



**HAL**  
open science

# Etude d'un procédé plasma thermique pour l'extraction, la récupération et la valorisation d'éléments stratégiques contenus dans des matériaux types DEEE.

Jonathan Cramer

## ► To cite this version:

Jonathan Cramer. Etude d'un procédé plasma thermique pour l'extraction, la récupération et la valorisation d'éléments stratégiques contenus dans des matériaux types DEEE.. Autre. Université Paris sciences et lettres, 2018. Français. NNT : 2018PSLECO13 . tel-02860738

**HAL Id: tel-02860738**

**<https://pastel.hal.science/tel-02860738>**

Submitted on 8 Jun 2020

**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.

# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres  
PSL Research University

Préparée à : **Chimie ParisTech**

Etude d'un procédé plasma thermique pour l'extraction, la récupération et la valorisation d'éléments stratégiques contenus dans des matériaux types DEEE

**Ecole doctorale n°391**

Sciences mécaniques, acoustique, électronique et robotique de Paris (SMAER)

**Spécialité** : Energétique – Génie des procédés

## COMPOSITION DU JURY :

Mme. VARDELLE Armelle  
Université de Limoges, Rapporteur  
Présidente du jury

Mme. PLANCHE Marie-Pierre  
Université de technologie de  
Belfort-Montbéliard, Rapporteur

M. PRIMA Frédéric  
Chimie ParisTech, Co-Directeur de thèse

M. ROUSSEAU Frédéric  
Chimie ParisTech, Co-Directeur de thèse

Mme. BIZOUARD Alice  
ESR – Eco-systèmes, Examinatrice

M. PULPYTEL Jérôme  
Sorbonne Université, Examineur

Mme. LEBOUIL Sophie  
ERAMET, Examinatrice

M. MORVAN Daniel  
Chimie ParisTech, Invité

Soutenue par **JONATHAN  
CRAMER**  
le 21 Novembre 2018

Dirigée par **Frédéric ROUSSEAU**  
et **Frédéric PRIMA**





---

# Remerciements

---



## REMERCIEMENTS

Ce projet de recherche s'inscrit dans le cadre de la Chaire *Mines Urbaines*. Cette Chaire de recherche et d'enseignement, créée par l'éco-organisme Eco-systèmes et soutenue par la Fondation ParisTech, vise à développer la recherche dans le domaine du recyclage des Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE). J'exprime ainsi toute ma gratitude aux acteurs de la Chaire *Mines Urbaines* qui ont permis l'existence de ce travail de thèse.

Le projet PERSE (Plasma Enhanced Recovery of Strategic Elements) a été réalisé dans les laboratoires des équipes Procédés Plasmas Microsystèmes (2PM) et Métallurgie Structurale (MS) de l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP).

Ainsi, je remercie le Professeur Michaël Tatoulian, chef de l'équipe 2PM, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et avoir mis à disposition tous les moyens matériels nécessaires à la réalisation de ce travail de thèse.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Frédéric Rousseau, encadrant (de novembre 2015 à juin 2017) puis co-directeur de thèse (juin 2017 à novembre 2018), qui m'a accordé sa confiance pour relever le challenge que représente ce projet. Grâce à son encadrement, son expérience, son soutien, ses conseils avisés, et à la liberté dont j'ai pu bénéficier, j'ai pu apprendre et apprécier cette activité qu'est la recherche. Ainsi, j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler sur ce sujet.

Mes remerciements vont également à Monsieur Frédéric Prima, co-directeur de thèse et chef de l'équipe MS. Je suis reconnaissant du temps qu'il m'a accordé pendant lequel nous avons eu des discussions scientifiques qui ont toutes apportées à cette thèse. Sa connaissance conjointe du monde académique et industriel a été précieuse dans la valorisation du projet.

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour la nature des échanges, les remarques et retours émis lors de la soutenance. En premier lieu, Mesdames Armelle Vardelle, Professeure à l'Université de Limoges et Mairie-Pierre Planche, maître de conférence HDR de l'Université de Belfort-Montbéliard qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteuses. Je remercie ensuite Madame Alice Bizouard, Monsieur Jérôme Pulpytel et Madame Sophie Lebouil pour leur participation dans ce jury et leurs remarques très pertinentes.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Daniel Morvan, Professeur des Universités à Chimie ParisTech pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de la thèse. Son expérience du monde de la recherche et son vécu dans le domaine des procédés plasma ont été d'une grande importance pour moi, me permettant de comprendre les enjeux de la recherche appliquée. Par ailleurs, ses qualités pédagogiques et son attrait pour l'enseignement, ont été une source d'inspiration lorsque j'ai commencé à enseigner.

## Remerciements

---

Je tiens à saluer le travail remarquable d'Olivier Lesage, qui a initié cette étude en remettant en marche le réacteur plasma. On a travaillé ensemble sur une très courte période, mais il a réussi à me former sur toutes les méthodes expérimentales et a fortement contribué à mon intégration au sein du laboratoire. Il a toujours été d'un bon conseil et ce, même après avoir quitté le projet PERSE.

Je remercie Messieurs Gérard Cote, Vincent Semetey et Madame Adeline Collin membres chargés d'administrer la Chaire au sein de Chimie ParisTech qui ont œuvré à la valorisation du projet auprès des différents acteurs du domaine.

Ce travail n'aurait pas eu la même qualité sans l'apport des stagiaires qui m'ont assisté tout au long de ces 3 ans. Je remercie ainsi l'équipe algérienne composée de Nesrine, Ryma et Ikram et l'équipe brésilienne composée de Geovanni, Renan et Guilherme qui ont contribué à l'obtention de résultats expérimentaux et théoriques. Ce fut un plaisir de travailler avec vous et de pouvoir échanger sur nos cultures respectives.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble des membres de l'équipe 2PM pour votre sympathie, votre bonne humeur au quotidien. Ils s'adressent plus particulièrement à Cédric et Bruno avec qui j'ai partagé beaucoup de très bons moments et qui ont été d'une grande aide au cours de ces 3 années. A Isabelle et Stéphanie qui m'ont grandement aidé pour mes missions d'enseignement alors que je préparais ma soutenance de thèse.

Un grand merci à tous les gens que j'ai pu côtoyer durant ma thèse. Je pense notamment à Alexandre, Rafik, Bradley, Mengxue, Erick, Maxime, Charlotte, Magdalena avec qui je partage de bons souvenirs en début de thèse. Ils ont contribué fortement à la bonne ambiance dans le labo. Mes pensées vont également à Aurélien, Julien, Pierre-Alexandre, Zhou, Adeline, Sandrine, Jessica, Marion, Bo, Bin, Sarah, Akshay, Marguerita, Mamadou, Manon, Kevin, Leonardo, Gabriel, Charles, Sylvain, Vincent et Wassim. Ils ont œuvré à faire perdurer la bonne ambiance qui caractérise ce labo lors notamment des fameux « vendredis gras » ou lors des nombreux événements organisés : after-work, escape game, karaoké, apéro coupe du monde, apéro Mario-Kart ...

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le support indéfectible de mes amis (Team Bussy, Vitry & Compi). Mention spéciale à la team Bussy. On a parcouru du chemin depuis la première S : qui l'eut crû ? Probablement pas nous. *Started from the bottom now we're here !*

Enfin, je ne saurais assez remercier mes proches. Mes parents, ma sœur et Manuela qui ont toujours été là pour moi. Leur amour et leur soutien sans faille ont été une source d'énergie et de motivation d'une grande valeur dans les moments difficiles. Vous rendre fiers est le meilleur des accomplissements.

# Table des matières

<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	<b>6</b>
<b>TABLE DES FIGURES</b> .....	<b>8</b>
INTRODUCTION GENERALE.....	14
<b>CHAPITRE I : LES ENJEUX, ACTEURS ET PROCEDES DE RECYCLAGE DES DEEE</b> .....	<b>16</b>
INTRODUCTION .....	18
1. GESTION DES RESSOURCES PRIMAIRES .....	19
1.1 <i>Ressources et Réserves</i> .....	20
1.2 <i>Métaux Rares et répartition géographique</i> .....	21
1.3 <i>Offre et demande</i> .....	24
1.4 <i>Métaux critiques</i> .....	25
1.5 <i>Le recyclage</i> .....	27
2. LE RECYCLAGE DES DEEE.....	31
2.1 <i>Gestion des DEEE</i> .....	31
2.2 <i>Choix des matériaux d'études pour le projet PERSE</i> .....	33
2.3 <i>Cartes électroniques et écrans plats</i> .....	33
2.4 <i>Autres déchets d'intérêts à intégrer dans PERSE</i> .....	37
3. PROCEDES DE RECYCLAGES EXISTANTS .....	43
3.1 <i>Hydrométallurgie et Pyrométallurgie</i> .....	43
3.2 <i>Procédés de traitement des cartes électroniques</i> .....	46
3.3 <i>Procédés transverses</i> .....	49
3.4 <i>Le procédé Tetronics : utilisation des technologies plasma</i> .....	50
CONCLUSION .....	52
<b>CHAPITRE II : DESCRIPTION DU PROCEDE, MATERIEL ET METHODES</b> .....	<b>54</b>
INTRODUCTION .....	56
1. LE PLASMA : GENERALITES .....	57
1.1 <i>Le plasma</i> .....	57
1.2 <i>Les plasmas dans l'industrie</i> .....	58
1.3 <i>Enjeux du procédé plasma thermique</i> .....	59
2. DESCRIPTION DU PROCEDE EMPLOYE DANS LE PROJET PERSE .....	61
2.1 <i>Dispositif général</i> .....	61
2.2 <i>Génération de plasma à couplage inductif</i> .....	62
2.3 <i>Degrés de liberté des paramètres du procédé</i> .....	64
3. METHODES D'ANALYSES .....	69
3.1 <i>Dispositif de spectroscopie d'émission optique (OES) couplé au réacteur</i> .....	69
3.2 <i>LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)</i> .....	72
3.3 <i>Autres techniques d'analyse</i> .....	75
CONCLUSION .....	79
<b>CHAPITRE III : MECANISME GENERAL, APPORT DES OUTILS DE SIMULATION</b> .....	<b>80</b>
INTRODUCTION .....	82
1. DESCRIPTION DU MECANISME GENERAL .....	83
2. DESCRIPTION DES MODELES PHYSICO-CHIMIQUES .....	86
2.1 <i>Au sein du matériau d'étude</i> .....	86
2.2 <i>A l'interface entre le matériau et le plasma</i> .....	94
2.3 <i>Dans la phase plasma</i> .....	107
2.4 <i>Synthèse</i> .....	109



3.	MODELE COMSOL® .....	110
3.1	<i>Introduction</i> .....	110
3.2	<i>Aspects physiques du modèle plasma à l'équilibre local thermodynamique</i> .....	111
3.3	<i>Construction du modèle</i> .....	116
3.4	<i>Résultats</i> .....	118
3.5	<i>Synthèse</i> .....	120
	CONCLUSION .....	122
<b>CHAPITRE IV : RESULTATS DES OPERATIONS ELEMENTAIRES D'EXTRACTION SUR DES MATRICES TYPES DEEE A PARTIR D'UN PLASMA .....</b>		<b>124</b>
	INTRODUCTION .....	126
1.	PREUVE DE CONCEPT ALLIAGE FE-CU .....	127
1.1	<i>Contexte</i> .....	127
1.2	<i>Traitement d'une matrice Fe92Cu8 %m. sous atmosphère neutre</i> .....	127
1.3	<i>Influence de l'apport d'oxygène sur l'extraction de cuivre</i> .....	131
1.4	<i>Résultats sur l'alliage Fe92Cu8 %m.</i> .....	133
1.5	<i>Synthèse</i> .....	140
2.	ETUDE SUR ALLIAGES TYPES DEEE A BASE CUIVRE .....	142
2.1	<i>Contexte</i> .....	142
2.2	<i>Résultats sur l'alliage binaire CuSn26%m.</i> .....	142
2.3	<i>Etude de la polarisation pour l'optimisation des flux d'évaporation</i> .....	156
2.4	<i>Influence du chlore dans le traitement de ternaires types CuSn26%m. + In 100-150 ppm</i> .....	161
2.5	<i>Synthèse</i> .....	170
3.	PROCEDE PLASMA FROID : EXTRACTION EN VOIE DOUCE .....	172
3.1	<i>Objectif</i> .....	172
3.2	<i>Description du procédé</i> .....	172
3.3	<i>Chloration en conditions douces</i> .....	173
3.4	<i>Synthèse</i> .....	174
4.	ETUDE SUR DES CONDENSATEURS AU TANTALE.....	175
4.1	<i>Contexte</i> .....	175
4.2	<i>Analyses préliminaires</i> .....	177
4.3	<i>Pyrolyse</i> .....	178
4.4	<i>Analyse des fractions du pyrolysat</i> .....	181
4.5	<i>Traitement sous plasma d'hydrogène</i> .....	183
4.6	<i>Bilan de matière</i> .....	185
4.7	<i>Discussion</i> .....	186
4.8	<i>Synthèse</i> .....	188
	CONCLUSION .....	189
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>190</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>		<b>196</b>
<b>ANNEXES.....</b>		<b>202</b>
	<i>Annexe A : : Concentrations massiques de différents métaux dans les cartes électroniques</i> .....	204
	<i>Annexe B : Exemples de procédés pyrométallurgiques de recyclage de DEEE [16]</i> .....	205
	<i>Annexe C : Exemples de procédés hydrométallurgiques de recyclage de DEEE [16]</i> .....	206
	<i>Annexe D : Calcul de la surface et du volume d'un échantillon.</i> .....	207

# Table des figures

Figure I-1 : Production annuelle mondiale de cobalt en milliers de tonnes entre 1992 et 2010 [2].....	19
Figure I-2 : Evolution temporelle de la production primaire de cuivre et de sa durée de vie estimée [2] .....	21
Figure I-3 : Abondance relative des ressources minérales selon leurs numéros atomiques [2] .....	22
Figure I-4 : Sherwood plot actualisé (2004), spécifique aux métaux [1]. .....	23
Figure I-5 : Evolution type des prix des métaux critiques [8] .....	25
Figure I-6 : Prospectives d'évolution des prix de métaux provenant selon leur utilisation dans un produit [8] .....	25
Figure I-7 : Evolution prévisionnelle de la demande jusqu'à 2020 pour les ressources critiques (%/an) [9] .....	27
Figure I-8 : Principaux pays producteurs de métaux critiques [9] .....	27
Figure I-9 : Corrélation entre la dilution d'un métal dans des rejets industriels et son prix [5]. .....	28
Figure I-10 : Histogramme des taux d'efficacité des différentes étapes du recyclage de Ni et Re issus des superalliages comparés à des taux de récupérations globales du Ni et Nd en général [2]. ....	30
Figure I-11 : Composition moyenne des DEEE [14]. .....	32
Figure I-12 : Cliché d'une carte de circuits imprimés et schéma d'un écran plat LCD. ....	34
Figure I-13 : Potentiels revenus liés au recyclage des fractions métalliques non-ferreuses issues d'une tonne de 3 types de DEEE. ....	36
Figure I-14 : Analyse du potentiel économique de recyclage des éléments contenus dans les cartes de circuits imprimés (gauche) et dans les téléphones portables [1]. .....	40
Figure I-15 : Schéma des procédés usuels de recyclage des DEEE et de récupération des métaux précieux [29]. .....	45
Figure I-16 : Schéma du procédé de traitement des cartes électroniques par l'entreprise UMICORE sur le site d'Hoboken [31]. .....	46
Figure I-17 : Schéma du procédé de traitement des cartes électroniques par l'entreprise Brixlegg [20]. .....	48
Figure I-18 : Schéma du procédé de traitement des cartes électroniques par l'entreprise Noranda [16]. .....	49
Figure I-19 : Schéma représentant l'état actuel et futur des procédés de traitement des D3E [34]. .....	50
Figure I-20 : Schéma du procédé Tetronics pour le traitement des déchets électroniques [31]. .....	51
Figure II-1: Température électronique et température du gaz en fonction de la pression. ....	58
Figure II-2: Schéma descriptif du procédé plasma. ....	61
Figure II-3 : Schéma descriptif de la torche (à gauche) et cliché de la torche type « cage froide » (à droite). .....	63
Figure II-4 : profil de température plasma thermique inductif. ....	64
Figure II-5 : Propriétés physiques des plasma thermiques : capacité calorifique (à gauche) conductivité thermique (à droite). ....	66
Figure II-6 : Conductivités électriques de différents plasmas thermiques. ....	67
Figure II-7 : Schéma du montage électrique de polarisation sous plasma. ....	67
Figure II-8 : Exemple d'un spectrogramme d'émission optique résolu dans le temps. ....	71
Figure II-9 : Schéma du montage LIBS. ....	72
Figure II-10 : Schéma de principe interaction laser pulsé – matériau d'analyse. ....	73
Figure II-11 : Résolution temporelle du signal LIBS. ....	74
Figure II-12 : Clichés de cratères créés par analyse LIBS sur un alliage Fe-Cu. ....	75

Figure II-13 : Schéma du principe de diffraction des rayons X. ....	76
Figure II-14 : Schéma de principe de l'interaction électrons primaires-matériau en analyse MEB.....	78
Figure III-1 : Schéma descriptif du mécanisme général d'extraction sélective du métal B dans un alliage binaire liquide A-B. ....	84
Figure III-2 : Energies libres d'excès d'alliages binaires en fonction de la fraction molaire de cuivre. T=1700 K.....	88
Figure III-3 : Composition de surface et Tension de surface d'un Alliage binaire Cu-Ag en fonction de la fraction molaire de Cu. T = 1200°C. ....	89
Figure III-4 : Tension de surface d'un alliage Cu-Ag en fonction de la fraction molaire en Cu. Modèle numérique de Butler (ligne) vs. Points expérimentaux (carrés et triangles).....	90
Figure III-5 : Schéma de principe de l'électromigration. ....	92
Figure III-6 : Diagramme d'équilibre complexe d'un plasma Ar-O <sub>2</sub> . ....	95
Figure III-7 : Cycle de Born Haber pour le calcul de l'enthalpie de formation de FeO sous atmosphère oxygène atomique.....	96
Figure III-8 : Diagramme d'Ellingham pour le couple Fe/FeO sous milieu plasma et sous atmosphère classique.....	97
Figure III-9 : Chemin réactionnel de formation de FeO sous atmosphère O <sub>2</sub> classique et sous atmosphère plasma O atomique. ....	98
Figure III-10 : Pressions de vapeurs saturantes de quelques métaux. ....	99
Figure III-11 : Compositions gazeuses de l'évaporat de différents alliages en fonction de leurs fractions molaires en phase condensée dans le cas idéal. ....	100
Figure III-12 : Valeurs de $\alpha$ pour des alliages à base de Cu.....	101
Figure III-13 : Nombre d'équilibres pour le calcul des pressions du mélange complexe gazeux d'indium. ....	104
Figure III-14 : Diagramme d'équilibre $p_i$ vs. $p_{Cl_2}$ de l'indium à 1100K. ....	105
Figure III-15 : Diagramme d'équilibre complexe d'un système Ar-Cl <sub>2</sub> -In-Ga. ....	106
Figure III-16 : Schéma descriptif du phénomène de diffusion à la surface d'un échantillon balayé par un flux gazeux. ....	107
Figure III-17 :Modèle géométrique 3D. ....	116
Figure III-18 : Modèle géométrique 2D axisymétrique. ....	117
Figure III-19 : Modèle de répartition des matériaux. ....	117
Figure III-20 : Densités de flux magnétiques à t=0s (à gauche) et à t=2s (à droite). ....	118
Figure III-21 : Profil de Température à t= 2s. ....	119
Figure III-22 : Température en fonction de la distance entre la canne en cuivre et l'échantillon. ....	119
Figure III-23 : Isothermes au niveau de l'échantillon. ....	120
Figure IV-1: Diagramme de phase Fe-Cu. ....	128
Figure IV-2 : Cliché MEB de la microstructure de l'alliage Fe-Cu avant traitement. Grossissement $\times 1000$ .....	128
Figure IV-3 : Cliché MEB (RBSD) de l'échantillon Fe <sub>92</sub> Cu <sub>8</sub> %m. après 10 min de traitement sous plasma d'Ar (gauche). Résultats des analyses LIBS après traitement à différents endroits (droite). Grossissement $\times 1000$ ....	129
Figure IV-4 : Cliché MEB (RBSD) de l'échantillon Fe <sub>92</sub> Cu <sub>8</sub> %m. après 20 min (à gauche) et 30 min de traitement (à droite) sous plasma d'Ar. Grossissement $\times 1000$ .....	130
Figure IV-5 : Suivi temporel de l'intensité d'émission du Cu sous différentes atmosphères (neutre et oxydante). ....	131
Figure IV-6 : Diagramme d'équilibre complexe de Cu pur sous un mélange gazeux Ar-99,86% mol. O-0,14% mol.....	132

