,1 $mol.L^{-1}$ la quantité extrait est de 62 % pour une température de 80 °C. Celle-ci n'est pas de 100 % même si nous nous trouvons en excès de trioctylamine [Tableau 27]. Les bilans matières effectués [Tableau 27], montrent que la quantité en trioctylamine est encore suffisante pour permettre d'extraire le cobalt restant en solution aqueuse. Il est possible que l'interface entre soluté et extractant ne soit pas suffisamment importante pour permettre les transferts de matières.

*Tableau 27 : Evolution de la quantité de matière en A336 pendant la réaction d'extraction du cobalt pour des concentrations de 0,1 $mol.L^{-1}$ pour une température de 60 °C*

| T ( °C) | $n_{cobalt\ initial}$ (mol) | $n_{A336\ initiale}$ (mol) | $n_{A336\ après\ extraction}$ (mol) | $n_{cobalt\ extrait\ organique}$ (mol) | $n_{cobalt\ aqueux\ restant}$ (mol) |
|---|---|---|---|---|---|
| 60 | $1{,}8.10^{-04}$ | $8{,}4.10^{-04}$ | $6{,}8.10^{-04}$ | $0{,}8.10^{-04}$ | $0{,}9.10^{-04}$ |

Nous avons voulu mettre en avant l'effet de la quantité en trioctylamine sur l'extraction dans le but de déterminer la quantité en trioctylamine nécessaire pour une extraction complète du cobalt en une seule étape. Pour cela, le pourcentage massique initialement présent dans la solution organique a été modifié dans le but de tester l'efficacité de la concentration en extractant sur le cobalt dans une solution aqueuse acide.

Nous avons voulu vérifier notre méthode de calcul pour déterminer la constante d'équilibre $K_2$ avec une quantité en trioctylamine double, où nous devrions retrouver les mêmes valeurs présentées plus haut. Les températures de consignes ont été modifiées pour nous focaliser essentiellement sur la température ambiante et une température de 60 °C. La quantité en cobalt extrait ainsi que la constante d'équilibre ont été calculé pour une quantité de 20 % wt en A336. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 28 où il est possible de constater que les constantes d'équilibres présentées plus haut pour une température de 25 °C et 60 °C ne concordent pas entre les études pour une quantité en trioctylamine deux fois plus importante. Il est possible que notre méthode ait des limites pour la détermination sur la quantification exacte des espèces présentes en solution comme nous avons pu le constater plus haut.

*Tableau 28 : Constante d'équilibre $K_2$ et pourcentage d'extraction avec une évolution de la quantité en A336 calculée à partir de la méthode décrite plus haut pour une concentration de 0,1 mol.L$^{-1}$ en cobalt*

| Conditions | T ( °C) | $n_{cobalt\ initial}$ (mol) | $K_2$ | **10 % wt A 336 $10^{-03}$ (mol)** |
|---|---|---|---|---|
| **0.1 mol.L$^{-1}$** | 25 | $2.10^{-04}$ | **$8{,}8.10^{04}$** | **40,3 %** |
| | 60 | $1{,}8.10^{-04}$ | **$2{,}1.10^{04}$** | **45,3 %** |
| | T ( °C) | $n_{cobalt\ initial}$ (mol) | $K_2$ | **20 % wt A 336 $2.10^{-03}$ (mol)** |
| | 25 | $2.10^{-04}$ | **$2{,}3.10^{05}$** | **55,1 %** |
| | 60 | $1{,}8.10^{-04}$ | **$6{,}3.10^{04}$** | **62,1 %** |

Les valeurs des constantes d'équilibres sont très supérieures à 1. Le transfert du cobalt de la phase aqueuse vers la phase organique est toujours efficace. Lorsque nous regardons la quantité de cobalt extrait, nous pouvons constater que celle-ci n'est pas double même si on a doublé la quantité de molécule extractante dans la phase organique. Des mesures complémentaires peuvent être effectuées pour confirmer cette hypothèse. Cependant, d'après les valeurs du Tableau 28, il n'est peut-être pas nécessaire d'augmenter la quantité en molécule extractante pour augmenter la quantité de cobalt extrait : il serait préférable de travailler avec une petite quantité en trioctylamine et de réintroduire la phase organique dans le système après désextraction pour consommer la trioctylamine restante.

## 4. Détermination des grandeurs enthalpiques et entropiques

Pour caractériser l'évolution de l'équilibre thermodynamique avec la température, les valeurs entropiques de l'équilibre entre deux phases ont été calculées pour vérifier si le processus de la réaction d'extraction est favorable ou pas à partir de nos conditions opératoires. Le calcul de l'entropie peut être estimé selon la relation de Van't Hoff [154]–[156] :

$$\mathbf{Log\ (K_2)} = \frac{-\Delta H^\circ}{2.303.RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \qquad \mathbf{(49)}$$

*Avec R la constante des gaz parfait : 8.314 J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ ; l'entropie ΔS en J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$ ; l'enthalpie ΔH en kJ.mol$^{-1}$ et K la constante d'équilibre.*

La pente, $\frac{-\Delta H°}{2.303.R}$ de la courbe obtenue nous permet de déterminer la valeur de l'enthalpie. L'ordonnée à l'origine, $\frac{\Delta S°}{2.303R}$ nous permet de déterminer l'entropie de l'extraction.

Pour finir, la valeur de l'enthalpie libre de réaction sera calculée selon :

$$\Delta G° = -2.303\ R.T.\ \log(K_2) \qquad (50)$$

*Avec ΔG° l'enthalpie libre de réaction en kJ.mol$^{-1}$.*

Les valeurs calculées obtenues à la suite des calculs des valeurs entropiques pour les constantes d'équilibres déterminées à partir de la première méthode pour des températures allant de 25 °C à 80 °C se trouve dans le Tableau 29.

*Tableau 29 : Tableau regroupant les valeurs entropiques de l'équilibre thermodynamique entre deux phases pour l'extraction du cobalt par la trioctylamine à 10 % wt*

| Conditions | Log(K) | T (K) | 1/T ($K^{-1}$) | ΔH° (kJ.mol$^{-1}$) | ΔS° (J.mol$^{-1}$.K$^{-1}$) | ΔG° (kJ.mol$^{-1}$) | Pente |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.1 mol.L$^{-1}$ | 4,9 | 295 | $3,4.10^{-3}$ | - 26,2 | 5,4 | -26 | 1364 |
| | 4,3 | 333 | $3,0.10^{-3}$ | | | -24,7 | |
| | 4,1 | 353 | $2,8.10^{-3}$ | | | -26,4 | |

La relation entre log($K_2$) en fonction de l'inverse de la température système est reportée dans la Figure 42 :

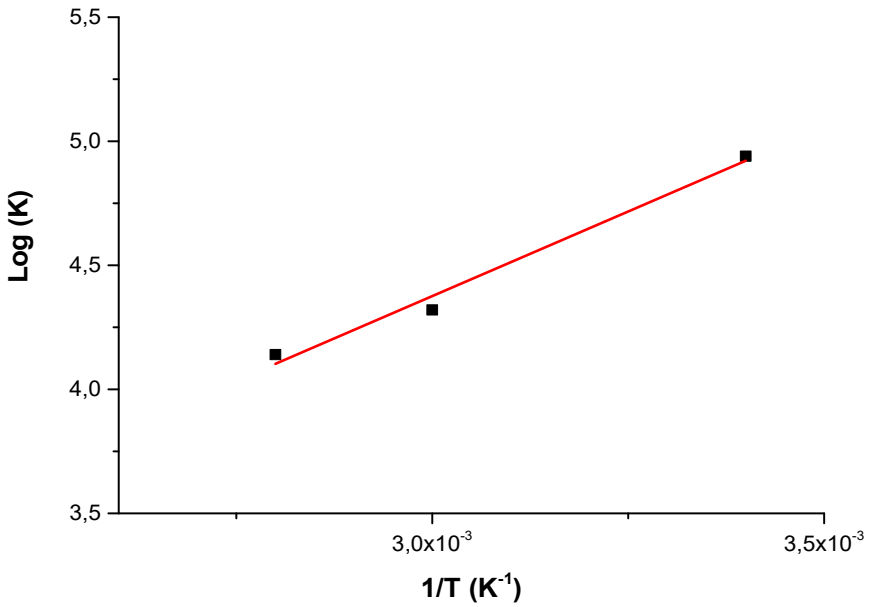



*Figure 42 : log($K_2$) en fonction de l'inverse de la température et modélisée par une fonction affine*

Une pente positive de la modélisation correspond à une enthalpie de réaction négative et donc à une extraction exothermique. Il est donc important de contrôler la réaction d'extraction du cobalt afin de limiter les emballements thermiques. Cependant, le dimensionnement de l'échelle du mini-réacteur tubulaire permet de limiter l'emballement thermique des réactions grâce aux transferts de chaleurs qui sont accentués.

L'enthalpie libre de réaction est négative : cette valeur semble indiquer que le transfert du cobalt vers la solution organique est spontané. Cela a pu être démontré expérimentalement lorsque que la solution organique se colore très significativement en bleu, ce qui est caractéristique du cobalt présent dans la solution organique.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en place une méthode simple d'analyse des spectres d'absorptions des espèces de cobalt présentes en phases aqueuse et organique. Le but était d'estimer les constantes d'équilibres, lors de la formation des espèces de cobalt en phase aqueuse pour une certaine concentration en HCl et entre phase pour l'extraction du cobalt. Cependant, il a été constaté, au cours de ce chapitre, des valeurs de constantes d'équilibre qui s'écartent des résultats de la littérature, notamment, lorsque nous modifions la concentration en extractant dans la phase organique. Il est possible que cette méthode d'analyse mérite d'être optimisée prenant plus exactement en compte la présence de complexes intermédiaires faussant nos estimations des valeurs de constantes d'équilibres.

Cependant, nous avons pu mettre en évidence que le transfert de phases est favorable bien que non total. De plus, nous avons constaté que la réaction était de nature exothermique. La dimension millimétrique dans laquelle nous travaillons nous permet d'éviter d'éventuels emballements thermiques en raison des transferts de chaleurs qui sont accentués.

# Chapitre 4 : Mise en place d'un procédé d'hydrométallurgie en millifluidique

# Chapitre 4 : Mise en place d'un procédé d'hydrométallurgie en millifluidique


**INTRODUCTION** ..... **119**

**1. MONTAGE EXPERIMENTAL** ..... **120**

**1.1. REACTEUR ET INTRODUCTION DES FLUIDES** ..... 120

**1.2. CONTROLE DE LA PRESSION** ..... 121

**1.3. MESURE DE LA TEMPERATURE** ..... 124

**1.4. CHAUFFAGE D'UN ECOULEMENT MONOPHASIQUE** ..... 125

*1.4.1. Validation des conditions de mesures de températures* ..... *125*

*1.4.2. Sensibilité des phases liquides sous irradiations micro-ondes* ..... *127*

*1.4.3. Chauffage de l'eau et ses transferts de chaleurs thermiques dans un cylindre* ..... *127*

**1.5. FORMATION D'UN ECOULEMENT DIPHASIQUE** ..... 134

*1.5.1. Effet des débits des fluides* ..... *134*

*1.5.2. Effet de la jonction* ..... *136*

**2. MODELISATION DU SYSTEME** ..... 145

**2.1. INTRODUCTION A LA MODELISATION AVEC LE LOGICIEL COMSOL** ..... 145

*2.1.2. Construction du modèle* ..... *145*

*2.1.3. Choix des modules* ..... *147*

*2.2. Modélisation de la jonction pour la formation des gouttes* ..... *148*

**2.3. ESTIMATION DE LA PUISSANCE MICRO-ONDE ABSORBEE** ..... 149

**2.4. EVALUATION DE L'AGITATION AU SEIN DES GOUTTES** ..... 153

*2.4.1. Turbulence des fluides dans un écoulement diphasique en géométrie linéaire* ..... *153*

*2.4.2. Turbulence des fluides dans un écoulement diphasique en géométrie curviligne alternée* ..... *155*

**CONCLUSION** **157**

## Introduction

L'adaptation d'un procédé discontinu en réacteur agité fermé à une technologie en flux continu nécessite le développement de solutions matérielles et méthodologiques à des problématiques induites par le type de réaction visé et la nouvelle configuration de réacteur. Il s'agit aussi de répondre aux contraintes de dimensionnement que le projet ANR a fixé : des diamètres de tubes millimétriques pour pouvoir introduire les particules de taille micrométrique, un temps de dissolution de l'ordre de l'heure, une dissolution et une extraction simultanés.

En effet, nous avons choisi de travailler en écoulement diphasique afin de réaliser les étapes de dissolution et d'extraction simultanément. Cet écoulement diphasique correspond à une alternance de gouttes aqueuses et organiques à une échelle millimétrique. Si ce type d'écoulement diphasique beaucoup a été étudié en microfluidique, il y a en revanche peu d'études disponibles en millifluidique [ **4.1. du chapitre bibliographique**].

Le deuxième défi est de mesurer et de contrôler la température des gouttes aqueuses par le chauffage micro-ondes dans un réacteur tubulaire. Ce chauffage micro-ondes, grâce à son action ciblée, devrait permettre de focaliser l'échauffement dans les gouttes aqueuses contenant les particules à dissoudre en maintenant les gouttes organiques à une température inférieure.

# 1. Montage expérimental

## 1.1. Réacteur et introduction des fluides

Le principe du montage du système millifluidique est inspiré des autres modèles qui ont été développés pour des applications de polymérisation [72], [127]. Pour permettre l'introduction d'un fluide dans un réacteur tubulaire, une ou plusieurs pompes sont positionnées en amont du système afin d'introduire les fluides. En microfluidique, les fluides peuvent aussi être injectés par des pousse-seringues, mais pour les volumes d'injection visés en millifluidique, cela n'est plus possible. Le contrôle de débit à l'aide de ces deux pompes peut aller en général de 0.3 $mL.min^{-1}$ vers des débits plus grands de l'ordre de 20 $mL.min^{-1}$ suivant la pompe utilisée. Il est alors possible de contrôler le débit d'injection de la phase dispersée ou de la phase continue selon l'écoulement diphasique désiré. Le débit modifie la vitesse des fluides ce qui impacter les turbulences des fluides présentés dans **la partie 4.1.1 du chapitre bibliographique**. L'avantage d'augmenter le débit est de générer des mouvements de convection au sein des fluides. En l'absence de ces mouvements convectifs, l'agitation au sein des fluides n'est pas présente et reste limitée pour des débits n'excédant pas les 20 $mL.min^{-1}$.
Le débit est un paramètre qui définit le temps de passage du fluide au sein d'un réacteur tubulaire dont le diamètre est fixé. La longueur du réacteur tubulaire est un autre paramètre à prendre en compte pour contrôler le temps de passage (ou temps de résidence).

Le réacteur tubulaire utilisé est en polytétrafluoroéthylène (PTFE Swagelok) afin d'assurer une bonne inertie chimique du réacteur vis-à-vis de la solution aqueuse acide. De plus, le caractère hydrophobe des parois évite une éventuelle adhésion du solide inorganique hydrophile. L'avantage de ce réacteur tubulaire à faible diamètre est sa transparence aux micro-ondes. La puissance micro-onde sera donc essentiellement absorbée par la solution aqueuse, les parois du réacteur ainsi que la phase organique seront de leur côté chauffés par convection depuis la phase aqueuse. Le réacteur tubulaire présente un diamètre interne de 4 mm et une épaisseur de paroi de 1 mm pour une longueur de 5 mètres. Ainsi un temps de rétention de 1 heure est obtenu lorsque le débit global du fluide est de 1,5 $mL.min^{-1}$. Le réacteur tubulaire en PTFE peut supporter une pression de 18,9 bar à 20 °C mais cette capacité diminue avec l'augmentation de la température et n'est plus que de 3,2 bar pour 204 °C.

### 1.2. Contrôle de la pression

Afin de limiter, voire de supprimer, la formation de bulles de gaz générées par la réaction de dissolution des particules [Chapitre dissolution] une pressurisation du réacteur est nécessaire. Elle est réalisée par l'utilisation d'un régulateur de pression arrière (Back Pressure Regulator, BPR commercialisé par Zaiput) qui contient une membrane élastique, pouvant supporter une pression allant de 1 bar à 10 bar selon l'utilisation. Pour imposer la pression de régulation, il faut gonfler la membrane avec un gaz et de fixer la pression de consigne à l'aide d'un manodétendeur.

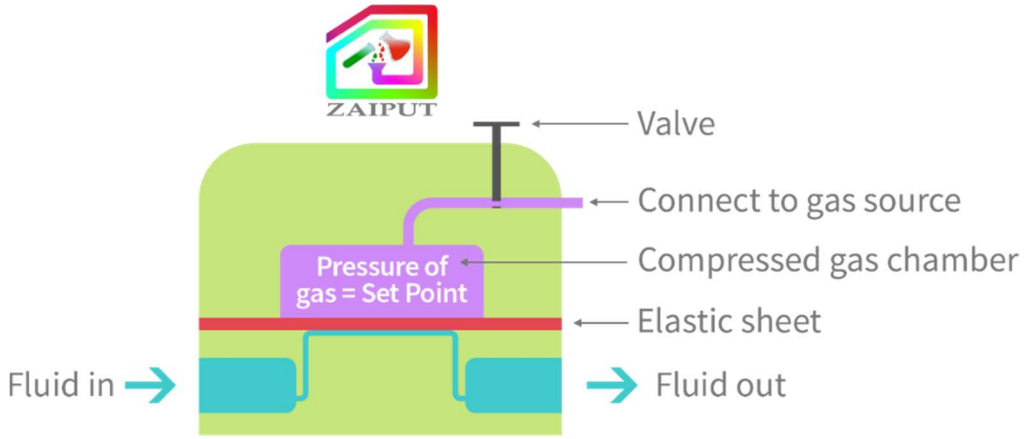



*Figure 43 : Schéma représentatif du BPR zaiput utilisé pour la montée en pression au sein du réacteur tubulaire fermé de faible diamètre*

La membrane va alors plus ou moins se gonfler suivant la pression imposée. Il est possible de travailler avec deux modes :

- *Mode fermé* : la pression de consigne est contrôlée et fixée avec le manodétendeur. Il est alors possible de fermer la vanne d'entrée du gaz pour éviter de travailler avec une bouteille de gaz ;
- *Mode continu* : la pression de consigne est contrôlée avec le manodétendeur, mais une bouteille de gaz alimente en continu la membrane pour que celle-ci reste gonflée. Ce mode permet de modifier la pression du système pendant l'application.

Ce BPR est positionné en aval du réacteur (en dehors de la zone de chauffage) pour maintenir une pression minimum à l'intérieur du réacteur. Même en cas de formation de bulle de gaz (liée à la réaction de dissolution) qui n'aurait pas été évitée par la mise sous pression, le flux continu est conservé avec ce BPR, car la membrane élastique joue un rôle d'amortisseur lors des à-

coups de pression. La pression est mesurée à l'aide d'un manomètre qui est positionné en amont du réacteur tubulaire.

La membrane du BPR zaiput est toutefois sensible au passage de particules. Pour limiter d'endommager celui-ci, un filtre à particules est positionné juste en amont du BPR.

Comme nous avons pu en discuter dans le chapitre dissolution, la solubilité des gaz dépend du solvant et de la pression. La solubilité des gaz pendant la réaction de dissolution des matériaux de cathode à température de dissolution a été extrapolée à partir de la solubility data series du dichlore [145], de la solubilité en fonction de la nature de la phase aqueuse complexifiée avec du cobalt dissout et des études de solubilité de l'oxygène [146] présentées dans de la **partie 3.3 du chapitre dissolution**.

Nous avons pu constater dans le chapitre dissolution que le ratio S/L a une importance sur la cinétique de dissolution des matériaux de cathodes. Un ratio trop élevé demande un temps de dissolution plus long et la totalité des particules ne sont pas dissoutes. Nous avons décidé de travailler avec un ratio S/L de 20 $g.L^{-1}$ à la suite des résultats obtenues en batch la dissolution est presque totale après plus d'une heure de dissolution à 60 °C et devient totale à 80 °C.

Le réacteur continu de faible diamètre contiendra à la fois la solution aqueuse d'acide chlorhydrique et la solution organique contenant majoritairement du kérosène à 85 % en masse. Il est donc important de prendre en compte la solubilité des gaz au sein de la solution organique pour nous permettre de prédire la pression à fixer. Les dimensions du réacteur continu à faible diamètre seront de 5 mètres de long, soit une capacité volumétrique de 60 mL pour un ratio O/A de 2. C'est-à-dire que les volumes de solution aqueuse et organique seront respectivement de 20 mL et 40 mL. La solubilité des gaz produit pendant la réaction de dissolution a été identifiée par les tubes colorimétriques gastec dans le chapitre dissolution regroupé dans le Tableau 30 pour une température de 60 °C. Il est possible de suivre la solubilité de ces gaz au sein des phases aqueuses, à la suite des valeurs de la littérature ou des valeurs supposées au chapitre dissolution, et des phases organiques. Ainsi, on peut comparer ces valeurs à la quantité de gaz libéré selon la voie directe ou indirecte pour définir une pression qui nous permettrait de limiter la libération de gaz au sein du réacteur tubulaire.

*Tableau 30 : Evolution théorique de la quantité de gaz solubilisée dans une solution aqueuse d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ pour une concentration de 20 g.L$^{-1}$ de LCO pendant la réaction de dissolution à une température de 60 °C*

20 g.L$^{-1}$ de LCO, dans HCl 4 mol.L$^{-1}$ à 60 °C

| | Solubilité | | | | | $C_{total}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Cl_2$ (mmol.L$^{-1}$) | | | $O_2$ (mmol.L$^{-1}$) | | 100 % D | 100 % ID |
| Pression | HCl 4 M | HCl 4 M + $Co^{2+}$ | Kérosène | NaCl 4 M | Kérosène | $Cl_2$ (mmol/L) | $O_2$ (mmol/L) |
| 1 bar | 21 | 31 | 10 | 0,175 | 0,5 | | |
| 4 bar | 84 | 124 | 57 | 0,7 | 1,3 | **102** | **26** |
| 10 bar | 210 | 310 | 102 | 1,75 | 4,4 | | |

Assez logiquement, augmenter la pression dans le réacteur permet de solubiliser plus de $Cl_2$ et de $O_2$ dans la solution d'HCl. On peut comparer ces solubilités à la quantité maximale de $Cl_2$ libéré par la dissolution totale de 20 g.L$^{-1}$ de LCO dans une solution aqueuse d'HCl selon la voie de dissolution qui en produit le plus : la voie directe [chapitre dissolution] ou à la quantité maximale de $O_2$, cette fois ci en supposant une dissolution totale par la voie indirecte. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 30. La montée en pression permet de maintenir en solution la presque totalité du $Cl_2$ à 4 bar dans une solution d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ seule, et en totalité si nous considérons la solubilité supposé [chapitre dissolution] dans une solution aqueuse d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ en présence d'ions cobalt. C'est moins le cas pour le $O_2$ mais l'hypothèse d'une dissolution totale par voie indirecte est un peu forte car dans le chapitre dissolution la voie indirecte n'était jamais majoritaire.

De même, la solubilité du $Cl_2$ et du $O_2$ dans du kérosène à différentes pressions est aussi reportée dans le Tableau 30. Relativement à la phase aqueuse, la solubilité du $Cl_2$ dans la phase organique est plus faible mais celle du $O_2$ est plus élevée. En prenant en compte le fait que l'on a deux fois plus de phase organique que de phase aqueuse, on est sûr qu'avec une pression de 10 bar dans le réacteur tous les gaz devraient rester solubilisés. Une telle pression étant

problématique pour l'utilisation des pompes et la solidité des tubes de PTFE à 80 °C, nous avons choisi de fixer la pression à 4 bar où il est fortement probable que les gaz restent solubilisés si nous considérons que la voie indirecte est minoritaire.

### 1.3. Mesure de la température

Dans un réacteur fermé agité de l'ordre de la centaine de $cm^3$ de volume, on a généralement une homogénéité de la température et une mesure localisée donne une information pertinente de tout le système. Il est plus difficile de mesurer la température des fluides dans un tube 'fermé' (en dehors des deux extrémités). Souvent, une caméra thermique est utilisée pour suivre la température des fluides. Cependant, la caméra thermique permet de donner une information en surface, et non au cœur du réacteur. Une autre solution est de placer des espèces sensibles à la température (changement de couleur par exemple) dans les gouttes et de détecter indirectement la température via ces espèces. Une dernière alternative est de positionner une sonde dans le canal millifluidique à un ou plusieurs endroits qui ne perturberait pas le flux mais mesurerait la température uniquement au point de passage. Dans notre cas, des fibres optiques de chez Opsens compatibles avec un chauffage par micro-onde ont été utilisées afin de suivre la température des gouttes aqueuses et organiques. La matière de celles-ci est en GaAs, sensible à la modification de température et est reliée à un conditionneur de signal pour nous permettre de mesurer la température des phases avec une extrémité de 2 mm qui dépasse dans le canal. Cette fibre optique est introduite dans le mini-réacteur tubulaire de faible diamètre avec l'aide d'une jonction en 'T' en téflon de (Swagelok). Pour l'introduction sans fuite de cette fibre optique même lors du travail sous pression, un septum permet de passage de la fibre dans le T de raccordement. Le positionnement de la fibre optique fait l'objet d'expériences présentées pour les mesures de température des fluides sous un chauffage micro-onde.

Le schéma récapitulatif de la Figure 53 présente le positionnement des différents éléments visible sur l'image du montage du système en page 145. Ce schéma est attribuable à un écoulement diphasique dans un réacteur tubulaire chauffé en four micro-onde avec une mesure locale de la température à l'intérieur de la cavité. Différents éléments du système ont été étudiés et optimisés pour obtenir l'écoulement diphasique souhaité et sont détaillés ci-dessous.

## 1.4. Chauffage d'un écoulement monophasique

Nous avons pu constater pendant le chapitre dissolution l'effet du mode de chauffage sur la cinétique de dissolution des particules de LCO. Le chauffage micro-ondes semble avoir un impact favorable pour la dissolution des particules. Ces études ont été effectuées au sein d'un réacteur batch agité. Avant de procéder à l'introduction des particules dans l'écoulement diphasique chauffé pour leur dissolution et extraction des ions cobalt (II) que nous étudierons dans le prochain chapitre, nous allons vérifier que le mode de chauffage sous micro-onde crée bien une différence de température au sein de l'écoulement diphasique. Avant cela, il faut tester la sensibilité des fluides impliqués dans l'écoulement diphasique individuellement dans le réacteur. Pour étudier la sensibilité des différents fluides au sein d'un réacteur tubulaire de faible diamètre, nous avons positionné une fibre optique au sein même du réacteur comme décrit plus haut pour permettre de suivre l'évolution de la température ainsi que les transferts de chaleurs entre les deux phases. Il est important de vérifier si la position de la fibre optique est judicieuse afin de s'assurer d'une mesure de la température maximale correspondant à un équilibre entre la chaleur absorbée et la chaleur évacuée entre le fluide et son milieu extérieur sous chauffage micro-onde.

### 1.4.1. Validation des conditions de mesures de températures

Pour valider le choix de positionnement de la fibre optique pour la mesure de température, nous avons comparé la mesure de température en deux points différents une fois que le régime stationnaire est obtenu. Les mesures de températures sont suivies au moment où nous démarrons le chauffage micro-onde et pendant une durée d'1h30 d'un écoulement d'eau (pour un débit de 1,5 $mL.min^{-1}$) chauffé sous une puissance de 80 W. Une première fibre optique à l'entrée du système est positionnée à 57 cm et une deuxième à 445 cm après l'entrée du réacteur tubulaire dans la cavité micro-ondes. Les mesures de températures obtenues à partir de ces deux fibres optiques (avec un temps de retard de 2,4 secondes entre les deux voies du conditionneur de signal) sont représentées sur la Figure 44. Le temps t = 0 minute indiqué sur la Figure 44 correspond à une nouvelle mesure de température après un temps de chauffage d'1h10 pour visualiser le régime stationnaire atteint sur une échelle de temps plus restreint.

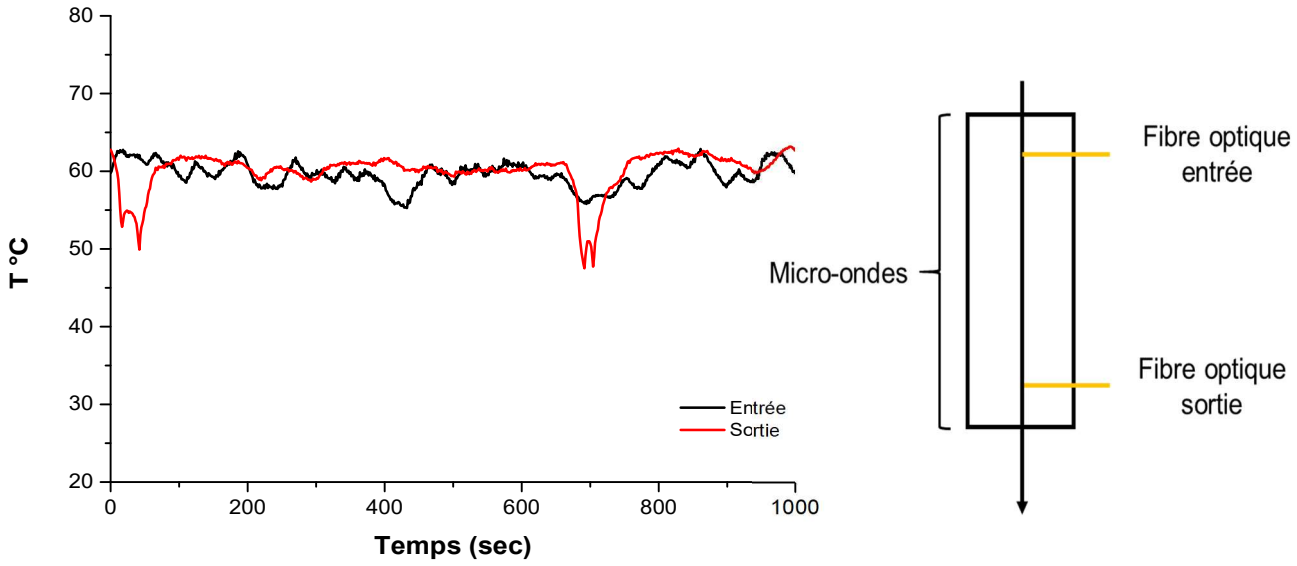



*Figure 44 : Mesure de température d'un écoulement monophasique d'eau sans pression avec l'aide de deux fibres optiques positionnées à l'entrée (57 cm après l'entrée dans la cavité micro-onde) et en sortie (445 cm après l'entrée) du réacteur mini-tubulaire de faible diamètre sous une puissance micro-onde de 80 W*

On observe, sur la Figure 44, qu'à 57 cm les valeurs moyennes de température mesurées près de l'entrée et de la sortie de réacteur sont égales à 60 °C. Des oscillations de ± 3 °C sont observées en entrée alors que la prise de mesure en sortie donne des valeurs plus stables sauf pour deux accidents qui correspondent à des passages de bulles d'air (qui ont pu se former à un moment sur les 4 m de réacteurs entre les deux points de mesure). Le temps de résidence du fluide dans le réacteur avant d'atteindre ce premier point de mesure est de 8 minutes. Ainsi, le régime stationnaire est déjà atteint après les 57 premiers centimètres et une mesure en tous points après celui-ci devrait donner la même valeur à moins d'un point chaud (non identifié) dans la cavité. Une tentative de visualisation de ceux-ci avec une caméra thermique dès l'arrêt du micro-onde et en ouvrant la porte de l'appareil ne permet pas d'observer d'inhomogénéité le long du réacteur. Cependant, la caméra ne sonde que la surface du tube PTFE du réacteur qui peut masquer les effets de points chauds. Pour éviter la formation de gaz, un BPR a été fixé à 3 bar, parce que nous estimons qu'il n'est pas nécessaire de travailler à une pression plus élevée en l'absence de particule. En effet, la production de gaz a été mise en évidence lors de la dissolution des particules de LCO. La pression sera alors fixée à 4 bar, selon les calculs de solubilité des gaz du Tableau 30, pour nous mettre d'éviter des à-coups de pression liée à la libération de gaz par la présence d'éventuels points chauds sous le chauffage micro-onde.

### 1.4.2. Sensibilité des phases liquides sous irradiations micro-ondes

La sensibilité d'un milieu aux ondes électromagnétiques de fréquence micro-onde dépend du caractère des molécules ou des ions qui le constituent à s'orienter par rapport au champ électrique oscillant [118].
Comme présenté dans le chapitre bibliographique, l'efficacité du chauffage micro-ondes d'une phase solide, liquide ou d'un mélange hétérogène est caractérisée par la tangente de perte, tan δ, du milieu considéré qui dépend des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique du milieu. Cependant, ces données de constantes diélectriques ne sont pas disponibles dans la littérature à partir du moment où on considère des milieux complexes contenant plusieurs espèces chimiques. Ainsi, le chauffage de milieux de complexité croissante a été étudié au sein d'un réacteur tubulaire de faible diamètre pour un écoulement monophasique puis diphasique. Ces premières expériences vont permettre de définir les paramètres nécessaires pour des applications en dissolution et pour des études de transferts de chaleur entre phases.

### 1.4.3. Chauffage de l'eau et ses transferts de chaleurs thermiques dans un cylindre

Nous commençons par chauffer sous radiations micro-ondes un écoulement monophasique d'eau distillée dans un tube en téflon au sein d'un four micro-onde. Tout en conservant une seule phase, nous ajouterons les différents constituants possibles (acide chlorhydrique, complexes de cobalt) de la phase aqueuse qui peuvent potentiellement augmenter sa sensibilité aux micro-ondes. Ainsi pour un écoulement de débit de 1,5 $mL.min^{-1}$ sous une pression de 3 bar, la puissance émise par le four a été fixée constante sur la durée de l'expérience pour obtenir un état stationnaire. La puissance imposée a été variée entre 50 W et 120 W pour déterminer le palier de température obtenu dans le fluide à l'état stationnaire pour chacune de ces puissances.

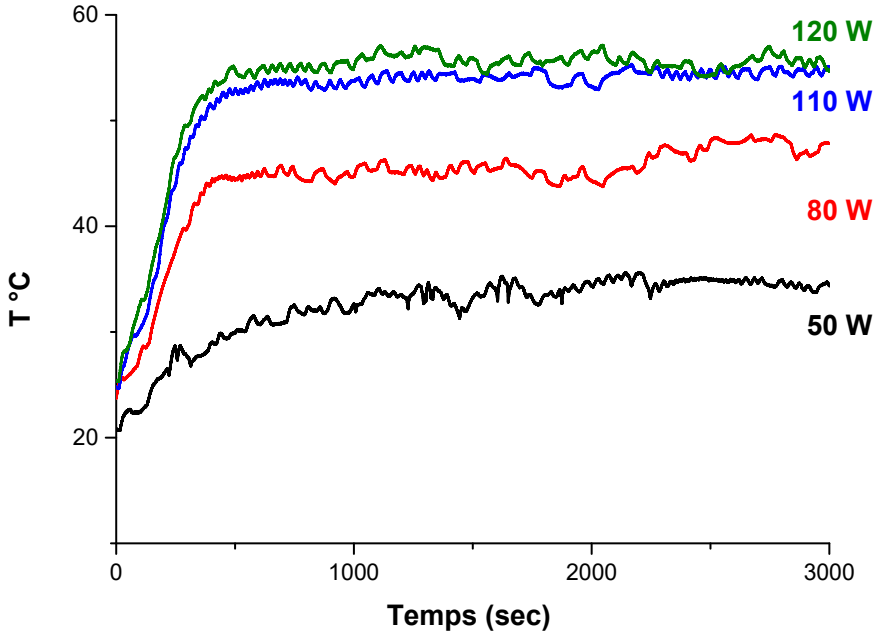



*Figure 45 : Evolution de la température avec une fibre optique positionnée à 445 cm après l'entrée du réacteur tubulaire au sein de la cavité micro-ondes d'un écoulement d'eau (débit de 1,5 mL.min$^{-1}$) sous une pression de 3 bars pour différentes puissances de micro-ondes appliquées : 50 W (en noir) ; 80 W (en rouge) ; 110 W (en bleu) ; 120 W (en vert)*

Comme observé sur la Figure 45, un régime stationnaire est atteint plus rapidement à puissance d'irradiation plus élevée : de l'ordre de 1000 secondes pour une puissance de 50 W et plutôt 400 secondes pour les puissances supérieures. Les températures moyennes reportées dans le Tableau 31, s'approchent de 60 °C, qui est une des températures associées aux processus hydrométallurgiques dont nous avons discuté plus haut, pour des puissances de 110 W et 120 W.

*Tableau 31 : Températures moyennes au palier d'un écoulement d'eau (débit de 1,5 mL.min$^{-1}$, P = 3 bar) en fonction de la puissance micro-ondes*

| Fluide | Puissance (W) | Température ( °C) |
|---|---|---|
| Eau | 50 | 35 |
| | 80 | 47 |
| | 110 | 54 |
| | 120 | 56 |

L'eau dans le tube atteint une température maximum, c'est-à-dire que celle-ci n'évolue plus lorsqu'un équilibre entre la chaleur absorbée sous irradiation micro-onde et la chaleur

transférée par le fluide à l'extérieur du réacteur, est atteint. Un schéma modélisant cet équilibre thermique est reporté dans la Figure 46.

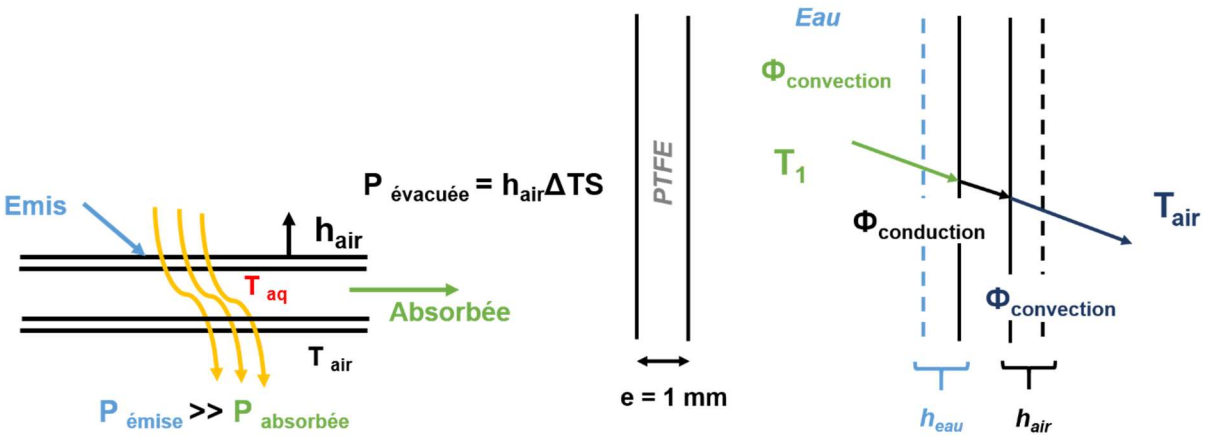



*Figure 46 : Schéma représentant la puissance micro-ondes absorbée par le matériau et la puissance évacuée décrite par le coefficient d'échange thermique pour atteindre un équilibre de température entre les deux milieux (à gauche) ; Schéma représentant une découpe du réacteur tubulaire avec les effets de transferts de chaleurs entre eau/paroi et paroi/air (à droite)*

En plus de la conduction dans la paroi du tube de téflon, la quantité de chaleur évacuée dépend du coefficient d'échange thermique ''h'' entre le fluide et la paroi, $h_{eau}$ et entre la paroi et son milieu extérieur $h_{air}$ [158]. Le coefficient $h_{eau}$ dépend de la viscosité du fluide et du débit [159]. Cette valeur de coefficient d'échange thermique est tabulée dans la littérature. A l'inverse, les valeurs de coefficient d'échange thermique paroi/air changent significativement selon les conditions opératoires. Il est difficile de récupérer une valeur dans la littérature. De même, la puissance micro-ondes effectivement absorbée par une solution aqueuse contenant du cobalt est difficile à transposer de la littérature car elle dépend de la composition du fluide mais aussi de la configuration expérimentale (four micro-onde et du réacteur dans la cavité). Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur le calcul du coefficient d'échange thermique paroi/air parce qu'il est possible de remonter jusqu'à cette valeur en émettant plusieurs hypothèses. Une fois cette valeur connue, la combinaison d'expériences et de résultats de modélisation théoriques nous permettra de déterminer la valeur de la puissance micro-ondes absorbée par les solutions aqueuses.

Les coefficients de transferts de chaleurs entre une paroi et des liquides et/ou gaz sont généralement compris entre [160]:

- *100 – 900 $W.m^{-2}.K^{-1}$* pour de l'eau en convection libre. Dans le cas d'un réacteur de dimension macrométrique, l'interaction entre le liquide et les parois sont faibles ;
- *100 – 15 000 $W.m^{-2}.K^{-1}$* pour de l'eau en convection forcée. Dans le cas d'un réacteur d'une dimension plus petite, l'échange de chaleur avec le milieu extérieur est alors accentué ;
- *5 – 25 $W.m^{-2}.K^{-1}$* pour de l'air en convection libre ;
- *10 – 500 $W.m^{-2}.K^{-1}$* pour de l'air en convection forcée.

Il est difficile de déterminer la valeur du coefficient d'échange thermique $h_{air}$ qui dépend des conditions opératoires. Selon la littérature, des simulations sont réalisées pour estimer la valeur de ce coefficient. Le flux convectif est défini selon l'équation suivante :

$$q = K.S.\ (T_{ext} - T) \qquad (51)$$

Avec :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{heau} + \frac{r1\ ln(\frac{r2}{r1})}{\lambda 1} + \frac{r1}{r2\ hair} \qquad (52)$$

*où ''h'' est le coefficient d'échange thermique, $h_{eau}$ l'échange eau/paroi et $h_{air}$ l'échange paroi/air en $W.m^{-2}.K^{-1}$ ; $T_{ext}$ la température extérieure en K ; T la température du fluide en K ; $\lambda$ la conductivité thermique du matériau en $W.m^{-1}.K^{-1}$, $r_1$ la rayon interne et $r_2$ le rayon externe du tube en m. Dans la formule ci-dessus, il faut utiliser un coefficient global d'échange K à travers la paroi en $W.m^{-2}.K^{-1}$.*

Nous avons donc choisi d'accéder expérimentalement à la valeur de ce coefficient d'échange thermique au sein du réacteur tubulaire de faible diamètre. L'appareil micro-onde utilisé est l'appareil multi-mode (cf annexe) qui présente une ventilation réglable au sein de la cavité. Il est paramétré pour cette expérience sur le niveau plus faible (force 1), qui est celui utilisé lors des expériences de chauffage micro-onde.

Le protocole appliqué pour la détermination du coefficient de transfert est le suivant :

*A partir d'un réservoir d'eau chauffé à 80 °C et calorifugé jusqu'à l'entrée du mini-réacteur tubulaire de faible diamètre, un débit fixé à 1,5 $mL.min^{-1}$ (qui équivaut au débit massique $\dot{m} = 2{,}5.10^{-5}\ kg.s^{-1}$) d'eau est introduit à l'aide d'une pompe péristaltique. Cette eau traverse tout le mini-réacteur et la température est suivie en trois points simultanément par fibre optique positionnées comme indiqué dans le schéma plus bas. Le temps de stabilisation est de 2 h afin de nous assurer que nous avons atteint un régime stationnaire.*

*Deux expériences ont été réalisées selon ce protocole : une première mesure 'à l'air libre' dans la cavité micro-onde sans ventilation avec porte fermé, et une deuxième mesure avec porte fermé de l'appareil et une ventilation de force 1 (sans irradiation micro-onde évidement).*

*Une température de 22,5 °C est mesurée au sein de la cavité par la fibre optique spécifique au micro-onde. Cette valeur correspondant à la température de l'air dans la cavité micro-ondes et reste constante au cours de l'expérience.*

*D'après les calculs effectués en annexe, les valeurs calculées du coefficient d'échange thermique h sont de 12 ,8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ en l'absence de ventilation dans l'enceinte micro-onde est de 23,8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ en présence de la ventilation. Les valeurs obtenues sont proches des valeurs tabulées pour un flux d'air dans le cas d'une convection libre. Ces valeurs seront arrondies à 10 $W.m^{-1}.K^{-1}$ et à 20 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les simulations afin de considérer les erreurs potentielles qui seraient induites par les hypothèses formulées.*

Ces valeurs de coefficients d'échanges thermiques obtenues expérimentalement sont utilisées plus loin pour déterminer, par comparaison avec des modélisations, la puissance absorbée par la phase aqueuse à la suite des mesures de températures des écoulements diphasique sous un chauffage micro-onde.

### 1.4.1. Chauffage de solutions acides et d'ions cobalt

Nous avons ensuite testé la sensibilité d'un écoulement d'HCl à 4 $mol.L^{-1}$ et une solution d'HCl identique dans laquelle du LCO a préalablement été totalement dissout (à raison de 20 $g.L^{-1}$). Les mêmes expériences ont été réalisées en flux mais à pression ambiante et dans ce cas-là un écoulement de kérosène pur a aussi été étudié. Puis des mesures ont été effectuées sous une pression de 3 bar afin de comparer les mesures de températures à pression ambiante. Les courbes d'échauffement au cours du temps sont reportées dans la Figure 47.

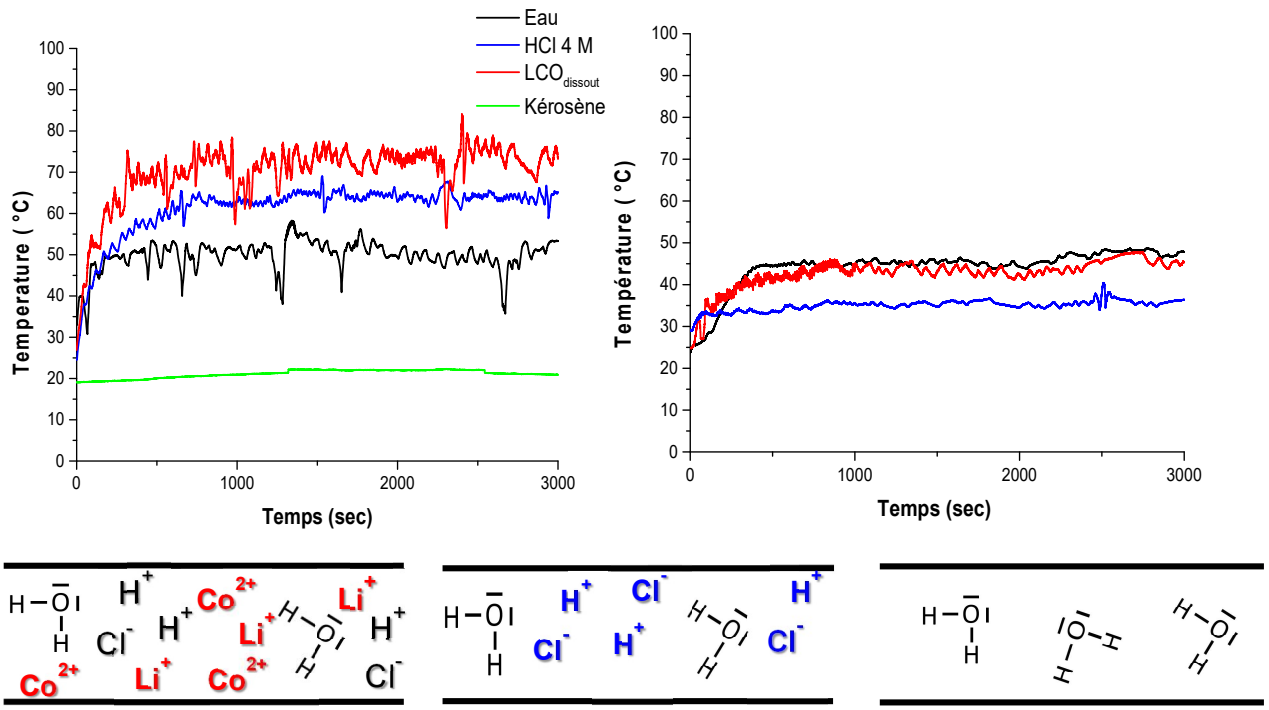



*Figure 47 : Evolution de la température d'un écoulement monophasique d'une solution : d'eau (en noir) ; d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ (en rouge) ; de kérosène (en vert) ; de LCO préalablement dissout dans de l'HCl 4 mol.L$^{-1}$ (en rouge) pour une puissance micro-ondes de 80 W à un débit de 1.5 mL.min$^{-1}$ sans pression (gauche) et sous une pression de 3 bar (droite)*

Dans les expériences à pression ambiante, on constate que, après 30 minutes d'irradiation à 80 W de puissance, l'écoulement de kérosène atteint un équilibre thermique mais avec un échauffement de moins de 5 degrés. Cela est conforme avec le fait que ce fluide est constitué de molécules apolaires, non sensibles aux ondes électromagnétiques. A l'opposé, les solutions aqueuses enrichies en ions (donc plus sensibles aux micro-ondes) présentent des plateaux thermiques plus élevés que celui de l'eau : 63 °C et 72 °C pour HCl et LCO respectivement au lieu de 50 °C dans l'eau pure.

*Tableau 32 : Mesures de températures moyennes des phases aqueuses d'un écoulement monophasique sans pression et sous une pression de 3 bar pour une puissance constante de 80 W*

| | Température sans pression ( °C) | Température à 3 bar ( °C) |
|---|---|---|
| Eau | 50 | 45 |
| HCl 4 $mol.L^{-1}$ | 63 | 35 |
| LCO | 72 | 43 |

On peut noter que les mesures de température sont totalement stables une fois le palier atteint, surtout pour la solution d'HCl 4 $mol.L^{-1}$. En l'absence de pression, des brusques chutes de température sont constatées notamment après un temps de chauffage de 1000 secondes. Cela correspond en fait à des bulles de gaz libérées pendant le chauffage circulant positionnées dans le mini-réacteur tubulaire de faible diamètre et qui sont mesurées par la fibre optique au moment de leur passage. De plus, lors des études thermiques pour des puissances micro-ondes plus élevées, des à-coups de pression peuvent être observés. Lorsque nous appliquons un régulateur de pression fixé à 3 bar, nous pouvons constater que les mesures de température sont plus stables par l'absence de formation de bulles de gaz. Cependant, lorsque nous comparons les mesures de températures d'un écoulement monophasique sans pression et d'un écoulement sous une pression de 3 bar, la température maximum chute. Plus encore, les sensibilités relatives des fluides semblent inversées. La température de l'eau est supérieure par rapport aux solutions contenant des ions alors que l'effet inverse était observé en l'absence de pression. Il est possible d'envisager que les gaz solubilisés dans la phase aqueuse modifient la sensibilité des fluides sous le chauffage micro-onde. D'après la Figure 47, la pression semble être un paramètre susceptible d'influencer la sensibilité des fluides sous le chauffage micro-ondes.

Dans le cas d'un écoulement monophasique, il est difficile de comprendre l'effet de la pression sur la sensibilité des fluides. Des études supplémentaires pour comprendre ces effets sont envisageables pour la suite. Toutefois, nous avons souhaité nous focaliser sur l'étude des transferts de chaleur d'un écoulement diphasique ainsi que sur la possibilité d'obtenir une différence de température pour répondre à un des objectifs de la thèse et du projet ANR : chauffer sélectivement la solution aqueuse.

Dans le cas d'un écoulement diphasique, l'équation de Navier-Stokes montre que la pression a un impact sur la taille des gouttes lors de leur formation. La mesure des gouttes

effectuée expérimentalement, indique que la taille de celles-ci diminue par rapport à un écoulement diphasique sans pression. Une différence de plus de 1 cm environ a été mesurée. Nous pouvons supposer que cette différence de taille des gouttes a un impact sur la capacité des fluides à s'échauffer sous le champ électromagnétique des micro-ondes.

Toutefois, malgré la sensibilité d'une solution en présence d'ions, le régime stationnaire ne semble pas être atteint plus rapidement que pour une solution moins sensible aux micro-ondes d'après la Figure 47. Pour une même puissance, quelle que soit la sensibilité du matériau, le temps pour atteindre ce régime stationnaire sera le même, soit 500 secondes environ. Ce résultat n'est a priori pas intuitif.

La différence significative de comportement sous irradiation micro-onde entre le kérosène et la phase aqueuse peut-être assez favorable à la création d'une différence de température dans un écoulement diphasique pour peu que le transfert de chaleur entre les deux fluides dans l'écoulement ne soit pas trop important.

## 1.5. Formation d'un écoulement diphasique

### 1.5.1. Effet des débits des fluides

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, la génération des gouttes et leurs dimensions sont contrôlées par les débits relatifs des fluides et la géométrie de la jonction. Cette étude sur la génération des gouttes a été effectuée en amont de la thèse par Wassim El Housseini [161] pendant un stage de master 2 au sein du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP).

Pour la formation d'un écoulement alterné, il est nécessaire d'introduire dans le réacteur tubulaire deux solutions immiscibles. La solution aqueuse est appelée la phase dispersée, parce que celle-ci n'a pas d'affinité avec le matériau hydrophobe du réacteur. La solution organique est appelée la phase continue, parce qu'elle est au contact des parois du réacteur tubulaire et glisse sur celles-ci.

Une première série d'expériences avec de l'eau et du kérosène a été réalisée afin de comprendre l'effet du débit des fluides sur la taille des gouttes. Le ratio des débits O/A a été maintenu à 2. Ce choix est lié à des résultats de la littérature, à ceux présentés dans les chapitres précédents et à ceux de l'équipe de Géoscience dans le projet ANR. La gamme de débit global se situe entre 1 $mL.min^{-1}$ et 1,5 $mL.min^{-1}$ afin de répondre à un objectif du projet ANR et de la thèse : une circulation des fluides au sein du réacteur tubulaire d'une heure maximum. L'eau

est remplacée par la suite par une solution d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ et par une solution de LCO totalement dissout dans de l'HCl 4 mol.L$^{-1}$ afin de déterminer si la nature de la solution aqueuse modifie la forme de l'écoulement diphasique.

Les tailles de gouttes aqueuses et organiques (déterminées par la moyenne d'au moins 20 gouttes mesurées au centre du ménisque entre les deux phases sur un flux stoppé) obtenues pour différents débits globaux de l'écoulement sont reportées dans la *Figure 48*. Pour des faibles débits, les tailles des gouttes sont aux alentours de 2,5 cm pour le kérosène et diminue à 2,1 cm pour les débits les plus élevés. De même, les tailles des gouttes d'eau baissent de 1,3 à 1,2 cm. Le ratio O/A de 2 reste à peu près conservé. La diminution globale des tailles des gouttes peut être intéressante pour augmenter les transferts de matières et de chaleurs aux interfaces. Pour une solution aqueuse composée non plus d'eau mais d'HCl ou de LCO dissout, la tendance est la même avec une légère augmentation globale du volume des gouttes aqueuses et organiques, voire même plus significative pour la phase aqueuse ce qui correspond à un ratio qui est légèrement en dessous de 2. Une explication à cette augmentation légère de la taille des gouttes en présence d'HCl concentré est que ce milieu est plus visqueux [Tableau 33] et que le décrochage des gouttes aqueuses au niveau du 'T'se fait plus difficilement et donc forme des gouttes plus longues.

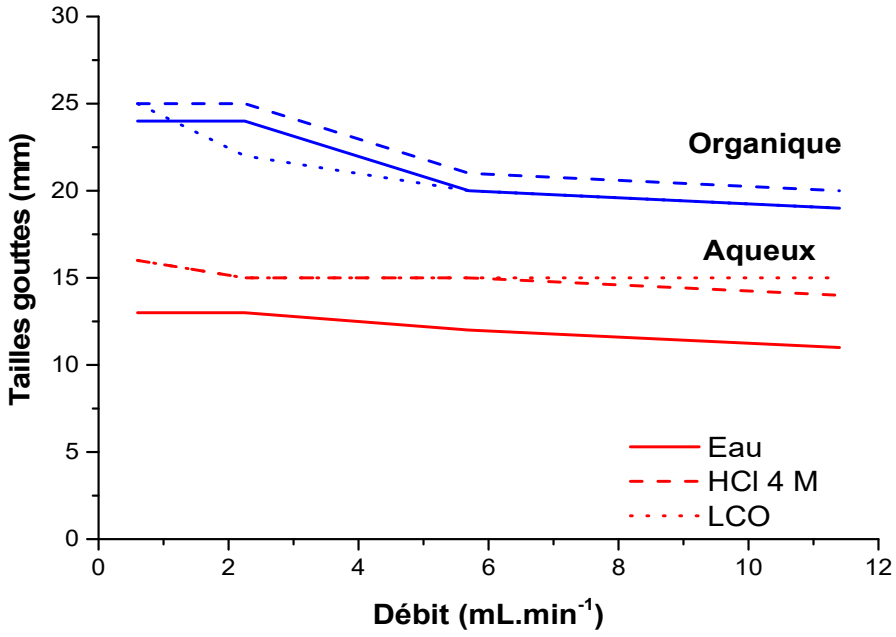



*Figure 48 : Evolution de la taille des gouttes d'un écoulement diphasique dans un réacteur tubulaire d'une longueur de 5 mètres à différents débit et pour des solutions aqueuses : d'eau ; d'HCl 4 mol.L$^{-1}$, d'une solution aqueuse de LCO totalement dissout à 20 g.L$^{-1}$ soit 4 g de LCO dans 200 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ à 25 °C et de kérosène pour la phase organique en jonction frontale*

*Tableau 33 : Viscosité d'une phase aqueuse d'eau, d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ et de LCO à 20 g.L$^{-1}$ totalement dissout dans de l'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ à 25 °C*

| | Eau | HCl 4 M | LCO cf annexe |
|---|---|---|---|
| Viscosité (Pa.s) | $10^{-3}$ | $1{,}53.10^{-3}$ | $2{,}7.10^{-3}$ |

Le débit a donc un impact mais plutôt faible sur la taille des gouttes. Pour conserver un temps de passage d'une heure dans le réacteur tubulaire de faible diamètre Nous avons choisi de nous positionner à un débit total de 1,5 mL.min$^{-1}$.

### 1.5.2. Effet de la jonction

La formation des gouttes dépend de plusieurs paramètres que l'on peut classer en deux catégories :

- *Physique* : la nature du matériau de la paroi (effet de mouillage), de la tension interfaciale entre les fluides, de la viscosité etc. ;
- *Mécanique* : le débit et la géométrie de la jonction.

Parmi ces paramètres, ceux associés aux solutions et au matériau du réacteur ne peuvent être modifiés car ils sont imposés pour des questions de sécurité ou de nécessité par l'application de dissolution-extraction du matériau des batteries.

Le paramètre supplémentaire étudié pour la génération des gouttes est donc la géométrie de la jonction.

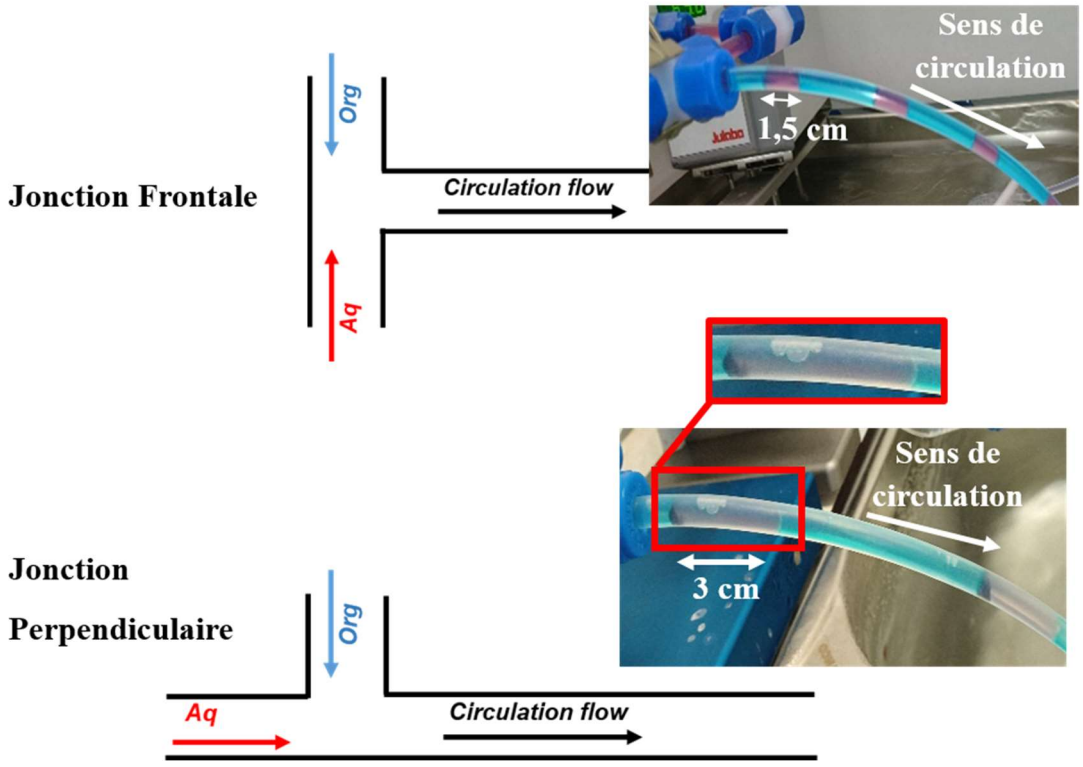



*Figure 49 : Schéma représentant les différentes jonctions utilisées pour la formation des gouttes dans le réacteur tubulaire fermé à faible diamètre d'un écoulement diphasique d'une solution aqueuse contenant 20 g.L$^{-1}$ de LCO, soit 5 g de LCO dans 250 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ et d'un mélange organique kérosène 85 % wt, A 336 10 % wt et dodécanol 5 % wt : jonction frontale (en haut) ; jonction perpendiculaire (en bas)*

Le choix de la géométrie de la jonction présente l'effet le plus significatif est l'influence la taille des gouttes formées. En effet, comme observé sur les photos de la

Figure 49, la taille des gouttes est jusqu'à deux fois plus grande dans le cas de la jonction perpendiculaire par rapport à la jonction frontale. Un autre aspect joue sur le choix de la jonction perpendiculaire est le fait que c'est la géométrie la plus favorable pour introduire les particules dans ce réacteur tubulaire fermé [Figure 49]. En effet, cela permet de faciliter l'insertion des particules lorsque la solution aqueuse se trouve dans le sens de circulation du flux. Nous discuterons de la suspension de particules dans le réacteur tubulaire dans le prochain chapitre. Les résultats obtenus expérimentalement sur la génération de la forme des gouttes indiquent qu'il est possible de modifier l'écoulement par le débit, mais que la géométrie de la jonction à plus d'impact sur la forme de l'écoulement diphasique.