Figure IV-7 : Comparaison du flux d'évaporation de Cu théorique selon la loi de Hertz-Knudsen et du flux d'évaporation expérimental de Cu sous un plasma thermique Ar-O <sub>2</sub> .	133
Figure IV-8 : Suivi temporel de l'intensité d'émission de Fe et Cu sous différentes atmosphères (neutre et oxydante)	134
Figure IV-9 : Cliché MEB – RBSD de la coupe transversale de la surface d'un échantillon Fe-Cu après formation d'une couche d'oxyde isolante. Grossissement : ×200.	135
Figure IV-10 : Spectre d'analyse LIBS sur plaque de captation (gauche). Photographie de la plaque de captation après dépôt (centre) Diffractogramme du dépôt (droite).	135
Figure IV-11 : Clichés MEB du dépôt de Cu sur plaque de captation en alumine. A droite grossissement : ×100 . A gauche grossissement : ×9000.	136
Figure IV-12 : Diagramme de phase de l'alliage Fe-Cu.	137
Figure IV-13 : Haut à gauche : Fraction molaire des phases de l'alliage Fe <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> %m. en fonction de la température. Haut à droite : Simulation de ségrégation de l'alliage Fe-Cu à 1538°C. Bas gauche : Fractions molaires de Fe et Cu dans la phase liquide de Fe <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> %m. en fonction de la température. En bas à droite : activités de Fe et Cu dans la phase liquide de Fe <sub>90</sub> Cu <sub>10</sub> %m. en fonction de la température.	138
Figure IV-14 : Diagramme d'Ellingham plasma des éléments Fe et Cu.	140
Figure IV-15 : Energie libre d'excès du mélange Cu-Sn à 1100°C en fonction de la fraction molaire de Cu.	142
Figure IV-16 : Spectre d'émission optique du traitement de CuSn <sub>26</sub> %m. sous atmosphère neutre.	143
Figure IV-17 : Suivi temporel des intensités d'émission de Sn, de la pression et de la température.	143
Figure IV-18 : A gauche : Spectre d'émission optique d'un traitement de CuSn <sub>26</sub> m%. sous atmosphère oxygénée. A droite : Suivi temporel de l'intensité d'émission de Sn sous différentes pressions partielles d'oxygène.	144
Figure IV-19 : Influence de pression partielle d'oxygène sur l'intensité d'émission optique de Sn.	145
Figure IV-20 : Méthode de détermination graphique de la constante cinétique de réaction de surface.	147
Figure IV-21 : Diffractogramme du dépôt issu du traitement de CuSn <sub>26</sub> %m. sous oxygène.	148
Figure IV-22 : Ségrégation théorique de l'alliage Cu-Sn. A gauche : tension de surface en fonction de la composition en volume. A droite : composition de surface en fonction de la composition en volume.	149
Figure IV-23 : Diagramme d'équilibre de Sn sous atmosphère oxygénée.	151
Figure IV-24 : Diagramme d'équilibre complexe CuSn <sub>68</sub> %m . + Ar+3% mol O <sub>2</sub> rapport molaire oxygène atomique /phase condensée = 4.	153
Figure IV-25 : gauche : Pressions d'équilibres de Cu et Sn entre 800 et 2000°C. A droite : Variation du paramètre $\alpha$ pour différentes concentrations de Sn à 1200°C.	154
Figure IV-26 : Comparaison des constantes cinétiques d'évaporation de Sn théorique, SnO théorique et SnO expérimentales à différentes valeurs de pressions partielles d'oxygène.	155
Figure IV-27 : Schémas descriptifs de la gaine plasma a différentes polarisations. A gauche : polarisation nulle – potentiel flottant. Au centre : polarisation positive – régime anodique. A droite : polarisation négative - régime cathodique.	156
Figure IV-28 : Courbe I-E de Sn et Cu purs.	157
Figure IV-29 : Courbe I-E de Cu et Cu + O (gauche). Courbe I-E de Sn et Sn + O (droite).	158
Figure IV-30 : Courbes I-E de Sn + O, Cu + O et CuSn équimolaire + O.	159
Figure IV-31 : Graphique de comparaison des constantes cinétiques d'évaporation et des sélectivités en fonction de la polarisation à pression partielle d'oxygène = 2,5 mbar.	159
Figure IV-32 : Influence de la polarisation et de l'augmentation de la pression partielle en oxygène sur la constante cinétique d'évaporation et la sélectivité.	160

Figure IV-33 : Pressions de vapeurs saturantes du Cu, Sn , In et leurs chlorures et oxydes respectifs. .....	162
Figure IV-34 : Diagramme d'Ellingham chlorure de In, Cu et Sn. ....	163
Figure IV-35 : Spectrogramme d'émission optique du traitement de CuSn26% <i>m.</i> + In 100-150 ppm sous pression partielle d'oxygène = 2,5 mbar. ....	163
Figure IV-36 : Diagramme d'équilibre complexe de CuCl <sub>2</sub> 1,5.10 <sup>-2</sup> mol. ....	165
Figure IV-37 : À gauche : Capture vidéo montrant la mise en contact optimale des réactifs. À droite : Suivi temporel des intensités d'émission de Sn et Cu. ....	165
Figure IV-38 : Courbes des enthalpies libres de réactions de chloration de Sn par l'action du chlorure de cuivre. ....	166
Figure IV-39 : Diagramme d'équilibre complexe : 0,015 mol CuCl <sub>2</sub> , + 0,085 mol Cu + 0,015 mol Sn. ....	167
Figure IV-40 : Spectrogramme d'émission du traitement de chloration de CuSn26% <i>m.</i> + In 100-150 ppm. ....	167
Figure IV-41 : Diffractogramme du dépôt obtenu après traitement de chloration de CuSn26% <i>m.</i> + In 100-150 ppm. ....	168
Figure IV-42 : Cliché de la procédure d'analyse LIBS en profilométrie linéaire (gauche). Profil linéaire obtenu par analyse LIBS (droite). ....	169
Figure IV-43 : Schéma synthétique de l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur les caractéristiques d'extraction. ....	170
Figure IV-44 : Schéma descriptif du procédé plasma froid (gauche). Photographie du procédé (droite). .....	172
Figure IV-45 : Clichés MEB des dépôts au sein de la mousse carbone après traitement par plasma Agrandissements : en haut à gauche : ×64, en haut à droite : ×100, en bas à gauche : ×422. En bas à droite : Spectre d'analyse EDX sur pointé du cliché : ×100. ....	173
Figure IV-46 : Dessin descriptif de la structure et de la composition d'un condensateur au Tantale. ....	176
Figure IV-47 : Résultat d'analyses gravimétriques sur un lot de condensateurs à trous traversants (photo à droite). ....	177
Figure IV-48 : Cliché MEB de la partie diélectrique d'un condensateur après pyrolyse. Grossissement : ×26. En haut : Résultats d'analyses EDX. ....	178
Figure IV-49 : Suivis temporels des intensités du triplet de raies d'émission de l'oxygène atomique dans la région 777 nm. ....	179
Figure IV-50 : Photographies des condensateurs après pyrolyse (gauche) et après broyage (droite). ....	180
Figure IV-51 : Spectrogrammes comparatifs d'analyses LIBS effectuées sur la plaque de captation sur le pyrolysat et au niveau des soudures des condensateurs. ....	180
Figure IV-52 : Cliché de la fraction diélectrique non tamisée (gauche). Cliché de la fraction métalliques magnétique (droite). ....	181
Figure IV-53 : Schéma explicatif de la méthode de caractérisation EDX. ....	183
Figure IV-54 : Pressions d'équilibres de Mn et MnO entre 500°C et 2500°C (gauche). Diagramme d'équilibre complexe de MnO <sub>2</sub> . ....	183
Figure IV-55 : Suivi temporel de la raie d'émission de Mn à 403,076 nm lors du traitement de réduction sous hydrogène. ....	184
Figure IV-56 : Spectre d'analyse EDX des diélectriques après réduction sous hydrogène. ....	185
Figure IV-57 : Photographie montrant l'assemblage entre une branche en Fe et le diélectrique avant broyage (gauche) et après broyage (droite). ....	185
Figure IV-58 : Photographies des diélectriques avant pyrolyse (gauche) après pyrolyse (centre) et après réduction (droite). ....	186
Figure IV-59 : Enthalpies libres de réaction de réduction de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> et MnO entre 0 et 2000°C. ....	187

---

# Introduction générale

---



## INTRODUCTION GENERALE

*"On trouve sur les astéroïdes tous les minerais qu'on trouve sur Terre"* a déclaré Jean-Jacques Dordain, ancien directeur général de l'Agence spatiale européenne (ESA) lors de la présentation de l'initiative lancée par le gouvernement luxembourgeois pour l'exploitation des ressources minières de l'espace. L'objectif étant d'attirer des investisseurs et des industriels pour extraire et exploiter les ressources minières présentes dans les astéroïdes proches de l'orbite terrestre. D'ailleurs, plusieurs entreprises comme Deep Space Industry ou Planetary resources se positionnent d'ores et déjà sur ce sujet et ont décidé d'accepter les risques liés à cet objectif ambitieux. Tout cela montre l'importance qu'a pris la gestion des ressources primaires dans la société actuelle.

Notre société est confrontée à de nouvelles problématiques depuis le début des années 2000 avec l'essor des nouvelles technologies qui ont profondément changé nos modes de vie. De plus en plus de personnes y ont accès et elles en consomment d'autant plus. La demande liée aux métaux de base de conception de ces nouvelles technologies a donc naturellement explosé pour certains d'entre eux. Depuis, on constate une évolution croissante du nombre d'appareils électroniques produits et une tendance similaire concernant la génération de déchets électroniques. Plus récemment, un changement vers des énergies vertes et de nouveaux modes de transports n'a fait que renforcer cet état de fait. D'autres facteurs comme des facteurs diplomatiques ou techniques viennent alimenter un risque d'approvisionnement de ces métaux à destination des pays producteurs d'appareils électroniques.

Le recyclage fait partie des solutions pouvant réduire ce risque d'approvisionnement. Théoriquement, il est possible de recycler ces métaux à l'infini. Mais les appareils à recycler sont constitués d'une grande variété d'éléments chimiques, parfois dispersés, ce qui rend le recyclage total non rentable si le procédé n'est pas efficace ou s'il n'est pas capable de traiter de grands volumes en peu de temps. Contrairement aux appareils qu'ils traitent, les procédés de recyclage actuels ont peu évolué et sont limités pour le recyclage de certains métaux, ce qui diminue considérablement le taux de recyclage de certains éléments.

Il est donc nécessaire de mettre au point de nouveaux procédés d'extraction qui seront capables de gérer de grands volumes de manière efficace (peu de pertes, taux de récupération important...) tout en étant propres (peu de solvants organiques ou acides/bases fortes, peu d'effluents gazeux/liquides toxiques). Ces procédés devront aussi être adaptables et flexibles pour pouvoir s'adapter aux fluctuations du prix des métaux et à la variation de composition des flux de déchets.

Dans ce travail de thèse, nous avons mis au point un procédé de recyclage de matériaux types déchets électroniques utilisant un plasma thermique et essayant de répondre à ces exigences. Ainsi, des essais d'opérations élémentaires d'extraction ont été réalisés sur des matrices types afin de montrer l'intérêt des procédés plasma pour le recyclage des déchets électroniques.



Ce manuscrit est divisé en 4 chapitres :

Le premier chapitre, présente le contexte global du recyclage. Sur la base d'une recherche bibliographique, on montre comment sont gérées les ressources minières mondiales et comment un métal peut devenir critique. Les principes de base du recyclage ainsi que l'état de l'art du recyclage des déchets d'équipement électriques et électroniques (DEEE) en France sont détaillés. Sur cette base bibliographique, plusieurs métaux ont été sélectionnés pour l'étude expérimentale.

Le procédé plasma et toutes les méthodes d'analyses associées sont décrits dans le second chapitre. Il fait état tout d'abord des propriétés du plasma thermique et de la manière dont elles sont mises à profit pour des opérations d'extraction à hautes températures. Puis, tous les degrés de libertés qui permettent au procédé de traiter des matrices métalliques de compositions différentes sont décrits. Enfin, il est expliqué comment les techniques d'analyses retenues permettent d'identifier et de comprendre les mécanismes d'extractions mis en jeu.

Le chapitre III traite du mécanisme d'extraction générale qui est déduit des connaissances issues de différents domaines et des résultats obtenus expérimentalement. Tous les phénomènes physico-chimiques seront expliqués et nous montrerons en particulier comment ces derniers sont à la source du développement de modèles thermodynamiques et multi-physiques utilisés en tant qu'outils de compréhension et de prédiction.

Le dernier chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus sur des matrices de complexité croissante. De plus, ce chapitre s'appuie sur des modèles définis dans le chapitre 3 pour comprendre les aspects fondamentaux impliqués et ainsi proposer des mécanismes d'extractions. Ces mêmes modèles sont ensuite testés expérimentalement au cours d'un processus d'optimisation.

La conclusion générale propose, à partir des résultats obtenus, des perspectives et des suggestions pour développer ce procédé qui présente des qualités qui doivent encore être explorées.

---

# Chapitre I : Les enjeux, acteurs et procédés de recyclage des DEEE

---



## INTRODUCTION

L'industrie du recyclage est une industrie motivée par plusieurs problématiques auxquelles sont apportées une variété de solutions. Le travail de recherche consistant à vouloir mettre en place un nouveau type de procédé de recyclage doit donc inclure ces problématiques et les solutions techniques déjà apportées. Ce chapitre a pour but de faire l'état de l'art de l'industrie du recyclage des déchets électroniques et de montrer comment cette industrie est amenée à devoir s'adapter à de nouvelles problématiques.

Le recyclage fait partie d'un grand ensemble qu'est la gestion des ressources primaires. Les limites et l'importance de cette gestion seront décrites. Nous verrons que cette gestion peut à la fois freiner et participer au progrès d'une société ayant de plus en plus accès aux nouvelles technologies. Il sera également détaillé comment le recyclage est une des solutions pouvant répondre au problème de la gestion des ressources primaires.

L'état de l'art sera ensuite axé sur la gestion des déchets électroniques en France, et il sera question à partir de cette analyse de cibler et identifier les métaux et déchets à revaloriser en priorité lors de ce travail de recherche.

Enfin, les procédés industriels déjà existants et les grands principes fondamentaux de ces méthodes de recyclage seront décrits. La compréhension de ces grands principes et de leurs limites est en effet importante pour la mise en place de procédés innovants qui ont vocation à s'insérer dans la chaîne de valeur du traitement des déchets électroniques.

## 1. GESTION DES RESSOURCES PRIMAIRES

Les ressources primaires terrestres sont essentielles pour l'économie mondiale. Parmi ces dernières, on trouve les ressources minérales qui constituent la base de tous les matériaux métalliques. Ces ressources minérales permettent de maintenir et d'augmenter notre qualité de vie ; elles sont donc incontournables et font partie intégrante de notre quotidien. Toutefois, ces ressources sont par définition épuisables, ce qui pose beaucoup de problèmes dans le contexte économique actuel. En effet, les pays les plus développés, ainsi que ceux qui sont en voie de développement, n'ont jamais eu autant besoin de ressources métalliques, tant en quantité qu'en diversité. À titre de repère, on sait que le nombre des métaux couramment utilisés est passé de 10 dans les années 1980 à 60 dans les années 2010. Un autre exemple concerne les circuits imprimés : 11 éléments étaient utilisés dans les années 80 alors que le nombre s'élève maintenant à plus de 45 [1]. L'augmentation de la population mondiale (+30% d'ici 2050) couplée à l'amélioration du niveau de vie global ainsi que l'essor des nouvelles technologies peuvent expliquer la forte croissance des besoins en ressources métalliques.

Ainsi, depuis le début du 20ème siècle, la production minière de la plupart des métaux s'est fortement intensifiée. Certains métaux (comme le cobalt), destinés aux hautes technologies, ont vu leurs utilisations considérablement augmenter et ce, sur ces dernières décennies (cf. Figure I-1). Face à cette demande croissante s'oppose un risque d'approvisionnement des ressources primaires d'origine multifactorielle.

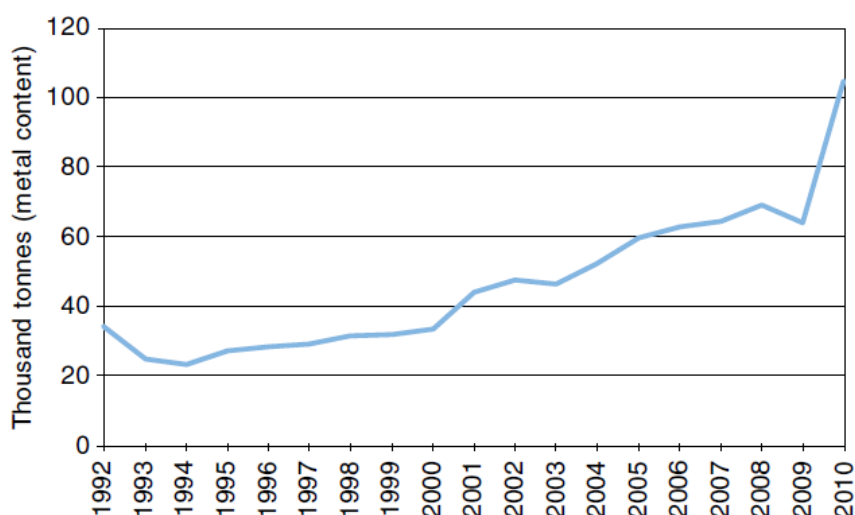


Figure I-1 : Production annuelle mondiale de cobalt en milliers de tonnes entre 1992 et 2010 [2].

## 1.1 Ressources et Réserves

Nos ressources minérales sont limitées tandis que nos besoins en ressources ne cessent de croître. La question simple qui doit être posée est : Avons-nous assez de ressources pour subvenir à nos besoins et si oui, pour combien de temps ?

Connaissant le besoin de production d'un métal et la quantité de son minerai pouvant être exploitée, on peut estimer sa « durée de vie ». Cependant, il reste à comprendre comment sont évaluées les valeurs de nos ressources et de nos réserves primaires.