## 1.5. Chauffage d'un écoulement diphasique

Nous avons, dans un premier temps, utilisé une jonction frontale pour générer l'écoulement diphasique chauffé sous micro-ondes. Nous avons testé un écoulement diphasique de kérosène associé à une des 3 phases aqueuses décrites précédemment avec un ratio organique/aqueux de 2/1 et des longueurs de gouttes de 1,5 cm et 3 cm respectivement dans le cas du système eau/kérosène, puis de 1,6 cm et 3,4 cm pour le cas HCl/kérosène et de 1,8 cm et 4.5 cm pour le système $LCO_{dissout}$/kérosène (la longueur des gouttes est augmentée par l'augmentation de la viscosité de la phase aqueuse).

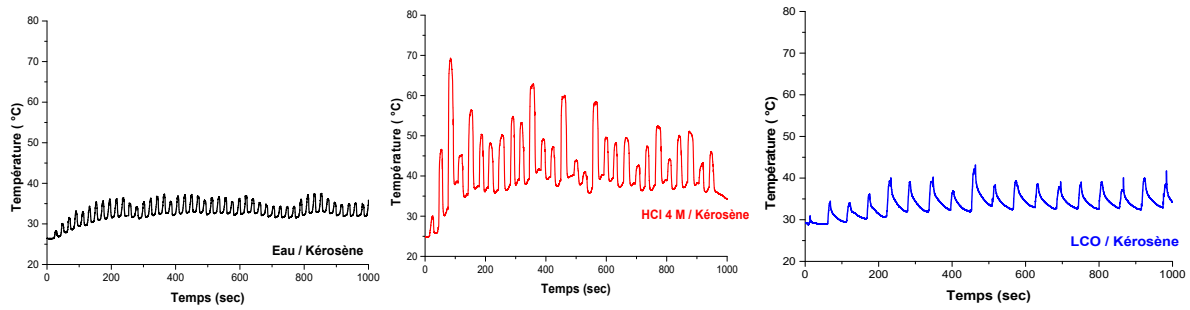



*Figure 50 : Profils de température d'un écoulement diphasique d'une phase aqueuse contenant de l'eau (en noir) ; de l'HCl 4 mol.L$^{-1}$ (en rouge) ; du LCO 20 g.L$^{-1}$ totalement dissout (en bleu) et de kérosène sous une pression de 3 bar et sous un chauffage micro-onde de 80 W (jonction frontale.*

*Tableau 34 : Températures moyennes des phases aqueuses et organiques d'un écoulement diphasique pour un débit total de 1,5 mL.min$^{-1}$ sous un chauffage micro-ondes de 80 W sous une pression de 3 bar*

| | T °C aqueux ( °C) | T °C organique ( °C) | **ΔT ( °C)** | Périodicité (goutte/minutes) |
|---|---|---|---|---|
| Eau/kérosène | 35,8 (+/- 1) | 31,8 (+/- 1) | **4** | 2 |
| HCl 4 mol.L$^{-1}$ /kérosène | 53,2 (+/- 5) | 39,5 (+/- 3) | **13,7** | 2 |
| $LCO_{dissout}$ /kérosène | 40 (+/- 2) | 33 (+/- 1) | **7** | 1 |

Chacune des trois courbes de la Figure 50 présente des oscillations de température périodiques corrélées avec les passages alternatifs des gouttes aqueuses (température élevée) et organiques (température basse) au niveau de la sonde de température. Par exemple, pour un

écoulement diphasique d'une solution d'HCl 4 mol.$L^{-1}$ et de de kérosène (système HCl/kérosène), la température des gouttes aqueuses est de 53,2 °C (+/- 5 °C) et la température des gouttes organiques est de 39,5 °C (+/ 3 °C). Les minimas de la courbe sont assez constants alors que les variations des maximas sont un peu plus importantes.

Dans l'écoulement diphasique HCl/kérosène, la sensibilité de la phase aqueuse est plus grande que pour le système eau/kérosène, de plus la température de la phase organique est plus élevée. Cette observation d'une meilleure sensibilité de la solution d'HCl est plus logique que celle fait en écoulement monophasique sous pression où nous avions observé une solution d'HCl moins sensible que l'eau [Figure 47]. De plus, nous avons pu observer des valeurs plus élevées de températures pour la phase organique lorsque celle-ci est en contact avec une phase aqueuse lors d'un système HCl/kérosène qui s'expliquent par un transfert thermique entre la phase aqueuse et organique où inversement, il est possible d'observer une température de la phase aqueuse moins importante qu'un système monophasique.

Des variations temporelles sont aussi observées entre les différentes expériences. Pour l'eau ou l'HCl comme phase aqueuse, la période temporelle est en bon accord avec le débit est la longueur des gouttes : la période est légèrement plus grande pour le système avec des gouttes un peu plus longues. Dans le cas du LCO dissout comme phase aqueuse, la périodicité observée est assez déroutante dans le sens où elle correspond à des gouttes qui seraient deux fois plus longues que celles mesurées. De plus, l'allure assez asymétrique de l'oscillation est assez différente de celle des deux autres expériences. La singularité de cette expérience mériterait une analyse plus approfondie mais nous avons préféré tester une jonction perpendiculaire avec cette même phase aqueuse car c'est celle-ci qui est utilisée pour l'injection des particules que nous présenterons dans le prochain chapitre.

Le nouveau système étudié est un écoulement diphasique d'une solution aqueuse acide de LCO à une concentration de 20 g.$L^{-1}$ préalablement dissout mis en contact avec du kérosène dans une jonction perpendiculaire. Dans cette configuration, une température maximum moyenne de 44 °C (+/- 4 °C) est mesurée, ainsi qu'une température minimum moyenne de 34 °C (+/- 2 °C) ce qui plus élevé que la jonction frontale. Le volume de chaque goutte aqueuse est plus grand dans le cas de la jonction perpendiculaire, et il y a moins d'interface entre les deux liquides par unité de volume ce qui diminue globalement les transferts de chaleur aux interfaces. Ainsi, une différence de température plus importante est attendue et observée lors d'un écoulement diphasique généré par une jonction perpendiculaire. D'un point de vue périodicité temporelle, la fréquence de passage des gouttes dans la jonction perpendiculaire est assez en accord avec les tailles de gouttes mesurées (seul le résultat de la jonction frontal semble

poser un problème). L'allure des oscillations reste tout de même asymétrique ce qui laisse penser qu'il peut y avoir une perturbation de l'allure des gouttes autour de la sonde de température ou que la génération des gouttes ne soit pas si régulière, la puissance micro-onde n'est pas absorbée de la même manière dans les phases aqueuses.

*Tableau 35 : Température moyenne d'un écoulement diphasique d'un système $LCO_{dissout}$ /kérosène sous un chauffage micro-onde d'une puissance constante de 80 W sous une pression de 3 bar*

| | $T_{aqueuse}$ moyenne (° C) | $T_{organique}$ moyenne (° C) | **ΔT ( °C)** | Périodicité (goutte/minutes) |
|---|---|---|---|---|
| Jonction frontale | 39 (+/- 3) | 33 (+/- 0.5) | **6** | 1 |
| Jonction perpendiculaire | 44 (+/- 4) | 34 (+/- 2) | **10** | 1 |

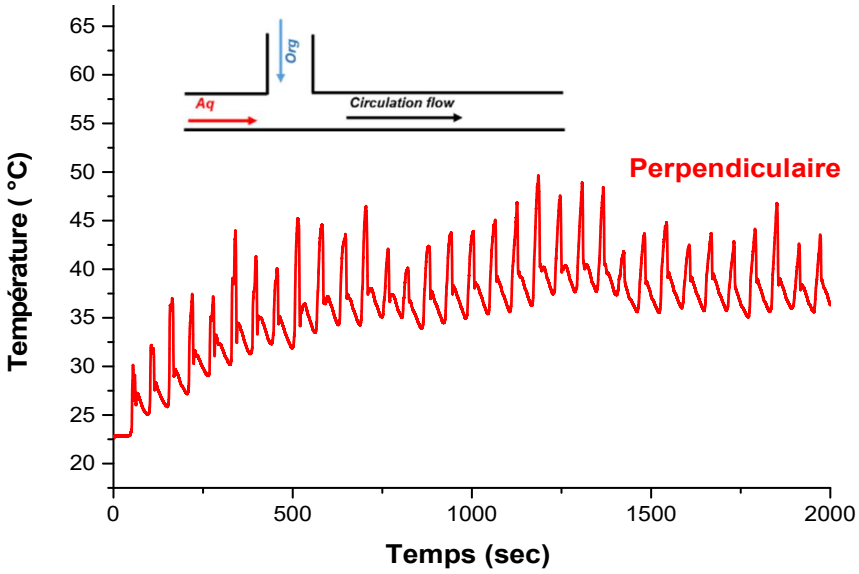



*Figure 51 : Profils de température d'un écoulement diphasique d'un système $LCO_{dissout}$/kérosène en jonction perpendiculaire sous un chauffage micro-onde d'une puissance de 80 W (débit total de 1,5 mL.min$^{-1}$ P = 3 bar)*

Comme l'objectif du système diphasique en flux est de dissoudre **et** d'extraire simultanément le cobalt du LCO, il faut aussi complexifier la phase organique. Pour cela, elle ne contiendra pas uniquement du kérosène mais sera en fait composée de 85 % wt de kérosène, 10 % wt d'A336 et de 5 % wt de dodécanol [conditions d'extraction du chapitre extraction].

Ce système réel diffère du modèle d'abord par le fait que l'A336 et le dodécanol sont légèrement plus polaires que le kérosène et donc plus sensible aux micro-ondes. Ensuite, l'extraction du cobalt (II) correspond à la formation d'une paire d'ions entre l'A336 protoné et le complexe tetrachlorocobalt anionique selon les équations (18) et (19) [Figure 52].

$$R_3N_{org} + H^+_{aq} + Cl^-_{aq} \leftrightarrows [R_3NH^+, Cl^-]$$

$$2\,[R_3NH^+,Cl^-]_{(org)} + [CoCl_4]^{2-}_{(aq)} \leftrightarrows [2(R_3NH^+),[CoCl_4]^{2-}]_{(org)} + 2\,Cl^-_{(aq)}$$

Nous avons donc vérifié que la sensibilité de la phase organique ainsi modifiée dans l'écoulement diphasique n'est pas suffisante pour faire disparaître la différence de température précédemment observé. La Figure 52 montre qu'une différence de température est toujours présente même avec une partie des ions cobalt (II) extraits dans la phase organique. Le régime permanent est obtenu au bout de 750 secondes avec une température basse similaire dans les deux cas de l'ordre de 35 °C. La différence de température est moins importante par rapport à un écoulement contenant une solution de kérosène avec 6 °C au lieu des 10 °C précédemment. Cela est en accord avec les hypothèses formulées plus haut. Le Tableau 36 rapporte les températures moyennes obtenues dans les deux conditions.

*Tableau 36 : Température moyenne des solutions aqueuses et organiques au sein d'un réacteur tubulaire de faible diamètre sous une puissance micro-onde de 80 W*

| | $T_{aqueuse}$ moyenne (° C) | $T_{organique}$ moyenne (° C) | **ΔT ( °C)** |
|---|---|---|---|
| $LCO_{dissout}$ / kérosène | 45 (+/- 3) | 35 (+/-3) | **10** |
| $LCO_{dissout}$ / solution organique | 41 (+/- 2) | 35 (+/- 2) | **6** |

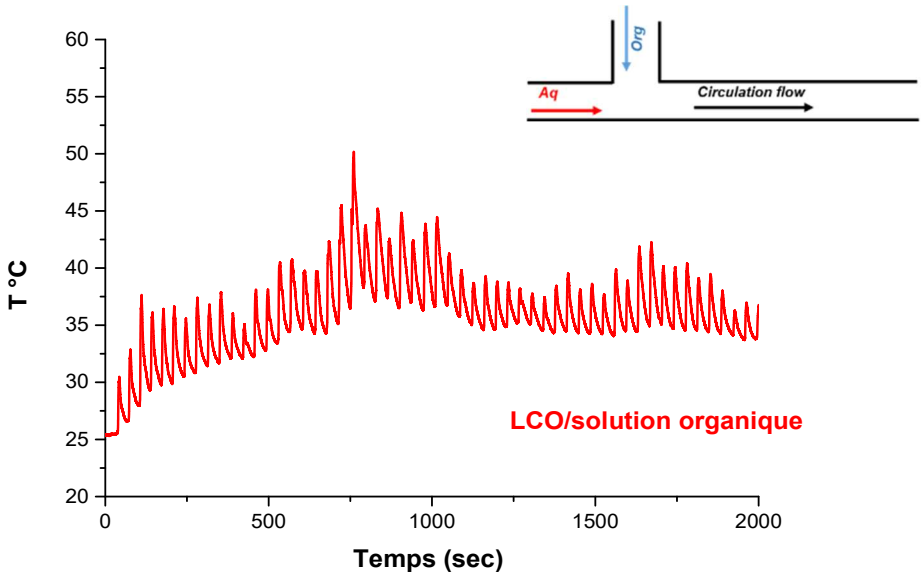



*Figure 52 : Profil en températures d'un écoulement diphasique d'un système $LCO_{dissout}$ /Solution organique sous un chauffage micro-ondes d'une puissance de 80 W (débit total de 1,5 mL.min$^{-1}$ P = 3 bar)*

Sur ces différentes expériences, les comportements des différents fluides sous irradiations micro-onde sont conformes à nos attentes et répondent aux tendances prévues par la littérature. Seul l'effet de l'augmentation de la pression sur la capacité de chauffage micro-ondes de ces liquides a donné des résultats non prévus notamment car de telles études sont rarement reportées.

La sensibilité des fluides a été très peu étudiée au sein d'un mini-réacteur tubulaire de faible diamètre sous la forme d'un écoulement monophasique ou diphasique, avec ou sans pression. Des études supplémentaires peuvent être envisagées pour essayer de comprendre ces différents phénomènes qui ne répondent pas à la théorie, notamment lorsque le système est mis sous pression.

### 1.6. Montage

La mise en place des conditions d'un réacteur batch agité d'une échelle macrométrique à un réacteur tubulaire de faible diamètre d'une échelle millimétrique est difficile à mettre en œuvre. Les différents paramètres des fluides tels que la viscosité, la densité ou encore les tensions interfaciales sont accentuées par la diminution d'échelle. Il est donc important de

considérer ces différents paramètres physiques des fluides pour permettre de transposer les études d'un réacteur batch agité à un réacteur tubulaire en flux continu. Généralement, le réacteur tubulaire est choisi en raison de sa dimension micrométrique ou millimétrique qui permet d'accentuer les transferts de matières et ainsi les rendements lors de synthèses ou d'extraction. Les transferts de chaleurs sont également plus importants ce qui permet de limiter les emballements thermiques. Les faibles dimensions en flux permettent souvent de travailler avec une quantité de solvant moins importante que pour un réacteur batch agité. Cependant, l'absence d'agitation nécessite de travailler avec des débits importants pour favoriser les interactions entre phases, les temps de séjours sont généralement entre 10 min et 20 min. Dans le cas d'un réacteur batch agité, les temps de séjours peuvent aller jusqu'à plusieurs heures. Il est ainsi possible de travailler des quantités plus importantes, mais les transferts de matières et de chaleurs sont moins importants qu'un réacteur tubulaire. Nous avons donc choisi de travailler avec un réacteur tubulaire d'une dimension millimétrique pour des raisons de d'interfaces, de sécurités et environnementales.

Nous avons pu mettre en place la formation d'un écoulement diphasique de type Taylor Flow sous la forme d'une alternance de gouttes aqueuses et organiques. Il est possible de modifier la forme de l'écoulement en ajustant les débits, ce qui entraine une diminution de la taille des gouttes. La modification de la jonction est le paramètre qui impacte le plus la forme de l'écoulement, la taille des gouttes est doublée. De plus, il a été montré au cours de cette première partie que la jonction permet d'introduire des particules dans le réacteur tubulaire. La configuration de la jonction de type perpendiculaire est alors choisie par la suite par sa capacité à introduire les particules.

Nous avons pu discuter plus haut de la pression qui serait la plus adaptée pour éviter la libération de gaz généré pendant la réaction de dissolution. Dans un réacteur batch agité, le gaz libéré n'est pas contraignant à cette échelle dans le sens où les vapeurs de gaz sont évacuées vers le milieu extérieur. Dans le cas d'un réacteur tubulaire fermé, la libération de gaz génère des à-coups de pression, qui peuvent être accentués par la dissolution des particules de LCO discuté dans le chapitre dissolution. Ces à-coups de pression peuvent être accentués sous un chauffage micro-onde par la présence de points chauds, même si ceux-ci n'ont pas été identifiés durant la thèse. C'est pourquoi, il est nécessaire de travailler avec un BPR positionné en aval du réacteur tubulaire. Lorsque la dissolution des particules sera étudiée, il est important de positionner un filtre à particule en amont de ce BPR pour éviter de l'endommager par les particules qui sont susceptibles de ne pas avoir été dissoutes pendant le chauffage micro-onde.

La Figure 53 récapitule le montage conçu à la suite de ces différentes études pour la suite de nos expériences.

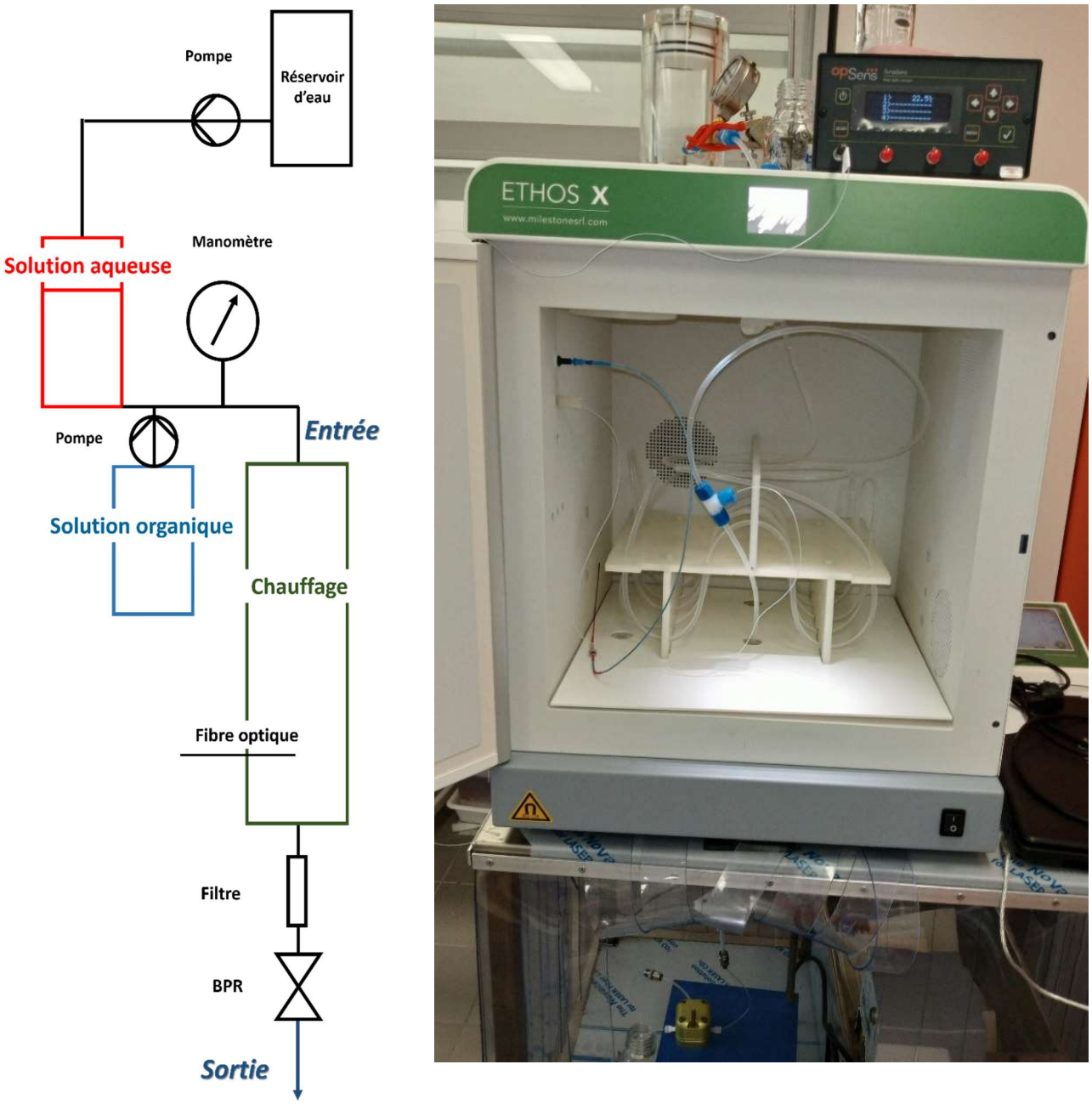



*Figure 53 : Schéma récapitulatif du montage du procédé utilisé pour le recyclage des matériaux d'électrodes des cathodes provenant des batteries au lithium-ion*

La conception du montage nous a permis de regrouper les différentes mesures de températures des fluides à cette échelle. Nous allons pouvoir nous baser sur ces paramètres expérimentaux pour nous permettre de développer un modèle de simulation afin d'estimer la puissance micro-onde absorbée par les fluides à cette échelle.

## 2. Modélisation du système

### 2.1. Introduction à la modélisation avec le logiciel COMSOL

En parallèle de la mise en place expérimentale du procédé millifluidique alterné avec introduction de particules à dissoudre dans la phase aqueuse, les phénomènes de transfert à cette échelle dans le réacteur millifluidique ont été étudiés via une approche de modélisation. Plusieurs modèles de simulation ont été développés en lien avec l'étude expérimentale par trois étudiants stagiaires de M2 : Wassim El Housseini, Valentin Courcerand et Xinyue Hao [161]–[163]. Les modèles d'écoulement ont été développés sur un logiciel de simulation appelé COMSOL. Ce logiciel permet de modéliser des phénomènes physiques et 'multiphysiques' en combinant plusieurs modules sur la base des conservations de la matière et de l'énergie. Selon la géométrie du système expérimental, il est possible de choisir une géométrie de modèle adaptée : 0D, 1D, 2D, 2D axisymétrique ou 3D, en symétrie axiale et 3D. Les calculs ne nécessitent pas de garder toutes les dimensions et une plus basse dimensionnalité implique des calculs simplifiés et plus rapides. La résolution des modèles de simulations est basée sur la méthode des éléments finis. Pour cela, la géométrie est divisée en un nombre d'éléments finis, par un maillage choisi pendant l'implémentation du modèle afin de s'approcher de la solution la plus correcte à partir de ce maillage qui sert à discrétiser l'espace [89], [164]. Ainsi, chaque nœud du maillage apportera une résolution de la solution et permettra de prendre connaissance de différents paramètres que l'on souhaite déterminer tels que : la vitesse de d'élément de fluide au niveau du nœud et sa température. Plus le modèle sera divisé en un nombre d'éléments finis, et plus la solution sera précise. Cependant, le temps nécessaire pour la résolution du calcul sera plus long.

#### 2.1.2. Construction du modèle

En premier lieu, il faut effectuer un travail de pré-traitement pour construire le modèle que l'on souhaite corréler à un mode expérimental [Figure 54]. Nous avons souhaité réaliser un modèle de simulation pour étudier la formation d'un écoulement diphasique. Ce modèle nous permettra de confirmer les caractéristiques des écoulements diphasiques obtenus par une jonction frontale ou perpendiculaire. Dans la suite, nous utilisons ces modèles pour simuler les

transferts de chaleurs entre les phases et ainsi estimer, par comparaison à l'expérience, la puissance micro-onde absorbée par la phase aqueuse.

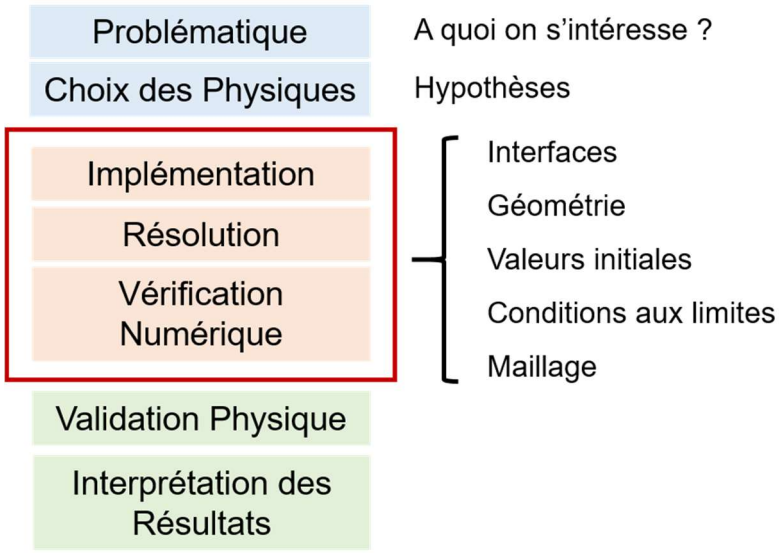



*Figure 54 : Schéma du processus pour modéliser un modèle numérique sous COMSOL*

Dans notre étude, nous avons d'abord simulé la formation d'un écoulement diphasique entre deux fluides immiscibles : de l'eau et du kérosène au sein du réacteur tubulaire fermé à faible diamètre en PTFE dont nous avons décrit les dimensions plus tôt dans ce chapitre. Les caractéristiques physico-chimiques des matériaux et des fluides du système sont tabulées dans la bibliothèque COMSOL, (densité, viscosité, tensions superficielles, capacité calorifique etc. certaines données sont reportées dans le Tableau 37).

*Tableau 37 : Tableau récapitulatif des paramètres physiques des matériaux utilisés pour la simulation d'un écoulement diphasique du logiciel COMSOL*

| | Eau | Kérosène | PTFE |
|---|---|---|---|
| Capacité calorifique, Cp ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) | 4180 | 2000 | - |
| Masse volumique, ρ ($kg.m^{-3}$) | 997 | 800 | 2150 |
| Viscosité, μ (Pa.s) | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | - |
| Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) | - | - | 0,25 |

La modélisation de la jonction de type frontale ou perpendiculaire (comme vue au chapitre bibliographique) est réalisée en géométrie 2D pour limiter les temps de calcul. Les débits des solutions aqueuse et organique sont choisis équivalents aux conditions expérimentales avec un ratio O/A égal à 2. Ces débits seront modifiés afin d'étudier leur effet sur la formation d'un écoulement diphasique au sein du canal.

Les paramètres que nous connaissons tels que : le débit et la tension d'interface entre les deux phases sont appelés les conditions initiales du système. Les conditions aux limites appliquées sont les vitesses des fluides à l'entrée du réacteur, la pression en sortie, la vitesse du fluide aux parois est supposée nulle.

En plus de l'aspect dynamique de la formation de l'écoulement diphasique, la modélisation numérique sous COMSOL comprend aussi les aspects de transferts de chaleur en chauffage conventionnel ou assisté par micro-ondes. Un couplage multiphysique entre l'écoulement diphasique et les transferts de chaleurs sera alors nécessaire pour prendre en compte ces deux phénomènes physiques. Pour pouvoir étudier le régime transitoire pour l'étude le type d'étude choisie pour la résolution du calcul est une étude temporelle.

### 2.1.3. Choix des modules

Le module utilisé pour modéliser les écoulements diphasique sous COMSOL est [164]: *Ecoulement diphasique* - *Level Set* – pour simuler l'interface entre deux fluides non miscibles selon la méthode Level Set.

Pour la méthode Level Set, une équation est nécessaire car elle possède un paramètre de réinitialisation. Ainsi, l'interface entre les deux fluides ne bouge pas, l'erreur est faible. Cette formule est conseillée pour des simulations millimétriques et macrométriques.

Le modèle est basé sur les propriétés physiques d'un fluide ainsi que sur les conditions opératoires répondant à la loi de Stokes pour la formation d'un écoulement diphasique basé sur le modèle appelé Level-Set qui permet de suivre l'interface entre deux phases. Les formules sont appliquées dans chaque domaine du système.

Pour prendre en compte les effets de transferts de chaleurs entre les deux phases liquides, le modèle de simulation a été complété par l'interface heat-transfer : *Heat transfer in fluid,* les transferts de chaleur peuvent s'effectuer par les solides, les liquides et dans les milieux poreux [165]. Pour cela, l'interface transfert de chaleur entre les fluides utilisé pour les phénomènes de conduction, convection et radiation. Même si cette interface est décrite comme une étude de transfert de chaleur entre fluides, il est possible d'ajouter un domaine solide pour

étudier les phénomènes de conduction. Ce module va nous permettre d'étudier les transferts de chaleurs à l'interface des deux phases ainsi que les transferts de chaleurs entre le fluide et les parois qui sont de type convectif.

### 2.2. Modélisation de la jonction pour la formation des gouttes

Le modèle a été construit à partir des informations du système et des choix effectués. La jonction entre phase aqueuse et organique est faite au niveau d'un 'T' comme décrit dans l'étude expérimentale. Une schématisation des résultats du modèle réalisé est représentée dans la Figure 55. On visualise la formation de l'écoulement diphasique d'une solution aqueuse d'eau (en rouge) et d'une solution organique de kérosène (en bleu) pour les deux géométries de la jonction. Le ratio O/A de 2 est visible dans le rapport des tailles des gouttes. Les tailles de gouttes obtenues avec la simulation (en gras dans le Tableau 38) sont assez proches de celles mesurées expérimentalement (en italique dans le Tableau 38). Cela est valable pour les deux géométries de jonctions.