Jusqu'alors, il a été utilisé le mot « ressource », toutefois, ce sont les réserves en minerais métalliques qui peuvent constituer une cause, à court terme, au problème de risque d'approvisionnement. Ressources et réserves doivent être distinguées. La SGF<sup>1</sup>, donne aux mots ressource et réserve les définitions suivantes : « *L'estimation d'un gisement [...] qui conduit à calculer le minerai et le métal qu'il contient. Ces valeurs correspondent au potentiel maximal du gisement : ce sont les ressources. L'ensemble des ressources n'est pas exploitable à 100 % du fait de leur répartition et des caractéristiques de l'exploitation minière envisagée [...]. L'intégration des critères économiques, techniques, ainsi que juridiques, environnementaux, sociaux et gouvernementaux dans les calculs permet de calculer la part exploitable des ressources : ce sont les réserves* ».

Par conséquent, les réserves constituent une fraction des ressources. Ces deux notions évoluent dans le temps sous l'influence de divers paramètres comme par exemple l'amélioration des techniques de procédés de caractérisation et d'extraction des sols miniers. Cette évolution s'explique de manière plus précise par le fait que les avancées technologiques permettent de définir de nouveaux gisements et d'en augmenter les taux d'extractions, ce qui a pour conséquence d'augmenter les ressources et réserves.

Dans le calcul de la durée de vie d'un métal, ce sont les réserves qui sont prises en compte, car ce sont ces dernières qui ont un potentiel économique immédiat. L'augmentation des réserves, bien qu'accompagnée d'une augmentation de la production, renouvelle constamment les valeurs des durées de vie. Dans le cas du cuivre, la durée de vie estimée en 1982 et en 2010 est pratiquement la même (cf. Figure I-2). On peut donc difficilement définir le temps qu'il reste avant l'épuisement total d'une ressource. Cependant l'épuisement des ressources reste inévitable (à court, moyen ou long terme) et des solutions doivent être trouvées par l'ensemble des acteurs mondiaux.

---

<sup>1</sup> Société Géologique de France

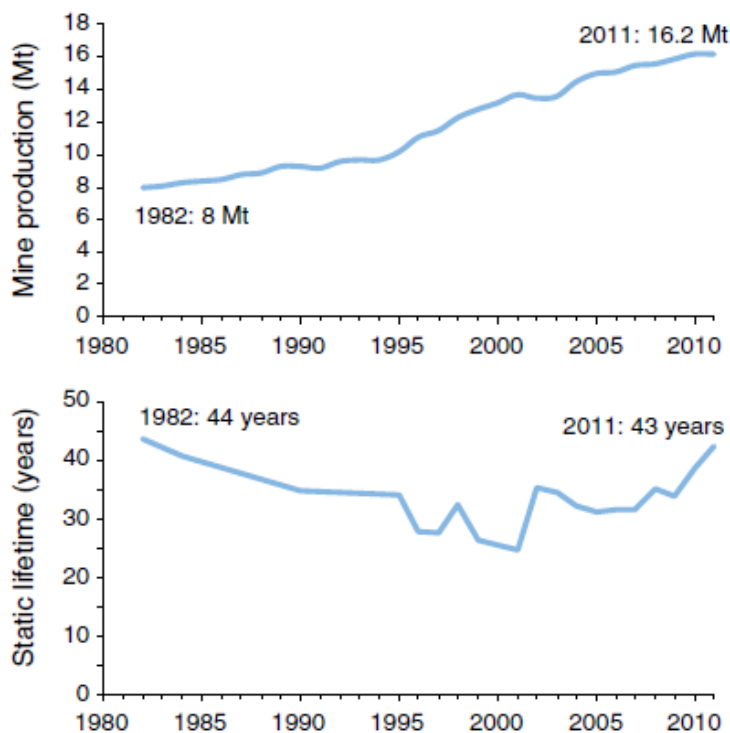


Figure I-2 : Evolution temporelle de la production primaire de cuivre et de sa durée de vie estimée [2].

## 1.2 Métaux Rares et répartition géographique

Les durées de vie estimées diffèrent selon les métaux. Une des causes est l'abondance de ce métal dans la croûte terrestre. La Figure I-3 montre les abondances relatives des différents métaux dans la croûte terrestre.

Bien évidemment, la rareté d'un métal va avoir une influence sur son prix de production. Les métaux les plus rares (Rh, Ru, Os, Ir, Pt, Au) sont par conséquent les plus chers du marché et les plus communs, presque aussi abondants que l'oxygène (Al, Fe, Mg...) sont naturellement très peu chers.

Toutefois, d'autres facteurs, liés aux coûts de revient de production, interviennent dans le prix d'un métal. Premièrement, sa répartition géographique, car, certains minerais métalliques sont inégalement répartis dans la croûte terrestre. Les minerais qui sont présents dans le sol de manière localisée, sont facilement accessibles et extractibles et leurs métaux sont raffinés efficacement. Les coûts de productions sont donc faibles, ce qui a pour conséquence un prix peu élevé du métal sur le marché.

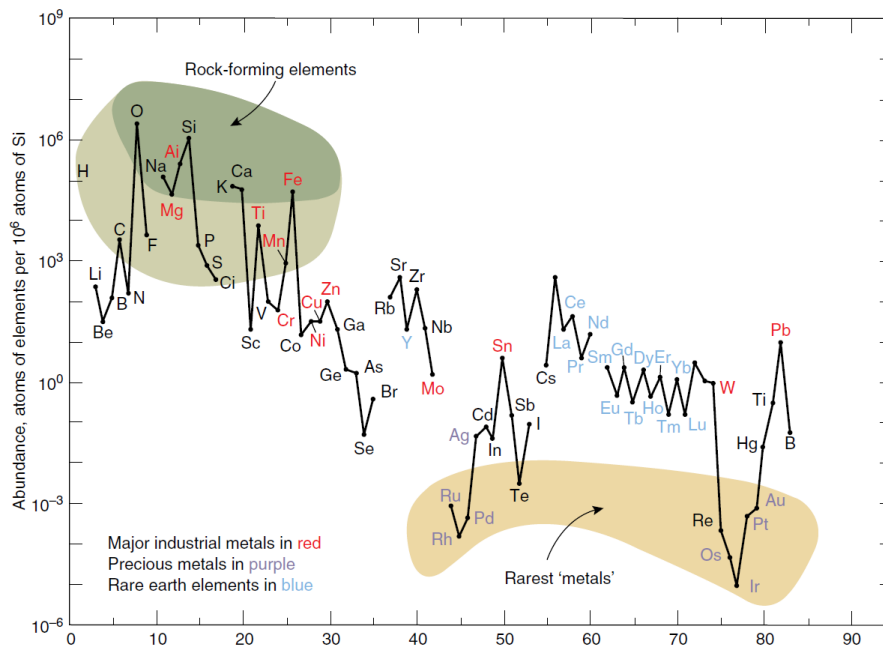


Figure I-3 : Abondance relative des ressources minérales selon leurs numéros atomiques [2].

Deuxièmement, il est nécessaire de prendre en compte la concentration d'un métal dans le minerai lui-même. Les métaux majoritaires dans les minerais sont principalement des métaux industriels faiblement coûteux. Tandis que les métaux minoritaires (ou sous-produits) sont plus difficiles à extraire et impliquent des coûts de production plus élevés. Le Tableau I-1 montre les sous-produits des filières de production des métaux industriels.

Toutefois, certains sous-produits, tels que le cobalt, le molybdène ou le palladium, peuvent avoir leurs propres infrastructures de production. Ces sous-produits, présentant un taux de récupération important, représentent de grandes sources de revenus [3].

Tableau I-1 : Principaux métaux industriels et leurs sous-produits de production [2].

<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Sn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pt</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>
Co	In	Nb	Co	Pd	Ga	REE <sup>2</sup>	Sb
Mo	Ge	Ta	PGM	Rh		Nb	Bi
<sup>3</sup> PGM	Cd	In	Sc	Ru		V	Tl
Re				Os			
Te				Ir			
Se							
Ag							

<sup>2</sup> Rare Earth Elements = Terres Rares

<sup>3</sup> Platinum Group Metals = Groupe des platinoïdes



En 1959 T.K Sherwood [4] a montré et établi une corrélation entre le prix de plusieurs substances et leur dilution dans leur matrices d'origine. Cette corrélation prédit une proportionnalité entre la dilution d'un élément et son prix sous la forme d'un graphique connu sous le nom de : « *Sherwood plot* ». Cette régression montre l'impact de la dilution sur les coûts des opérations d'extraction et donc sur le prix de vente de ces éléments dilués. Depuis, cette corrélation a été reprise pour le cas spécifiques des métaux (cf. Figure I-4) [1, 5]. Dans la Figure I-4, on observe à travers les rectangles gris, l'étendue des prix des métaux et la plage des concentrations de ces métaux dans les différents types de minerais primaires. En somme, plus un métal est dilué dans son minerai plus sa purification coûte cher et plus le prix du métal va augmenter.

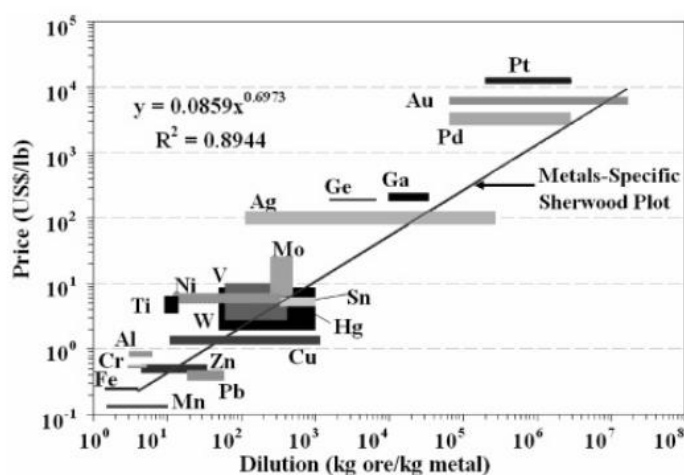


Figure I-4 : Sherwood plot actualisé (2004), spécifique aux métaux [1].

En réalité, le problème est plus complexe et avant d'investir dans une unité de raffinage de sous-produits, le raffineur doit prendre en compte d'autres paramètres. Une étude de rentabilité est généralement effectuée en tenant compte de la demande et de la volatilité du marché. Dans le cas du gallium (sous-produit du minerai d'aluminium), la demande a explosé à la fin des années 2000 de par son utilisation dans les LED [6]. Le coût d'installation d'une unité de production de gallium (à partir du minerai d'aluminium) est d'environ 20M€ et il était intéressant pour les entreprises minières de construire ces unités afin de répondre à une forte demande. L'investissement effectué est un investissement à court terme, permettant de répondre rapidement à une forte hausse de la demande, étant donné le fait qu'il faut 5 à 10 ans pour construire une mine [3].

En somme, le prix d'un métal est la traduction d'un risque d'approvisionnement. Ce prix, traduit plus précisément la rareté d'un métal ou sa difficulté d'extraction et peut en effet constituer une contrainte pour les industriels consommateurs de ces métaux. Ces derniers sont alors amenés à substituer un métal coûteux par un autre matériau moins coûteux. Ceci n'est pas toujours possible et s'accompagne souvent d'une perte des propriétés recherchées et apportées par le métal d'origine. En effet, les technologies

modernes se basent sur les propriétés électroniques individuelles des éléments ce qui rend impossible la substitution dans certains cas.

Les prix des métaux sont en fait fluctuants et mis à part les coûts de revient d'extraction, c'est principalement la loi de l'offre et de la demande qui régule le marché. Les investissements effectués par les compagnies minières sont donc basés sur l'évolution de la demande et les prix des métaux résultent du ratio de l'offre sur la demande.

### 1.3 Offre et demande

La demande en métaux est dépendante de la demande des produits finis dans lesquels sont introduits ces métaux. L'essor des nouvelles technologies dans différents secteurs a par exemple, fait exploser la demande de métaux comme le gallium, le tantale et les Terres Rares. À titre d'exemple, on estime que l'électrification des transports va faire grimper la demande en cuivre de plus de 43% en 2035 [7]. En effet une voiture électrique comporte à l'heure actuelle 3 fois plus de cuivre qu'une automobile classique. Ce cas peut s'étendre à une multitude d'autres car les avancées technologiques de tous secteurs (énergie, télécommunication, transport...) s'accompagnent d'une demande croissante en ressources minérales. Cette demande croissante en métaux destinés aux nouvelles technologies n'est parfois pas satisfaite par l'offre.

En effet, bien que les compagnies productrices de métaux tentent de s'adapter aux fortes variations de la demande, il est très difficile pour eux d'avoir la capacité technique d'y répondre. Comme énoncé précédemment, de nombreuses contraintes entrent en jeu (mauvaise accessibilité du minerai, faible concentration dans le minerai, mise en place d'une raffinerie dédiée, taux de récupération trop faibles) et limite les flux de métaux produits.

De plus, certains métaux sont produits par un nombre restreint de pays ce qui rend l'offre très peu mobile et inapte à s'adapter à une demande importante provenant de plusieurs pays. Ce déséquilibre offre-demande engendre une évolution type, des prix des métaux, comme illustré dans Figure I-5. Dès l'industrialisation les prix commencent à augmenter, puis progressivement lorsque le produit est utilisé massivement les prix des métaux augmentent jusqu'à atteindre un maximum synonyme de crise. Cette crise induit un changement du ratio offre-demande qui aboutit à une baisse des prix puis à la saturation du marché et enfin, le marché se stabilise et arrive à maturité. Par conséquent, une offre qui serait réactive dans le temps et qui pourrait faire face aux fluctuations de demandes stabiliserait le marché et ne constituerait pas un frein au développement technologique mondial.

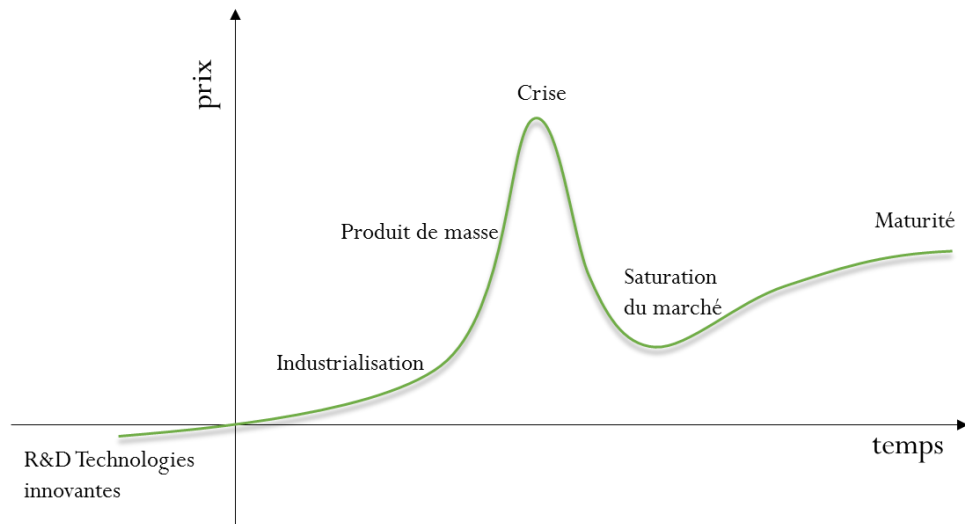


Figure I-5 : Evolution type des prix des métaux critiques [8].

La Figure I-6 montre les prévisions de crises, datant de 2010, pour divers métaux (liées à l'utilisation d'un produit fini) à court, moyen et long terme.

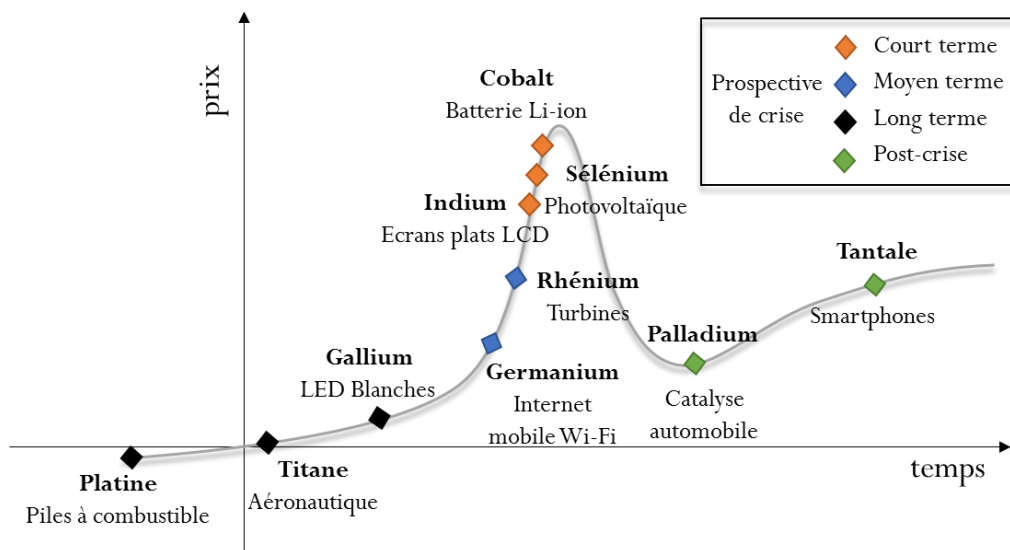


Figure I-6 : Prospectives d'évolution des prix de métaux provenant selon leur utilisation dans un produit [8].

### 1.4 Métaux critiques

La prise de conscience effective du caractère critique, à l'échelle Européenne, de certains métaux, est relativement récente. En 2010, un groupe de travail présidé par la commission Européenne publie un rapport définissant et désignant les métaux considérés comme critiques. Depuis, des organismes

nationaux tels que l'ADEME<sup>4</sup> le BRGM<sup>5</sup> ou le COMES<sup>6</sup> ont également étudié la criticité de certains métaux en France. Ces rapports d'études sont régulièrement mis à jour afin de tenir compte de l'évolution du marché des ressources métalliques.

La criticité d'un métal (ressource primaire en général) a été établie par la commission Européenne à partir d'une combinaison de deux critères [9] : l'importance économique et le risque d'appauvrissement. L'importance économique, qui mêle plusieurs facteurs, tend à augmenter pour la plupart des métaux. Un de ces facteurs est la demande liée à l'utilisation d'un métal et celle-ci ne va, selon les prévisions, cesser de croître pour les métaux critiques (cf. Figure I-7).

Le second critère, qu'est le risque d'approvisionnement, est lui aussi lié à plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci, on trouve la rareté d'un métal, la difficulté d'extraction mais aussi la mauvaise gouvernance de certains pays producteurs qui exercent un monopole sur la production. En effet, comme le montre la Figure I-8 certains sont des pays producteurs largement majoritaires et une certaine instabilité dans ces derniers peut engendrer un arrêt de la production et un risque d'approvisionnement. D'autres pays ayant une part importante dans la production de métaux critiques peuvent également exercer des pressions politiques voire diplomatiques sur des pays consommateurs. C'est le cas de la Chine qui a mené plusieurs politiques d'embargo sur les exportations de terres rares dans le cadre de conflit diplomatiques/commerciaux.

Le cas de la Chine met en lumière l'impact d'un monopole sur l'industrie mondiale. À la fin des années 2000 la Chine produisait environ 50% de la production mondiale de titane, mais une forte augmentation de la consommation chinoise a eu pour effet une multiplication du prix du titane par 10. Tous les pays dépendant de la Chine pour l'approvisionnement du titane ont subi brutalement cette hausse des prix [10].