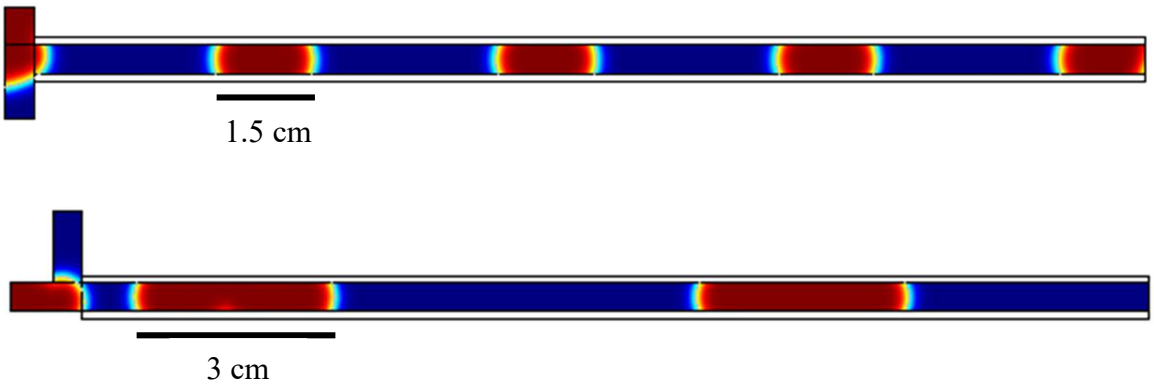



*Figure 55 : Formation d'un écoulement diphasique d'une solution aqueuse d'eau et de kérosène en fonction de la géométrie : jonction frontale (en haut) ; jonction perpendiculaire (en bas)* [161]–[163] *pour un débit total de 1.5 mL.min$^{-1}$*

*Tableau 38 : Evolution de la taille des gouttes en fonction de la géométrie utilisée et corrélation entre le modèle numérique avec les valeurs expérimentales*

| | **Gouttes aqueuses** | **Gouttes organiques** |
|---|---|---|
| **Jonction frontale** | **1,5 cm** | **3 cm** |
| *Expérimental* | *1,5 cm (+/- 0,1 cm)* | *3 cm (+/- 0,2 cm)* |
| **Jonction perpendiculaire** | **3,2 cm** | **5,6 cm** |
| *Expérimental* | *3,1 cm (+/- 0,5 cm)* | *6,2 cm (+/- 0,5 cm)* |

La comparaison entre les résultats du modèle numérique et les valeurs expérimentales montre que les modèles utilisés sont acceptables pour simuler des écoulements diphasiques dans un canal millimétrique. De plus, la simulation confirme que la géométrie de la jonction peut avoir un impact sur la taille des gouttes pendant la génération d'un écoulement diphasique ainsi que sur le ratio O/A qui est passé de 2 sous une jonction frontale à 1,75 en jonction perpendiculaire. Le ratio correspondant à une jonction particulière sera pris en compte lors de l'estimation de la puissance micro-onde absorbée par la phase aqueuse. En effet, la puissance micro-onde absorbée dépend du volume, le rendement énergétique estimé sera ajusté en fonction du volume aqueux introduit dans le réacteur tubulaire.

### 2.3. Estimation de la puissance micro-onde absorbée

La puissance micro-onde absorbée reste inconnue et difficile à déterminer. Pour cela, le modèle de simulation utilisée nous permet d'estimer la valeur de la puissance absorbée par la solution aqueuse en corrélant ces valeurs avec les mesures expérimentales de la Figure 50 et Figure 51 *d'un système $LCO_{dissout}$/kérosène.*

Pour cela, nous avons fait varier la puissance micro-onde supposée être absorbée dans le modèle numérique jusqu'à obtenir des valeurs de profils de température proches des résultats. Nous avons dans un premier temps utilisé dans le modèle la puissance micro-ondes appliquée, c'est-à-dire 80 W. Le modèle simulé de la solution aqueuse dans le réacteur micro-ondes étant de 20 mL en jonction frontale et de 25 mL en jonction perpendiculaire. En supposant que toute la puissance appliquée est absorbée par la solution aqueuse uniquement, cela revient à appliquer un terme source de $4.10^6$ $W.m^{-3}$ et de $3{,}2.10^6$ $W.m^{-3}$ pour les jonctions respectives dans la phase aqueuse si nous avons supposée qu'elle était totalement absorbée.

Les valeurs des températures de la solution aqueuse ont été suivies dans le cas d'une jonction frontale puis perpendiculaire pour étudier l'impact de la taille des gouttes sur la capacité à absorber les micro-ondes. D'après la Figure 50 et Figure 51, les mesures de températures d'un écoulement diphasique d'un système $LCO_{dissout}$/kérosène indiquent qu'un régime stationnaire est atteint après 500 secondes. Le débit total de cet écoulement est de 1,5 $mL.min^{-1}$. Nous pouvons alors supposer que le régime stationnaire pour ce type d'écoulement est atteint à une distance de 7 cm environ une fois que la phase aqueuse est chauffée par les micro-ondes. Ainsi, les valeurs des températures dans le modèle numérique sont récupérées à une distance de 15 cm après le début de la jonction afin de nous assurer que le régime stationnaire est bien atteint. Le coefficient d'échange thermique utilisé est de 20 $W.m^{-2}.K^{-1}$ tel que déterminé plus haut. Il sera alors possible d'estimer une puissance micro-onde absorbée en ajustant celle-ci jusqu'à se rapprocher des valeurs de températures expérimentales.

*Pour une taille aq/org : 1,5 cm/ 3cm d'une jonction frontale.*

*Tableau 39 : Valeurs de températures obtenues sous un modèle de simulation COMSOL en jonction frontale positionnée à 15 cm après la jonction pour un débit total de 1,5 $mL.min^{-1}$*

| | Taille gouttes aq | Taille gouttes org | T °C aq | T °C org | **ΔT (°C)** | h ($W.m^{-2}.K^{-1}$) | Puissance ($W.m^{-3}$) | Rendement énergétique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Modèle numérique* | 1,5 cm | 3 cm | 65 | 50 | **15** | 20 | $4.10^6$ | 100 % |
| | | | 54 | 42 | **12** | | $3.10^6$ | 75 % |
| | | | 44 | 36 | **8** | | $2.10^6$ | 50 % |
| | | | 40 | 34 | **6** | | $1,75.10^6$ | 43 % |
| *Expérimentale (pression 3 bar)* | *1,5 cm (± 0,1 cm)* | *3 cm (± 0,2 cm)* | *39* | *33* | ***6*** | - | - | |

D'après l'évolution de la température, il semblerait que pour cette géométrie, la puissance micro-onde réellement absorbée par la solution aqueuse soit environ de **43 %** de celle affichée sur le four micro-ondes. La valeur des températures obtenues par le modèle de simulation indique des températures proches des mesures de températures expérimentales à ± 1 °C. Ces différences de valeurs peuvent s'expliquer par le coefficient d'échange thermique qui a été supposé, ainsi sa valeur n'est peut-être pas exacte. La taille des gouttes modélisées ne sont

pas exactement celles de l'expérience (la dimension des gouttes issue de l'écoulement diphasique expérimentale n'est pas parfaite, la taille des gouttes varie entre 0,1 cm pour la phase aqueuse et 0,2 cm pour la phase organique) et cela peut également impacter la valeur de ces températures. Cependant, il est possible de se rapprocher d'une différence de température obtenue expérimentalement d'une valeur de 6 °C. De manière générale, nous constatons assez logiquement par la modélisation que plus la puissance micro-onde est absorbée, plus la différence de température est importante. Pour confirmer cette hypothèse d'une puissance micro-onde absorbée de l'ordre de 43 %, nous avons étudié l'évolution de la température des gouttes aqueuses pour des tailles de gouttes plus grandes.

Nous avons maintenant étudié la puissance micro-onde absorbée selon la taille des gouttes pour un même système $LCO_{dissout}$/kérosène. Nous avons vu plus haut que les gouttes sont plus grandes lorsque nous travaillons avec une jonction perpendiculaire. L'inconvénient de ce type de jonction, est le ratio O/A qui est légèrement diminué. Expérimentalement, le ratio O/A est de 2, mais via la modélisation, nous pouvons constater que ce ratio est diminué dont la valeur est : O/A de 1,75.

*Pour une taille aq/org : 3,2 cm/ 5,6 cm d'une jonction perpendiculaire.*

*Tableau 40 : Valeurs de températures obtenues sous un modèle de simulation COMSOL en jonction perpendiculaire positionnée à 15 cm après la jonction pour un débit total de 1,5 mL.min$^{-1}$*

| | Taille gouttes aq | Taille gouttes org | T °C aq | T °C org | **ΔT (°C)** | h ($W.m^{-2}.K^{-1}$) | Puissance ($W.m^{-3}$) | Rendement énergétique |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Modèle numérique | 3,2 cm | 5,6 cm | 82 | 41 | **41** | 20 | $3,2.10^6$ | 100 % |
| | | | 67 | 37 | **30** | | $2,4.10^6$ | 75 % |
| | | | 49 | 32 | **17** | | $1,6.10^6$ | 50 % |
| | | | 45 | 30 | **15** | | $1,4.10^6$ | 43 % |
| *Expérimentale (pression 3 bar)* | *3,1 cm (± 0,2 cm)* | *6,2 cm (± 0,3 cm)* | *45* | *35* | *10* | - | - | - |

Nous pouvons constater qu'avec l'augmentation de la taille des gouttes, la solution aqueuse chauffe plus. Ce phénomène a pu être mis en évidence pendant les mesures expérimentales de température en fonction des différentes géométries Figure 50 et Figure 51. La température des gouttes organiques est plus faible par rapport à la géométrie frontale. Il est possible d'expliquer cette différence de température par rapport à un écoulement formé en jonction frontale par la différence de taille des gouttes. L'échange de chaleur peut être lié au rapport surface/volume moins important pour des tailles de gouttes plus grandes ce qui peut impacter la diffusion de la chaleur de la phase aqueuse vers la phase organique. Nous avons pu constater plus haut via le modèle de simulation en jonction frontale, que la puissance micro-onde absorbée peut modifier la différence de température. Il a été possible de mettre en évidence l'effet de la puissance micro-onde sur l'évolution de la différence de température en jonction perpendiculaire également. Plus la puissance est absorbée et plus la différence de température augmente. En plus de la puissance micro-onde absorbée par la phase aqueuse, il est possible de modifier la différence de température avec la taille des gouttes lié à l'interface entre phase discutée plus haut. L'échange de chaleur étant moins favorable entre les phases, la différence de température est accentuée.

D'après les tendances de l'évolution de la mesure de température de la solution aqueuse, nous pouvons penser que la puissance micro-ondes absorbée soit du même ordre de grandeur par rapport aux valeurs expérimentales. Le rendement énergétique de la puissance micro-ondes absorbée par la phase aqueuse semble être de **43 %** à la suite des modélisations de températures malgré une différence d'absorption induit par le ratio O/A de 1,75 pour une jonction perpendiculaire et un ratio O/A de 2 pour une jonction frontale. La capacité d'absorber les micro-ondes semble être la même quelle que soit la taille des gouttes. La différence réside dans la différence de température entre les phases, plus la taille des gouttes est grande et plus l'écart de température est important. Nous pouvons supposer que cette différence de ratio peut réduire le transfert de chaleur de la solution aqueuse vers la solution organique. Ainsi, pour un ratio plus petit, la solution aqueuse aura tendance à conserver la chaleur qu'elle aura accumulée.

Ces résultats obtenus par les modèles de simulations nous ont permis de comprendre les transferts de chaleurs et l'absorption des micro-ondes. Seule environ 43 % de la puissance micro-onde émise est absorbée par les solutions aqueuses, (l'autre moitié étant réfléchie ou absorbée par autre chose dans la cavité) et ce quelle que soit la taille des gouttes. Cependant, la taille des gouttes semble être le paramètre qui impacte le plus l'évolution de la température ainsi que la différence de température. Nous pouvons également penser que le ratio O/A peut modifier cet écart de température.

## 2.4. Evaluation de l'agitation au sein des gouttes

Afin de nous guider sur la possibilité de former de turbulences au sein des gouttes, nous avons utilisé le logiciel COMSOL pour suivre l'évolution de la vitesse des fluides au sein des gouttes. En effet, il est difficile d'observer la formation de turbulence au sein des gouttes aqueuses expérimentalement, ni de les quantifier, tandis que la modélisation nous permet de nous indiquer si des turbulences sont présentes et quelle est la vitesse du fluide en fonction des débits. Pour cela, l'évolution des lignes de courant du fluide (appelées streamlines) a été visualisée sous COMSOL afin de comprendre les perturbations au sein des gouttes aqueuses, et de vérifier l'impact de la géométrie en spirale (succession de courbes toujours dans le même sens) ou curviligne (alternance de courbe de directions opposées) sur la formation de turbulences au sein des fluides. Les streamlines sont définies comme des vecteurs de la vélocité des fluides en un point. La force permettant une suspension des particules dans un écoulement est le même que ce soit pour une géométrie linéaire ou spirale [105]. De plus, pour ces deux types de géométries, les turbulences sont focalisées à l'interface des deux phases à l'arrière de la phase dispersée. Pendant notre étude sur la formation de turbulence à l'échelle millimétrique via les modèles de simulations, les géométries étudiées seront donc : linéaire et curviligne.

### 2.4.1. Turbulence des fluides dans un écoulement diphasique en géométrie linéaire

Les gouttes aqueuses présentes dans l'écoulement diphasique doivent à terme transporter les particules de LCO en cours de dissolution et les mélanger un minimum avec le solvant qui contient les réactifs nécessaires à leur dissolution. C'est pourquoi la modélisation d'écoulements diphasiques dans des tubes droits ou courbés peut nous renseigner sur la possibilité « d'agiter » la suspension par des mouvements de fluides dans la goutte. Nous avons commencé par regarder les trajectoires des éléments de fluide dans un tube rectiligne.

Le modèle développé par les trois étudiants stagiaires [161]–[163] présentés plus haut, nous a permis de suivre les vecteurs de vitesse en un point de la géométrie (12 cm) après le ''T'', pour un débit total de 1,5 $mL.min^{-1}$. La forme des gouttes étudiées correspond à celles générées par une jonction perpendiculaire. Dans un premier temps, l'évolution des streamlines (trajectoires des éléments de fluide) a été analysée au sein des gouttes aqueuses, à la suite de la formation de celles-ci à partir d'une jonction perpendiculaire. Les streamlines nous permettent de visualiser la forme du flux. De plus, il est possible de remonter au champ de vecteur

(vélocité). La vélocité est une quantité de vecteur projeté selon x et y dont la position varie avec le temps, il peut être défini selon : V (x,y,t).

La modélisation reportée dans la *Figure 56* donne la position des streamlines dans une goutte d'eau dans un tube linéaire. En dessous est reporté la moyenne de la norme de la projection des vecteurs vitesse des éléments de fluide dans le plan normal à l'axe du tube pour une abscisse donnée. Cela traduit en quelque sorte l'importance de la modification de la direction du vecteur vitesse des fluides par rapport à la direction attendue d'évolution.

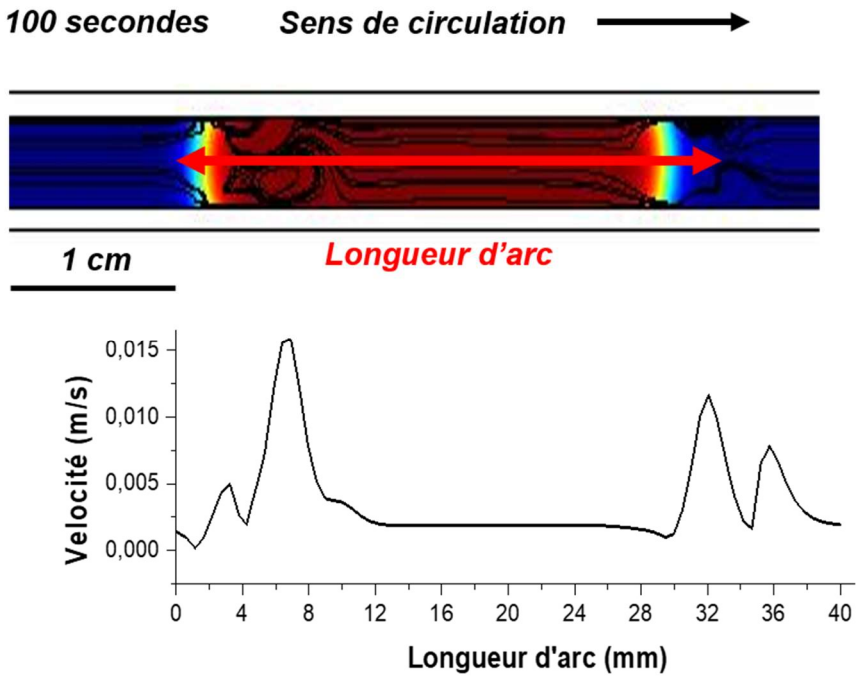



*Figure 56 : Evolution des streamlines d'une géométrie linéaire dans une goutte aqueuse suite à la formation de celle-ci à partir d'une jonction perpendiculaire à 100 secondes pour un débit total de 1,5 mL.min$^{-1}$*

Nous observons sur la Figure 56 des mouvements de convections radiaux qui indiquent une certaine turbulence du fluide, traduite par une vélocité plus élevée principalement à l'interface avant de la goutte aqueuse et quelques millimètres avant l'interface arrière de la goutte (selon le sens de progression indiqué dans la modélisation). A distance des interfaces entre les deux phases, la trajectoire de la vitesse du fluide devient parallèle à la paroi du réacteur tubulaire. Une géométrie de tube linéaire (ou à courbures faibles), permet peu de changer les orientations des vecteurs vitesse des éléments du fluide au sein du canal. La turbulence dans le fluide reste localisée à l'arrière de la goutte aqueuse. Une modification de la géométrie a été envisagée et étudiée pour permettre : l'ajout de coudes qui devrait permettre de créer des vortex par

réorientation d'un coude à l'autre et qui devrait améliorer le mélangeage au fur et à mesure que le fluide avance dans cette géométrie.

### 2.4.2. Turbulence des fluides dans un écoulement diphasique en géométrie curviligne alternée

Pour la construction du modèle sous COMSOL, les paramètres utilisés sont similaires à la géométrie linéaire. La courbure de la géométrie a été choisie de façon à pouvoir être expérimentalement reproduite avec le tube en teflon assez rigide par l'épaisseur de la paroi de 1 mm. La Figure 57 représente la géométrie curviligne avec une alternance de coudes utilisée pour former des turbulences dans les phases liquides.

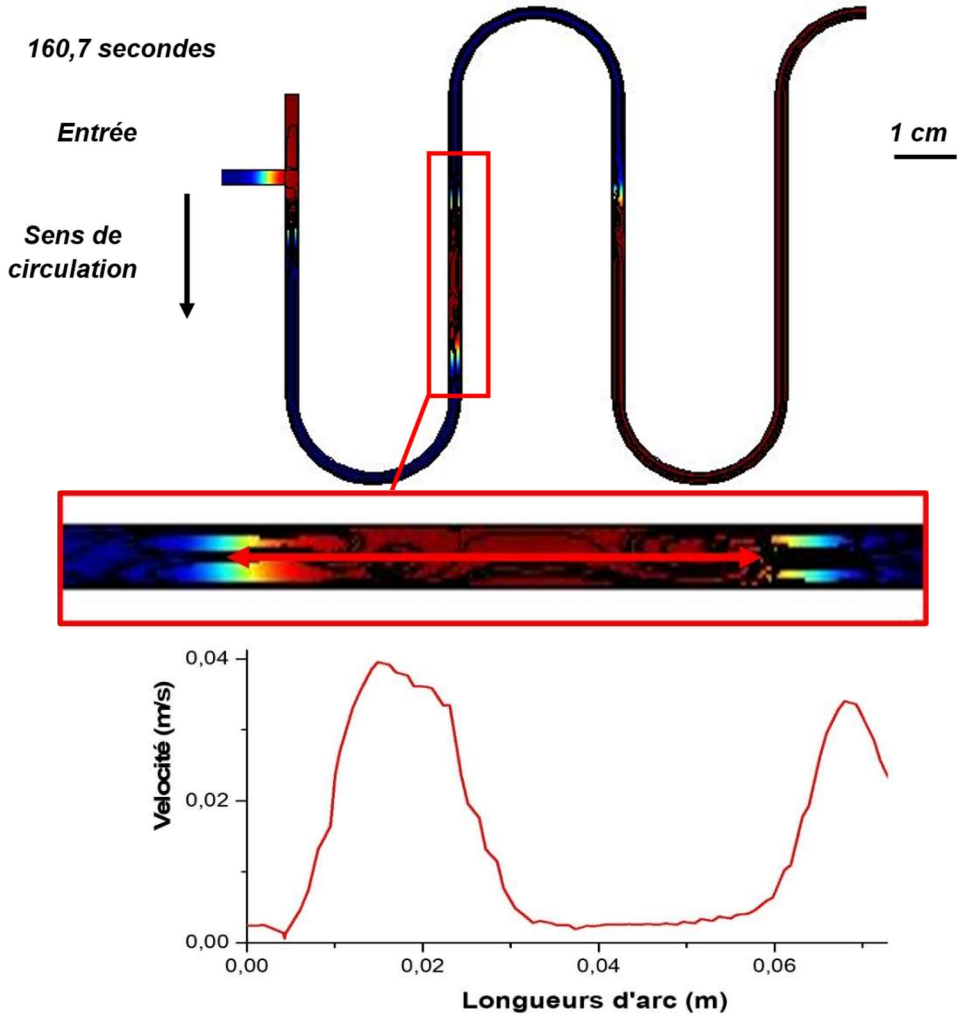



*Figure 57 : Evolution des streamlines d'une géométrie curviligne dans une goutte aqueuse par suite de la formation de celle-ci à partir d'une jonction perpendiculaire à 160,7 secondes*

La Figure 57 montre la trajectoire de la vélocité du fluide qui semble être de nature turbulente au sein de la goutte aqueuse à partir des streamlines tracées sur le logiciel COMSOL, d'après le graphique de la vélocité des fluides, selon le vecteur de vitesse tracé sur la géométrie en rouge. Nous pouvons constater que les mouvements de recirculation sont présents entre les deux phases au niveau des deux extrémités, mais aussi, plus significativement, au cœur de la goutte, indiquant un régime plus turbulent sur une grande partie de la goutte. Les maximales de vélocité du fluide dans une géométrie curviligne d'une valeur de 0,04 $m.s^{-1}$ au sein des gouttes aqueuses sont jusqu'à trois fois plus élevées que pour une géométrie linéaire d'une valeur de 0,015 $m.s^{-1}$.

## Conclusion

Ce chapitre nous a permis de définir et choisir les paramètres nécessaires à la confection du montage du réacteur tubulaire de faible diamètre pour répondre aux objectifs de l'ANR et de la thèse : dissoudre et extraire simultanément par la formation d'un écoulement diphasique. La formation de l'écoulement diphasique est possible en introduisant dans le réacteur tubulaire deux phases immiscibles. De plus, nous avons montré qu'il est possible de modifier la taille des gouttes par les débits si l'on souhaite diminuer celles-ci, ou par la géométrie de la jonction si on souhaite augmenter la taille des gouttes. Le point important de la géométrie de la jonction est la capacité à introduire les particules au sein du réacteur tubulaire lorsque nous étudierons la dissolution des particules présentées dans le chapitre suivant. C'est pourquoi la géométrie perpendiculaire a été choisie dans notre montage.

L'utilisation d'un BPR positionné en sortie est nécessaire pour éviter la formation de gaz dans le réacteur tubulaire qui peut devenir problématique après un temps de chauffage avancé. L'accumulation des bulles de gaz dans le réacteur tubulaire aura tendance à créer une augmentation de la pression au sein du réacteur jusqu'à une limite qui entrainera des à coup de pression.

Le montage nous a permis de suivre les mesures de températures de fluides encore non tabulés dans la littérature monophasique pour étudier la sensibilité des fluides. Ces mesures de températures ont mis en évidence que les phases aqueuses étudiées sont sensibles à la puissance micro-onde contrairement à la phase organique qui est apolaire et dont la sensibilité à ce chauffage a pu être démontré et confirmé par la littérature. Ces mesures de températures indiquent qu'il est possible d'obtenir une différence de température entre les deux phases. Cette différence de température a été confirmé suites aux mesures de température d'un écoulement diphasique de trois systèmes : eau/kérosène ; HCl/kérosène ; $LCO_{dissout}$ /kérosène. Ces trois systèmes montrent la formation d'une différence de température des deux phases. Ces mesures obtenues servent de référence pour le développement du modèle numérique d'un écoulement diphasique.

Ce modèle numérique confirme la formation d'un écoulement diphasique par les deux phases immiscibles, ainsi que la possibilité de modifier la taille des gouttes par la géométrie de la jonction. La jonction perpendiculaire permet d'augmenter la taille des gouttes par rapport à une jonction frontale. Les modèles ont donc été validés par la formation des écoulements diphasiques obtenues expérimentalement. Nous avons donc pu appliquer la puissance micro-onde focalisée sur la phase aqueuse grâce à la sensibilité particulière de celle-ci au chauffage

micro-onde pour estimer la puissance micro-onde réellement absorbée par la phase aqueuse. En comparant les mesures de températures des phases aqueuse et organique aux températures indiquées via la modélisation, la puissance micro-onde transformée en chaleur serait de **43 %** environ.

# Chapitre 5 : Dissolution de particules de LCO dans un réacteur tubulaire

# Chapitre 5 : Dissolution de particules de LCO dans un réacteur tubulaire

**INTRODUCTION** ..... **161**

**1. INTRODUCTION D'UNE SUSPENSION DE PARTICULES DANS UN REACTEUR EN FLUX CONTINU** ..... **162**

**1.1.** INSERTION DES PARTICULES, TAILLE DES GOUTTES ET CONTROLE DES FLUX ..... 163

**1.2.** QUANTITE DE PARTICULES INTRODUITE DANS LE REACTEUR TUBULAIRE ..... 164

**1. OPTIMISATION DU MAINTIEN EN SUSPENSION DES PARTICULES** ..... **166**

**1.1.** PARAMETRES INFLUANT LA SEDIMENTATION ..... 166

**1.2.** MISE EN APPLICATION PRATIQUE ..... 167

*1.2.1. Circulation des particules en réacteur tubulaire* ..... *167*

*1.2.2. Optimisation de la géométrie du réacteur tubulaire* ..... *171*

**3. ETUDE DE DISSOLUTION EN REACTEUR TUBULAIRE** ..... **173**

**3.1. CHAUFFAGE CONVENTIONNEL** ..... 174

**3.2. CHAUFFAGE MICRO-ONDES** ..... 176

**CONCLUSION** ..... **180**

**CONCLUSION GENERALE** ..... **182**

## Introduction

Le système de réacteur en flux, présenté dans le chapitre précédent et testé pour des écoulements de fluides, doit maintenant être placé en conditions d'utilisation, c'est-à-dire avec des particules de LCO en suspension dans la phase aqueuse (du moins avant leur dissolution complète). Cet aspect va induire des contraintes techniques que nous allons détailler.

Ce dernier chapitre expérimental porte, dans un premier temps, sur l'introduction et l'évolution de particules de LCO en suspension dans le réacteur tubulaire. L'écoulement des fluides dans ce type de réacteur induit un régime laminaire qui se traduit par l'absence d'agitation dans l'écoulement favorisant ainsi la floculation. Ainsi, transférer quantitativement les particules en suspension dans le réservoir vers le réacteur tubulaire est le premier défi technique abordé dans le chapitre. Le maintien en suspension de celles-ci en modifiant la géométrie du réacteur tubulaire constitue le second verrou technique. Il est important de créer une agitation au sein de ce réacteur tubulaire afin de favoriser la dissolution des particules par renouvellement du fluide autour d'elle de manière comparable à un réacteur batch agité.

L'étude de l'efficacité de la dissolution des particules dans le réacteur tubulaire constitue la deuxième partie de ce chapitre. Le système batch étudié précédemment sert de référence pour le système en flux, et les deux modes de chauffage, par convection ou sous irradiation micro-onde sont étudiés.

## 1. Introduction d'une suspension de particules dans un réacteur en flux continu

Nous avons discuté, dans le chapitre précédent, l'effet de la géométrie de la jonction sur la formation des gouttes d'un écoulement diphasique. Cependant, la géométrie de la jonction est finalement définie par la capacité d'introduire quantitativement les particules dans le réacteur. En effet, en comparant la quantité de particule en suspension introduite dans le réacteur tubulaire après une jonction frontale et une perpendiculaire, l'insertion de la phase aqueuse dans le même sens de circulation du flux après la jonction (donc jonction perpendiculaire) a montré une efficacité de 100 % alors que ce n'est pas le cas de la jonction frontale ou la goutte aqueuse change de direction au niveau du 'T'. Pour permettre l'insertion des particules, il faut les maintenir en suspension dans le réacteur et dans le tube le reliant au T assez longtemps pour éviter des pertes par floculation. Pour cela le réservoir est agité, et la pompe est retirée de la portion de tube entre le réservoir et le 'T'. En effet, quel que soit le type de pompe employé (pompe à membrane ou péristaltique) le passage de la pompe bloque une grande quantité de particules en amont. La solution trouvée est un réacteur à piston spécialement conçu afin de limiter une accumulation des particules en amont de la pompe. Le réacteur confectionné est en PMMA résistant chimiquement à une solution d'acide chlorhydrique, ainsi qu'à la pression grâce à des parois d'une épaisseur de 1 cm. La suspension aqueuse est placée en bas du réservoir en dessous d'un piston en PTFE dont le déplacement est obtenu par introduction d'eau sous pression par une pompe. L'étanchéité au niveau du piston en PTFE est assurée par des joints. Le débit d'eau au-dessus du piston va définir le débit de sortie de la suspension de particules dans la partie basse. Dans la partie basse du réacteur, le maintien de la suspension est assuré par un barreau aimanté (500 rpm) car le réacteur est placé sur une plaque d'agitation magnétique [Figure 58].

*Figure 58 : Images du fonctionnement du réacteur à piston en PTFE coulissant le long de la paroi du réacteur en PMMA à l'aide d'une pompe positionnée en amont du réacteur avec un débit d'eau de 0,5 mL.min$^{-1}$*

### 1.1. Insertion des particules, taille des gouttes et contrôle des flux

Comme nous avons pu en discuter dans le chapitre matériels et méthodes, la modification de la jonction peut modifier la taille des gouttes. Une jonction frontale génère un écoulement diphasique avec une taille de gouttes aqueuses de 1,5 cm (± 0,1 cm) et une taille de gouttes organiques de 3 cm (± 0,2 cm). Une jonction perpendiculaire génère un écoulement diphasique avec des tailles de gouttes deux fois plus importantes. Cependant, la présence de particules en suspension dans la phase aqueuse peut modifier cela. La Figure 59 montre l'allure des gouttes que l'on obtient en jonction frontal ou latérale avec le nouveau système d'introduction de la suspension. Le débit total reste de 1,5 mL.min$^{-1}$ mais dans le cliché de section tubulaire de la Figure 59 les tailles des gouttes aqueuses et organiques sont très similaires. Ainsi, le ratio O/A de 2 n'est pas conservé ; il se rapproche de 1. En modifiant le débit des pompes dans cette nouvelle configuration il est possible de revenir à un ratio de 1,85 tout en conservant un débit total de 1,5 mL.min$^{-1}$.

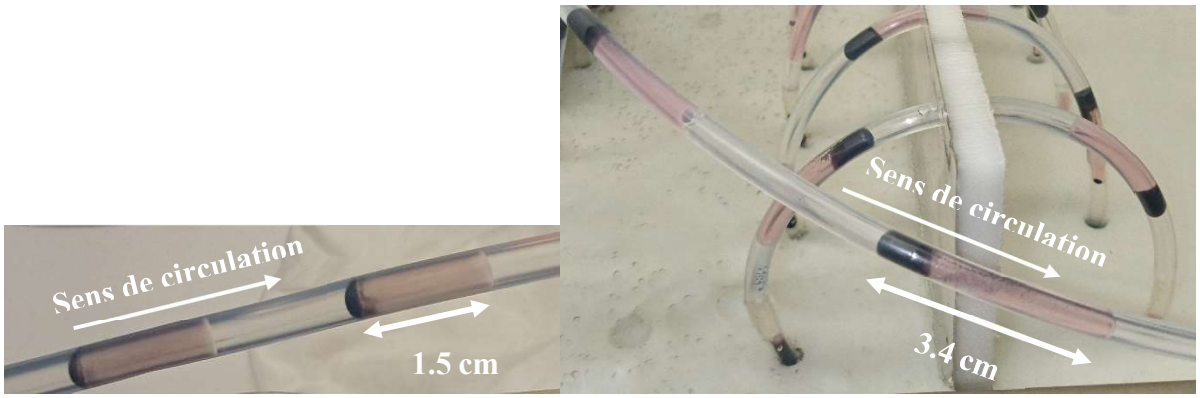



*Figure 59 : Evolution de la taille des gouttes en fonction de la géométrie de la jonction : frontale (à gauche) ; perpendiculaire (à droite) pour un débit total de 1,5 mL.min$^{-1}$*

L'introduction qualitative des particules est rendue possible par ce réacteur à piston et on peut ajuster débit et ratio entre organique et aqueux. Cependant, il nous faut encore déterminer précisément la quantité de particules introduites sur toute la durée de l'utilisation du réacteur tubulaire pour s'assurer que celle-ci reste constante au cours du temps. Dans le cas de la *jonction frontale*, au bout d'une dizaine de minutes la quantité de particules introduites devient nulle. De plus, une accumulation des particules est observée au niveau du 'T'. C'est la raison pour laquelle par la suite nous nous sommes essentiellement intéressés à la quantité de particules introduites par la *jonction perpendiculaire*, dont l'introduction des particules semble rester constante même après 1 heure.

### 1.2. Quantité de particules introduite dans le réacteur tubulaire

L'introduction des particules est donc suivie pour un écoulement diphasique d'une suspension à 20 g.L$^{-1}$ de LCO dans de l'eau ou dans de l'acide chlorhydrique à 4 mol.L$^{-1}$ en alternance avec des gouttes de kérosène. Cet écoulement diphasique est réalisé à 25 °C à travers tout le réacteur en l'absence d'extractant dans la phase organique afin de limiter le transfert du cobalt de la phase aqueuse vers la phase organique et de nous focaliser sur la dissolution du cobalt en phase aqueuse. Des fractions aqueuses et organiques sont récupérées en sortie du réacteur tubulaire, toutes les 10 minutes, pendant 1 heure. Les phases sont séparées manuellement pour récupérer la solution aqueuse afin de dissoudre totalement les particules introduites dans le réacteur tubulaire (et non encore dissoutes) par un chauffage conventionnel à 80 °C suffisamment long. Les solutions aqueuses, après dissolution des particules, sont

récupérées et analysées par spectroscopie UV-visible pour quantifier le cobalt présent en solution aqueuse. Cette analyse nous permettra de suivre l'évolution du cobalt introduit par rapport à la quantité souhaitée, les résultats sont rapportés à un pourcentage de cobalt (100% correspondant au pourcentage de cobalt dans le réservoir) et reportés dans la Figure 60.

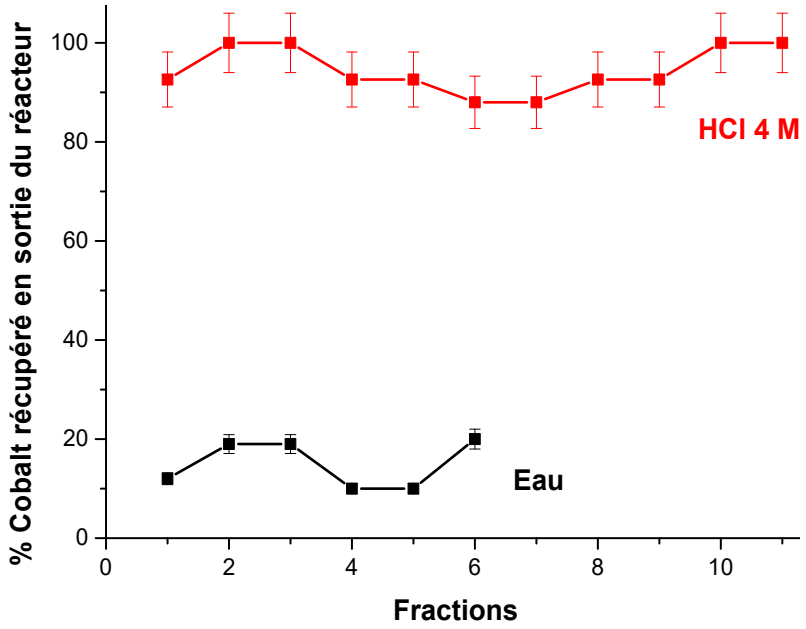



*Figure 60 : Evolution de la quantité de particules de cobalt introduites dans le réacteur tubulaire pour une concentration de 20 g.L$^{-1}$ de LCO dans de l'eau (en noir) ou dans de l'HCl 4 mol.L$^{-1}$ (en rouge) avec la jonction perpendiculaire*

Le graphique de la Figure 60 montre une quantité de cobalt introduite dans le réacteur tubulaire presque constante et proche de 100 % quand le solide est suspendu dans une solution d'acide chlorhydrique 4 mol.L$^{-1}$. Une suspension de particules dans de l'eau est beaucoup moins bien introduite ou transportée avec au maximum une quantité de 20 % insérée dans le réacteur tubulaire. Plusieurs explications peuvent être proposées à cette différence : d'abord, une partie des particules est déjà dissoute dans le réservoir (de l'ordre de 40 % dans HCl 4 mol.L$^{-1}$ à 25 °C) donc plus de cobalt est transporté en sortie sous une forme déjà dissoute. De plus, cette dissolution crée une porosité qui doit modifier la tendance à floculation de la suspension. Enfin, le milieu acide va charger positivement les surfaces des particules ce qui peut aussi aider à la stabilisation de la suspension colloïdale. Ainsi, la totalité du LCO dissout ou non est régulièrement introduit dans le réacteur grâce à notre dispositif.

## 2. Optimisation du maintien en suspension des particules

La très grande majorité des écoulements diphasiques étudiés sont des écoulements de types liquide/liquide (L/L) réalisés en l'absence de particules dispersées. Ce type d'écoulement est connu sous le nom de Taylor flow. L'ajout de particules dans ce type d'écoulement, est surtout utilisé pour des applications en catalyse [166], [167] où l'on parle alors de Slurry Taylor Flow (STF). Les particules se trouvent généralement dans la phase continue où les interactions sont accentuées par l'affinité entre le fluide et la paroi qui permettent de transférer la force nécessaire pour induire une circulation à l'intérieur de la goutte.

### 2.1. Paramètres influant la sédimentation

Le réacteur tubulaire de faible diamètre, en l'absence d'agitation, peut provoquer une agglomération des particules à l'interface entre les deux phases [Figure 59] ce qui peut avoir un effet sur la cinétique de dissolution des particules par l'absence de renouvellement du solvant autour des particules. Il est nécessaire de créer des mouvements de convections au sein des fluides pour essayer de compenser cette absence d'agitation mécanique.

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre bibliographique, les grandeurs caractéristiques sur lesquels il est possible d'agir pour créer la formation de turbulence sont définies par des nombres adimensionnels tels que le nombre de Reynolds ou le nombre de Shields [99], [105]. Ces nombres adimensionnels dépendent de la vitesse du fluide, du diamètre du canal, de la taille des particules et de la différence de viscosité entre les particules et le solvant. Le diamètre du canal n'a pas été modifié pour garder un ratio surface/volume suffisamment petit pour conserver un transfert de matière suffisamment important. La taille des particules de 12 µm a également été conservée pour éviter d'introduire dans le procédé une étape de broyage préliminaire des particules pour diminuer leur dimension.

L'augmentation de la vitesse pour essayer de créer des turbulences est envisagée. Il faut cependant augmenter la longueur du réacteur tubulaire pour maintenir une durée de chauffage constante.

La réorientation du fluide dans l'écoulement par l'introduction de courbures alternées du réacteur tubulaire est aussi réalisée car c'est une solution qui permet de conserver les dimensions globales du réacteur, sans modifier le débit. De plus, les simulations du chapitre précédent montrent que cela augmente le caractère turbulent du flux.

## 2.2. Mise en application pratique

### 2.2.1. Circulation des particules en réacteur tubulaire

L'effet de la vitesse sur la suspension des particules au sein des gouttes est le paramètre qui a été étudié dans un premier temps. Le système étudié est le même que décrit précédemment. Un écoulement diphasique d'une solution aqueuse contenant 20 $g.L^{-1}$ de LCO dans de l'HCl à 4 $mol.L^{-1}$ et de kérosène à 25 °C pour nous focaliser essentiellement sur la dissolution des particules de LCO dans la phase aqueuse.

De par le faible diamètre du tube constituant le réacteur, l'écoulement des fluides sont de types laminaires [168], [169]. Un nombre de Reynolds de 300 [105] serait suffisant pour assurer une suspension des particules. Comme le nombre de Reynolds est proportionnel à la vitesse d'écoulement, il faudrait multiplier le débit par 80 si nous souhaitons parvenir à un écoulement turbulent. Pour maintenir un temps de séjour de 1 heure dans le réacteur, cela impliquerait d'augmenter la longueur du réacteur tubulaire à 400 mètres ce qui est irréaliste.

Le deuxième nombre adimensionnel étudié est le nombre de Shields qui permet d'estimer la capacité de circulation des particules au sein d'une goutte d'un écoulement diphasique. Ce nombre adimensionnel tient compte de la nature des particules et de leurs capacités à se trouver en suspension plutôt qu'être transporté par la formation de turbulence au sein des fluides. Nous avons décidé de nous focaliser sur ce nombre adimensionnel que nous avons présenté dans le chapitre bibliographique pour étudier le comportement des particules sous différents régimes.

Le nombre de Shields ($\theta$) a été calculé pour des débits expérimentalement réalisés de 1,5 $mL.min^{-1}$, 3 $mL.min^{-1}$ et 6 $mL.min^{-1}$. Ensuite, dans ces conditions expérimentales, nous avons déterminé les rapports $L_c/R_p$, où $L_c$ est la longueur de circulation des particules au sein des gouttes (cf. Figure 61). Cette longueur est mesurée manuellement comme étant la longueur maximale d'observation de particules dans la goutte en partant de l'arrière de celle-ci, et Rp le rayon de la goutte, dont la valeur est de 0,2 cm dans notre cas. Les nombres de Shields calculés, avec le ratio $L_c/R_p$ sont reportés dans la Figure 62 pour être comparée avec les modèles de la littérature [figure 11 du chapitre bibliographique] et ainsi avoir une idée du régime dans lequel nous nous trouvons.

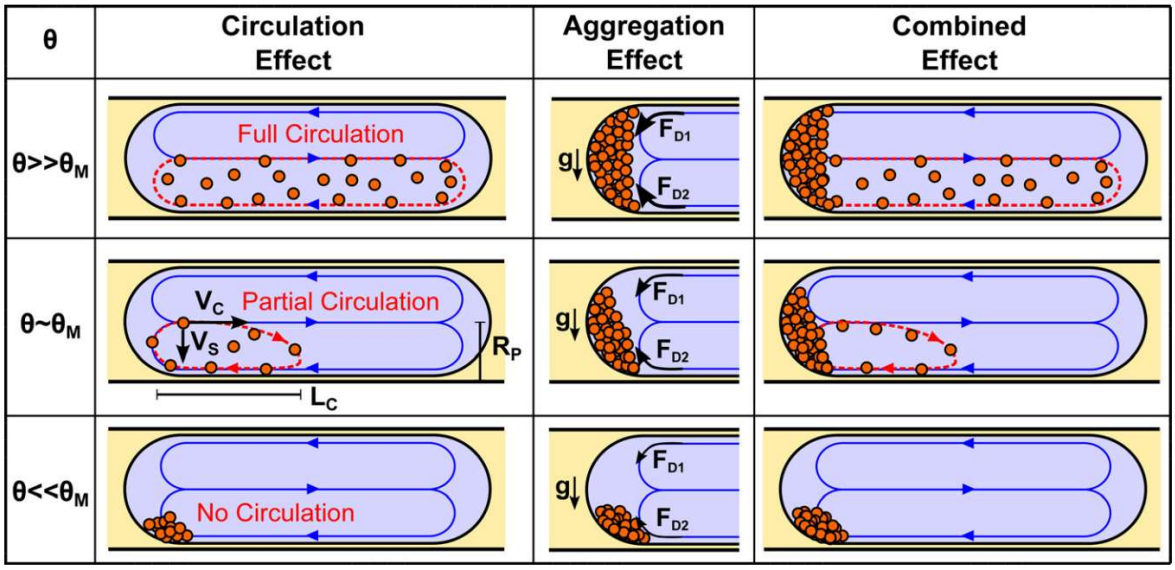



*Figure 61 : Schéma représentant les différents régimes de circulation des particules en fonction du nombre de Shields d'une phase dispersée sous forme de goutte contenant des particules en suspension sur une longueur $L_c$ dans un canal de faible diamètre, avec $R_p$ le rayon de la phase dispersée*

Selon Kurup et al. en 2012, où l'étude de la suspension des particules au sein d'un écoulement diphasique a pu être supposée selon un nombre adimensionnel appelé le nombre de Shields, il faudrait que celui-ci se trouve entre 10 et 42 [99]. Dans nos conditions expérimentales, il est égal à 14,3 lorsque le débit total est de 1,5 mL.min$^{-1}$. Ce qui veut dire que nous nous trouvons au début de la zone de circulation des particules au sein des gouttes d'après la Figure 62. Les calculs du nombre de Shields pour des débits plus élevés ont également été réalisés pour visualiser dans quel régime théorique on se situe. Pour un débit de 3 mL.min$^{-1}$, nous nous trouvons dans une zone de circulation des particules plus élevées selon la valeur du nombre de Shields par rapport à un débit de 1,5 mL.min$^{-1}$. Pour un débit de 6 mL.min$^{-1}$, la circulation des particules serait limitée par la taille des gouttes. Il est possible que la distance à parcourir pour les particules devienne plus courte notamment par les forces qui peuvent s'appliquer sur les particules telles que la force de gravité où la force de drag.

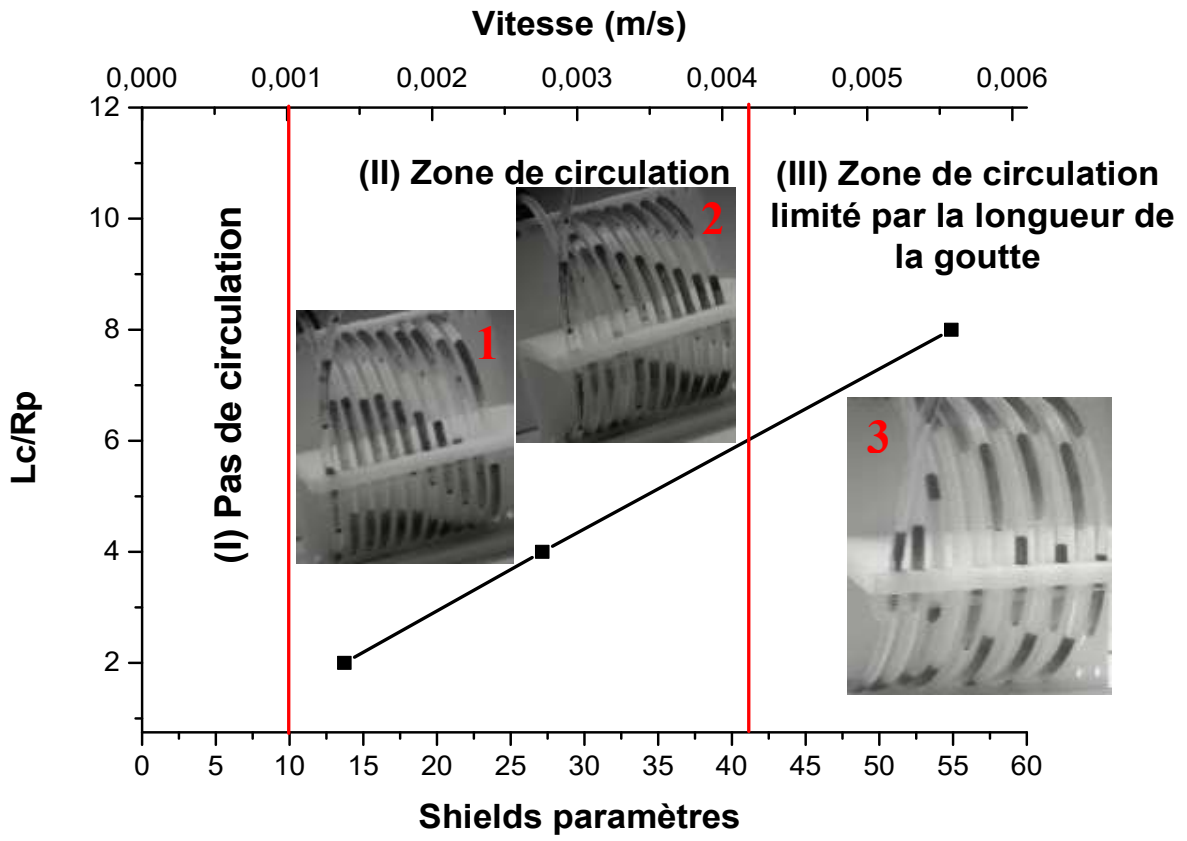



*Figure 62 : Evolution de la zone de circulation des particules au sein d'un réacteur tubulaire de faible diamètre, d'un écoulement diphasique d'une solution aqueuse de LCO à une concentration de 20 g.L$^{-1}$ dans une solution d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ et de kérosène*

A partir de la Figure 62 et à la suite des calculs décrits en annexe, il semblerait que les particules circulent au sein des gouttes aqueuses. Il est possible de constater expérimentalement une circulation des particules située à l'arrière des gouttes aqueuses pour des débits de 1,5 mL.min$^{-1}$ et de 3 mL.min$^{-1}$ [Figure 63]. Une suspension plus accentuée des particules est visible à l'œil nu pour un débit de 6 mL.min$^{-1}$. Cependant, nous pouvons également constater pour ce débit de 6 mL.min$^{-1}$ un effet d'accumulation des particules après 30 minutes de circulation dans le réacteur tubulaire. La phase continue circule plus facilement autour de la phase dispersée et ne permet plus d'entrainer les gouttes aqueuses avec les particules [Figure 64]. Théoriquement, la valeur du nombre de Shields indique que pour un débit de 6 mL.min$^{-1}$ la circulation semble être impactée par la longueur des gouttes. Il est possible que la nature des particules ne permette pas de se trouver en suspension selon les conditions que nous venons d'appliquer. Il est également possible que les zones de circulations des particules de l'étude [99] réutilisée et présentée graphiquement sur la Figure 62 ne correspondent pas à nos conditions.

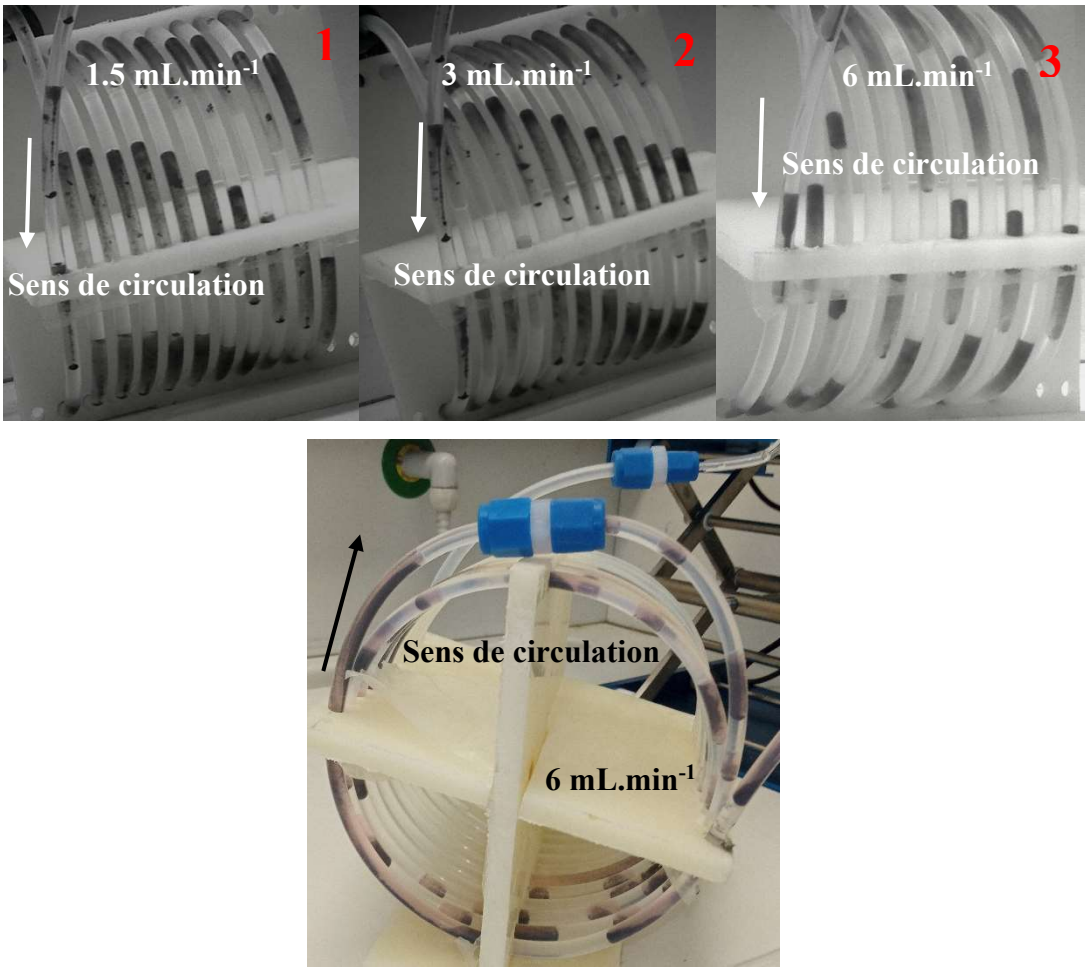



*Figure 63 : Circulation des particules de dans un réacteur tubulaire de faible diamètre d'une longueur de 5 mètres d'un écoulement diphasique d'une solution aqueuse contenant 20 g.L$^{-1}$ de LCO dans une solution d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ et de kérosène à 25 °C pour des débits allant de 1,5 mL.min$^{-1}$ à 6 mL.min$^{-1}$*

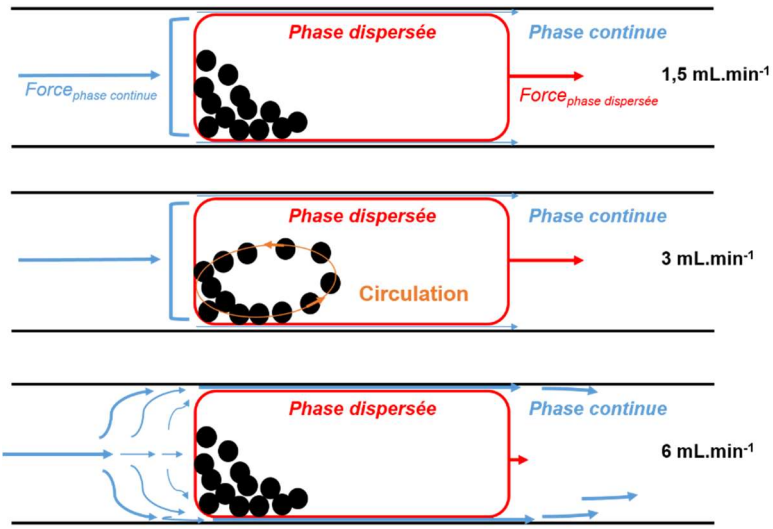



*Figure 64 : Schéma d'un écoulement diphasique de type Slurry Taylor (STF)sur l'effet de la phase continue pour permettre le déplacement de la phase dispersée avec des particules dans un canal tubulaire pour des débits allant de 1,5 mL.min$^{-1}$ à 6 mL.min$^{-1}$*

En conclusion, l'étude théorique de la formation d'un écoulement turbulent, à partir du nombre de Reynolds, indique des turbulences pour des valeurs de débits qui ne correspondent pas à notre objectif. La circulation des particules au sein d'une goutte à la suite des calculs du nombre de Shields indique qu'une zone de circulation est présente. Pour toutes ces études, la géométrie du réacteur tubulaire n'a pas été modifiée. Ces valeurs théoriques obtenues confrontées aux études expérimentales indiquent que la suspension des particules est limitée avec un réacteur en spirale. Les courbes du réacteur étant tournées dans le même sens, la force appliquée par les parois sur les fluides restent constantes. Pour permettre une suspension des particules au sein d'un réacteur tubulaire, l'idée est de modifier la géométrie par la présence de courbes alternées pour forcer le fluide à se réorienter.

### 2.2.2. Optimisation de la géométrie du réacteur tubulaire

Nous avons pu constater dans le chapitre bibliographique, que la géométrie peut exercer une influence sur la formation de turbulence au sein des fluides. Une géométrie en spirale à tendance à concentrer une agitation le long de la paroi, tandis qu'une géométrie avec des courbes, réoriente le fluide après chaque virage. De plus, la modélisation semble indiquer des trajectoires irrégulières des vecteurs de vitesses avec une géométrie curviligne discutée dans le

chapitre précédent. Les dimensions du réacteur tubulaire curviligne sont de 15 cm de hauteur et une distance de 8 cm entre chaque courbe pour éviter de déformer (risques de pincement) le réacteur tubulaire de faible diamètre.

Le protocole est le même que celui de l'étude pour la géométrie en spirale. Nous pouvons constater sur la Figure 65 qu'une suspension des particules est présente au milieu du réacteur tubulaire de faible diamètre. Au début de la géométrie, les particules restent à l'interface des deux phases mais commencent à se trouver en suspension au fur et à mesure de la circulation des phases dans le réacteur tubulaire [170], [171]. Ceci est à mettre en comparaison avec une géométrie en spirale présentée plus haut où il était possible de constater que les particules restaient agglomérées à l'interface des deux phases tout le long du réacteur tubulaire pour un même débit.

Pour étudier l'effet de l'agitation des particules au sein d'un réacteur tubulaire, il est possible d'envisager de suivre l'évolution de la dissolution des particules et de la comparer à un réacteur batch agité. La conception de plusieurs géométries curvilignes de différentes longueurs : 1 mètre, 2 mètres, 3 mètres et 4 mètres ce qui correspondrait à des temps de passage de 12 minutes, 24 minutes, 36 minutes et 48 minutes pour suivre la cinétique de dissolution avec le temps.

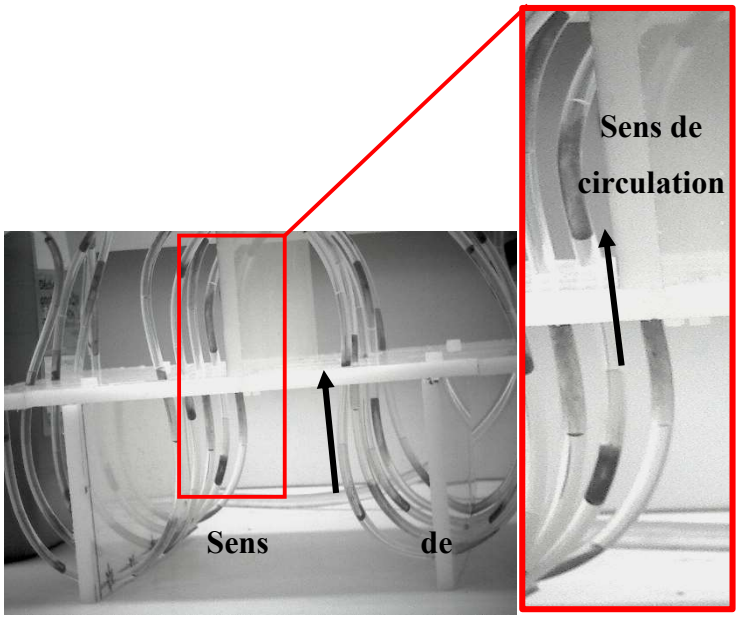



*Figure 65 : Suspension des particules de LCO dans un écoulement diphasique d'une solution aqueuse contenant 20 g.L$^{-1}$ de LCO dans 500 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ et d'une solution organique de kérosène à 25 °C dans un réacteur tubulaire de géométrie curviligne*

Une suspension des particules est envisageable même sous un régime laminaire si la géométrie du réacteur tubulaire est modifiée. Ces conditions de suspension des particules peuvent dépendre de la nature des particules, de la concentration des particules en solution ou des solvants. Toutes ces conditions n'ont pas été étudiées. Néanmoins, ces paramètres sont envisageables par la suite si nous souhaitons travailler avec une concentration plus élevée.

En conclusion, différents paramètres ont été étudiés pour permettre une circulation des particules au sein du réacteur tubulaire de faible diamètre. Les particules de LCO pour une concentration de 20 $g.L^{-1}$ dans une solution d'HCl à 4 $mol.L^{-1}$ semblent se trouver en suspension au sein des gouttes aqueuses dans le cas d'un réacteur curviligne. L'avantage de la modification de la géométrie est que cela permet de ne pas toucher ni au débit, ni au solvant, ni d'ajouter un système mécanique ou chimique pour nous permettre une suspension des particules. De plus, les dimensions de la géométrie sont conservées. Il est important de ne pas trop accentuer les courbes pour éviter de déformer le réacteur tubulaire de faible diamètre en PTFE. Il est possible de modifier le matériau du réacteur tubulaire pour diminuer le rayon de courbure et favoriser le mélange, mais cette souplesse des tubes risque de limiter leur résistance sous pression.

Une suspension des particules étant présente, nous avons voulu comparer la dissolution des particules de LCO dans le réacteur tubulaire en géométrie curviligne avec un réacteur batch agité pour vérifier si la suspension crée est suffisante.

### 3. Etude de dissolution en réacteur tubulaire

Nous avons pu voir dans le chapitre sur la dissolution, l'étude cinétique des particules de LCO dans un réacteur batch agité. Pendant ces études, plusieurs paramètres ont été modifiés afin de trouver les meilleures conditions pour que la cinétique de dissolution des particules se réalise en moins d'une heure (temps raisonnable de passage dans le mini-réacteur tubulaire de faible diamètre).

Les conditions que nous avons fixées, suite aux résultats obtenus par l'équipe de Nancy du laboratoire Géoressource [172] et des résultats présentés au chapitre dissolution, sont :

- Une solution de dissolution de HCl à 4 $mol.L^{-1}$ ;
- Une concentration en solide LCO de 20 $g.L^{-1}$ ;
- Une température de dissolution entre 60 °C et 80 °C. Cependant, le mini-réacteur étant un réacteur fermé, nous pouvons envisager la possibilité de monter à des températures plus importantes pour augmenter la cinétique de dissolution des particules.