Des lois environnementales peu restrictives peuvent aussi générer un arrêt de production, notamment dans le cas d'accidents liés à de mauvaises conditions de travail. Ce risque lié à une mauvaise gouvernance impacte directement le marché tant le pays exerce un monopole. Pour diminuer ce risque d'approvisionnement il existe deux solutions : substituer le métal en question par un autre métal moins critique ou bien recycler celui-ci.

---

<sup>4</sup> ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie

<sup>5</sup> BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

<sup>6</sup> COMES : Comité pour les Métaux Stratégiques

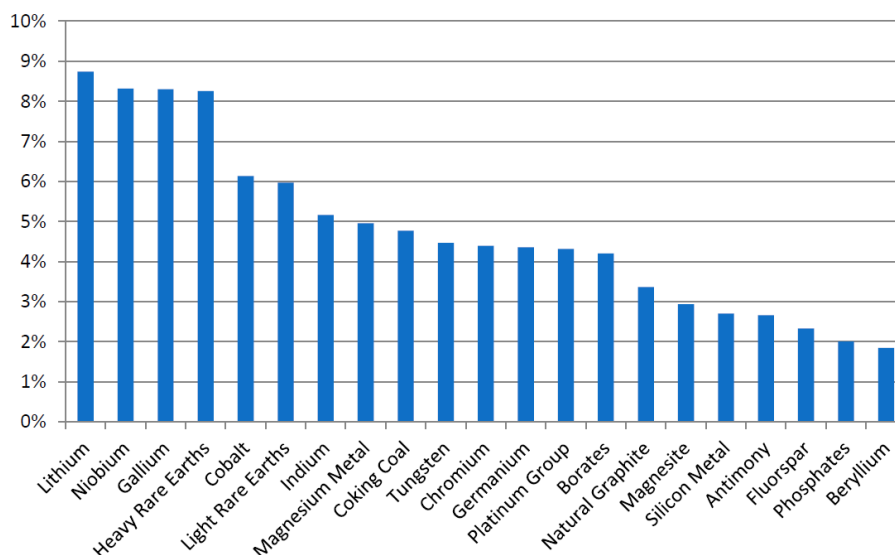


Figure I-7 : Evolution prévisionnelle de la demande jusqu'à 2020 pour les ressources critiques (%/an) [9].

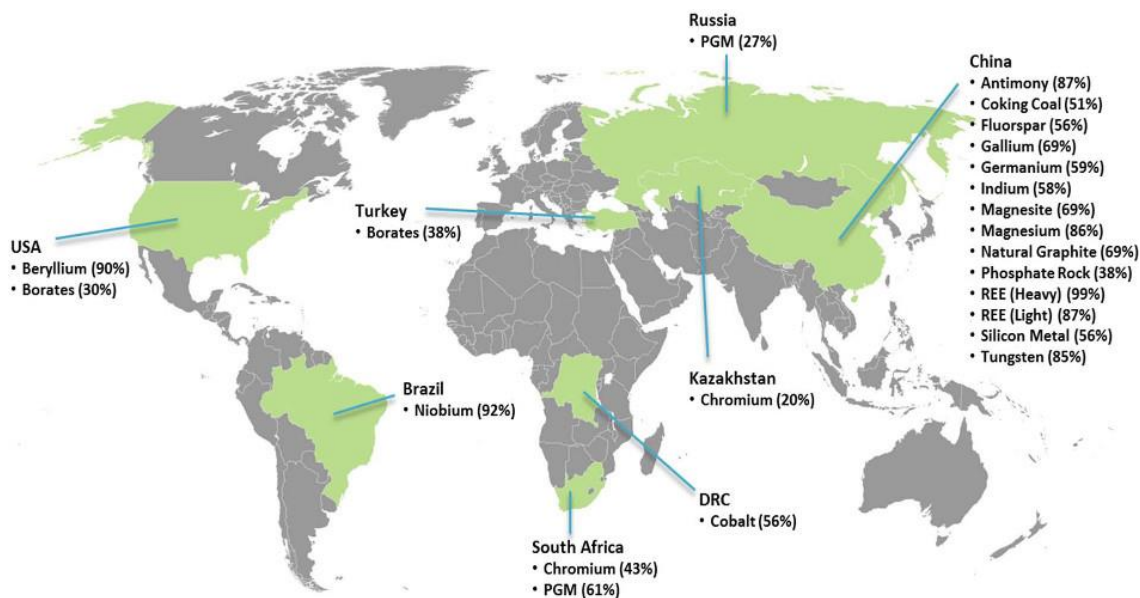


Figure I-8 : Principaux pays producteurs de métaux critiques [9].

### 1.5 Le recyclage

Contrairement aux ressources énergétiques primaires, les ressources minières ne sont pas consommées et peuvent en théorie être réutilisées à l'infini. Le recyclage est donc un moyen pratique de sécuriser l'approvisionnement en métaux ; d'autant plus que la consommation de produits manufacturés riches en métaux critiques s'est amplifiée depuis les dernières décennies. Ces produits manufacturés en fin de vie constituent un minerai secondaire prêt à être recyclé. Ces minerais secondaires regroupés dans ce que l'on appelle les « gisements urbains » ou « mines urbaines » présentent parfois des concentrations en fractions métalliques plus importantes. Par exemple, une mine primaire d'or peut extraire environ 5 g

d'or par tonne de minerai, alors que dans les déchets électroniques cette fraction s'élève à 200-350 g/t [3]. Il faut néanmoins une grande quantité de déchets pour que le recyclage d'un métal soit intéressant économiquement.

Le tracé de Sherwood peut aussi être utilisé dans le cas du recyclage. Dans la Figure I-9, le tracé de Sherwood a été repris et superposé aux prix des rejets métalliques industriels en fonction de leurs concentrations. La plupart des métaux se retrouvent au-dessus du tracé de Sherwood, ce qui montre que les concentrations de ces éléments dans les rejets industriels sont supérieures à leurs concentrations dans les minerais primaires. Il y a par conséquent, un intérêt économique à les recycler.

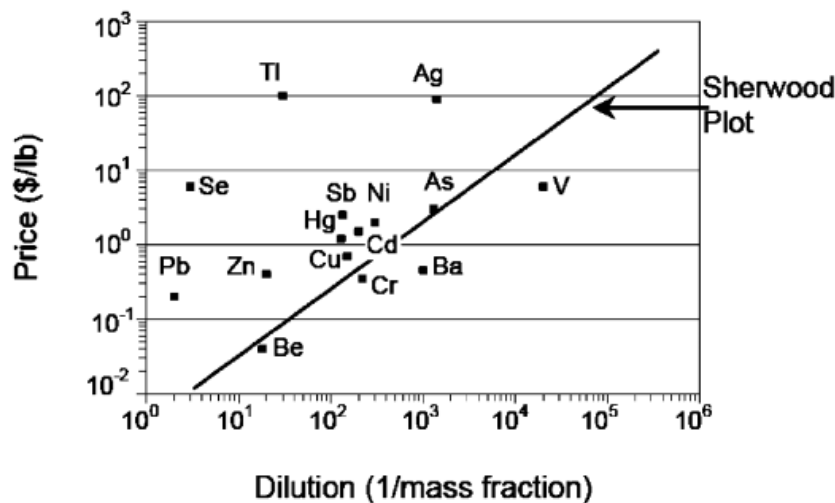


Figure I-9 : Corrélation entre la dilution d'un métal dans des rejets industriels et son prix [5].

Le risque d'approvisionnement est diminué par le biais du recyclage car celui-ci permet de s'affranchir en partie des fluctuations du prix des métaux et des considérations géopolitiques qui rendent l'offre instable. De plus, d'un point de vue éthique, la filière de recyclage supporte l'idée d'une transparence totale, contrairement au circuit classique.

Le tantale fortement utilisé dans les smartphones est par exemple extrait au Congo dans des conditions déplorables où de nombreux accidents mortels ont lieu. Toutefois, le profil de la chaîne de distribution fait que l'utilisateur de smartphone n'est pas forcément au courant des conditions d'extraction des matières primaires. Ces « minerais de sang » n'entrent pas dans la chaîne de production de métaux secondaires par le recyclage.

Un autre intérêt du recyclage est son faible impact environnemental comparé aux industries minières classiques. Le cas de l'aluminium est un exemple très éloquent si bien que plus de 50% de la production d'aluminium en Europe provient du recyclage [11]. L'aluminium est un métal industriel important tant ses propriétés sont recherchées dans différents domaines (transport, bâtiment, emballage ...) et il a ainsi été produit à plus de 41Mt dans le monde en 2010 [12]

L'aluminium primaire est produit à partir d'un minerai très stable (la bauxite), ce qui rend le procédé de production très coûteux en énergie. En effet le procédé utilisé (procédé Bayer puis Hall-Héroult) est constitué d'une étape hydrométallurgique suivie d'une électrolyse en sels fondus, laquelle demande beaucoup d'énergie électrique. L'ensemble génère beaucoup de polluants dans l'atmosphère, dans les sols et les milieux aquatiques. Une comparaison de la consommation d'énergie et des émissions entre la filière de production classique et la filière de recyclage de l'aluminium présente la seconde filière comme étant clairement la plus intéressante au point de vue énergétique et environnemental [13].

Par essence, les métaux critiques présentent un intérêt à être recyclé. Mais, mise à part la criticité d'un métal, qui est la force motrice du recyclage, il faut considérer toutes les étapes indispensables au recyclage.

L'étape de collecte, constitue la première étape du recyclage. Différents types d'acteurs gèrent la collecte des produits manufacturés en fin de vie et ce, à des échelles différentes. Mais globalement ce sont les pouvoirs publics qui sont décideurs quant à la politique de collecte menée. L'étape de collecte varie énormément selon les types de déchets, leurs prix et plusieurs autres facteurs [2]. Il est important de noter que l'efficacité de la collecte au sein de l'Union Européenne tend à augmenter au fil des ans.

La seconde étape est l'étape de démantèlement et de tri, qui, elle aussi implique différents acteurs. Des procédés manuels et/ou mécaniques sont généralement utilisés dans cette étape où les déchets sont démantelés et les différentes fractions (plastiques, métalliques, fractions non-valorisables) sont séparées. En raison des larges quantités de déchets traités, cette étape est souvent réalisée avec des procédés de grande envergure avec des consommations énergétiques faibles [2]. En effet, les retombées économiques à l'issue de cette étape sont trop faibles, ce qui ne pousse pas à la quête de procédés innovants.

La dernière étape consiste en la récupération sélective et la purification des différentes fractions métalliques issues du tri. Plusieurs types de procédés sont alors utilisés pour la réalisation de cette étape. Les plus importants étant les procédés hydrométallurgiques et pyrométallurgiques, mais d'autres types de techniques tendent à être utilisés, tant ils présentent de nombreux intérêts.

Finalement, le taux de recyclage total d'un métal est le produit du taux d'efficacité des 3 étapes du processus (cf. Figure I-10). Chaque étape doit, par conséquent, avoir un taux d'efficacité maximal afin de présenter une rentabilité acceptable lors de la mise en place d'une filière de recyclage.

La Figure I-10 montre comment l'efficacité du recyclage dépend du type de déchets considéré. De par son accessibilité et les efforts mis dans la collecte et le tri, le nickel des superalliages est mieux recyclé que le nickel en général. Dans le cas du néodyme des aimants permanents qui sont collectés à hauteur

de 30%, celui-ci présente un taux de recyclage quasi-nul car les procédés actuels ne permettent pas le tri et la séparation de cet élément [2].

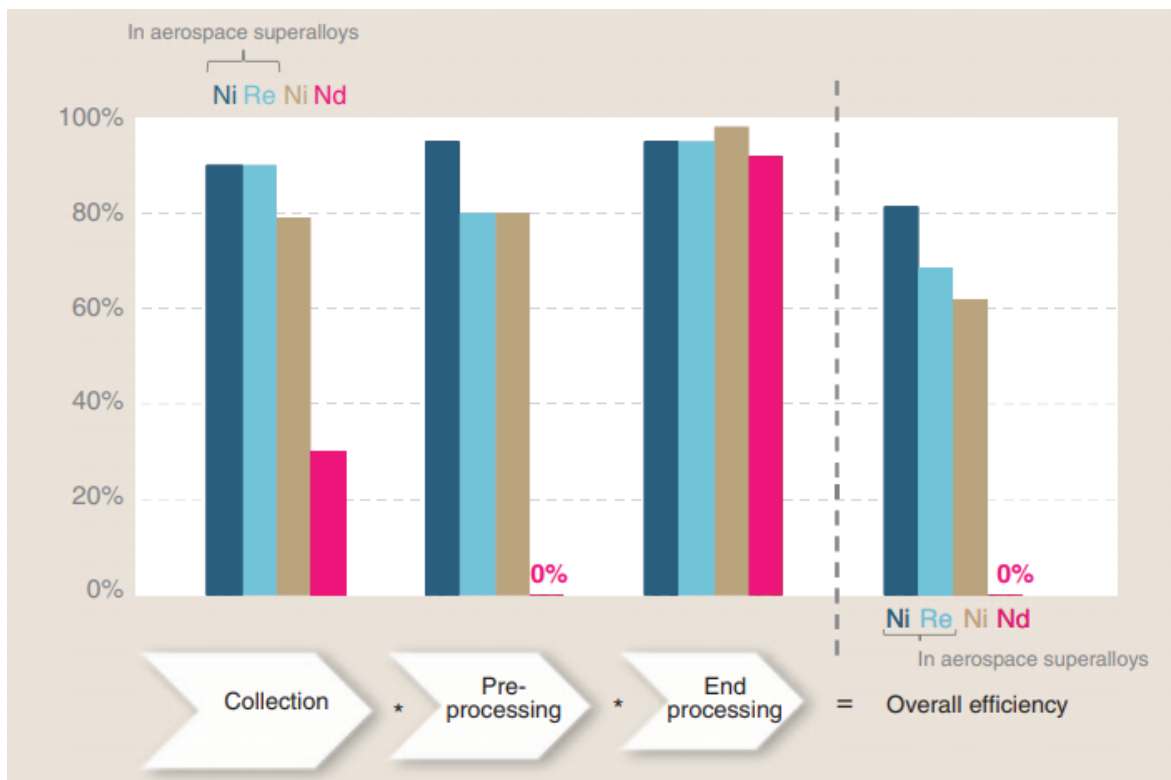


Figure I-10 : Histogramme des taux d'efficacité des différentes étapes du recyclage de Ni et Re issus des superalliages comparés à des taux de récupérations globales du Ni et Nd en général [2].



## 2. LE RECYCLAGE DES DEEE<sup>7</sup>

### 2.1 Gestion des DEEE

#### 2.1.1 Présentation générale

Les DEEE sont des déchets d'équipements électriques et électroniques. Ce terme regroupe plusieurs types d'appareils fonctionnant sous courant électrique, ou sous champ électromagnétique.

La directive Européenne 2002/96/CE du 27 janvier 2003, transposée en France par le décret n° 2005-829 du 20 juillet 2005, fixe le cadre réglementaire selon lequel sont organisés la collecte et le traitement des DEEE [14]. Cette réglementation impose notamment aux producteurs l'écoconception de leurs équipements, la collecte, le traitement et le recyclage des DEEE. De plus, les producteurs d'EEE<sup>8</sup> sont soumis à des objectifs de taux de recyclage et de réutilisation<sup>9</sup> de ces DEEE.

À noter qu'en France les objectifs de taux de recyclage et réutilisation, établis par la directive DEEE, sont atteints dans toutes les catégories [14].

#### 2.1.2 Chiffres clés

En 2014, 633 millions d'équipements ont été mis sur le marché français soit près de 1,55 Mt d'EEE. Les équipements ménagers représentent à eux seuls 85,8% du nombre total d'unités mis sur le marché soit environ à 8,5 appareils par habitant. Cette même année, 495 307 tonnes de DEEE ménagers ont été collectées et 491 535 tonnes ont été traitées soit plus de 99% [14]. Le traitement des DEEE comprend : le recyclage, la valorisation énergétique, l'élimination et la réutilisation. Tous ces déchets constituent un gisement secondaire d'où pourront être recyclées les fractions métalliques.

L'étude de la composition moyenne des DEEE a été effectuée par les acteurs du recyclage des DEEE en France (cf. Figure I-11). Il est évident que ces compositions sont différentes en fonction des catégories de DEEE. Toutefois, les DEEE sont en grande partie métalliques avec une grande part de métaux ferreux (45%) et une plus petite part de métaux non-ferreux (8%) [14]. À noter qu'il subsiste des fractions métalliques dans les cartes de circuits imprimés qui sont traitées à part.

---

<sup>7</sup> D3E = DEEE = Déchets d'équipements électriques et électroniques

<sup>8</sup> EEE = équipements électriques et électroniques

<sup>9</sup> Taux de réutilisation et recyclage = (D3E réutilisés/pièces + D3E recyclés) ÷ D3E traités

En effet, certains produits (composants et substances), mentionnés dans la Directive DEEE, doivent être retirés lors du traitement en raison de leur caractère polluant ou bien de leur intérêt en matière de recyclage. Ils font l'objet d'une déclaration spécifique [14].

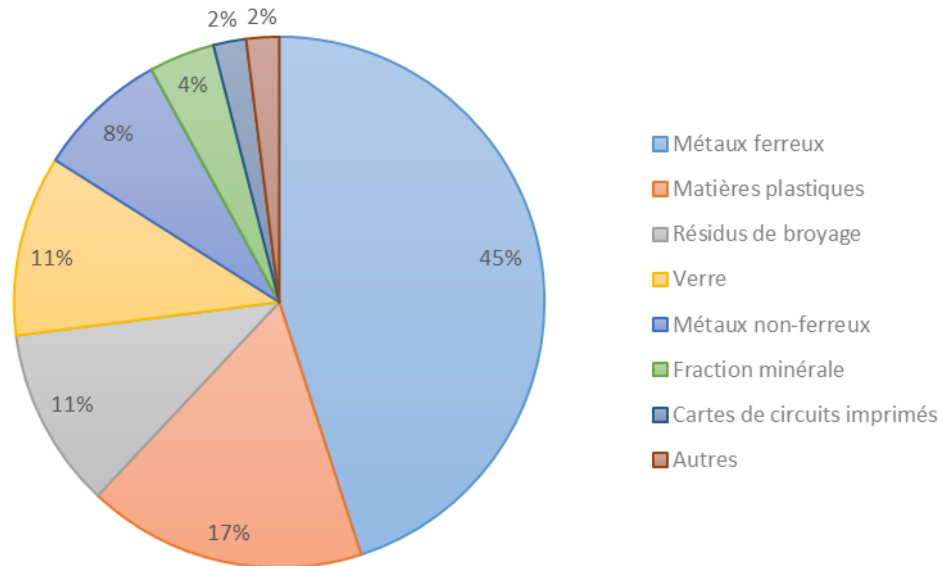


Figure I-11 : Composition moyenne des DEEE [14].

En somme, les DEEE constituent une source d'approvisionnement viable en matières métalliques. D'une part, parce qu'ils sont présents en grande quantité et sont constitués d'un pourcentage en matériaux métalliques non-négligeable. D'autre part, parce que la filière de tri et de collecte, encadrée par la réglementation, est performante.