Nous avons pu voir, dans le chapitre sur la dissolution, que dans un réacteur batch agité, l'évolution de la dissolution des particules de LCO pour une concentration de 100 $g.L^{-1}$, dans de l'HCl à 4 $mol.L^{-1}$, n'est pas la même entre un chauffage micro-onde, et un chauffage conventionnel pour une température fixée à 60 °C. Sous les micro-ondes, la température est calibrée à 60 °C et le micro-onde ajuste la puissance nécessaire au cours du temps pour conserver la température imposée. La puissance oscille entre 5 et 10 W. Sous ce chauffage micro-onde, la dissolution continue d'évoluer avec le temps tandis que sous un chauffage conventionnel un plateau est atteint au bout de 50 minutes. Cette efficacité a été démontrée par la dissolution des particules après une heure de chauffage, avec 54 % de dissolution sous un chauffage micro-onde et de 43 % en chauffage conventionnel. Nous avons voulu vérifier si l'effet du mode de chauffage était visible dans mini-réacteur tubulaire de faible diamètre.

*Pour suivre la cinétique de dissolution des particules de LCO au sein du mini-réacteur tubulaire de faible diamètre, un écoulement diphasique d'une solution aqueuse de LCO d'une concentration de 20 $g.L^{-1}$ et de kérosène a été étudié afin de pouvoir se focaliser uniquement sur la dissolution. Le débit total est de 1,5 $mL.min^{-1}$. Les températures de consigne sont de 60 °C et de 80 °C sous un chauffage conventionnel ou micro-ondes pour comparer les résultats obtenus en batch agité. La pression en sortie du mini-réacteur tubulaire est fixée à 4 bar pour éviter la libération de gaz. Pour cela, un BPR zaiput présenté dans le chapitre matériels et méthodes est positionné en sortie du réacteur tubulaire. Un filtre à particule est placé en amont de ce BPR zaiput pour ne pas l'endommager. Après un temps de passage d'une heure dans le réacteur tubulaire, une fraction contenant la solution aqueuse et organique est récupérée toutes les 10 minutes pendant 1 heure. L'absence de particules dans la phase aqueuse récupérée en sortie permet d'analyser la phase aqueuse par spectroscopie UV-visible.*

### 3.1. Chauffage conventionnel

La première étude de la cinétique de dissolution des particules de LCO, au sein d'un réacteur tubulaire de faible diamètre, a été réalisée dans un bain thermostaté à 60 °C ou 80 °C. Le chauffage conventionnel chauffe également la phase aqueuse et organique par transfert conductif à travers la paroi du tube. Nous avons pu observer, pendant la réaction de dissolution à une température de 80 °C, une accumulation des particules à l'entrée du mini-réacteur tubulaire [Figure 66]. Cette accumulation est due à la température qui diminue la viscosité de la phase organique. Nous retrouvons le même effet d'accumulation que nous avons observé

lorsqu'on augmente la vitesse [Figure 63 et Figure 64]. La phase continue ne permet plus de transporter la phase dispersée contenant les particules, et circule plus facilement autour de la solution aqueuse. Cette accumulation modifie la taille des gouttes qui deviennent irrégulières comme nous avons pu le constater précédemment [Figure 63]. Les résultats de dissolution sous un chauffage conventionnel au sein du réacteur tubulaire n'ont donc pas été présentés à 80 °C parce que les particules accumulées à l'entrée sont restées plus d'une heure à cette température. Nous avons vu dans le chapitre dissolution que le temps permet une évolution de la dissolution ainsi les résultats obtenus sont peut-être surestimées par rapport à ceux que nous devrions obtenir.

Les résultats à 60 °C dans le réacteur tubulaire montrent que les taux de dissolution des particules sont proches des valeurs obtenues au sein d'un réacteur batch pour un même temps de chauffage. Il est possible que l'agitation crée par la géométrie curviligne se rapproche de celle obtenue au sein d'un réacteur batch agité [Figure 66].

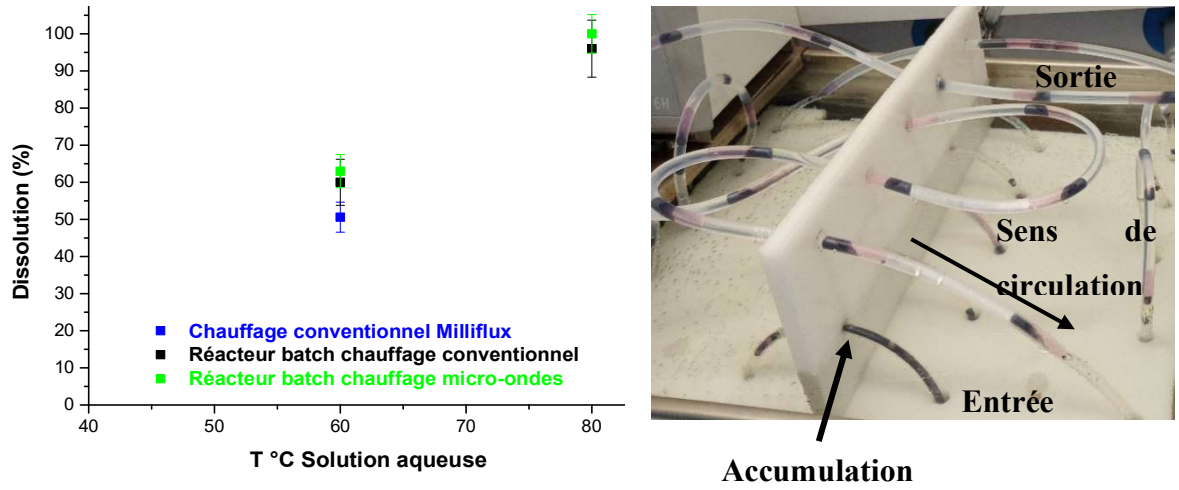


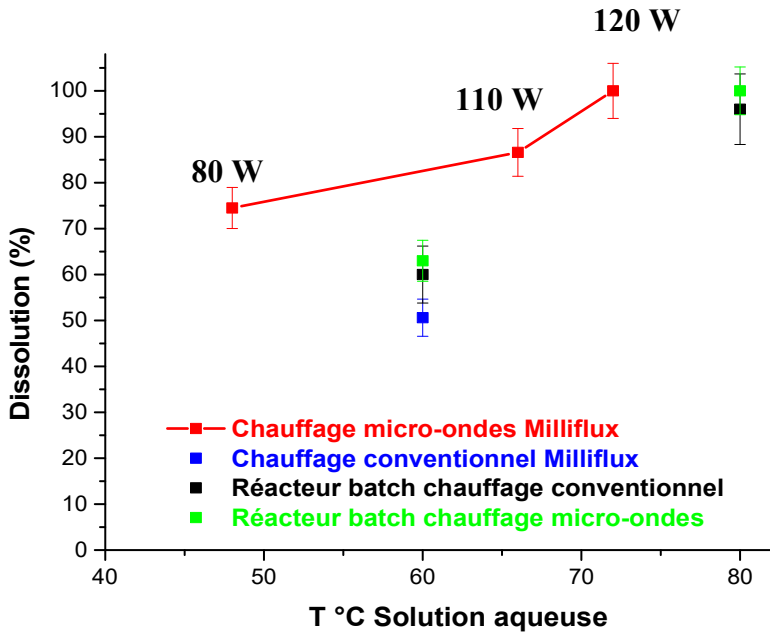

*Figure 66 : Suivi de la dissolution des particules dans un réacteur tubulaire (géométrie curviligne) sous la forme d'un écoulement diphasique d'une solution aqueuse de LCO pour une concentration de 20 g.L$^{-1}$ et de kérosène sous un chauffage conventionnel à 60 °C sous une pression de 4 bar, en bleu, et d'une solution de LCO à 20 g.L$^{-1}$dans un réacteur batch agité sans pression, chauffage conventionnel, en noir, chauffage micro-onde en vert, (à gauche). Les temps de dissolution sont de 1 heure dans chaque cas. Image du réacteur tubulaire de faible diamètre plongé dans un bain d'eau chauffée à 80 °C avec une accumulation des particules à l'entrée du réacteur tubulaire (à droite)*

Pour limiter l'accumulation des particules, nous pouvons envisager par la suite de positionner la géométrie horizontalement plutôt que verticalement pour limiter l'effet de gravité des particules et vérifier si le problème d'accumulation est toujours présent à l'entrée sous un

chauffage conventionnel. Si une accumulation des particules à l'entrée du réacteur tubulaire est toujours présente sous un chauffage conventionnel, nous pouvons penser que le chauffage micro-onde permettrait de limiter ce problème. En effet, la formation d'une différence de température a été mise en évidence dans le chapitre matériels et méthodes d'un écoulement diphasique d'une solution d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ et de kérosène à 80 W. Cette différence de température réduit le chauffage de la phase organique et permettrait à celle-ci de conserver sa nature visqueuse grâce à sa faible sensibilité aux micro-ondes.

### 3.2. Chauffage micro-ondes

Le protocole pour suivre l'évolution de la dissolution des particules est le même que précédemment. En se positionnant à une puissance de 80 W, alors la température de la solution aqueuse devrait être autour de 45 °C [**Chapitre précèdent**]. Nous avons donc commencé par suivre la dissolution des particules sous 80 W d'irradiation micro-onde puis nous avons augmenté cette puissance d'irradiation pour déterminer les conditions nécessaires à une dissolution complète. Le système étudié est une solution aqueuse de LCO à 20 g.L$^{-1}$ totalement dissout dans de l'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ en une heure d'écoulement.



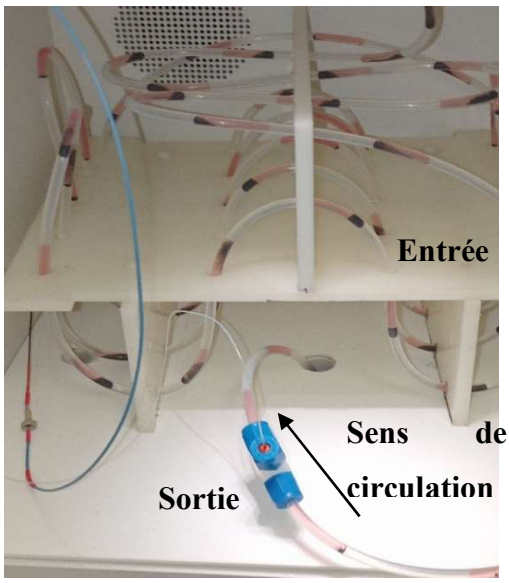



*Figure 67 : Suivi de la dissolution des particules dans un mini-réacteur tubulaire de faible diamètre sous la forme d'un écoulement diphasique d'une solution aqueuse de de LCO pour une concentration de 20 g.L$^{-1}$ et de kérosène sous un chauffage micro-onde à différentes puissances sous une pression de 4 bar, en rouge, (à gauche) ; Image du réacteur tubulaire de faible diamètre (géométrie curviligne) au sein de la cavité micro-ondes (à droite) à 110 W après 1 heure de chauffage*

*Tableau 41 : Mesure des températures moyennes des phases aqueuses et organiques de différents écoulements liquide/liquide pour un débit total de 1,5 mL.min$^{-1}$ sous une pression de 4 bar et sous un chauffage micro-ondes à une puissance constante de 80 W en jonction perpendiculaire*

| Puissance (W) | Ecoulement | T °C$_{aq}$ | T °C $_{org}$ | **ΔT ( °C)** | Périodicité (gouttes/minutes) |
|---|---|---|---|---|---|
| 80 | LCO$_{dissout}$/kérosène | 44 (± 4) | 34 (± 2) | **10** | **1** |
| | LCO$_{particule}$/kérosène | 48 (± 5) | 35 (± 1) | **13** | **1** |

Les mesures de températures moyennes répertoriées dans le Tableau 41 indiquent pour un système LCO$_{particule}$/kérosène des valeurs de températures maximum de 48 °C (± 5 °C) et une température minimum de 35 °C (± 1 °C). Lors de l'étude d'un système LCO$_{dissout}$/kérosène, la température maximum est de 44 °C (± 4 °C) et la température minimum est de 34 °C (+/- 2 °C). Les mesures des températures maximums de ces deux systèmes indiquent une différence de 4 °C environ. Cette différence peut être due à la taille des gouttes qui ne sont pas les mêmes entre un écoulement sans particules et avec particules. En effet, la présence de particules modifie le ratio O/A, il n'est plus de 2 mais passe à 1,85. La diminution de ce ratio O/A est observée avec la périodicité des gouttes : elle augmente avec la présence de particules dans la phase aqueuse d'après le Tableau 41. Un ratio de 1,85 peut diminuer le transfert de chaleur de la phase aqueuse vers la phase organique dont le volume de goutte est plus petit, l'échange de chaleur est alors moins important. Ainsi, la température de la phase aqueuse est plus élevée et la différence de température est plus importante même si celle-ci est de 3 °C environ entre les deux systèmes.

Pour des puissances de 110 W et 120 W, correspondant à des températures de gouttes aqueuses de 67 et 73 °C respectivement, la dissolution du LCO est plus importante voire totale. Cependant, il est difficile de monter à des températures plus élevées avec la puissance micro-onde. La température de 80 °C ne peut être atteinte même en appliquant une puissance de 140 W

et, au-delà de cette puissance, des à-coups de pression sont de nouveau présents. Il est possible que des points chauds au sein du réacteur tubulaire sous le chauffage micro-onde accentuent ces à-coups de pression à partir d'une certaine puissance ne permettant plus au BPR de maintenir le gaz solubilisé. En positionnant les points correspondant à une même durée de dissolution d'une heure sous chauffage conventionnel en batch ou en flux voire en batch sous irradiation micro-onde avec une consigne de température de 60 °C, on constate que les résultats en flux sous irradiations micro-ondes sont de l'ordre de 20 % meilleurs.

Le mode de chauffage par micro-ondes semble avoir un impact sur la dissolution des particules comme nous avons pu le constater dans le chapitre sur la dissolution. Nous pouvons penser qu'un effet thermique des micro-ondes impacte la vitesse de dissolution des particules. Pourtant, à la suite des mesures effectuées dans le chapitre sur la dissolution, l'effet thermique avec variation des puissances a été étudié et ne semble pas avoir un effet sur la cinétique de dissolution des particules à 60 °C. Pour une température plus élevée, de 80 °C, nous constatons que la cinétique de dissolution est impactée par l'effet thermique, à 70 W notamment. Il est possible que la puissance étudiée, lors de ces essais en batch agité sur les effets thermiques des micro-ondes, n'est pas suffisante pour que cela impact les résultats. Cependant, les simulations COMSOL semblent indiquer que la puissance micro-ondes transformée en chaleur est de **43 %**. C'est-à-dire que pour une puissance de 80 W appliquée, la solution aqueuse absorbe essentiellement 35 W, soit $1{,}8.10^{6}$ $W.m^{-3}$ si nous nous positionnons flux continu pour une jonction frontale. La cinétique de dissolution des particules sur l'effet thermique des micro-ondes a été étudiée dans un réacteur batch agité à double paroi contenant un volume de solution de 30 mL. Dans ce réacteur, lorsque nous appliquons une puissance de 30 W, la solution aqueuse absorbe alors une puissance de $0{,}7.10^{6}$ $W.m^{-3}$ en tenant compte de la puissance réfléchie, à 50 W une puissance de $1{,}5.10^{6}$ $W.m^{-3}$ et pour 70 W, elle absorbe $2{,}0.10^{6}$ $W.m^{-3}$. La puissance appliquée au réacteur à double paroi pour étudier l'effet thermique des micro-ondes afin de la comparer à la réaction de dissolution en flux continu semble être une puissance de 70 W.

*Tableau 42 : Mesure de puissance incidente et réfléchie dans un réacteur tubulaire pour une puissance de 80 W, et dans un réacteur batch agité pour une puissance de 70 W, 50 W et 30 W avec leurs puissances réfléchies*

| Micro-onde | Puissance incidente (W) | Puissance réfléchie (W) | Batch Liquide de refroidissement ($W.m^{-3}$) | Réacteur tubulaire via COMSOL ($W.m^{-3}$) |
|---|---|---|---|---|
| Ethos X | 80 | - | - | $1,8.10^{6}$ |
| Miniflow | 70 | 10 | $2,0.10^{6}$ | - |
| | 50 | 6 | $1,5.10^{6}$ | - |
| | 30 | 10 | $0,7.10^{6}$ | - |

C'est à cette puissance que nous avons pu constater une évolution de la cinétique de dissolution à 80 °C. Pourtant, d'après les mesures de températures et d'après la quantité de particules dissoutes en solution aqueuse de la Figure 67, nous pouvons constater que l'effet des micro-ondes dans le réacteur tubulaire est aussi important que la dissolution dans un réacteur batch agité. Les expériences sur l'effet thermique des micro-ondes avec variations des puissances sont à améliorer pour mieux comprendre l'impact des ondes électromagnétiques sur la dissolution des particules.

**Conclusion**

La transposition d'un procédé de dissolution optimisé en réacteur fermé à un procédé en continu nécessite de résoudre un certain nombre de problèmes techniques. L'un des plus complexe est la gestion de la suspension de particules à dissoudre tant que celle-ci n'est pas totalement solubilisée. Cela est particulièrement visible au niveau de l'introduction quantitative des particules dans le réacteur en flux et leur transport (éviter les accumulations locales de particules) tout le long du réacteur. Pour cela, nous avons fabriqué un réservoir qui maintient les particules en suspension et qui éviter de positionner une pompe sur l'écoulement des gouttes aqueuses de suspension. De plus, nous avons définitivement fixé la géométrie du T de mélange aqueux organique dans une configuration où la phase aqueuse évolue de manière rectiligne.
L'autre contrainte technique, plus difficile à gérer dans un réacteur millifluidique que dans un réacteur batch, est l'agitation de la suspension qui améliore la cinétique de dissolution en renouvelant la solution autour des particules en cours de dissolution. L'utilisation du débit sur le fluide comme paramètre ajustable est insuffisante pour faire basculer l'écoulement laminaire en turbulent mais s'avère suffisant pour voir un déplacement significatif des particules au sein des gouttes qui sont sinon bloquées à l'arrière des gouttes aqueuses par l'avancement des gouttes de fluide.

Sur l'aspect chauffage et dissolution des suspensions de particules en flux alterné, nous avons montré de nouveau dans ce chapitre qu'un écoulement diphasique suspension aqueuse/organique chauffé par micro-onde présente toujours une différence de température entre les deux phases qui peut même être plus important que quand les particules de LCO sont complètement dissoutes. Il est possible de moduler cette différence de température via la puissance micro-ondes imposée ou encore en changeant la taille des gouttes. L'obtention de cette différence de température est utile si on souhaite focaliser le chauffage micro-onde sur la solution aqueuse pour accélérer la vitesse de dissolution des particules de LCO. Comme nous avons pu en discuter dans le chapitre dissolution, la réaction de dissolution des particules de LCO libère du gaz, ce qui peut créer des à-coups de pression. La mise sous pression du réacteur tubulaire nous a permis de conserver les gaz solubilisés dans la phase aqueuse et organique et éviter les à-coups de pression.

La quantité de particules dissoutes au sein du réacteur tubulaire de faible diamètre est proche des résultats obtenus au sein d'un réacteur batch agité. Cependant, dans le cas d'un chauffage conventionnel pour une température de 80 °C, une accumulation des particules a été constatée à l'entrée du réacteur tubulaire par l'homogénéité de chaleur avec ce mode de

chauffage. Ces expériences devraient être reproduites avec une autre position du réacteur tubulaire pour limiter la sédimentation des particules. A l'opposé, l'accumulation des particules n'est pas présente lors d'un chauffage micro-ondes grâce à la formation d'une différence de température qui permet de limiter le chauffage de la phase organique et donc de maintenir sa viscosité plus élevée. De plus, le chauffage micro-onde semble avoir un impact favorable sur la dissolution des particules de LCO. L'effet du mode de chauffage sur la vitesse de dissolution a pu être constaté au sein d'un réacteur batch agité. Nos résultats suggèrent que des effets thermiques localisés des micro-ondes avec une variation des puissances impactent la vitesse de dissolution des particules.

## Conclusion générale

Dans le cadre de ce sujet de thèse assez prospectif, nous avons abordés différents aspects du procédé hydrométallurgique pour développer le procédé en flux assisté par chauffage micro-onde. Des questions restent ouvertes sur de nombreux sujets mais nous avons déjà progressé sur certains aspects.

Nous avons d'abord pu confirmer les différents paramètres expérimentaux pouvant avoir un impact sur la dissolution des matériaux de cathodes. Ces conditions choisies nous ont permis de répondre à un des objectifs du projet qui est de dissoudre le LCO en 1 heure. Les paramètres qui nous ont permis de répondre à ce premier objectif est une concentration de 20 $g.L^{-1}$ de LCO dans une solution d'HCl 4 $mol.L^{-1}$ sous un chauffage conventionnel ou micro-onde à une température de au moins 80 °C. Nous avons pu mettre en évidence l'impact positif du mode de chauffage assisté par micro-onde même si la compréhension de son efficacité sur la cinétique de dissolution nécessite des études complémentaires. Pour le mécanisme de dissolution de LCO, nous avons envisagé le passage par un solide intermédiaire beaucoup moins soluble formé pendant la réaction de dissolution comme mis en évidence par l'équipe du laboratoire Géoressource sur des matériaux NMC. La formation de ce solide intermédiaire indique qu'une réaction indirecte est nécessaire à sa dissolution, générant une libération de $O_2$ et de $Cl_2$ détecté par des tubes colorimétriques. Il a été possible d'estimer la quantité de gaz libérée pendant la réaction de dissolution afin d'anticiper les éventuelles libérations de gaz au sein du réacteur tubulaire de faible diamètre. L'analyse et la compréhension du gaz libéré pendant cette réaction de dissolution a fait l'objet d'une étude approfondi pour la conception du montage à l'échelle millimétrique.

Le passage d'un réacteur d'échelle macrométrique fermé à une échelle millimétrique en flux nécessite des prendre en compte différentes contraintes : la formation d'un écoulement diphasique, la maîtrise de la mesure de la température dans le système, la gestion de la formation de gaz comme sous-produits de la dissolution, l'insertion quantitative de particules dans un réacteur tubulaire, et le maintien en suspension de particules en l'absence d'agitation mécanique. Pour répondre à ces différentes contraintes, nous avons réalisé expérimentalement et confirmé par modélisation l'impact d'un choix de jonction en T avec arrivée frontale ou perpendiculaire des deux fluides. Nous avons réalisé la pressurisation du montage et observé des comportements originaux d'évolution de la sensibilité des fluides sous pression aux micro-ondes qui mériteraient d'être approfondis. Pour la maîtrise de la mesure de température, nous

devions répondre à la contrainte de faire cette mesure dans une cavité micro-onde difficilement accessible et incompatible avec des thermocouples métalliques classiques. Le choix de fibres optiques a été fait et nous avons confirmé que son positionnement en sortie reflétait bien la température de tout le réacteur une fois le régime permanant établi.

Pour gérer l'introduction des particules, un réacteur à piston a été conçu et réalisé afin d'éviter le passage de la suspension par une pompe qui bloque les particules. La géométrie du réacteur tubulaire a été modifiée en ajoutant des coudes alternés afin de créer des turbulences dans la phase aqueuse contenant les particules. Nous avons montré la capacité de former et de contrôler un écoulement diphasique contenant des particules en suspension au sein des phases aqueuses. Cependant, nous ne connaissons pas les limites de la suspension des particules si nous augmentons encore la quantité de solide en suspension. Un travail plus poussé sur la géométrie du réacteur avec des coudes plus rapprochés pourrait encore améliorer l'efficacité du mélangeage entre particules et solution dans les gouttes aqueuses. Ainsi, nous avons pu répondre à un deuxième objectif, qui est de réaliser un montage millifluidique permettant de réaliser les deux étapes du procédé hydrométallurgique par la formation d'un écoulement diphasique.

La dissolution des particules de LCO à l'échelle millimétrique a été étudiée en se rapprochant au maximum des températures étudiées dans un réacteur batch agité. Nous avons pu mettre en évidence une dissolution proche d'un réacteur macrométrique sous un chauffage conventionnel. Cependant, la dissolution des particules d'un écoulement diphasique est difficile à étudier lorsque nous augmentons la température. Une accumulation des particules est observable à l'entrée du réacteur sous un chauffage conventionnel. L'effet de la température sur la viscosité de la phase organique ne permet plus de conserver l'écoulement diphasique. Le chauffage micro-onde limite cet effet d'accumulation par la formation d'une différence de température. De nouveau, le chauffage assisté par micro-onde montre une dissolution plus importante qu'un chauffage conventionnel.

Pour finir, les études de mesures de températures d'un écoulement monophasique et diphasique sous un chauffage micro-onde ont été réalisées. Des études, en l'absence de particules, ont été menées pour essayer d'estimer la puissance micro-onde absorbée à cette échelle via les modèles de simulations. Cette puissance estimée nous permet d'étudier l'effet thermique des micro-ondes sur la dissolution des particules. Le chauffage d'un écoulement diphasique a mis en évidence la sensibilité de la phase aqueuse. Cela nous permet de chauffer la phase aqueuse a des températures plus élevées pour accélérer la cinétique de dissolution des particules tout en conservant une température de la phase organique en dessous de ce point

éclair. Pour essayer de comprendre la sensibilité des fluides encore non référencée, il serait intéressant d'étudier le bilan énergétique des micro-ondes pour chacun des fluides.

Le caractère prospectif de cette thèse fait que de nombreux sujets ont été abordés sans apporter une réponse complète et de nombreuses perspectives peuvent être apportées à ce travail aussi bien dans l'amélioration du procédé mis en place pour le mener jusqu'à un système vraiment utile pour le recyclage de matériaux de batterie que pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu au cours de la dissolution et notamment le rôle spécifique du chauffage micro-onde. Pour détailler cela, nous pouvons envisager :

- D'approfondir les effets thermiques localisés du chauffage micro-ondes avec variation des puissances sur la cinétique de dissolution en particulier en étudiant plus précisément la sensibilité du LCO initial et du solide que l'on a en cours de dissolution (le solide intermédiaire). Pour cela des mesures des propriétés diélectriques des solides à la fréquence des micro-ondes pourrait être réalisées ;
- De reprendre les expériences de chauffage des solutions aqueuses acides sous pression à différentes pressions pour valider la tendance observée et essayer de la justifier par des considérations physico-chimiques ;
- D'étudier l'extraction du cobalt dans le réacteur tubulaire pour les comparer à un réacteur batch agité et pour répondre à un objectif du projet ANR : extraire simultanément à la dissolution ;
- D'étudier la suspension des particules pour un ratio S/L plus important et modifier la géométrie u réacteur tubulaire pour améliorer la suspension des particules et limiter la formation d'accumulation ;
- De mettre en place un dispositif en sortie de réacteur permettant de séparer rapidement et efficacement les deux phases en sortie du réacteur tubulaire pour récupérer le cobalt extrait dans la phase organique. Sur ce dernier point, nous avons réalisé des premières expériences avec un système de T constitué dans la partie horizontale de deux portions de tube en PTFE et dans la partie verticale perpendiculaire d'un tube en verre qui affleure dans l'écoulement du T. Ainsi, la phase aqueuse, qui a plus d'affinité pour le verre, est transférée à plus de 95 % dans le tube en verre alors que la phase organique reste dans la section en PTFE. Ce système de T peut être utile pour renouveler la phase organique en contact avec la phase aqueuse et donc réaliser de nouveau une extraction du cobalt restant en phase aqueuse ;
- De proposer une méthode de desextraction de cobalt de la phase organique une fois séparée de la phase aqueuse pour pouvoir la réutiliser en entrée du montage comme initialement proposé dans le projet.

Enfin, d'un point de vue moins technique, on peut envisager de faire un bilan de la consommation effective en énergie du procédé par rapport à son efficacité ainsi que de l'utilisation effective de solvant et autres réactifs chimique par kilogramme de matériau recyclé. Cette opération aura de sens qu'une fois tout le procédé optimisé sur les aspects techniques.