Il est question maintenant de maximiser les taux de recyclages de tous les composants des DEEE et notamment les éléments métalliques à hautes valeurs de revente. C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet PERSE « *Plasma Enhanced Recovery of Strategic Elements* ». Cette étude, proposée et conduite par l'équipe Procédés, Plasma, Microsystèmes de l'IRCP, vise à extraire et récupérer sélectivement les métaux stratégiques issus des DEEE et ce, par un procédé utilisant un plasma thermique. Ce travail de thèse résume une partie des résultats obtenus dans le cadre du projet PERSE.

Ce dernier est porté par la chaire « Mines Urbaines » créée par l'éco-organisme Eco-systèmes et par la fondation ParisTech. En effet, les acteurs de la filière des DEEE en France sont essentiellement les éco-organismes, les producteurs et les distributeurs des EEE. Les producteurs d'EEE ont 2 possibilités d'organisation pour être en règle avec la législation. Ils peuvent décider de gérer eux-mêmes la collecte, le tri et le traitement des DEEE ou bien adhérer à un éco-organisme qui se charge de la gestion des DEEE [14].

## 2.2 Choix des matériaux d'études pour le projet PERSE

D'un point de vue de la rentabilité du procédé, il est primordial de recycler en priorité les métaux précieux et critiques contenus dans les fractions métalliques des DEEE. Les cartes électroniques et les écrans plats sont par exemple, des déchets riches en métaux précieux et critiques. Il est donc préférable de se focaliser sur ce type de déchets.

Par ailleurs, il est important d'être capable de recycler et valoriser plusieurs métaux de sorte à pérenniser le procédé. En effet, les fluctuations de prix des métaux peuvent être importantes et le procédé doit donc être capable de valoriser différents métaux afin de minimiser l'impact de la fluctuation des prix sur la rentabilité du procédé.

Le choix du recyclage des métaux précieux et des métaux critiques contenus dans les DEEE constitue la première phase de sélection. Néanmoins, le caractère précieux ou critique d'un métal ne suffit pas, il faut que celui-ci soit présent en quantité suffisante dans le gisement urbain. Le minerai secondaire doit effectivement présenter une concentration suffisamment importante en métaux valorisables pour que le procédé soit le plus rentable possible.

Ainsi, sur la base d'une analyse chimique de la composition élémentaire de déchets électroniques, on peut estimer le profit généré par le recyclage de ces métaux et par conséquent déterminer les métaux à recycler en priorité.

## 2.3 Cartes électroniques et écrans plats

Une carte électronique est un circuit imprimé qui permet de connecter différents composants électroniques. Elle est constituée de fines couches de cuivre, qui assurent les contacts électriques et de plaques de résine époxy isolantes. Ces cartes sont présentes dans de nombreux appareils électriques et électroniques (téléphones portables, ordinateurs, imprimantes, jouets...[15]) et assurent différentes fonctions (carte d'alimentation, cartes mères ...[15]).

C'est pourquoi les compositions chimiques différentes rendent la caractérisation des cartes électroniques compliquée [16]. Ainsi, plusieurs auteurs [17, 18] ont décidé d'analyser des échantillons broyés de circuits imprimés par ICP-AES. Les circuits imprimés sont composés grossièrement de 40% de métaux, 30% de plastiques et 30% de céramiques [19, 20]. Un tableau des différents constituants des circuits imprimés est présenté en annexe A.

La fraction plastique contient du polypropylène, du polyéthylène, des polyesters et des résines époxy. La fraction céramique contient des fibres de verre, de l'alumine, des oxydes alcalins et alcalino-terreux. Ces fractions non métalliques sont valorisées énergétiquement (pyrolyse, gazéification) et

économiquement (réutilisation en cimenterie ...) ou bien, dès que cela est possible, recyclées (en hydrométallurgie uniquement) [19].

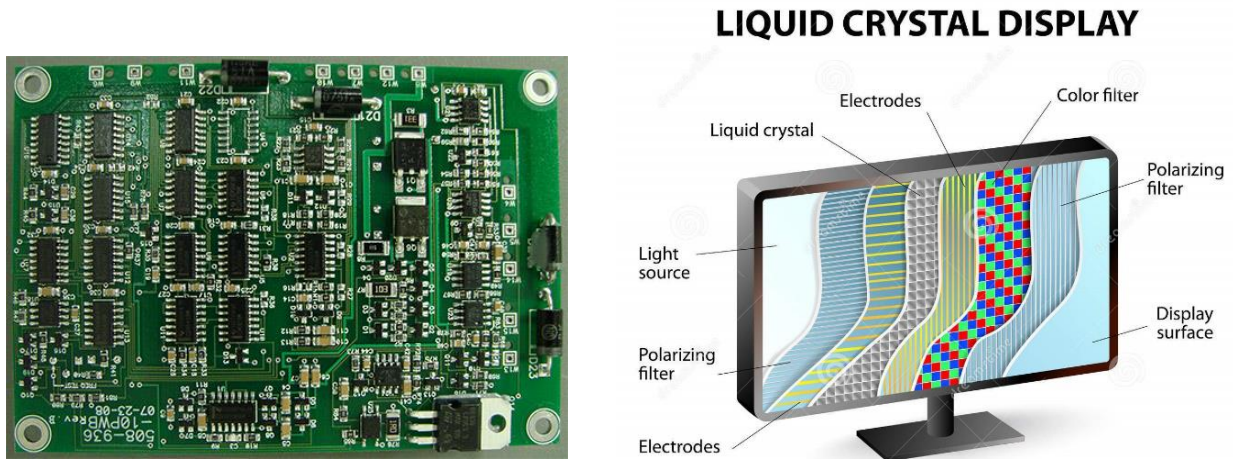


Figure I-12 : Cliché d'une carte de circuits imprimés et schéma d'un écran plat LCD.

Dans la fraction métallique on trouve en majorité des métaux de bases servant à la connectique électrique (Cu, Sn...) ou bien utilisés en tant que métaux structuraux (Fe, Al, Ni...). On trouve en plus petites fractions (de la dizaine au milliers de ppm [15, 19]) des métaux précieux et des platinoïdes (Au, Ag, Pt, Pd...) servant à la connectique. D'autres métaux sont utilisés pour leurs propriétés semi-conductrices (Ga, Ge [15]) ou bien sont utilisés dans les composants des cartes électroniques : dans les condensateurs (Ta [15]) ou dans les transistors (In [15]). Enfin, il a été décelé la présence de métaux dangereux (Hg, Cd, Pb) qui doivent obligatoirement être traités afin d'éviter une pollution environnementale.

Il faut dissocier les cartes électroniques dites « pauvres » des cartes électroniques « riches ». Les cartes « riches » sont principalement présentes dans les micro-ordinateurs, les téléphones mobiles ou certains DEEE professionnels [21]. Elles sont particulièrement riches en composants de connectique sur lesquels sont déposées les couches de métaux précieux. Les cartes « pauvres » sont présentes dans les écrans, l'appareillage électroménager, le Hi-fi grand public, les imprimantes etc. La teneur en métaux précieux (or, argent, palladium, platine) est donc bien évidemment plus importante dans les cartes riches.

La Figure I-13 montre les valeurs des profits liées à la vente des constituants métalliques recyclés (sauf or) des cartes électroniques et des écrans plats. Le profit est mesuré en dollars US par tonne de déchet. Cette figure montre clairement les éléments d'intérêts contenus dans les cartes riches et pauvres ainsi que dans les écrans plats. Une valeur minimale de prix a été fixée arbitrairement à 100 US\$/Mt. Cette valeur définit les éléments présentant un intérêt économique au recyclage.

Par ordre d'intérêt on a donc :

- Cuivre, Palladium, Etain, Tantale, Argent (cartes riches)
- Cuivre, Etain, Indium (cartes pauvres)
- Cuivre, Etain, Aluminium, Tantale, Palladium, Platine, Argent (écrans plats)

En somme, une analyse de composition chimique couplée à une analyse économique a permis la sélection des métaux d'intérêts pour notre procédé. Il apparait clairement que le **Cuivre**, l'**Etain**, le **Palladium** et l'**Indium** sont des éléments à extraire prioritairement des trois types de déchets considérés. À noter que les cartes électroniques issues de France sont recyclées hors du territoire français (Belgique, Allemagne, Suède, Canada) et certains affineurs arrivent à recycler le Palladium et le Platine avec une efficacité de 98% (en Belgique).

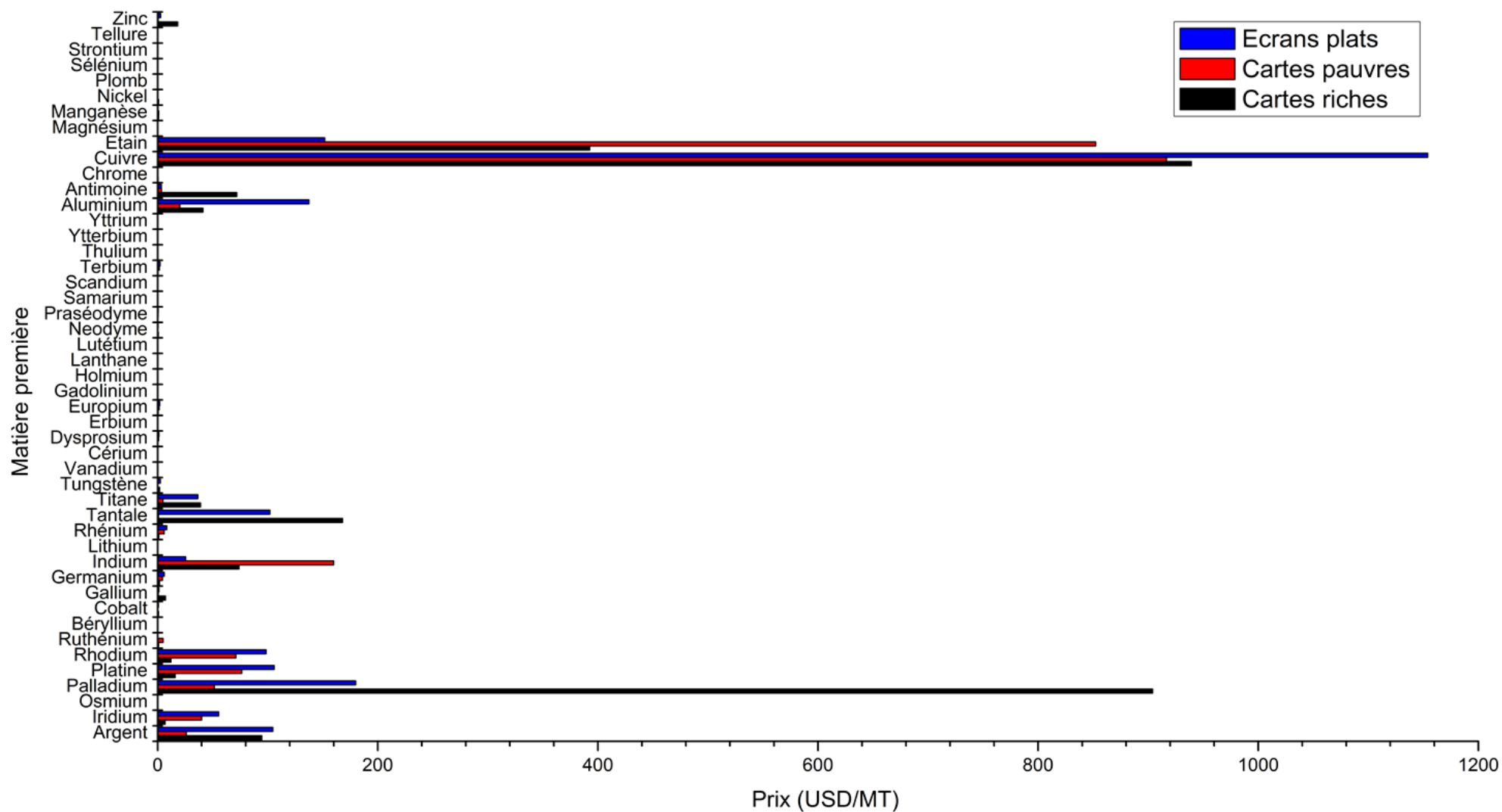


Figure I-13 : Potentiels revenus liés au recyclage des fractions métalliques non-ferreuses issues d'une tonne de 3 types de DEEE.

## 2.4 Autres déchets d'intérêts à intégrer dans PERSE

En 2010, l'ADEME a écrit un rapport étudiant le potentiel du recyclage de certains métaux rares [8]. Dans ce rapport a été analysée la recyclabilité de chaque métal dit « critique » mais aussi de différents types de déchets. Cet angle d'approche est intéressant car en considérant le déchet et pas uniquement le métal on peut directement intégrer notre procédé dans la chaîne de traitement des DEEE. En effet, la stratégie inverse consistant à sélectionner le métal à recycler indépendamment du déchet dans lequel il est présent ne peut s'adapter à l'organisation compartimentée du traitement des DEEE. Dans ce rapport plusieurs applications ont été étudiées<sup>10</sup> :

- Accumulateurs Li-ion (cobalt, lithium)
- Aimants [Nd-Fe-B] (dysprosium, néodyme, praséodyme, terbium)
- Cartes électroniques (argent, palladium, platine, gallium)
- Condensateurs (tantale)
- Ecrans LCD (indium)
- Lampes fluo compactes (terbium, yttrium, europium, gadolinium, lanthane, cérium)
- LED (gallium, germanium)
- Panneaux photovoltaïques (argent, gallium, germanium, indium)
- Pots catalytiques (platine, palladium, rhodium, cérium, lanthane, praséodyme)

On peut constater que plusieurs de ces produits sont considérés, lorsqu'ils atteignent leur fin de vie, comme des DEEE. De plus, plusieurs d'entre eux sont traités séparément et de manière particulière. En s'appuyant sur cette étude, on peut identifier les métaux à recycler en priorité.

Si l'on suit la logique de sélection des métaux d'intérêts exposée précédemment, on peut éliminer les terres rares (sauf le Néodyme) qui sont contenues en trop faible quantité dans ces applications.

Le Tableau I-2 synthétise les différentes caractéristiques des métaux d'intérêts dans leurs applications. Ces caractéristiques deviennent des critères de sélection et permettent le choix ainsi que la hiérarchisation des métaux à recycler. Les critères les plus importants sont le prix du métal, la fraction de ce métal dans le déchet et enfin la quantité de déchets. Ces trois critères sont parfois difficiles à estimer et en plus de cela, évoluent dans le temps. En effet, certains métaux sont utilisés dans une technologie nouvelle et ceci engendre plusieurs incertitudes. Premièrement, une technologie nouvelle est sans cesse optimisée et les fractions massiques de ses constituants évoluent constamment. Deuxièmement, une technologie nouvelle peut envahir un marché (i.e. écran LCD, LED) ou bien se faire supplanter par une autre technologie plus performante (i.e. écran plasma). Enfin une technologie

---

<sup>10</sup> Métaux considérés critiques (en 2010) contenus dans ces applications sont entre parenthèses

nouvelle mettra du temps à atteindre des flux importants de déchets. Dans ce cas, le recyclage peut être profitable à long terme. Tout cela a été pris en compte et les données obtenues nous permettent de compléter la liste des métaux à recycler (cf. Tableau I-2)



Tableau I-2 : Synthèse des caractéristiques à considérer pour l'étude de la recyclabilité de différents métaux présents dans les DEEE.

Métaux	prix USD/kg (2015) <sup>11</sup>	Applications	%m. dans l'application	Forme	Les +	Les -
Argent	600	Cartes électroniques	0,5%	Ag ou AgPd	Métal peu abondant (croûte terrestre) , bonne accessibilité	Faible quantité
		Photovoltaïque	< 1%	Ag		Faible quantité
Gallium	200	Cartes électroniques	0,01%	GaAs	Très peu recyclé	Dispersé, métal abondant (croûte terrestre))
		Photovoltaïque	1%	CIGS (Cu,In,Ga,Se)	Très peu recyclé	Faible quantité, dispersé, technologie récente, métal abondant (croûte terrestre))
		LED	0,5 g/unité	GaInP, GaInAs, GaN...	Demande croissante, très peu recyclé	Dispersé, métal abondant (croûte terrestre))
Germanium	2000	Photovoltaïque	-	SiGe	Prix élevé, demande croissante	Faible quantité
		LED	-	GeAs	Prix élevé, demande croissante	Dispersé
Indium	700	Ecrans LCD	2g/écrans	ITO (In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub> )	Demande croissante, bonne accessibilité	Technologie récente, faible quantité
		Photovoltaïque	< 1%	CIS, CIGS, ITO	Demande croissante	Faible quantité, technologie récente, dispersé
		LED	< 1%	GaInN	Demande croissante	Dispersé
Néodyme	60	Aimants Nd-Fe-B	30%	Nd (fritté)	Demande croissante, bonne accessibilité	Traitement coûteux (manuel, démagnétisation)
Palladium	30000	Cartes électroniques	0,02%	Pd ou AgPd	Prix élevé	Dispersé
Tantale	300	Condensateurs	0,2g/unité	Ta & Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Demande croissante, grande quantité	Quantité de tantale par unité tend à diminuer

<sup>11</sup> www.metalprices.com

Notre choix quant aux métaux d'intérêt est confirmé par l'étude de J. Johnson [1] qui utilise le principe de Sherwood pour déterminer la rentabilité liée au recyclage de certains types de déchets. La Figure I-14 montre la superposition du tracé de Sherwood sur les coordonnées dilution-prix de métaux provenant de cartes de circuits imprimés (à gauche) et téléphones mobiles (à droite). Les métaux situés au-dessus du tracé de Sherwood présentent un intérêt économique au recyclage contrairement aux métaux se situant en dessous de cette ligne. On observe que des métaux comme le cuivre, les platinoïdes et les métaux précieux ressortent comme éléments à recycler, or ils le sont déjà avec plus ou moins d'efficacité. Or, des métaux comme le nickel, l'étain voire le germanium et le gallium sont peu recyclés malgré leurs potentiels économiques. Ils présentent donc un intérêt à se voir recyclés.

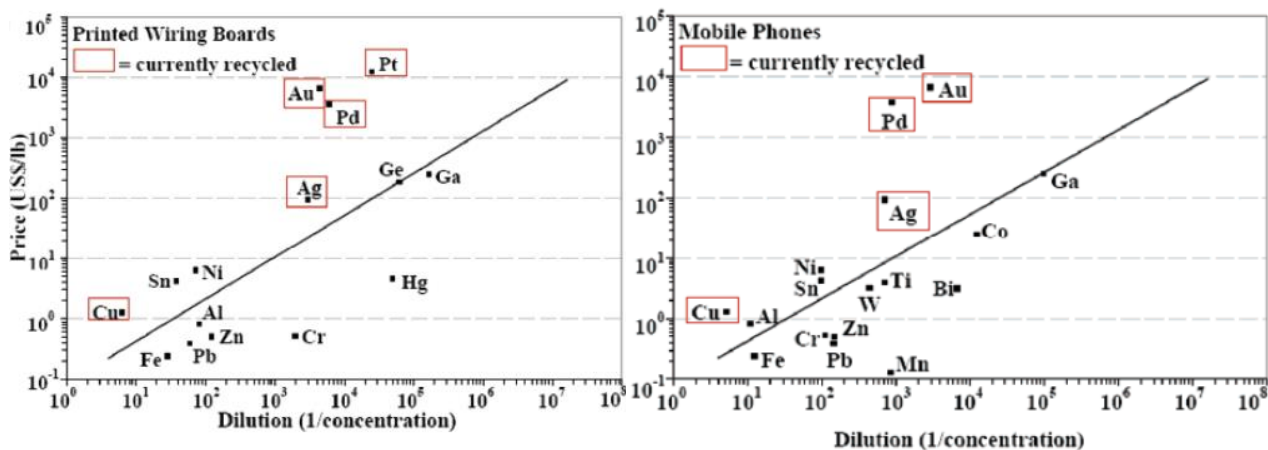


Figure I-14 : Analyse du potentiel économique de recyclage des éléments contenus dans les cartes de circuits imprimés (gauche) et dans les téléphones portables [1].

A partir de cette synthèse, on peut classer les métaux (Cuivre et Etain exclus) ayant un intérêt important à se voir recyclés, en fonction de leur importance économique, de leur concentration et de leur accessibilité au sein des DEEE.

On a donc par ordre d'attractivité décroissante :

**Le palladium [8, 22]** : de la famille des platinoïdes, il est contenu essentiellement dans les cartes électroniques sous forme pure ou alliée (connecteurs, condensateurs multicouches, revêtements sur circuits imprimés...). Bien que présent en faible quantité dans les cartes électroniques, sa valeur marchande couplée au gisement de déchets collectés (plus de 6kt de cartes électroniques traitées par Ecosystème en 2014) en fait un très bon candidat au recyclage.

**L'indium [8, 23]** : métal rare sous-produit de production du zinc et de l'étain. Il est contenu sous forme pure ou forme oxyde dans des produits à demande croissante. Il est contenu dans les cartes pauvres et les écrans plats essentiellement. Il est très accessible dans les écrans LCD (dépôt mince sur substrat de verre) et présente donc un intérêt certain au recyclage. Toutefois, la technologie LCD est récente et

représente une faible proportion de flux de déchets collectés. Les prévisions estiment la croissance annuelle de la demande entre 5 et 8%/an à l'horizon 2020.

**Le germanium [8, 24]** : c'est un métalloïde semi-conducteur sous-produit de production du zinc. Il est utilisé, dans les panneaux solaires et les LED, sous forme alliée (GeAs, SiGe), pour ses propriétés semi-conductrices. Bien que dispersé en faibles quantités dans ces applications, il est intéressant à recycler de par sa haute valeur marchande. De plus, la demande devrait croître à hauteur de 4%/an jusqu'à 2020

**Le néodyme [8, 25]** : métal de la famille des lanthanides, il est utilisé principalement dans les aimants Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B dans lesquels il est l'élément principal (30%). Bien que relativement peu cher, il tend à être de plus en plus important tant il est présent dans la plupart des nouvelles technologies (téléphones portables, disques durs...). Toutefois, les coûts de traitements peuvent être élevés (à cause du démantèlement manuel et démagnétisation)

**Le tantale [8, 26]** : Il est majoritairement utilisé pour la fabrication de condensateurs miniaturisés. Il est présent sous forme métallique et sous forme oxyde dans les condensateurs. Bien qu'il soit présent en faible quantité dans les condensateurs, ces derniers sont en grande quantité dans les téléphones portables notamment (plus d'une vingtaine de condensateurs), qui eux-mêmes, constituent une grande quantité de déchets. En 2008, le nombre d'unités de téléphones portables collectés en France était de 800 000.

**Le gallium [6, 8]** : métal très abondant, il est utilisé à 95% sous forme de GaAs ou GaN pour la fabrication des semi-conducteurs (LED, Photovoltaïque, cartes électroniques). La demande devrait croître de plus de 8%/an d'ici 2020. De plus, il n'est pas recyclé en France. La Chine exerce un monopole de la production et rend ce métal critique malgré de grande capacité de production. Bien que sujet aux crises, le prix du gallium est relativement faible et il est présent en faible quantité dans les DEEE. D'où un intérêt relativement modéré au recyclage.

**L'argent [8]** : métal précieux et peu abondant, il est utilisé en électronique pour ses propriétés de conduction électrique dans de nombreux composants (contacts, soudures, condensateurs multicouches...). L'argent serait présent en faible quantité dans les cartes électroniques cependant il serait facilement accessible. Il est parfois allié au palladium ce qui, d'un point de vue recyclage, augmente son attractivité.

### 2.4.1 Synthèse

La sélection des métaux présentant un intérêt au recyclage a été établie selon un critère économique. A l'instar de la production primaire de métaux, le recyclage tire sa rentabilité principalement de l'équilibre offre-demande du métal. Tous les métaux sélectionnés dans cette étude subissent une forte demande à cause de leurs utilisations dans des technologies de pointe à consommation de masse. De plus, les prévisions indiquent une croissance continue de la production de ces produits de masse pour les années à venir. L'intérêt économique du recyclage provient du fait que des pays habituellement non producteurs peuvent le devenir et ainsi sécuriser leur approvisionnement.

L'analyse de différents types de DEEE a permis de lister 9 métaux (Cu, Sn, Pd, In, Ge, Nd, Ta, Ga et Ag), qui pourraient être intéressants à recycler dans le cadre du projet PERSE. Ces métaux ont différents profils : certains sont plus précieux que d'autres, certains plus importants économiquement que d'autres, certains sont dispersés alors que d'autres sont majoritaires dans leurs applications. Les différents types de déchets ont également des caractéristiques différentes : leurs quantités, leurs accessibilités, leurs formes sont différentes. Ainsi, il a fallu étudier les spécificités des couples « métal-déchet » afin de pouvoir déterminer lesquels recycler. De plus, cette analyse des couples « métal-déchet » nous renseigne également sur la stratégie à adopter quant à l'extraction de ces métaux. En effet, la stratégie d'extraction va dépendre de la forme de l'élément métallique (oxyde, métal, dispersé, film mince...) et de sa quantité. Les échantillons élaborés au cours du projet seront ainsi basés sur cette analyse.

Les cartes de circuits imprimés ont la spécificité d'être présentes dans la plupart des DEEE. Ces cartes ont pour métal de base le cuivre tandis que les brasures et les connectiques sont composées entre autres d'étain et de palladium. Ces métaux représentant des flux importants sont donc à extraire et à valoriser. En somme, il sera indispensable dans un premier temps de recycler le cuivre, l'étain et le palladium. Il sera ensuite très intéressant d'étudier la recyclabilité de l'indium, du germanium et du néodyme qui se trouvent en plus grande concentration dans d'autres déchets plus spécifiques (LED, écrans plats, aimants permanents...). Enfin, il pourra être envisagé de récupérer l'argent et le gallium provenant des DEEE. À noter que plusieurs de ces métaux se retrouvent dans les mêmes types de déchets et il sera profitable d'extraire et de récupérer chaque fraction métallique d'intérêt. Par exemple, la récupération sélective du cuivre, de l'étain et du palladium dans les cartes riches permettrait de diversifier la valorisation des déchets et par conséquent de stabiliser les profits générés par cette même valorisation. En effet, la rentabilité d'un procédé de recyclage dépend en partie du prix de vente des métaux qui peuvent fluctuer. Or, cette fluctuation est atténuée si plusieurs métaux sont revendus.

### 3. PROCÉDES DE RECYCLAGES EXISTANTS

#### 3.1 Hydrométallurgie et Pyrométallurgie

Les procédés de traitement et de recyclage des cartes électroniques, qui constituent notre objet d'étude principal, seront détaillés dans cette partie. Mais en premier lieu, il est important de savoir que la grande majorité des procédés d'extractions consistent en une succession d'opérations hydrométallurgiques et/ou pyrométallurgiques. Les différentes opérations de ces deux techniques peuvent constituer des sources d'inspiration et des éléments de comparaison pour le projet PERSE.

La pyrométallurgie regroupe l'ensemble des opérations thermiques d'extraction et de raffinage des métaux [27]. Les opérations de séparation en pyrométallurgie ont lieu à hautes températures, et ce sont les équilibres thermochimiques d'oxydo-réduction qui contrôlent les degrés d'extractions. Les séparations sont aussi d'ordre physique et plus particulièrement d'ordre gravitationnel. Certaines espèces ayant, en effet, tendance à flotter ou à sédimenter au sein du métal fondu.

Différentes techniques sont utilisées dans un procédé pyrométallurgique. Tout d'abord, la calcination permet la décomposition du minerai et l'élimination des espèces volatiles  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ensuite, l'étape de grillage permet l'élimination d'espèces volatiles autres que le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Un grillage sulfure permet par exemple l'élimination de  $\text{SO}_2$  et le grillage volatilisant permet l'élimination d'espèces tels que  $\text{ZnO}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . L'étape suivante consiste en une séparation effective par fusion sous atmosphère réductrice ou oxydante (souvent alternée). Enfin, l'affinage du métal est réalisé par pyrométallurgie (distillation) ou par électrométallurgie (électro-raffinage).

La pyrométallurgie est une méthode très répandue à l'échelle industrielle. La production d'acier à partir de minerai de fer est basée sur plusieurs étapes pyrométallurgiques. Cette méthode existe depuis l'antiquité mais a vu son utilisation diminuer au profit d'autres méthodes moins énergivores et moins polluantes. Les gaz et poussières générés par cette technique engendrent effectivement une pollution des sols, des eaux et de l'atmosphère [27].

L'hydrométallurgie est apparue à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle et employée depuis les années 1990 pour les traitements des déchets métalliques [28]. Cette technique consiste en une extraction et purification de métaux mis en solution. Les techniques utilisées en hydrométallurgie sont nombreuses et sont beaucoup moins consommatrices d'énergie que celles employées en pyrométallurgie.

Une première étape de prétraitement (grillage, lessivage) permet de conditionner le métal à extraire sous une forme plus facilement lixiviable. L'étape suivante est la lixiviation, étape qui consiste à mettre en solution le métal à récupérer, sous forme ionique. Le lixiviat ou agent de lixiviation peut-être une solution acide, basique, complexante, oxydante... Ensuite, vient une étape de purification où l'on sépare les impuretés contenues dans le lixiviat (décantation, filtration, centrifugation...). Puis, le métal à

extraire est transféré d'une phase aqueuse à une autre phase par différentes techniques (cimentation, précipitation, cristallisation, électrodéposition...). Enfin, le métal est raffiné afin d'éliminer les dernières traces d'impuretés contenues dans le métal.

Régulièrement, des procédés hydrométallurgiques et pyrométallurgiques sont combinés pour l'extraction et le raffinage de métaux provenant de minerais primaires ou secondaires. Ces procédés ont fait leurs preuves et présentent de nombreux avantages, mais il est également nécessaire de considérer les inconvénients liés à ces deux techniques.

Les procédés pyrométallurgiques reposent sur des opérations relativement simples à mettre en place et sont par conséquent facilement industrialisables. Cependant, la nature des opérations pyrométallurgiques génère une pollution non négligeable. Les poussières et gaz émis des fourneaux sont maintenant mieux traités mais les pollutions des eaux et des sols par des rejets solides contenant des métaux lourds doivent être grandement abaissées [27].

Les procédés hydrométallurgiques consomment beaucoup moins d'énergie et permettent de traiter de grandes quantités de matière. Les inconvénients proviennent de l'utilisation d'agents de lixiviation dangereux et polluants (acides, bases, cyanures, thiocarbamides [29]...). Les rejets causés par l'utilisation de ces agents de lixiviation engendrent une pollution du fait de la nature du lixiviat et des métaux contenus dans ces derniers. D'ailleurs, les installations hydrométallurgiques sont considérées comme des installations classées et leurs rejets sont soumis à autorisation et contrôlés régulièrement [28].

La Figure I-15 schématise les différentes voies de récupération de cuivre et de métaux précieux issues des déchets électroniques. Ce schéma de base décrit la plupart des procédés de recyclage de métaux provenant des DEEE. L'hydrométallurgie ou la pyrométallurgie ainsi que la combinaison des deux, sont principalement employées pour ce type de procédés. Les étapes en amont consistent essentiellement en un démantèlement manuel suivi d'un broyage puis d'une séparation physique des différentes fractions. En aval l'électrométallurgie permet la récupération et la purification des métaux.

En résumé, la métallurgie extractive est basée sur les propriétés thermodynamiques et physico-chimiques des différents éléments chimiques qu'elle cherche à extraire. Il revient ensuite à élaborer une stratégie par étapes opérationnelles d'extraction successives, consistant à extraire puis affiner les métaux d'intérêts. Ces considérations sont très bien appliquées en hydro et pyrométallurgie, qui sont des techniques qui arrivent à maturité.

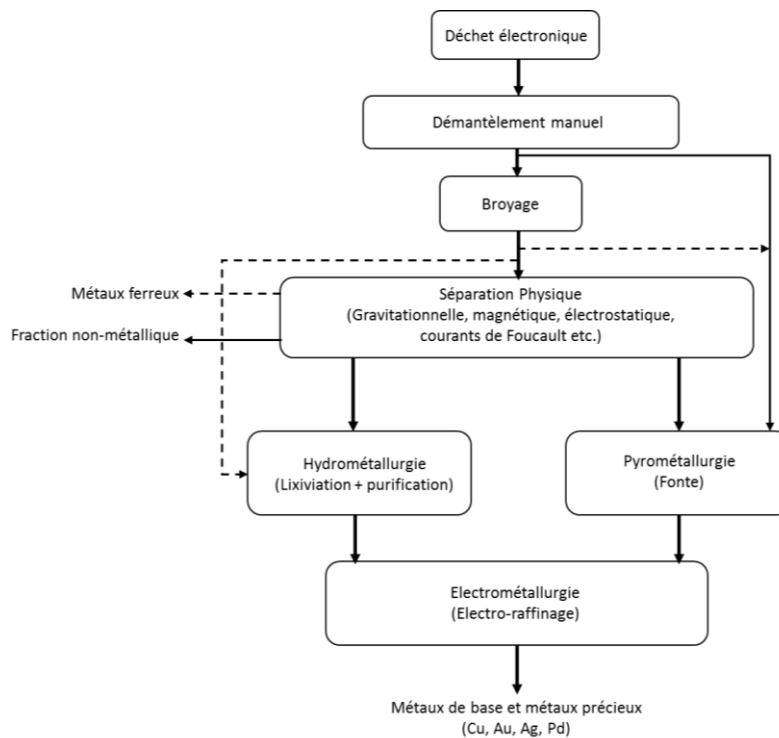


Figure I-15 : Schéma des procédés usuels de recyclage des DEEE et de récupération des métaux précieux [29].

Le projet PERSE a pour objectif final de proposer le plasma thermique comme une alternative ou un complément aux techniques extractives déjà existantes. L'utilisation d'un plasma thermique se rapproche plus d'un procédé pyrométallurgique. Il pourra ainsi être transposé, dans ce projet, les techniques d'extraction classiques utilisées en pyrométallurgie. Il devra également être démontré que cette nouvelle voie d'extraction par plasma apporte une réelle plus-value. Les procédés pyrométallurgiques existants doivent donc être décrits. En effet, les principes thermodynamiques de base utilisés en pyrométallurgie restent valables, quel que soit le système. L'hydrométallurgie quant à elle, pourra être associée en aval du procédé plasma, dans l'étape de purification finale. D'où l'importance d'analyser également dans ce travail, les procédés hydrométallurgiques actuels.

### 3.2 Procédés de traitement des cartes électroniques

L'entreprise **UMICORE** récupère des métaux précieux et non-ferreux provenant de cartes électroniques par une technologie intégrée de fusion et d'affinage, qui est en fait constituée d'une combinaison d'opérations pyro et hydrométallurgiques. Le schéma du procédé est présenté en Figure I-16 [21].

L'échantillonnage par broyages successifs des cartes électroniques constitue la première étape. La granulométrie des échantillons atteint une taille de 7x7 mm à la fin du broyage. La seconde étape est une étape de fusion dans laquelle les échantillons sont fondus dans le four ISASMELT™. Lors de cette opération, les hautes températures engendrent l'émission de SO<sub>2</sub> qui est ensuite traité et valorisé pour la production d'acide sulfurique. Le four ISA produit 2 fractions : une fraction cuivreuse contenant également les métaux précieux et une fraction de plomb avec des impuretés (scories). Dans les fours à plomb, on affine le plomb et les métaux dits spéciaux (In, Se, Te). La matte de cuivre (sulfure de cuivre immiscible et plus dense que le plomb fondu) issue du four est réintroduite dans le four ISA. La fraction cuivreuse impure, issue du four ISA, est mise sous forme de granules puis dissoute dans un bain d'acide sulfurique pour enfin être séparée par électrorécupération. Les boues d'électrolyses contiennent alors des métaux précieux qui vont alors être affinés pour récupérer 7 types de métaux précieux (Ag, Au, Pt, Pd, Rh, Ir, Ru). Les méthodes de raffinages de ces métaux précieux ne sont pas communiquées par la société UMICORE, mais l'on sait que le procédé de séparation des platinoïdes est complexe et couteux [30].

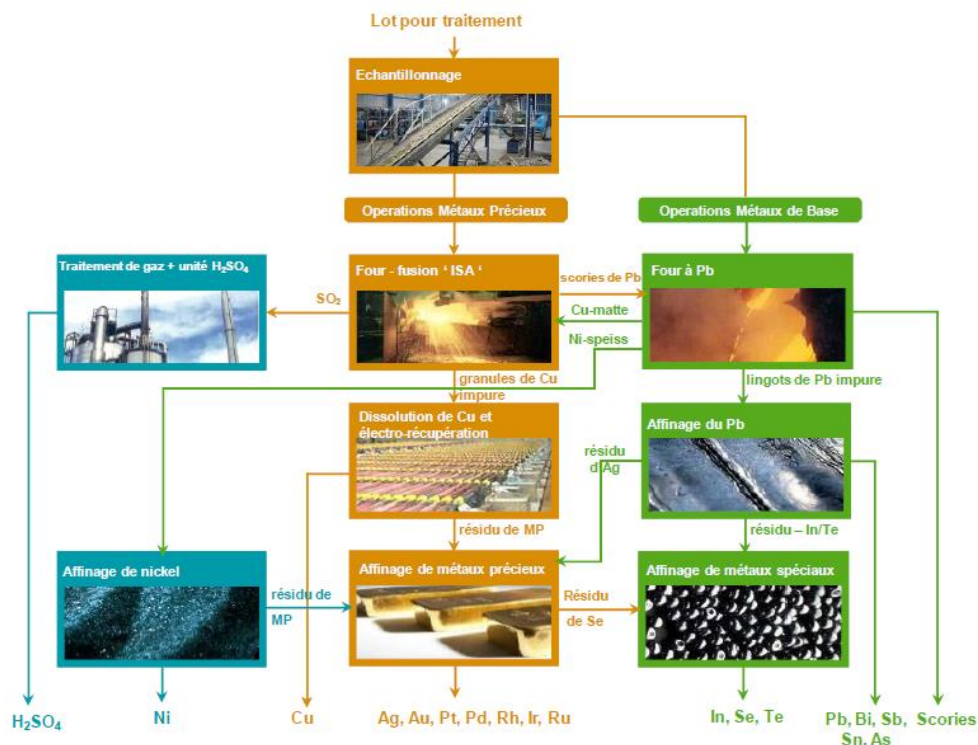


Figure I-16 : Schéma du procédé de traitement des cartes électroniques par l'entreprise UMICORE sur le site d'Hoboken [31].