# Annexes

***Annexe 1 : Protocole du suivi de la dissolution des particules de LCO***

*Un réacteur contenant 100 g/L, soit 7 g de LCO dans 70 mL d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$ est chauffé à 60 °C ou 80 °C sous un chauffage conventionnel ou sous un chauffage micro-ondes. Le solide est introduit dans la solution aqueuse une fois la température de consigne atteinte. La solution est agitée magnétiquement à 500 rpm.*

*Un prélèvement de 5 mL est effectué à 0 min, puis toutes les 10 minutes ou 20 minutes suivant les conditions du suivi de la cinétique de dissolution. Le prélèvement est réalisé sous agitation pour récupérer une proportion de liquide et de solide égale à celle dans le réacteur. La solution prélevée est ensuite refroidie rapidement pour bloquer la cinétique la réaction de dissolution puis centrifugée pour séparer les particules solides du surnageant.*

*La quantité de cobalt dissout est analysé par spectroscopie UV-visible sur la solution surnageante du prélèvement en utilisant pour la loi de Beer-Lambert le pic caractéristique du cobalt (II) sous la forme hexacoordiné : $[Co(H_2O)_6]^{2+}$positionnée à 515 nm [Figure 68]. Selon la littérature, le coefficient d'absorption de ce complexe pour cette longueur d'onde est de 5,1 L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$dans une solution aqueuse à 25 °C. Nous avons déterminé selon nos conditions opératoires ce coefficient d'absorption soit dans une solution aqueuse d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ à 25 °C. Le coefficient d'absorption ainsi déterminé est de 5,1 L.mol$^{-1}$.cm$^{-1}$.*

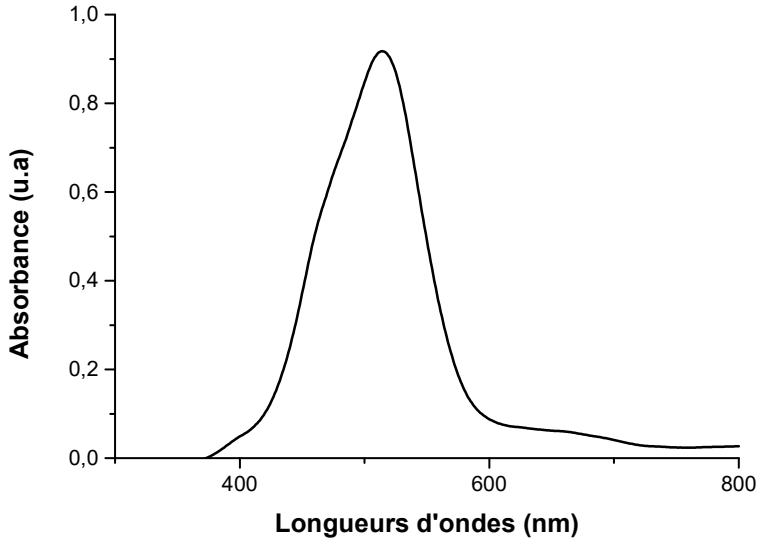



*Figure 68 : Spectre d'absorption de cobalt dissout à une concentration de 0,1 mol.L$^{-1}$ dans une solution aqueuse d'HCl à 4 mol.L$^{-1}$*

***Annexe 2 : Protocole de mesure du gaz***

*Le protocole est décrit sur un exemple précis : Un réacteur contenant 0,5 g de LCO est introduit dans 80 mL d'HCl 4 M dans un réacteur de 85 mL. La solution est laissée sous agitation et chauffée à 80 °C.*

*Ce réacteur est fermé hermétiquement par un bouchon. Une seringue graduée de 50 mL est positionnée au-dessus afin de récupérer le gaz libéré au cours de la réaction. La pression du gaz libéré va faire coulisser le piston. Selon le volume de gaz libéré, il peut être nécessaire de changer de seringue si la première de 50 mL est pleine. Le volume total de gaz libéré est ainsi déterminé. Quand un volume de 50 mL est disponible, le gaz capturé dans la seringue est transféré dans une pompe à main gastec surmonté d'un tube colorimétrique pour permettre de d'analyser quantitativement le gaz libéré pendant la réaction de dissolution.*

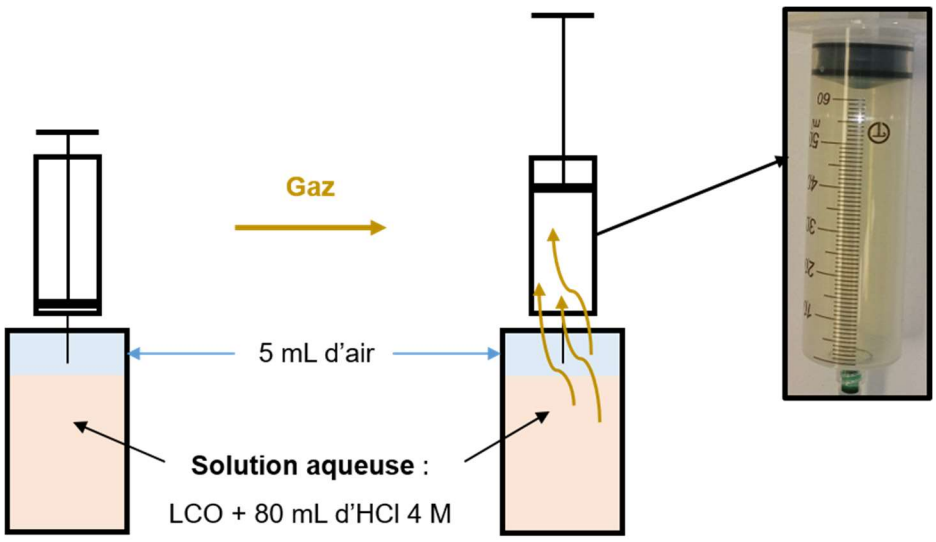



*Figure 69 : Schéma récapitulatif de la mesure de gaz d'une solution aqueuse contenant 1,5 g de LCO dans 80 mL d'HCl 4 mol.L$^{-1}$ dans un réacteur fermé surmonté d'une seringue pour ''capturer le gaz''*

*Dans l'exemple présenté, après 1 h de réaction, la totalité des particules n'est pas dissoute. La deuxième seringue a été mise et contient un volume de 16 mL de gaz (soit un total de 66 mL avec le volume de la première seringue).*

*Si on ne dispose pas de 50 mL de gaz, la seringue pour analyse du $Cl_2$ est complétée jusqu'à 50 mL avec de l'air (et on prendra en compte cette dilution pour les calculs) et si c'est pour l'analyse de O2 on complète avec de l'azote.*

Les tubes colorimétriques utilisés pour l'analyse des gaz sont :

***Tubes 31B pour la mesure de $O_2$ ; plage de mesures : 6 % à 24 % volumique***

La réaction colorimétrique de détection du dioxygène est :

$$O_2 + 4\ TiCl_3 + 6\ H_2O \rightarrow 4\ TiO_2 + 12\ HCl$$

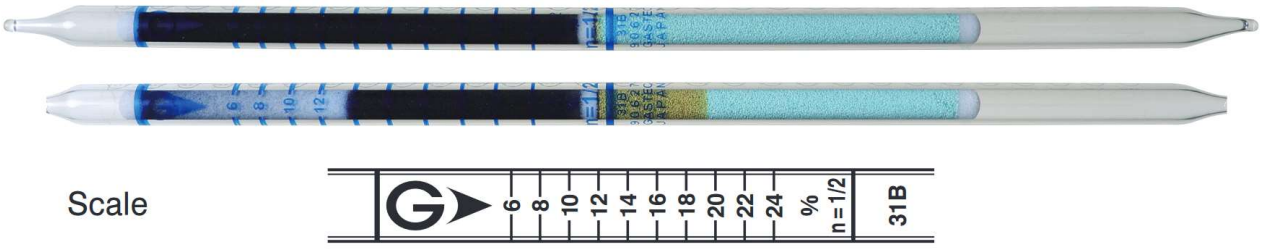



*Figure 70 : Tubes colorimétriques gastec caractéristique pour l'analyse de dioxygène avant (en haut) et après (en bas) analyse*

***Tubes 8HH pour mesure de $Cl_2$ ; plage de mesures : 0 % à 10 % volumique***

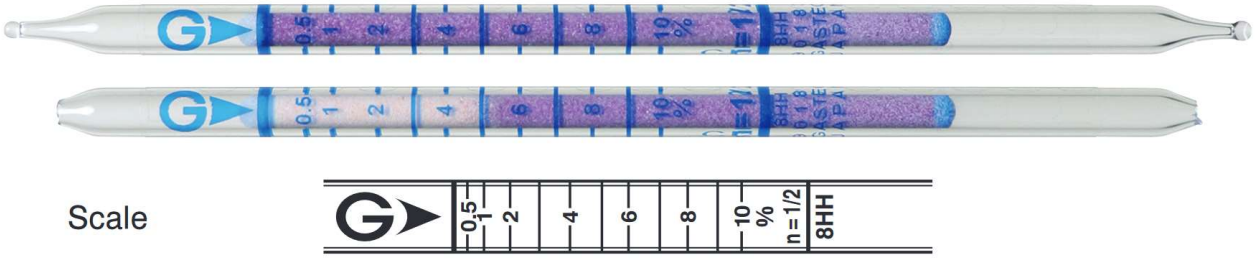



*Figure 71 : Tubes colorimétriques gastec caractéristique pour l'analyse du dichlore*

## *Annexe 3 : Micro-ondes*

*Miniflow 200 SS, Sairem*

Le micro-onde monomode utilisé pour les réactions en batch dans un volume inférieur à 100 mL est un micro-onde miniflow 200SS d'une puissance variable allant de 0 W à 200 W. La fréquence est réglable entre 2430 MHz et 2470 MHz. La dimension de la cavité cylindrique est de 39 mm de diamètre interne, pour une hauteur de 70 mm.
La température est suivie avec l'aide d'une fibre optique avec des températures allant de -80 °C à 250 °C. Il est possible de contrôler la puissance incidente et de connaitre la puissance réfléchie.

*Micro-onde Ethos X*

Le micro-onde multimode utilisé est un micro-onde Ethos X à deux magnétrons pour permettre un chauffage homogène dans la cavité afin d'éviter la formation de points chauds. Il est possible de contrôler la puissance émise au sein de la cavité micro-onde en appliquant un mode pulsé, c'est-à-dire que la puissance appliquée par intermittence ou non pulsée, la puissance est constante au cours du temps.

La longueur d'ondes émise au sein de l'enceinte micro-onde est de 12.25 cm pour une fréquence de 2.45 GHz. Il est possible de suivre la température avec deux capteurs thermiques présents au sein de l'enceinte : une fibre optique et un capteur infrarouge.

Ce micro-onde a été utilisé pour les applications en flux continu grâce à la cavité relativement grande avec une dimension intérieure de : 400 mm de hauteur, 430 mm d'épaisseur et 410 mm de profondeur.

## *Annexe 4 : Analyse ICP-OES*

La technique d'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy) analyse les photons des espèces induites par un plasma. Chaque élément possède une transition optique qui lui est propre qui nous permet de les analyser par la suite. Pour exciter l'élément à étudier, un gaz ionisé (plasma) est introduit dans l'enceinte dont le débit est contrôlé par une nébuleuse qui permet de propager le gaz sous la forme d'aérosol dans l'enceinte. Le

gaz utilisé pour cette étude est de l'argon pour éviter des réactions chimiques avec les espèces analysées.

Les échantillons sont dilués selon un facteur de dilution de 100 pour éviter une saturation des spectres dans une solution d'$HNO_3$ à 5 %. Les échantillons sont prélevés par une pompe péristaltique pour introduire l'échantillon. La solution est également pulvérisée sous la forme d'un aérosol par le même nébuliseur que celui du gaz mais provenant d'une entrée différente. Ainsi, un nuage d'aérosol se retrouve dans le canal pour faciliter les interactions entre les composants de la solution et le gaz. Les photons sont convertis en énergie pour les analysés sous formes de raies avec des longueurs d'ondes propres à chaque élément. L'unité des éléments est en ppm où il est possible de remonter jusqu'à la concentration des espèces étudiées. Plusieurs positions d'analyses sont possibles pour analyser quantitativement les espèces dans l'aérosol. Il existe la position axiale pour analyser directement le centre du canal ou l'aérosol est présent ou la position radiale dont la zone d'observation est plus restreinte. Il est possible d'analyser plusieurs raies pour chaque élément (il existe plus d'un niveau d'énergie de transition). Pour chacun des éléments analysés, nous avons choisi les raies dont le coefficient de détermination est le plus proche de 1. Ainsi, les raies analysées pour chaque élément de la NMC 333 sont :

*Tableau 43 : Tableau des raies analysés pour chaque élément de la NMC 333 par ICP-OES.*

| | Cobalt | Nickel | Manganèse |
|---|---|---|---|
| Raies (nm) | 238,892 (axial) | 221,647 (radial) | 279,482 (radial) |
| | 235,342 (axial) | 352,454 (radial) | 257,610 (radial) |
| | 235,342 (radial) | 352,454 (axial) | 403,076 (radial) |
| | | 221,647 (axial) | 403,076 (axial) |

***Annexe 5 : Calcul du coefficient d'échange thermique***

La quantité d'énergie libéré par le liquide répond à l'équation suivante [173]:

$$\Phi = \dot{m}.Cp.\Delta T$$

ΔT : la température entrée entre (T1) et la température en sortie (T2) si on se positionne entre les points T1 et T2

Nous avons choisi de nous positionner entre les points $T_1$ et $T_2$ pour le suivi des mesures de températures.

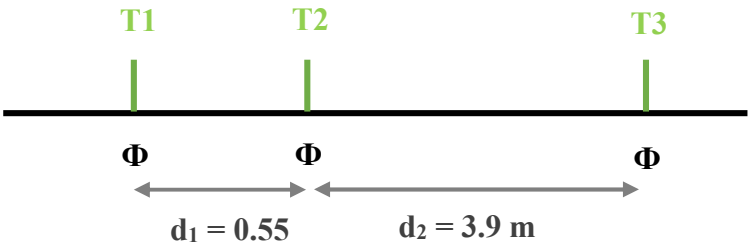



*Figure 72 : Schéma récapitulatif du montage expérimental*

*Le flux de chaleur Φ échangé à travers la surface S est déterminé selon le raisonnement suivant :*

*En supposant que le régime permanent est atteint :* $\Phi = \Phi_{conv} = \Phi_{cond} = \Phi_{conv}$

*L'expression générale du transfert thermique se trouve sous la forme de l'équation suivante :*

$$\Phi = K.S.\Delta T$$

$$Avec : \frac{1}{K} = \frac{1}{heau} + \frac{r1\ ln(\frac{r2}{r1})}{\lambda 1} + \frac{r1}{r2\ hair}$$

*Nous supposerons une valeur* $h_{eau}$ *de 500* $W.m^{-1}.K^{-1}$ [159] *pour un cylindre selon la littérature pour la suite des calculs.*

Les mesures de températures correspondantes sont représentées dans la

*Figure 73*.

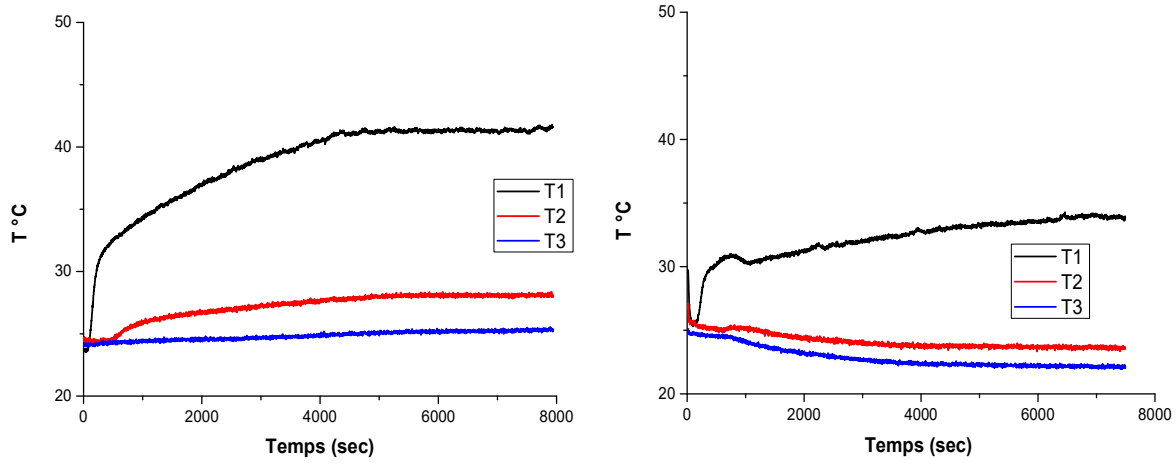



*Figure 73 : Mesure de température d'un écoulement monophasique d'eau à l'air libre (à gauche) et en présence d'une ventilation de force 1 (à droite)*

**Application numérique**

*Cas 1 : Aucune ventilation n'est présente au sein de la cavité micro-ondes.*

*Pour le calcul de la quantité d'énergie libéré par l'eau, nous prenons un débit massique de* $2.510^{-5}$ *kg.s*$^{-1}$ *et une chaleur spécifique de l'eau de 4 180 J.kg*$^{-1}$*.K*$^{-1}$*.*

*Selon les mesures de la* Figure 73*, la température* $T_1$ *vaut 41.5 °C et* $T_2$ *vaut 28.5 °C. Il est possible de remonter au flux thermique :*

$\Phi = 1.35$ W

*Considérons maintenant le flux de chaleur* $\Phi$ *échangé à travers la surface S correspondant à l'équation suivante :* $\Phi = K.S.\Delta T$*. Avec S, la surface d'échange de la paroi d'une valeur de* $6.9.10^{-3}$ $m^2$*. Nous avons pu déterminer le flux de chaleur précédent d'une valeur de 1.35 W. Avec* $\Delta T$ *la différence de température logarithmique correspondant à l'écart de température entre l'eau et le milieu extérieur sur une longueur élémentaire, ici* $d_1$*. K étant le coefficient global d'échange à travers la paroi, d'une valeur de :*

$K = 17{,}4$ W.m$^{-2}$.K$^{-1}$

*Connaissant toutes les valeurs inconnues, nous pouvons alors calculer théoriquement la valeur de* $h_{air}$ *à partir de l'expression détaillée plus haut* :

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{heau} + \frac{r1\ ln(\frac{r2}{r1})}{\lambda 1} + \frac{r1}{r2\ hair}$$

Donc :

$h_{air} = 12.82$ W.m$^{-1}$.K$^{-1}$

*Cas 2 : La ventilation est présente avec une force 1 et une puissance micro-ondes de 0 W.*

En suivant le même raisonnement que précédemment, et avec les températures mesurées, $T_1$ = 34 °C et $T_2$ = 24 °*C, de* la Figure 73, nous *trouvons* :

$\Phi = 1$ W
$K = 29.5$ W.m$^{-2}$.K$^{-1}$
$h_{air} = 23.8$ W.m$^{-1}$.K$^{-1}$

Nous nous trouvons dans l'ordre de grandeur dans le cas d'une convection libre pour de l'air : *5 – 25 W.m$^{-2}$.K$^{-1}$*. Nous pouvons alors penser que la ventilation n'est pas assez puissante pour considérer que nous nous trouvons dans une convection forcée.

***Annexe 6 : Mesure de viscosité d'une solution aqueuse de LCO d'une concentration de 20 g.L$^{-1}$ dans de l'HCl à 4 mol.L$^{-1}$.***

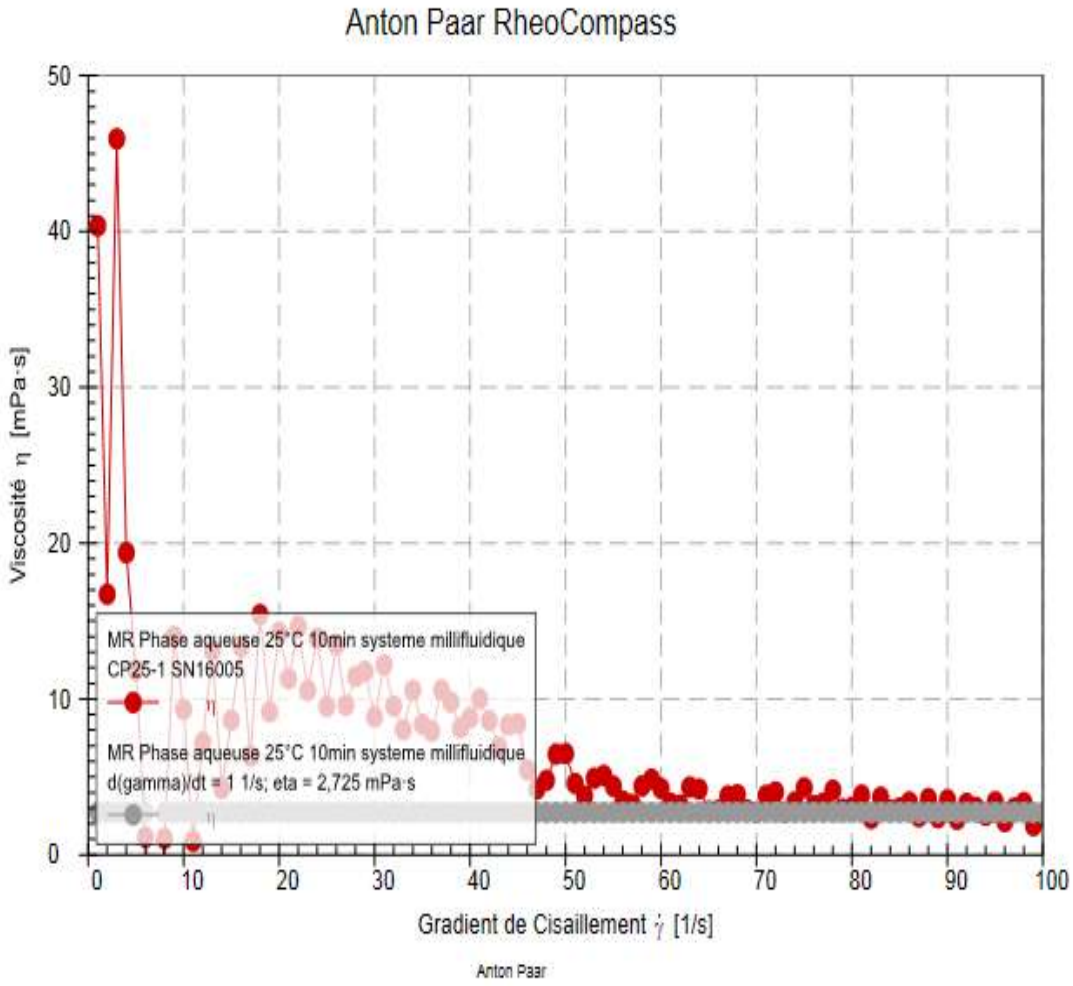
*La viscosité de la solution aqueuse a pu être mesurée à l'aide d'un rhéomètre Anton Paar. Cet appareil permet de mesurer la viscosité dynamique d'un fluide par cisaillement de la solution, ou encore, par élévation de la température. Plus la résistance de la solution sera importante par rapport au cisaillement, et plus la solution sera considérée comme visqueuse. Inversement, si la solution n'impose pas de résistance par rapport à la force de cisaillement, la solution a un comportement liquide.*

*Il existe différents types de géométrie pour analyser la viscosité d'un fluide :*

- *Plan-plan (PP), le fluide est cisaillé entre deux plans parallèles. Elle permet de mesurer la viscosité d'un fluide pâteux, en présence de particules ;*
- *Cône-Plan (CP), le fluide est cisaillé entre un cône mobile et un plan à l'arrêt. Elle permet de mesurer la viscosité d'un fluide liquide.*

*Notre solution ayant un caractère fortement liquide, la géométrie la plus adaptée pour ce type de solution est la géométrie Cône-Plan. La mesure de la viscosité de la solution aqueuse a été analysé à 25 °C dont la est reporté dans la* Figure 74

# Report




Regression (Newton):
d(gamma)/dt = 1 1/s; eta = 2,725 mPa·s
Configuration:
Défaut MCR302 SN81427253
Instrument:
MCR 302 SN81427253
Cellule de mesure:
P-PTD200+H-PTD200 SN81439683-81507092
Accessoire:
VT2 SN000000
Système de mesure:
CP25-1 SN16005

*Figure 74 : Mesure rhéologique d'une solution aqueuse de LCO d'une concentration de 20 g.L$^{-1}$ dans de l'HCl 4 mol.L$^{-1}$ à 25 °C*

### *Annexe 7 : Microscopie Electronique à Balayage (MEB)*

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés par Isabelle Génois à Sorbonne Université. L'échantillon analysé est déposé sur un adhésif double face en carbone pour conduire le courant. Les conditions d'analyses sont de 10 kV pour chaque échantillon pour des grossissements de : x1.00k ; x5.00k ; et x1.00k.

### *Annexe 8 : Analyse par diffraction des rayons X (DRX)*

La DRX nous a permis d'analyser les phases cristallines dans les poudres après dissolution pour suivre l'évolution de la composition chimique du solide. Le diffractogramme utilisé est un Brüker D8 Advance, avec une anti cathode de cuivre ($\lambda$= 0.154 nm). Les diffractogrammes sont réalisés pour une direction d'angle de 2$\theta$ allant de 5° à 89 ° avec un pas de 0.0288 °.

**BIBLIOGRAPHIE**


[1] K. Reddy, M.V.; Mauger, A.; Julien, C.M.; Paolella, A.; Zaghib, "Brief History of Early Lithium-Battery Development," *Materials (Basel).*, vol. 13, no. 1884, pp. 1–9, 2020, doi: 10.3390/ma13081884.

[2] F. Sanchez, "Recyclage et réemploi des batteries - Etat de l'art," 2019. [Online]. Available: https://www.record-net.org/storage/etudes/17-0915-1A/rapport/Rapport_record17-0915_1A.pdf.

[3] G. Satter, Abdus & Iqbal, *Conventional and unconventional petroleum reserves – definitions and world outlook*. 2016.

[4] HMGovernement, "Transitioning to zero emission cars and vans: 2035 delivery plan," 2021. [Online]. Available: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/1005301/transitioning-to-zero-emission-cars-vans-2035-delivery-plan.pdf.

[5] P. Alves Dias, D. Blagoeva, C. Pavel, and N. Arvanitidis, *Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility. EUR 29381 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-94311-9, doi:10.2760/97710, JRC112285.* 2018.

[6] P. D. E. Programmation and L. A. T. Bas-carbone, "Choix technologiques , enjeux."

[7] O. Capron, R. Gopalakrishnan, J. Jaguemont, P. Van Den Bossche, N. Omar, and J. Van Mierlo, "On the ageing of high energy lithium-ion batteries-comprehensive electrochemical diffusivity studies of Harvested Nickel Manganese Cobalt Electrodes," *Materials (Basel).*, vol. 11, no. 2, 2018, doi: 10.3390/ma11020176.

[8] Marion Joulié, "Mécanisme de dissolution de matériaux actifs d'électrodes de type LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 d'accumulateurs Li-ion en vue de leur recyclage," Thèse de doctorat," 2015.

[9] S. Levine, "The Great Battery Race.," *Foreign Policy*, pp. 88–95, 2010.

[10] J. B. G. K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, "LixCoO2 (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density," *Mater. Res. Bull.*, vol. 15, no. 6, pp. 783–789, 1980, doi: 10.1016/0025-5408(80)90012-4.

[11] J. O. Besenhard and G. Eichinger, "High energy density lithium cells. Part I. Electrolytes and anodes," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 68, no. 1, pp. 1–18, 1976, doi: 10.1016/S0022-0728(76)80298-7.

[12] R. Yazami and P. Touzain, "A reversible graphite-lithium negative electrode for

electrochemical generators," *J. Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 365–371, 1983, doi: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.

[13] S. Basu, C. Zeller, P. J. Flanders, C. D. Fuerst, W. D. Johnson, and J. E. Fischer, "Synthesis and properties of lithium-graphite intercalation compounds," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 38, no. 3, pp. 275–283, 1979, doi: 10.1016/0025-5416(79)90132-0.

[14] D. Deng, "Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges," *Energy Sci. Eng.*, vol. 3, no. 5, pp. 385–418, 2015, doi: 10.1002/ese3.95.

[15] E. J. Berg, C. Villevieille, D. Streich, S. Trabesinger, and P. Novák, "Rechargeable Batteries: Grasping for the Limits of Chemistry," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 14, pp. A2468–A2475, 2015, doi: 10.1149/2.0081514jes.

[16] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.

[17] H. G. Amine, K., Chen C. H. Liu, J. Hammond, M., Jansen A., Dees D., Bloom I., Vissers D., "Factors responsible for impedance rise in high power lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 97–98, pp. 684–687, 2001, doi: 10.1016/S0378-7753(01)00701-7.

[18] J. Shim, R. Kostecki, T. Richardson, X. Song, and K. A. Striebel, "Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature," *J. Power Sources*, vol. 112, no. 1, pp. 222–230, 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00363-4.

[19] S. P. and M. F. Manh-Kien Tran , Andre DaCosta, Anosh Mevawalla, "Comparative Study of Equivalent Circuit Models Performance in Four Common Lithium-Ion Batteries: LFP, NMC, LMO, NCA," *batteries*, vol. 51, no. 7, 2021, doi: 10.3390/batteries7030051.

[20] N. Ortiz-Vitoriano, N. E. Drewett, E. Gonzalo, and T. Rojo, "High performance manganese-based layered oxide cathodes: Overcoming the challenges of sodium ion batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 5, pp. 1051–1074, 2017, doi: 10.1039/c7ee00566k.

[21] H. J. Kim *et al.*, "A comprehensive review of li-ion battery materials and their recycling techniques," *Electron.*, vol. 9, no. 7, pp. 1–44, 2020, doi: 10.3390/electronics9071161.

[22] W. M. S. Li Zheng, Chernova Natasha A., Roppolo Megan, Upreti Shailesh, Petersburg Cole, Alamgir Faisal M., "Comparative Study of the Capacity and Rate Capability of LiNiyMnyCo1–2yO2 (y = 0.5, 0.45, 0.4, 0.33)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 5, p. A516, 2011, doi: 10.1149/1.3562212.

[23] "Co Fiche de criticité-Cobalt," *BRGM*, 2021.

https://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/documents/2021-03/fichecriticitecobalt-publique-210225.pdf.

[24] "Le nickel (Ni) – éléments de criticité," *BRGM*, 2016. https://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/documents/2020-12/fichecriticitenickel170129.pdf.

[25] "Le cuivre (Cu) - éléments de criticité," *BRGM*, 2018. https://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/documents/2020-12/fichecriticitecu180205.pdf.

[26] K. K. Jena, A. Alfantazi, and A. T. Mayyas, "Comprehensive Review on Concept and Recycling Evolution of Lithium-Ion Batteries (LIBs)," *Energy and Fuels*, vol. 35, no. 22, pp. 18257–18284, 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02489.

[27] K. K. Ku Heesuk, Jung Yeojin, Jo Minsang, Park Sanghyuk, Kim Sookyung, Yang Donghyo, Rhee Kangin, An Eung Mo, Sohn Jeongsoo, "Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching," *J. Hazard. Mater.*, vol. 313, no. February, pp. 138–146, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.03.062.

[28] M. Armand *et al.*, "Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments," *J. Power Sources*, vol. 479, no. July, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228708.

[29] A. Holzer, S. Windisch-Kern, C. Ponak, and H. Raupenstrauch, "A novel pyrometallurgical recycling process for lithium-ion batteries and its application to the recycling of lco and lfp," *Metals (Basel).*, vol. 11, no. 1, pp. 1–22, 2021, doi: 10.3390/met11010149.

[30] M. Assefi, S. Maroufi, Y. Yamauchi, and V. Sahajwalla, "Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni–Cd and Ni–MH batteries: A minireview," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 24, pp. 26–31, 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2020.01.005.

[31] J. Xiao, B. Niu, and Z. Xu, "Highly efficient selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries by thermal reduction with cheap ammonia reagent," *J. Hazard. Mater.*, vol. 418, no. June, p. 126319, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126319.

[32] A. Chagnes and B. Pospiech, "A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 7, pp. 1191–1199, 2013, doi: 10.1002/jctb.4053.

[33] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, and B. Liang, "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 512–527, 2008, doi:

10.1016/j.jpowsour.2007.11.074.

[34] C. R. Zhang, Xiaoxiao, Li Li, Fan Ersha, Xue Qing, Bian Yifan, Wu Feng, "Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 19, pp. 7239–7302, 2018, doi: 10.1039/c8cs00297e.

[35] S. P. Barik, G. Prabaharan, and L. Kumar, "Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: Laboratory and pilot scale study," *J. Clean. Prod.*, vol. 147, pp. 37–43, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.095.

[36] M. A. H. Shuva, "Characterisation and recovery of metal values from spent lithium-ion batteries," 2013.

[37] V. E. and R. A. KUMBASAR, "Separation of Co(II) from zinc plant acidic thiocyanate leach solutions containing Co(II) and Ni(II) by solvent extraction using trioctylamine in toluene," *Solvent Extr. Res. Dev.*, vol. 18, pp. 37–53, 2011, doi: 10.15261/serdj.18.37.

[38] X. Zeng, J. Li, and N. Singh, "Recycling of spent lithium-ion battery: A critical review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 10, pp. 1129–1165, 2014, doi: 10.1080/10643389.2013.763578.

[39] S. Castillo, F. Ansart, C. Laberty-Robert, and J. Portal, "Advances in the recovering of spent lithium battery compounds," *J. Power Sources*, vol. 112, no. 1, pp. 247–254, 2002, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00361-0.

[40] Y. feng Shen, W. ying Xue, and W. yong Niu, "Recovery of Co(II) and Ni(II) from hydrochloric acid solution of alloy scrap," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 18, no. 5, pp. 1262–1268, 2008, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60214-9.

[41] D. A. Ferreira, L. M. Z. Prados, D. Majuste, and M. B. Mansur, "Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 187, no. 1, pp. 238–246, 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.10.077.

[42] B. Musariri, G. Akdogan, C. Dorfling, and S. Bradshaw, "Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries," *Miner. Eng.*, vol. 137, no. April, pp. 108–117, 2019, doi: 10.1016/j.mineng.2019.03.027.

[43] K. Chabhadiya, R. R. Srivastava, and P. Pathak, "Two-step leaching process and kinetics for an eco-friendly recycling of critical metals from spent Li-ion batteries," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 3, p. 105232, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105232.

[44] X. Zeng, J. Li, and B. Shen, "Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid," *J. Hazard. Mater.*, vol. 295, no. 2015, pp. 112–

118, 2015, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.02.064.

[45] Z. S. Wenfang Gao, Chenming Liu, Hongbin Cao, Xiaohong Zheng, Xiao Lin, Haijuan Wang, Yi Zhang, "Comprehensive evaluation on effective leaching of critical metals from spent lithium-ion batteries," *Waste Manag.*, vol. 75, no. 2018, pp. 477–485, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.02.023.

[46] A. D. Sebastián Drajlin, Daniela S. Suarez, Norman Toro, Edelmira D. Gálvez, Eliana G. Pinna and Mario H. Rodriguez, "Comparative Study of the Dissolution of LCO in HCl Medium with and without H2O2," *Metals (Basel).*, no. 12, p. 727, 2022.

[47] M. Filiz, N. A. Sayar, and A. A. Sayar, "Extraction of cobalt(II) from aqueous hydrochloric acid solutions into alamine 336-m-xylene mixtures," *Hydrometallurgy*, vol. 81, no. 3–4, pp. 167–173, 2006, doi: 10.1016/j.hydromet.2005.12.007.

[48] K. Omelchuk, "Etude physicochimique de nouveaux agents d ' extraction pour la récupération du cobalt , du nickel et du manganèse en milieu chlorure par extraction," Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL, 2020.

[49] B. Jakovljevic, C. Bourget, and D. Nucciarone, "Cyanex® 301 binary extractant systems in cobalt/nickel recovery from acidic chloride solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 75, no. 1–4, pp. 25–36, 2004, doi: 10.1016/j.hydromet.2004.06.006.

[50] K. I. Pingwei Zhang, Toshiro Yokoyama, Osamu Itabashi, Toshishige M. Suzuki, "Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 47, no. 2–3, pp. 259–271, 1998.

[51] B. Wassink, D. Dreisinger, and J. Howard, "Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms," *Hydrometallurgy*, vol. 57, no. 3, pp. 235–252, 2000, doi: 10.1016/s0304-386x(00)00116-x.

[52] W. Xuan, A. De Souza Braga, and A. Chagnes, "Development of a Novel Solvent Extraction Process to Recover Cobalt, Nickel, Manganese, and Lithium from Cathodic Materials of Spent Lithium-Ion Batteries," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 10, no. 1, pp. 582–593, 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c07109.

[53] D. E. Chaverra, O. J. Restrepo-Baena, and M. C. Ruiz, "Cobalt Extraction from Sulfate/Chloride Media with Trioctyl(alkyl)phosphonium Chloride Ionic Liquids," *ACS Omega*, vol. 5, no. 11, pp. 5643–5650, 2020, doi: 10.1021/acsomega.9b03266.

[54] N. A. Sayar, M. Filiz, and A. A. Sayar, "Extraction of Co(II) and Ni(II) from concentrated HCl solutions using Alamine 336," *Hydrometallurgy*, vol. 96, no. 1–2, pp. 148–153, 2009, doi: 10.1016/j.hydromet.2008.09.005.

[55] C. L. M. O. Quintero-Almanza Daniel, Gamiño-Arroyo Zeferino, Sánchez-Cadena, Lorena Eugenia, Gómez-Castro Fernando Israel, Uribe-Ramírez Agustín Ramón, Aguilera-Alvarado Alberto Florentino, "Recovery of cobalt from spent lithium-ion mobile phone batteries using liquid–liquid extraction," *Batteries*, vol. 5, no. 2, 2019, doi: 10.3390/batteries5020044.

[56] C. S. Kedari, T. Coll, A. Fortuny, and A. Sastre, "Third phase formation in the solvent extraction system Ir(IV) - Cyanex 923," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 23, no. 4, pp. 545–559, 2005, doi: 10.1081/SEI-200068505.

[57] A. Chagnes, *Fundamentals in Electrochemistry and Hydrometallurgy*. 2015.

[58] M. Uchikoshi, "Determination of the Distribution of Cobalt-Chloro Complexes in Hydrochloric Acid Solutions at 298 K," *J. Solution Chem.*, vol. 47, no. 12, pp. 2021–2038, 2018, doi: 10.1007/s10953-018-0831-z.

[59] M. J. Degrand, M. L. Abrams, J. L. Jenkins, and L. E. Welch, "Gibbs energy changes during cobalt complexation: A thermodynamics experiment for the general chemistry laboratory," *J. Chem. Educ.*, vol. 88, no. 5, pp. 634–636, 2011, doi: 10.1021/ed100833x.

[60] K. Wieszczycka, M. Krupa, A. Wojciechowska, I. Wojciechowska, and A. Olszanowski, "Equilibrium studies of cobalt(II) extraction with 2-pyridineketoxime from mixed sulphate/chloride solution," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 307, no. 2, pp. 1155–1164, 2016, doi: 10.1007/s10967-015-4246-7.

[61] A. Chagnes, "Simulation of Solvent Extraction Flowsheets by a Global Model Combining Physicochemical and Engineering Approaches—Application to Cobalt(II) Extraction by D2EHPA," *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 38, no. 1, pp. 3–13, 2020, doi: 10.1080/07366299.2019.1691135.

[62] K. P. Nichols, R. R. Pompano, L. Li, A. V. Gelis, and R. F. Ismagilov, "Toward mechanistic understanding of nuclear reprocessing chemistries by quantifying lanthanide solvent extraction kinetics via microfluidics with constant interfacial area and rapid mixing," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 39, pp. 15721–15729, 2011, doi: 10.1021/ja206020u.

[63] A. Günther and K. F. Jensen, "Multiphase microfluidics: From flow characteristics to chemical and materials synthesis," *Lab Chip*, vol. 6, no. 12, pp. 1487–1503, 2006, doi: 10.1039/b609851g.

[64] J. R. Burns and C. Ramshaw, "The intensification of rapid reactions in multiphase systems using slug flow in capillaries," *Lab Chip*, vol. 1, no. 1, pp. 10–15, 2001, doi: 10.1039/b102818a.

[65] A. Maurice, J. Theisen, and J. C. P. Gabriel, “Microfluidic lab-on-chip advances for liquid–liquid extraction process studies,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 46, pp. 20–35, 2020, doi: 10.1016/j.cocis.2020.03.001.

[66] C. Holtze and R. Boehling, “Batch or flow chemistry? – a current industrial opinion on process selection,” *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 36, p. 100798, 2022, doi: 10.1016/j.coche.2022.100798.

[67] A. S. Burange, S. M. Osman, and R. Luque, “Understanding flow chemistry for the production of active pharmaceutical ingredients,” *iScience*, vol. 25, no. 3, p. 103892, 2022, doi: 10.1016/j.isci.2022.103892.

[68] J. Wegner, S. Ceylan, and A. Kirschning, “Ten key issues in modern flow chemistry,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 16, pp. 4583–4592, 2011, doi: 10.1039/c0cc05060a.

[69] G. M. Whitesides, “The origins and the future of microfluidics,” *Nature*, vol. 442, no. 7101, pp. 368–373, 2006, doi: 10.1038/nature05058.

[70] R. L. Hartman, J. P. McMullen, and K. F. Jensen, “Deciding whether to go with the flow: Evaluating the merits of flow reactors for synthesis,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 33, pp. 7502–7519, 2011, doi: 10.1002/anie.201004637.

[71] K. Mae, T. Maki, I. Hasegawa, U. Eto, Y. Mizutani, and N. Honda, “Development of a new micromixer based on split/recombination for mass production and its application to soap free emulsifier,” *Chem. Eng. J.*, vol. 101, no. 1–3, pp. 31–38, 2004, doi: 10.1016/j.cej.2003.10.011.

[72] N. Lorber, “Acquisition de données en conditions non-conventionnelles par l’utilisation de gouttes comme microréacteurs de polymérisation dans un réseau millifluidique,” 2011.

[73] G. I. Taylor, “Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube,” *J. Fluid Mech.*, vol. 10, no. 2, pp. 161–165, 1961, doi: 10.1017/S0022112061000159.

[74] F. P. Bretherton, “The motion of long bubbles in tubes,” *J. Fluid Mech.*, vol. 10, no. 2, pp. 166–188, 1961, doi: 10.1017/S0022112061000160.

[75] H. B. Avila K, Moxey D, de Lozar A, Avila M, Barkley D, “The onset of turbulence in pipe flow,” *Science (80-. ).*, vol. 333, pp. 192–196, 2011, doi: 10.1126/science.1203223.

[76] P. S. Gnambode, X. Nicolas, and P. Orlandi, “Simulation numérique des grandes échelles dans la convection forcée d’un fluide d’Ostwald de Waele en conduite cylindrique : effet du nombre de Prandtl,” 2017.

[77] L. The, “Transport Processes in Microfluidic Applications,” *Coulson Richardson’s Chem. Eng.*, no. 1, pp. 529–546, 2018, doi: 10.1016/b978-0-08-102550-5.00006-7.

[78] N. Assmann, A. Ladosz, and P. Rudolf von Rohr, “Continuous Micro Liquid-Liquid Extraction,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 36, no. 6, pp. 921–936, 2013, doi: 10.1002/ceat.201200557.

[79] L. Yang, Y. Zhao, Y. Su, and G. Chen, “An Experimental Study of Copper Extraction Characteristics in a T-Junction Microchannel,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 36, no. 6, pp. 985–992, 2013, doi: 10.1002/ceat.201200464.

[80] H. Bruus, *Theoretical microfluidics*, Oxford uni. 2007.

[81] J. D. P. Al, *Introduction to fluid mechanics and heat transfer*, Addison-We. 1969.

[82] M. Al-Azzawi, F. S. Mjalli, A. Husain, and M. Al-Dahhan, “A Review on the Hydrodynamics of the Liquid-Liquid Two-Phase Flow in the Microchannels,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 14, pp. 5049–5075, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.0c05858.

[83] X. Zhang, C. Wiles, S. L. Painter, P. Watts, and S. J. Haswell, “Microreactors as tools for chemical research,” *Chim. Oggi*, vol. 24, no. 2, pp. 43–45, 2006, doi: 10.1007/978-3-642-56763-6_39.

[84] M. R. Hajmohammadi, P. Alipour, and H. Parsa, “Microfluidic effects on the heat transfer enhancement and optimal design of microchannels heat sinks,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 126, pp. 808–815, 2018, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.06.037.

[85] B. Xu, W. Cai, X. Liu, and X. Zhang, “Mass transfer behavior of liquid-liquid slug flow in circular cross-section microchannel,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 91, no. 7, pp. 1203–1211, 2013, doi: 10.1016/j.cherd.2013.01.014.

[86] S. W. Webb and K. Pruess, “The use of Fick’s law for modeling trace gas diffusion in porous media,” *Transp. Porous Media*, vol. 51, no. 3, pp. 327–341, 2003, doi: 10.1023/A:1022379016613.

[87] T. S. Kashid M. N., Gerlach I., Goetz S., Franzke J., Acker J. F., Platte F., Agar D. W., “Internal circulation within the liquid slugs of a liquid-liquid slug-flow capillary microreactor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 14, pp. 5003–5010, 2005, doi: 10.1021/ie0490536.

[88] M. Nekouei and S. A. Vanapalli, “Volume-of-fluid simulations in microfluidic T-junction devices: Influence of viscosity ratio on droplet size Mehdi Nekouei and Siva A. Vanapalli Department of Chemical Engineering, Texas Tech University, Lubbock, TX, 79409, USA,” vol. 032007, pp. 1–22, 2017.

[89] M. B. Qaddah, “Modélisation numérique de la dynamique et de l’évolution thermique d’une goutte métallique en chute libre dans un milieu visqueux,” Université, Aix-marseille, 2020.

[90] H. Grzybowski and R. Mosdorf, “Modelling of two-phase flow in a minichannel using level-set method,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 530, no. 1, 2014, doi: 10.1088/1742-6596/530/1/012049.

[91] H. Ali, D. Zhang, J. L. Wagner, and C. W. Park, “Two-phase flow modeling of solid dissolution in liquid for nutrient mixing improvement in algal raceway ponds,” *Energies*, vol. 11, no. 4, pp. 1–21, 2018, doi: 10.3390/en11040899.

[92] M. Lindblad, “Numerical Studies on Two Phase Flow Electrophoresis,” p. 96, 2009.

[93] M. B. Plutschack, B. Pieber, K. Gilmore, and P. H. Seeberger, “The Hitchhiker’s Guide to Flow Chemistry,” *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 18, pp. 11796–11893, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00183.

[94] H. Knözinger and K. Kochloefl, “Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts,” *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, 2003, doi: 10.1002/14356007.a05_313.

[95] M. Irfan, T. N. Glasnov, and C. O. Kappe, “Heterogeneous catalytic hydrogenation reactions in continuous-flow reactors,” *ChemSusChem*, vol. 4, no. 3, pp. 300–316, 2011, doi: 10.1002/cssc.201000354.

[96] K. Olivon and F. Sarrazin, “Heterogeneous reaction with solid catalyst in droplet-flow millifluidic device,” *Chem. Eng. J.*, vol. 227, pp. 97–102, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.08.098.

[97] H. Aref, “The development of chaotic advection,” *Phys. Fluids*, vol. 14, no. 4, pp. 1315–1325, 2002, doi: 10.1063/1.1458932.

[98] A. Ufer, D. Sudhoff, A. Mescher, and D. W. Agar, “Suspension catalysis in a liquid-liquid capillary microreactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 167, no. 2–3, pp. 468–474, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.09.088.

[99] G. K. Kurup and A. S. Basu, “Field-free particle focusing in microfluidic plugs,” *Biomicrofluidics*, vol. 6, no. 2, pp. 1–11, 2012, doi: 10.1063/1.3700120.

[100] Z. Peng, G. Wang, B. Moghtaderi, and E. Doroodchi, “A review of microreactors based on slurry Taylor (segmented) flow,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 247, p. 117040, 2022, doi: 10.1016/j.ces.2021.117040.

[101] A. K. Liedtke, F. Scheiff, F. Bornette, R. Philippe, D. W. Agar, and C. De Bellefon, “Liquid-solid mass transfer for microchannel suspension catalysis in gas-liquid and liquid-liquid segmented flow,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 17, pp. 4699–4708, 2015, doi: 10.1021/ie504523y.

[102] J. M. Ottino and S. Wiggins, “Introduction: Mixing in microfluidics,” *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 362, no. 1818, pp. 923–935, 2004, doi:

10.1098/rsta.2003.1355.

[103] N. G. Anderson, “Using continuous processes to increase production,” *Org. Process Res. Dev.*, vol. 16, no. 5, pp. 852–869, 2012, doi: 10.1021/op200347k.

[104] P. Garg, J. R. Picardo, and S. Pushpavanam, “Chaotic mixing in a planar, curved channel using periodic slip,” *Phys. Fluids*, vol. 27, no. 3, 2015, doi: 10.1063/1.4915902.

[105] J. M. Martel and M. Toner, “Inertial focusing in microfluidics,” *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 16, pp. 371–396, 2014, doi: 10.1146/annurev-bioeng-121813-120704.

[106] R. F. I. Helen Song, Joshua D. Tice, “High-Throughput Measurements A Microfluidic System for Controlling Reaction Networks in Time,” *Angew.Chem.Int*, vol. 42, no. 7, pp. 768–772, 2003.

[107] K. K. Rana and S. Rana, “Microwave Reactors: A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications,” *OALib*, vol. 01, no. 06, pp. 1–20, 2014, doi: 10.4236/oalib.1100686.

[108] F. Diaz, Y. Wang, T. Moorthy, and B. Friedrich, “Degradation mechanism of nickel-cobalt-aluminum (NCA) cathode material from spent lithium-ion batteries in microwave-assisted pyrolysis,” *Metals (Basel).*, vol. 8, no. 8, 2018, doi: 10.3390/met8080565.

[109] A. K. Verma, Nasimuddin, and A. S. Omar, “Microstrip resonator sensors for determination of complex permittivity of materials in sheet, liquid and paste forms,” *IEE Proc. Microwaves, Antennas Propag.*, vol. 152, no. 1, pp. 47–54, 2005, doi: 10.1049/ip-map:20041155.

[110] C. Gabriel, S. Gabriel, E. H. Grant, B. S. J. Halstead, and D. Michael P Mingos, “Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 27, no. 3, pp. 213–223, 1998, doi: 10.1039/a827213z.

[111] O. GARAGALZA, “Polymerisation radicalaire en continu dans un systeme millifluidique assistée par micro-ondes,” Université de Pau et des Pays de l’Adour, 2013.

[112] M. Thamima and S. Karuppuchamy, “Microwave assisted synthesis of Zinc oxide nanoparticles,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 8, no. 11, pp. 250–256, 2015, doi: 10.1016/j.mspro.2015.11.101.

[113] H. B. J. Wu Chih Chung, Shiau Ching Yeh, Ayele Delele Worku, Su Wei Nien, Cheng Ming Yao, Chiu Chiu Yen, “Rapid microwave-enhanced solvothermal process for synthesis of CuInSe 2 particles and its morphologic manipulation,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 14, pp. 4185–4190, 2010, doi: 10.1021/cm1006263.

[114] V. Subramanian, C. L. Chen, H. S. Chou, and G. T. K. Fey, “Microwave-assisted solid-

state synthesis of LiCoO2 and its electrochemical properties as a cathode material for lithium batteries," *J. Mater. Chem.*, vol. 11, no. 12, pp. 3348–3353, 2001, doi: 10.1039/b105008g.

[115] Y. L. Yu, X. J. Zhai, Y. Fu, and G. C. Yao, "Microwave synthesis of LiCoO2 cathode materials," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.*, vol. 15, no. 3, pp. 636–641, 2005.

[116] R. R. Mishra and A. K. Sharma, "Microwave-material interaction phenomena: Heating mechanisms, challenges and opportunities in material processing," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 81, pp. 78–97, 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.10.035.

[117] J. Tang, "Unlocking Potentials of Microwaves for Food Safety and Quality," *J. Food Sci.*, vol. 80, no. 8, pp. E1776–E1793, 2015, doi: 10.1111/1750-3841.12959.

[118] R. A. Mello, Paola A., Barin, Juliano S., Guarnieri, *Microwave Heating*. Elsevier, 2014.

[119] D. Stuerga, *Microwave-Material Interactions and Dielectric Properties, Key Ingredients for Mastery of Chemical Microwave Processes*, vol. 1. 2008.

[120] K. S. S. Ravika Vijay, Ritu Jain, "Dielectric Properties of Wheat At Microwave Frequencies.," *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 3, no. 03, 2015, doi: 10.13031/2013.37656.

[121] J. D. Ford and D. C. T. Pei, " High Temperature Chemical Processing via Microwave Absorption * ," *J. Microw. Power*, vol. 2, no. 2, pp. 61–64, 1967, doi: 10.1080/00222739.1967.11688647.

[122] M. Yang, W. Zhou, F. Luo, and D. Zhu, "Dielectric and microwave absorption properties of LiCoO2 and its enhancement by micro-doping with metal ions," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 1, pp. 323–331, Jan. 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0296-2.

[123] D. Issadore, K. J. Humphry, K. A. Brown, L. Sandberg, D. A. Weitz, and R. M. Westervelt, "Microwave dielectric heating of drops in microfluidic devices," *Lab Chip*, vol. 9, no. 12, pp. 1701–1706, 2009, doi: 10.1039/b822357b.

[124] D. Issadore, K. J. Humphry, K. A. Brown, L. Sandberg, D. A. Weitz, and R. M. Westervelt, "Microwave dielectric heating of drops in microfluidic devices," *Lab Chip*, vol. 9, no. 12, pp. 1701–1706, 2009, doi: 10.1039/b822357b.

[125] W. D. A. Koziej Dorota, Floryan Caspar, Sperling Ralph A., Ehrlicher Allen J., Issadore David, Westervelt Robert, "Microwave dielectric heating of non-aqueous droplets in a microfluidic device for nanoparticle synthesis," *Nanoscale*, vol. 5, no. 12, pp. 5468–5475, 2013, doi: 10.1039/c3nr00500c.

[126] C. Holtze, R. Sivaramakrishnan, M. Antonietti, J. Tsuwi, F. Kremer, and K. D. Kramer, "The microwave absorption of emulsions containing aqueous micro- and nanodroplets:

A means to optimize microwave heating," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 302, no. 2, pp. 651–657, 2006, doi: 10.1016/j.jcis.2006.07.020.

[127] O. Garagalza, C. Petit, E. Mignard, F. Sarrazin, S. Reynaud, and B. Grassl, "Droplet-based millifluidic device under microwave irradiation: Temperature measurement and polymer particle synthesis," *Chem. Eng. J.*, vol. 308, pp. 1105–1111, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2016.09.097.

[128] L. Y. Qian Jiawei, Liu Lei, Yang Jixiang, Li Siyuan, Wang Xiao, Zhuang Houlong L., "Electrochemical surface passivation of LiCoO2 particles at ultrahigh voltage and its applications in lithium-based batteries," *Nat. Commun.*, vol. 9, no. 1, 2018, doi: 10.1038/s41467-018-07296-6.

[129] D. Larcher and J. M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage," *Nat. Chem.*, vol. 7, no. 1, pp. 19–29, 2015, doi: 10.1038/nchem.2085.

[130] S. M. Shin, N. H. Kim, J. S. Sohn, D. H. Yang, and Y. H. Kim, "Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes," *Hydrometallurgy*, vol. 79, no. 3–4, pp. 172–181, 2005, doi: 10.1016/j.hydromet.2005.06.004.

[131] L. Li, J. Ge, F. Wu, R. Chen, S. Chen, and B. Wu, "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant," *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 288–293, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.026.

[132] M. A. H. Shuva and A. Kurny, "Hydrometallurgical Recovery of Value Metals from Spent Lithium Ion Batteries," *Am. J. Mater. Eng. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 8–12, 2013, doi: 10.12691/materials-1-1-2.

[133] W. Xuan, A. Otsuki, and A. Chagnes, "Investigation of the leaching mechanism of NMC 811 (LiNi0.8Mn0.1Co0.1O2) by hydrochloric acid for recycling lithium ion battery cathodes," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 66, pp. 38612–38618, 2019, doi: 10.1039/c9ra06686a.

[134] L. E. Sita, S. P. da Silva, P. R. C. da Silva, and J. Scarminio, "Re-synthesis of LiCoO2 extracted from spent Li-ion batteries with low and high state of health," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 194, pp. 97–104, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.03.026.

[135] O. C. Y. Xiong F., Yan H. J., Chen Y., Xu B., Le J. X., "The atomic and electronic structure changes upon delithiation of LiCoO2: From first principles calculations," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 10, pp. 9390–9400, 2012.

[136] P.-G. J. M. Cerrillo-Gonzalez Maria del Mar, Villen-Guzman Maria, Acedo-Bueno Luis Fernando, Rodriguez-Maroto Jose Miguel, "Hydrometallurgical extraction of Li and Co from LiCoO2 particles-experimental and modeling," *Appl. Sci.*, vol. 10, no. 18, 2020,

doi: 10.3390/APP10186375.

[137] V. Safari, G. Arzpeyma, F. Rashchi, and N. Mostoufi, “A shrinking particle-shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 93, no. 1, pp. 79–83, 2009, doi: 10.1016/j.minpro.2009.06.003.

[138] P. A. Muzayanha Soraya Ulfa, Yudha Cornelius Satria, Hasanah Luthfi Mufidatul, Gupita Linggar, Tungga, Widiyandari Hendri, “Comparative study of various kinetic models on leaching of nca cathode material,” *Indones. J. Chem.*, vol. 20, no. 6, pp. 1291–1300, 2020, doi: 10.22146/ijc.49412.

[139] H. William, “Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures,” *R. Soc.*, vol. 93, pp. 29–274, 1803, doi: https://doi.org/10.1098/rstl.1803.0004.

[140] R. Viadero, “Principles of Gas Solubility in Water: Henry’s Law,” *Encycl. Water*, no. 3, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1002/9781119300762.wsts0096.

[141] Ç. M. Alkan Mahir, Oktay Münir, Kocakerim M. Muhtar, “Solubility of chlorine in aqueous hydrochloric acid solutions,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 119, no. 1–3, pp. 13–18, 2005, doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.11.001.

[142] G. N. A. CERQUETTI, P. LONGHI, T. MUSSINI, “Thermodynamics of the Cl2/Cl-/Cl3- system in aqueous solution,” *f. Electroanal. Chem*, vol. 20, no. I, pp. 411–418, 1969.

[143] H. M. Yasuhiro Awakura, Shunichi Yoshitake, “Solubility of Cl2 gas in aqueous Chloride Solution,” *Mater. Trans.*, vol. 31, no. 8, pp. 697–702, 1990.

[144] G. Zimmerman and F. C. Strong, “Equilibria and Spectra of Aqueous Chlorine Solutions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, no. 9, pp. 2063–2066, 1957, doi: 10.1021/ja01566a011.

[145] C. L. Young, *Solubilities Data Series—Volume 12: Sulfur Dioxide, Chlorine, Fluorine and Chlorine Oxides*, vol. 12. 1983.

[146] D. Z. Geng Ming, “Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 74, no. 19, pp. 5631–5640, 2010, doi: 10.1016/j.gca.2010.06.034.

[147] M. Al-Harahsheh and S. W. Kingman, “Microwave-assisted leaching - A review,” *Hydrometallurgy*, vol. 73, no. 3–4, pp. 189–203, 2004, doi: 10.1016/j.hydromet.2003.10.006.

[148] S. N. Horikoshi, Satoshi, Kajitani Masatsugu, “The microwave-/photo-assisted degradation of bisphenol-A in aqueous TiO2 dispersions revisited. Re-assessment of the

microwave non-thermal effect," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 188, no. 1, pp. 1–4, 2007, doi: 10.1016/j.jphotochem.2006.11.010.

[149] N. Koga, T. Kimizu, M. Sakamoto, and Y. Furukawa, "Temperature Effect on Cobalt(II)-Chloride Complex Equilibrium in Aqueous Solution," *Chem. Educ.*, vol. 14, no. April, p. 1, 2009, doi: 10.1333/s00897092213a.

[150] P. Pan and N. J. Susak, "Co(II)-chloride and -bromide complexes in aqueous solutions up to 5 m NaX and 90°C: Spectrophotometric study and geological implications," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 53, no. 2, pp. 327–341, 1989, doi: 10.1016/0016-7037(89)90385-2.

[151] R. Lommelen and K. Binnemans, "Thermodynamic Modeling of Salting Effects in Solvent Extraction of Cobalt(II) from Chloride Media by the Basic Extractant Methyltrioctylammonium Chloride," *ACS Omega*, vol. 6, no. 17, pp. 11355–11366, 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c00340.

[152] M. B. Vraneš, S. M. Papović, and S. B. Gadžurić, "Spectrophotometric Investigation of Cobalt Chloride Complex Formation in Aqueous Calcium Nitrate–Ammonium Nitrate Melts at T = 328.15 K: Influence of Water Content," *J. Solution Chem.*, vol. 48, no. 10, pp. 1364–1377, 2019, doi: 10.1007/s10953-019-00920-z.

[153] C. J. Thompson, K. P. Faherty, K. L. Stringer, and R. B. Metz, "Electronic spectroscopy and photodissociation dynamics of Co 2+-methanol clusters: Co2+(CH3OH)n (n = 4-7)," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 5, pp. 814–818, 2005, doi: 10.1039/b500998g.

[154] I. A. Stepanov, "The heats of chemical reactions: The Van't-Hoff equation and calorimetry," *Zeitschrift fur Phys. Chemie*, vol. 219, no. 8, pp. 1089–1097, 2005, doi: 10.1524/zpch.2005.219.8.1089.

[155] T. L. Chester and J. W. Coym, "Effect of phase ratio on van't Hoff analysis in reversed-phase liquid chromatography, and phase-ratio-independent estimation of transfer enthalpy," *J. Chromatogr. A*, vol. 1003, no. 1–2, pp. 101–111, 2003, doi: 10.1016/S0021-9673(03)00846-X.

[156] B. D. Amel Aidi, *Extraction liquide-liquide du Ni(II) et Co(II) par une hydroxy base de Schiff.*, no. December. 2018.

[157] "Back Pressure Regulators – Zaiput." https://www.zaiput.com/product/back-pressure-regulators/.

[158] P. Kosky, R. Balmer, W. Keat, and G. Wise, "Chapter 14 - Mechanical Engineering," *Explor. Eng. (Fifth Ed.*, pp. 317–340, 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-415891-7.00012-1.

[159] Y. Xiong, Ping, Qiu, Zhifang, Lu, Qi, Lu, Tao, Deng, Jian, Liu, Yu, Zhang, "Simultaneous estimation of fluid temperature and convective heat transfer coefficient by sequential function specification method," *Prog. Nucl. Energy*, vol. 131, no. December 2020, 2021, doi: 10.1016/j.pnucene.2020.103588.

[160] Pierre Yves Lagrée, "Le coefficient d'échange 'h,'" 2010.

[161] W. El Housseini, "Parcours : Ingénierie Chimique Rapport de stage 5C101 Le chauffage micro-onde en flux pour la synthèse ou le recyclage de matériaux stratégiques Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris."

[162] H. A. O. Xinyue, "Système biphasique millifluidique avec le logiciel COMSOL," 2020.

[163] V. Courcerand, "Modélisation du chauffage micro- ondes d'un écoulement continu segmenté d'eau dans l'huile à l'échelle millimétrique avec le logiciel COMSOL," 2019.

[164] COMSOL Multiphysics, "CFD Module User 's Guide," 2016. [Online]. Available: https://doc.comsol.com/5.3/doc/com.comsol.help.cfd/CFDModuleUsersGuide.pdf.

[165] C. Multiphysics, "Heat Transfer Module," 2015. [Online]. Available: https://doc.comsol.com/5.4/doc/com.comsol.help.heat/HeatTransferModuleUsersGuide.pdf.

[166] A. K. Liedtke, F. Bornette, R. Philippe, and C. De Bellefon, "Gas-liquid-solid 'slurry Taylor' flow: Experimental evaluation through the catalytic hydrogenation of 3-methyl-1-pentyn-3-ol," *Chem. Eng. J.*, vol. 227, pp. 174–181, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.100.

[167] A. K. Liedtke, F. Bornette, R. Philippe, and C. de Bellefon, "External liquid solid mass transfer for solid particles transported in a milli-channel within a gas-liquid segmented flow," *Chem. Eng. J.*, vol. 287, pp. 92–102, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.10.109.

[168] Y. Mahdi, K. Daoud, and L. Tadrist, "Two-phase flow patterns and size distribution of droplets in a microfluidic T-junction: Experimental observations in the squeezing regime," *Comptes Rendus - Mec.*, vol. 345, no. 4, pp. 259–270, 2017, doi: 10.1016/j.crme.2017.02.001.

[169] X. Zhang *et al.*, "Characteristics of Liquid Flow in Microchannels at very Low Reynolds Numbers," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, no. 8, pp. 1425–1430, 2016, doi: 10.1002/ceat.201500743.

[170] H. Song, M. R. Bringer, J. D. Tice, C. J. Gerdts, and R. F. Ismagilov, "Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 22, pp. 4664–4666, 2003, doi: 10.1063/1.1630378.

[171] A. Özkan, “Systems for Silica Coating and Synthesis of Conjugated Polymer,” 2015.

[172] W. Xuan, “Développement d ’ un procédé hydrométallurgique pour le recyclage des électrodes positives de type NMC contenues dans les batteries lithium-ion usagées,” 2022.

[173] D. Morvan, *Etude des phénomènes de transfert pour la conception d’une unite de fabrication en chimie*. 2017.