En effet, les différents platinoïdes ont des comportements chimiques voisins et il est donc difficile de les extraire sélectivement. Le consultant allemand **Halwachs** a mis au point un procédé hydrométallurgique de séparation des métaux issus des boues d'électrolyses de raffinage du cuivre [32]. Bien que le procédé soit utilisé pour la production de métaux d'origines primaires, il peut être transposé à la production secondaire. Les métaux précieux sont des sous-produits d'un minerai riche en cuivre, d'où certaines similitudes entre les deux filières de production. L'or et l'argent sont extraits en premier lieu. L'argent est précipité sous forme de chlorure d'argent dans une solution d'acide chlorhydrique et l'or est réduit par différents réducteurs (fer ferreux, nitrites, éthanol etc.) dans un certain dosage pour ne pas réduire les platinoïdes [32]. Ces derniers sont séparés par cristallisation fractionnée des hexachlorocomplexes par l'action du chlorure d'ammonium en solution chlorhydrique. Différents paramètres sont ajustés afin de précipiter sélectivement dans l'ordre :  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$  et  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$  [32].

Le ruthénium et l'osmium peuvent être séparés par distillation des oxydes :  $\text{RuO}_4$  et  $\text{OsO}_4$  qui sont obtenus par l'action d'un oxydant fort en solution aqueuse (permanganate ou chlorate de potassium). Les oxydes de ruthénium et d'osmium sont très volatils et se subliment à température ambiante. Toutefois l'oxyde de ruthénium doit être distillé avec précaution à cause de son caractère explosif au-delà de  $100^\circ\text{C}$ .

L'entreprise **Vereinigte Metallwerke Ranshofen-Berndorf AG** située à Brixlegg (Autriche) effectue le recyclage de déchets électroniques par un procédé pyro-hydrométallurgique [20]. Le schéma du procédé est présenté en Figure I-17. Le scrap électronique est un terme regroupant plusieurs déchets électroniques tels que : les connecteurs, les lecteurs de disques durs, les circuits intégrés, les transistors, les relais, les commutateurs etc.

Les premières étapes sont pyrométallurgiques et les scraps à teneurs moyennes ( $> 30\%$  Cu) en cuivre sont débarrassés des poussières de Zn et Pb par réduction. Tout d'abord, la combustion du coke donne du monoxyde de carbone qui est hautement réducteur et est accompagné d'un dégagement de chaleur permettant la fusion [33]. Ensuite, ce réducteur réduit l'intégralité des oxydes métalliques présents dans le four et notamment les oxydes de zinc et de plomb, qui, sous leurs formes métalliques sont gazeux. Les scraps à forte teneur en fer sont insérés avec de l'oxyde de calcium et de la silice pour former les scories. Ces dernières sont revalorisées en cimenterie. La fusion oxydante permet ensuite la formation de ces scories et l'on obtient parallèlement du cuivre impur (appelé cuivre noir).

L'étape de convertissage consiste à oxyder uniquement les impuretés (Zn, Pb, Sn). En effet, les conditions opératoires sont telles, que l'on évite au maximum d'oxyder le cuivre et le nickel par exemple. A noter que les scories de cuivres produits à chaque étape sont réinjectées dans le procédé. La

fusion dans le four à anode permet une purification du cuivre et du nickel par élimination de scories et permet l'élaboration des anodes par coulée.

Les opérations suivantes sont hydrométallurgiques. Une électrolyse permet d'obtenir en cathode du cuivre pur à 99,99%, un bain chargé en nickel et des boues chargées en métaux précieux et métaux de base. Le traitement des boues par hydrométallurgie permet d'extraire les métaux de base et un composite métallique tellure-sélénium. Parmi les éléments restants, l'argent est d'abord extrait puis réduit à l'état métallique. L'or, le platine et le palladium sont ensuite mis en solution puis récupérés par précipitation sélective.

Les métaux précieux obtenus après ces opérations atteignent les qualités marchandes suivantes :

- Au : pureté 99,99 % avec une récupération approximative de 98 % ;
- Ag : pureté 99,97 %, avec une récupération approximative de 99 % ;
- Pt : éponge de platine avec une récupération de l'ordre de 90 % ;
- Pd : éponge de palladium avec une récupération de l'ordre de 90 % .

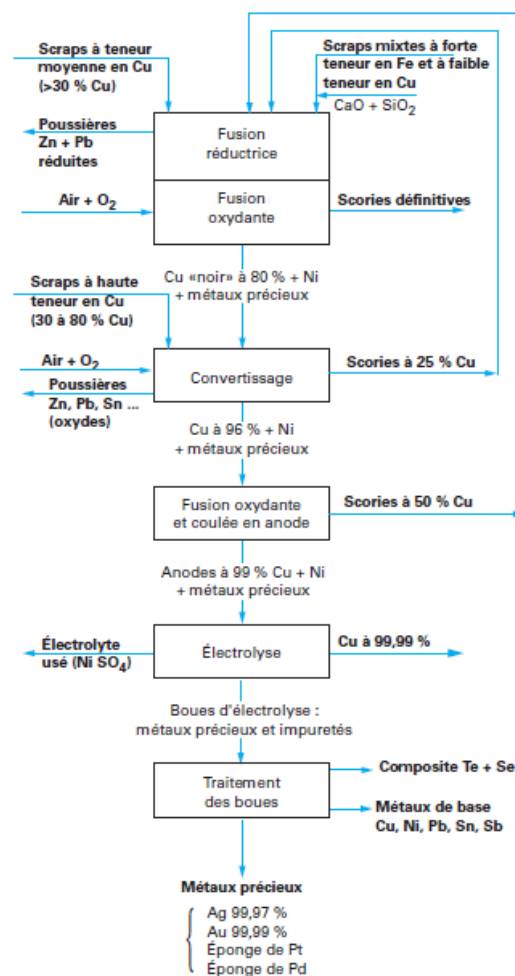


Figure I-17 : Schéma du procédé de traitement des cartes électroniques par l'entreprise Brixlegg [20].

Un autre procédé est celui de l'entreprise **Noranda** qui est légèrement différent des précédents. Dans ce procédé, un concentré de minerai de cuivre est ajouté aux déchets électroniques broyés (cf. Figure I-18). L'entreprise arrive ainsi à recycler près de 100 000 tonnes de déchets électroniques par an. Les lots provenant des déchets électroniques sont en fait immergés dans le concentré de cuivre fondu à 1250°C. Le tout est mélangé sous atmosphère chargée d'oxygène ce qui permet l'élimination du plomb, du zinc et du fer sous forme d'oxydes, dans les scories. La matte de cuivre contenant les métaux précieux entre dans une étape de convertissage où l'on élimine les impuretés et forme du cuivre métallique qui pourra ainsi être coulé sous forme d'anodes. Lors de l'électrolyse de ces anodes, les métaux précieux sont libérés dans les boues puis traités par hydrométallurgie pour récupérer et isoler chaque métal.

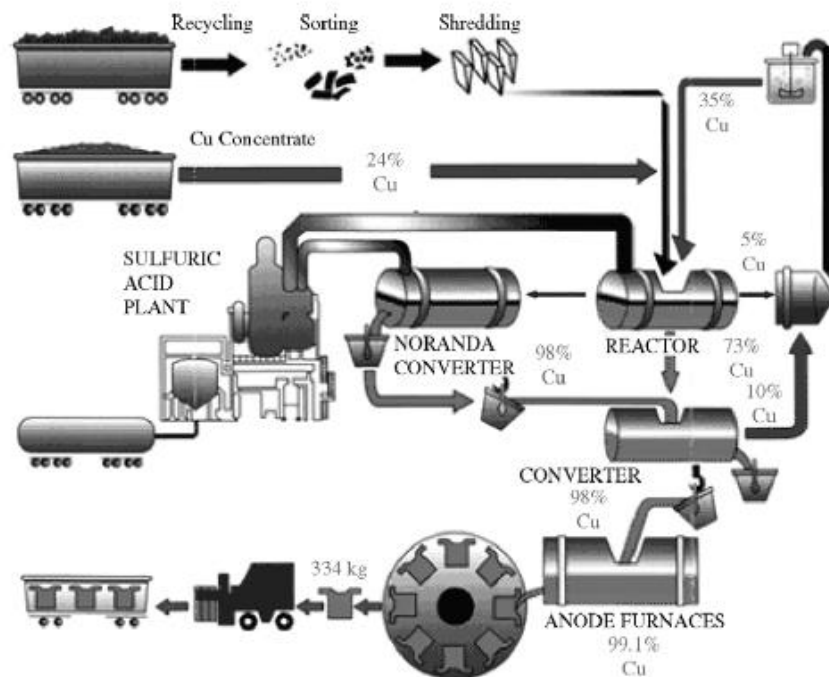


Figure I-18 : Schéma du procédé de traitement des cartes électroniques par l'entreprise Noranda [16].

### 3.3 Procédés transverses

De nouvelles techniques d'extraction et de traitement des déchets électroniques ont vu le jour ces dernières années. Ceci dans le but de s'affranchir des défauts et inconvénients des procédés classiques ou bien pour améliorer et intensifier leurs performances. Une diversification des méthodes d'extraction constitue un plus dans le sens où elle favoriserait l'adaptation à différents types de déchets en différentes compositions. La chaîne de traitement des déchets électroniques est actuellement composée d'une multitude d'étapes toutes issues de techniques classiques (physiques, magnétiques, hydro et pyrométallurgiques). La diversification des méthodes et l'ouverture à de nouveaux champs de procédés permettraient d'optimiser le traitement des déchets électroniques tant sur le plan écologique qu'économique.

Dans ce sens, de nouvelles voies de traitement de fractions métalliques issues de D3E on fait récemment l'objet de recherche (cf. Figure I-19). Parmi elles on trouve également l'utilisation de procédés utilisant le milieu plasma comme voie de traitement et de recyclage des déchets électroniques.

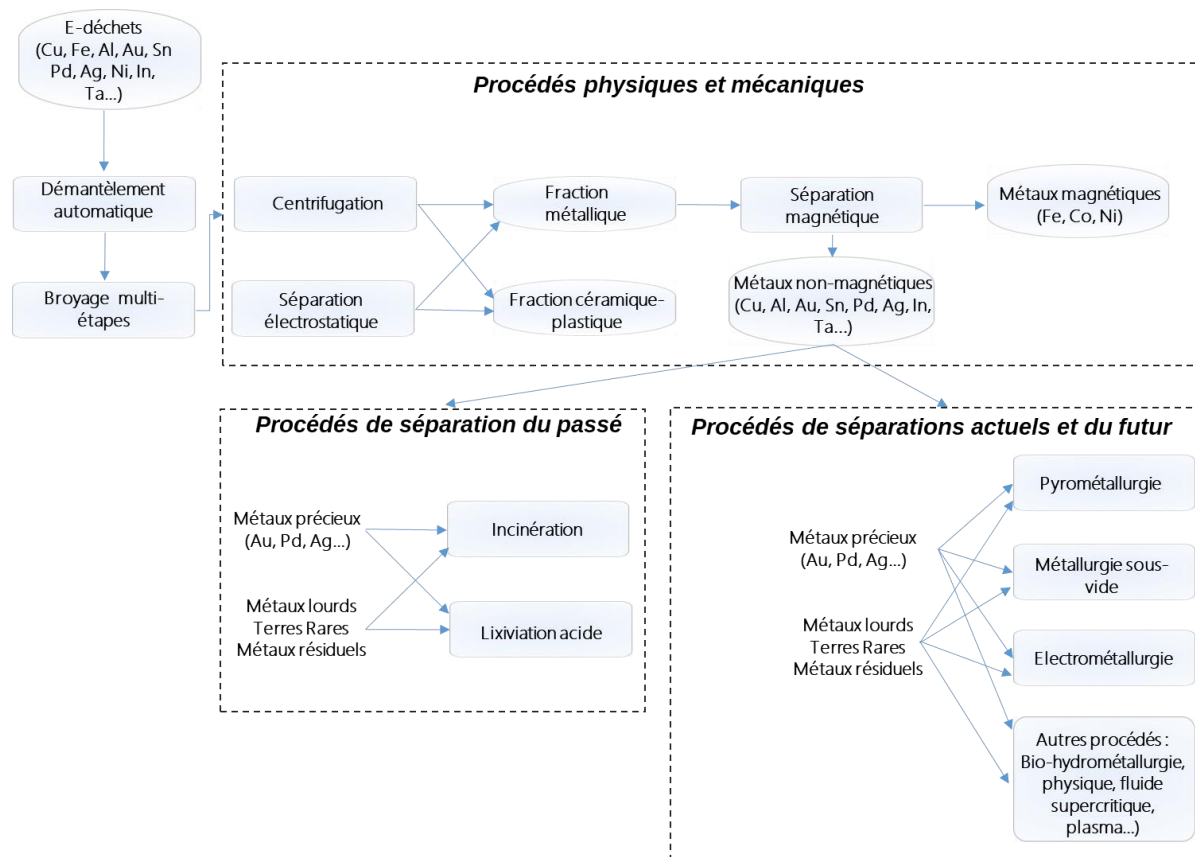


Figure I-19 : Schéma représentant l'état actuel et futur des procédés de traitement des D3E [34].

### 3.4 Le procédé Tetronics : utilisation des technologies plasma

Tetronics International est une entreprise spécialisée dans le traitement des déchets par méthode plasma. Elle traite différentes catégories de déchets par différents types de procédés ayant tous pour point commun l'utilisation d'un plasma dit thermique. Avant de rentrer dans le détail de la description des plasmas thermiques (cf. Chapitre II) il faut noter que leur utilisation pour le traitement des déchets toxiques/ultimes n'est pas nouvelle. Ses propriétés connues permettent en effet de « neutraliser » la toxicité de certains déchets. La nouveauté réside ici dans la valorisation de déchets (électroniques, pots catalytiques, aciers...) par récupération des ressources (énergétiques, matérielles) qu'ils contiennent.

Dans le cas des déchets électroniques, le procédé plasma de Tetronics permet la récupération des fractions métalliques et céramiques valorisables et la neutralisation combinée des éléments toxiques contenus dans ces déchets. Un schéma du procédé est présenté en Figure I-20. Les déchets électroniques subissent une étape préliminaire de broyage suivi d'une étape de pyrolyse (optionnelle) permettant la

destruction des matières plastiques libérées lors du broyage. Cette étape peut se réaliser dans le réacteur où les éléments organiques toxiques et persistants sont détruits par le plasma. Ensuite les matières non-plastiques sont convoyées dans le réacteur plasma où aura lieu une séparation des matières céramiques et métalliques. Les matières céramiques sont vitrifiées et valorisées comme matériau de construction. La fraction métallique est coulée et semble subir une étape hydrométallurgique afin d'y récupérer sélectivement des différents métaux constitutifs. Ce procédé permet le traitement de plus de 7 Mt de déchets électroniques par an et permet la récupération de 98% des métaux contenus.

## Battery & Electronics Waste Recovery Process

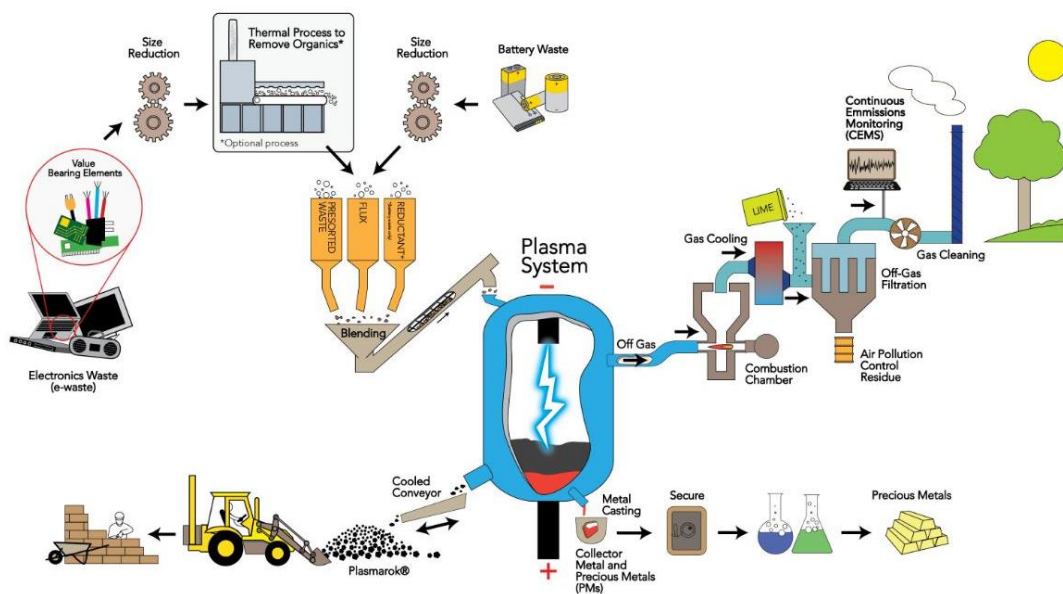


Figure I-20 : Schéma du procédé Tetronics pour le traitement des déchets électroniques [31].

Cette combinaison des techniques en une seule étape est un exemple des avantages que pourraient apporter les procédés plasmas en métallurgie extractive. C'est également dans cette optique qu'une étude des procédés pyrométallurgiques a été réalisée. En effet, bien connaître les procédés existants permet de mieux cerner les avantages que pourrait apporter un nouveau procédé. L'utilisation des plasmas thermiques en métallurgie n'est pas une nouveauté [35] mais c'est son utilisation en tant qu'outil d'extraction qui constitue l'innovation. Les plasmas thermiques sont essentiellement utilisés en tant que source d'énergie thermique. Mais, la diversité de ses possibilités chimiques encore mal caractérisées, constitue un réel potentiel.

## CONCLUSION

L'augmentation du niveau de vie et de la population mondiale engendre un besoin en ressources métalliques de plus en plus important. Or, ces ressources minières sont épuisables bien qu'on puisse arriver à repousser leurs durées de vies. De plus, les métaux utilisés dans les applications de hautes technologies sont très demandés, toutefois, leur approvisionnement peut présenter des risques. Le risque d'approvisionnement caractérise le ratio offre -demande et est la conséquence d'un manque de réserve, d'une capacité de production trop faible ou d'un monopole de production.

Le recyclage apparait ainsi comme une solution à court terme et à long terme car il permet en théorie la régénération des matières métalliques issues de déchets. Le recyclage présente également des bienfaits au point de vue économique, environnemental et éthique. Ainsi, au cours des 10 dernières années l'Union Européenne a pris conscience de l'intérêt du recyclage des métaux stratégiques issues de déchets d'équipements électriques et électroniques. Les années qui ont suivies ont vues la mise en place, de la directive européenne, aux échelles nationales. En France, les producteurs d'équipements électroniques, par le biais des éco-organismes, sont maintenant en charge de la gestion des DEEE. Des efforts sont menées afin d'optimiser tout le processus de recyclage c'est-à-dire la collecte, le tri et le démantèlement ainsi que l'affinage des fractions recyclables.

C'est dans ce cadre que s'inscrit le projet PERSE, qui avec l'appui de l'éco-organisme Eco-systèmes cherche à extraire les métaux stratégiques contenus dans les DEEE par un procédé plasma thermique. De ce fait, une étude bibliographique a été menée permettant de poser les bases du projet doctoral associé au projet PERSE.

Premièrement, l'étude du couple « métal-DEEE » a permis de cibler les métaux qui doivent être recyclés en priorité selon leurs présences dans différents types de déchets. Les cartes électroniques sont ainsi un minerai secondaire chargé en métaux intéressants à recycler. Le projet de recherche PERSE s'est orienté donc en premier lieu vers recyclage du cuivre, de l'étain et de l'indium présents dans les cartes électroniques.

Deuxièmement, l'étude des procédés de recyclage existants a permis d'estimer les apports avantageux de notre procédé vis-à-vis des techniques pyrométallurgique et hydrométallurgique. Ces techniques constituent cependant des sources d'inspiration car elles mettent en œuvre des techniques extractives basées sur des processus physico-chimiques transposables en milieu plasma.



---

## Chapitre II : Description du procédé, matériel et méthodes

---





## INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, l'utilisation du plasma pour le traitement des déchets électroniques a été mentionné. Nous reviendrons ici sur la définition la formation et l'intégration d'un plasma thermique au sein d'un procédé permettant la valorisation d'une matrice métallique provenant de déchets électroniques.

Le procédé Tetronics a su montrer l'intérêt et les nombreux avantages des milieux plasmas pour le traitement et la séparation des différentes fractions des déchets électroniques. Les fractions organiques sont détruites (neutralisées dans le cas des déchets organiques persistants) et peuvent être valorisées énergétiquement. Les fractions céramiques sont densifiées et sont valorisées, grâce à leurs propriétés mécaniques, dans l'industrie du BTP. Quant aux fractions métalliques récupérées, elles sont valorisées en post-traitement par hydrométallurgie.

Le procédé mis en place dans le cadre de ce projet a pour but de séparer sélectivement les différents éléments contenus dans ces fractions métalliques. Ainsi, dans sa globalité, le procédé met en œuvre des dispositifs de mise en route, de contrôle et de paramétrage du plasma mais également des moyens de diagnostics in et ex-situ. Tous ces éléments du procédé seront détaillés et expliqués dans ce chapitre.

Le milieu plasma sera décrit succinctement dans un premier temps au profit des plasmas thermiques qui sont le cœur thématique de notre procédé. Il sera notamment expliqué comment les plasmas thermiques ont pu trouver leurs voies dans plusieurs secteurs industriels, et notamment dans l'industrie métallurgique. Nous verrons également les parallèles qui peuvent être faits avec une application dans l'industrie des déchets.

Le procédé utilisé au laboratoire 2PM sera ensuite présenté dans son ensemble : de la génération du plasma thermique aux modifications opératoires réalisables en temps réel, qui constituent la force de ce procédé en vue d'un recyclage de déchets électroniques de compositions et natures différentes.

Enfin, toutes les méthodes d'analyses utilisées lors de ce travail de thèse seront présentés. Les informations que l'on peut en extraire et employer pour l'amélioration de nos connaissances sont également exposées.

# 1. LE PLASMA : GENERALITES

## 1.1 Le plasma

Aux trois états classiques de la matière (solide, liquide, gaz) s'ajoute l'état plasma. Le plasma peut être considéré comme un gaz partiellement voire totalement ionisé ce qui le rend électriquement conducteur mais électroniquement neutre. Il est en effet constitué d'un mélange d'électrons, d'ions, de particules neutres, d'espèces excitées et de photons qui vont lui conférer ses propriétés électriques tout en conservant les propriétés mécaniques d'un gaz (compressibilité...) [36]. Cet état de la matière tient son rang du fait que 99% de l'Univers connu est constitué de plasma (dits plasmas naturels). On peut citer comme exemple le soleil qui est dans un état plasma à haute densité d'énergie se caractérisant par les températures de l'ordre de  $10^7$  K en son cœur. Les conditions particulières rencontrées dans l'espace sont difficilement reproductibles sur Terre c'est la raison pour laquelle les plasmas dits de synthèse sont d'énergie et température beaucoup plus faibles.

De manière générale, on distingue deux types de plasmas :

- **Les plasmas hors équilibres** dits « froids »

Milieu dans lequel toutes les particules n'ont pas la même énergie cinétique selon leur masse, ce qui se caractérise par une température électronique ( $T_e$ ) qui est plus élevée que la température des particules lourdes ( $T_h$ ). La température du gaz ( $T_g$ ) sera proche de celle des particules lourdes (ions, neutres)

- **Les plasmas thermiques**

Ils se rapprochent de l'équilibre thermique dans lequel l'énergie cinétique des électrons est proche de l'énergie cinétique des particules lourdes ( $T_e \sim T_h$ ). La température du gaz ( $T_g$ ) sera proche des températures électroniques et celles des particules lourdes.

La différence entre ces deux types de plasma provient fondamentalement de la nature et de la fréquence des collisions qui ont lieu entre les différentes particules et se traduit par des différences de densité énergétiques. Le paramètre déterminant est donc la pression (= la densité de particules) et on observe alors deux domaines : à des pressions  $p < 10$  kPa on obtient essentiellement des plasmas hors équilibre (Figure II-1) [36]. Au-delà de cette pression, les plasmas sont thermiques car la température du gaz atteint celle des électrons. En somme, les plasmas thermiques sont plus denses énergétiquement que les plasmas froids.

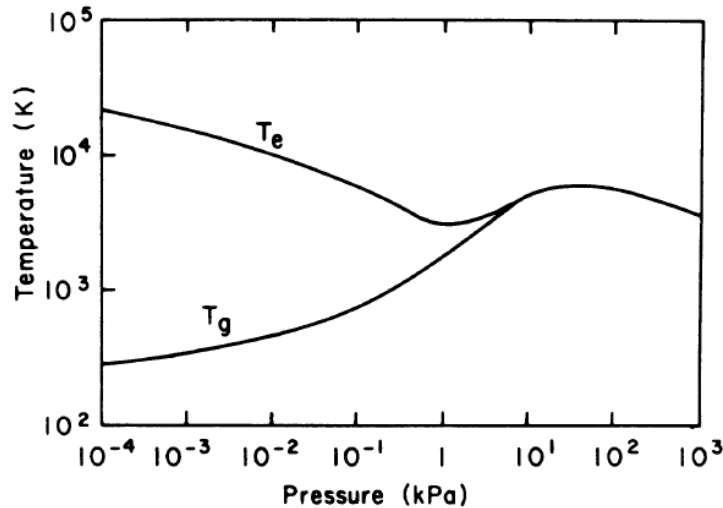


Figure II-1: Température électronique et température du gaz en fonction de la pression.

## 1.2 Les plasmas dans l'industrie

Pour la métallurgie, et plus particulièrement la pyrométallurgie, de hautes températures sont requises pour le traitement des métaux. Ainsi, les plasmas ont historiquement été utilisés pour des procédés hautes températures depuis les années 70. Les plasmas utilisés pour des applications métallurgiques sont thermiques et permettent d'opérer dans des températures de l'ordre de 1000 K - 10 000 K. L'intérêt des plasmas thermiques pour ce type de procédés vient du contrôle de la température et des conditions opératoires en général. Ainsi, sous atmosphère contrôlée et sous une température fixée, il est possible d'effectuer des opérations métallurgiques de précision sur tout type d'éléments. De plus, les gammes offertes tant en température qu'en pression permettent des marges de manœuvre plus conséquentes que pour les méthodes thermiques classiques. Des torches d'une puissance de quelques MW permettent d'accéder à des températures allant jusqu'à 20 000 K pour des pressions de  $10^{-2}$  à  $10^7$  Pa [37].

Ainsi l'industrie métallurgique utilise, depuis les années 70, le plasma pour des opérations de décomposition, refonte, distillation-sublimation, chloration, oxydation, réduction, grillage, et raffinage du fait du contrôle et de la flexibilité des procédés plasmas thermiques [38-40]. Le Tableau II-1 résume les différentes opérations physico-chimiques exploitées en métallurgie plasma.

Tableau II-1 : Opérations physico-chimiques en procédés métallurgiques [37].

Interface	Réactions	Exemples
<b>Solide-plasma</b>	$S_1 + P \rightarrow S_2$	Physique : implantation par immersion plasma
	$S_1 + P_1 \rightarrow S_2 + P_2$	Chimique : oxydation, nitruration, cémentation de métaux, décomposition de carbonates, sulfates, oxydation de sulfures, réduction d'oxydes ...
	$S_1 + P \rightarrow S_2 + P$	
<b>Liquide-plasma</b>	$L_1 + P \rightarrow L_2$	Physique : absorption électrique de gaz
	$L_1 + P \rightarrow L_2 + P_2$	Chimique : raffinage, nitruration (aciers)
<b>Gaz-Plasma</b>	$G \leftrightarrow P$	Physique : chauffe ou refroidissement de vapeurs ou de gaz
	$G_1 + P_1 \rightarrow P_2$	
	$G_1 + P \rightarrow G_2$	Chimique : dissociation, oxydation, réduction

Les plasmas thermiques sont également intensément utilisés dans le traitement et la valorisation des déchets. Les caractéristiques citées précédemment ajoutées à d'autres font des procédés plasmas un moyen efficace de traitement des déchets toxiques, médicaux, nucléaires, ménagers [41-46]

Parmi ces caractéristiques intéressantes on peut citer [45] :

- Une mise en marche rapide des réacteurs plasma.
- De fortes densités énergétiques et fortes réactivités qui permettent l'utilisation de réacteurs de faibles dimensions pour un flux de matière donné.
- La possibilité de revalorisation des sous- produits.
- Des vitesses de refroidissements élevées qui permettent la formation d'espèces métastables (destruction polluants organiques persistants).

Ainsi, l'idée de ce projet de recherche est d'allier toutes ces caractéristiques pour le traitement et la revalorisation de déchets métalliques. Il s'agit plus particulièrement de transposer ces particularités liées aux plasmas thermiques en vue de raffiner des matrices métalliques issues de déchets électroniques.

### 1.3 Enjeux du procédé plasma thermique

Les procédés plasmas thermiques du laboratoire 2PM ont été conçus dans les années 80 pour l'étude de la purification de silicium pour des applications dans le domaine de l'énergie photovoltaïque [47, 48]. La problématique consistait à utiliser le milieu plasma pour extraire les différentes impuretés contenues dans le silicium, qui diminuaient considérablement sa conductivité électrique. Ainsi, en partant d'un matériau de faible grade, il a été démontré que l'on pouvait atteindre de grandes puretés créant, de la sorte, de la valeur.

Depuis, ces procédés n'ont eu de cesse d'être améliorés et ont été utilisés pour différentes problématiques dans plusieurs domaines d'application. À noter que ce n'est que très récemment qu'il a été décidé d'utiliser ces procédés pour le recyclage des déchets électroniques, permettant ainsi au plasma de trouver un intérêt dans la conception et la revalorisation des composants électroniques issus des nouvelles technologies. Là aussi, il s'agit de (re)créer de la valeur mais à partir d'un matériau en fin de vie.

Cette récupération de valeur est le paramètre le plus important pour ce type de procédés. Les procédés plasma par nature sont consommateurs d'énergie électrique. L'efficacité et le rendement énergétique de ces procédés restent optimisables, mais la production de valeur est inévitable pour assurer une rentabilité économique.

Dans le chapitre précédent, il a été rappelé que plusieurs facteurs sont à l'origine de la fluctuation des prix des matières premières. De la même manière que ces fluctuations sont liées à un risque dans la production de produits finis, la fluctuation des cours des métaux peut impacter les procédés de recyclage-raffinage. Les procédés de recyclages innovants doivent surmonter ce risque et donc être capables de réagir à ces fluctuations de prix. Une manière de réagir rapidement serait d'avoir un procédé capable de produire de la valeur de différentes natures. Plus la gamme de métaux qu'un procédé est capable de recycler est large, plus il sera réactif et apte à faire face à de fortes fluctuations de prix. De la sorte, il stabiliserait les recettes générées. L'enjeu du procédé développé dans ce projet est d'employer les propriétés de contrôlabilité et flexibilité des plasmas pour les mettre à profit dans un réacteur permettant selon les conditions opératoires, d'extraire et récupérer sélectivement un métal.

## 2. DESCRIPTION DU PROCÉDE EMPLOYE DANS LE PROJET PERSE

### 2.1 Dispositif général

La Figure II-2 présente le schéma général du procédé. Il est constitué de différents éléments :

- Un générateur électrique radiofréquence (4,5 MHz),
- Une torche plasma de type cage froide,
- Une pompe à vide mécanique,
- De trois débitmètres massiques,
- D'un générateur de tension continue (dispositif de polarisation),
- Un réacteur en acier inoxydable équipé de 3 hublots.

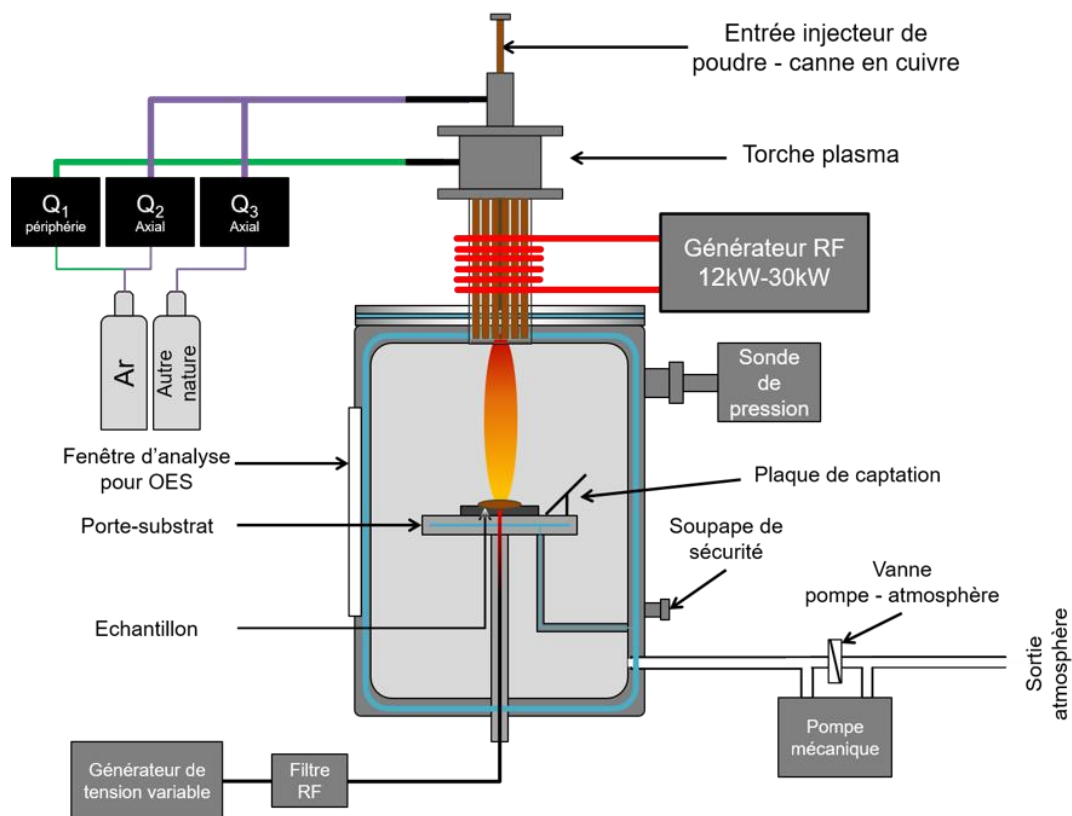


Figure II-2: Schéma descriptif du procédé plasma.

Ce procédé plasma a été conçu afin de mettre en contact un jet de plasma thermique et un matériau à traiter positionné sur un creuset en carbone. Une plaque de captation est positionnée à côté du creuset de façon à condenser et récupérer des produits possiblement extraits de la matrice par l'action du plasma. Dans sa conception, il a été laissé de nombreux degrés de liberté quant aux conditions opératoires. Un des objectifs de cette étude est de démontrer que des opérations d'extraction sélectives sont réalisables à l'interface plasma-matériau. Un autre objectif est de prouver que la connaissance et l'étude des

différents phénomènes physico-chimiques ayant lieu au sein du couple plasma-matériau peuvent permettre de déterminer les conditions opératoires optimales. Différents outils de diagnostics sont ainsi utilisés pour valider le choix de ces conditions opératoires. Ces degrés de libertés et ces outils de diagnostics sont présentés et détaillés dans les sections qui suivent.

## 2.2 Génération de plasma à couplage inductif

Il existe différentes techniques permettant de générer un plasma thermique. Une méthode couramment utilisée est la méthode par plasma d'arc où un courant alternatif ou continu est généré par claquage d'un gaz plasmagène entre deux électrodes [49]. Pour les opérations de raffinage, il est nécessaire d'éviter toute contamination extérieure supplémentaire. Or, les plasmas d'arc sont créés par de forts courants entre l'anode et la cathode qui sont susceptibles d'être détériorées et peuvent alors contaminer le matériau à traiter, selon le gaz utilisé. On préfère alors utiliser les plasmas à couplages inductifs, bien connu du monde industriel, où il existe des torches à 1MW [49].

Le procédé utilisé dans le laboratoire 2PM génère un plasma thermique couplé inductif radiofréquence. Le principe est similaire à un chauffage à induction sauf que le corps à chauffer est un gaz et que ce dernier tend à s'ioniser par induction électromagnétique. Un générateur haute tension à triode (Saphymo-Stel®) va fournir la puissance électrique nécessaire à la formation et au maintien du plasma thermique. La conversion entre l'énergie électrique et l'énergie thermique du plasma est portée par les spires inductrices qui encerclent la torche plasma. Cet inducteur composé par 4 spires est parcouru par un signal radiofréquence de 4,5 MHz qui va créer un champ magnétique oscillant dans la torche.

Cette dernière est de type « cage-froide » dû au fait qu'elle est constituée d'une multitude de « doigts » en cuivre refroidies par circulation d'eau (Figure II-3). Ces « doigts » sont isolés et sectorisés les uns aux autres de manière à reproduire le champ magnétique créé par l'inducteur et ainsi éviter tout écrantage.

Cette torche est traversée par un flux de gaz plasmagène qui par excitation électrique induite va permettre la formation, la propagation et le maintien d'un jet plasma. En effet, le plasma doit être constamment soumis à sa source d'excitation de sorte que le processus d'ionisation soit supérieur au processus de recombinaison. Le gaz le plus couramment utilisé est l'argon en raison de sa faible capacité calorifique aux températures d'ionisation et sa faible conductivité thermique [50].

La torche est traversée par un double flux gazeux : un flux de gaz axial va alimenter le jet plasma et un flux de gaz périphérique va permettre le confinement du jet plasma. En effet, même si la torche est refroidie à l'eau, le confinement permet d'atteindre des puissances plus élevées sans détérioration du matériau de la paroi interne de la torche.



## Allumage de la torche

À chaque démarrage, l'enceinte en acier inoxydable est mise sous vide et abaissée à des pressions de l'ordre de 100 Pa. L'enceinte est débarrassée de son air et l'on commence à y introduire l'argon par le flux périphérique. On déclenche alors un plasma froid en augmentant la puissance électrique (2-3A en courant anode et 5,5-6 kV en tension) puis on augmente les débits d'argon en périphérique et en axial de sorte à étendre le jet plasma et monter la pression dans l'enceinte. En deçà de 15-20 kPa les densités électroniques sont relativement faibles ( $10^{12}$  à  $10^{18}$  m<sup>-3</sup> [36]) et les libres parcours moyens des électrons sont grands. Par conséquent, les collisions électrons-particules lourdes sont peu nombreuses, inélastiques (collision ionisantes...) ce qui résulte en un plasma faiblement ionisé de faible densité énergétique et de faible température. Lorsque qu'on atteint des pressions de l'ordre de 15-20 kPa la fréquence des collisions et leurs natures changent. Les densités électroniques augmentent ( $10^{20}$  à  $10^{26}$  m<sup>-3</sup> [36]) et la fréquence des collisions également.

Les libres parcours moyens sont réduits et les collisions deviennent élastiques ce qui est caractéristique d'un effet Joule important. D'où un échauffement progressif du plasma jusqu'à l'atteinte de la pression

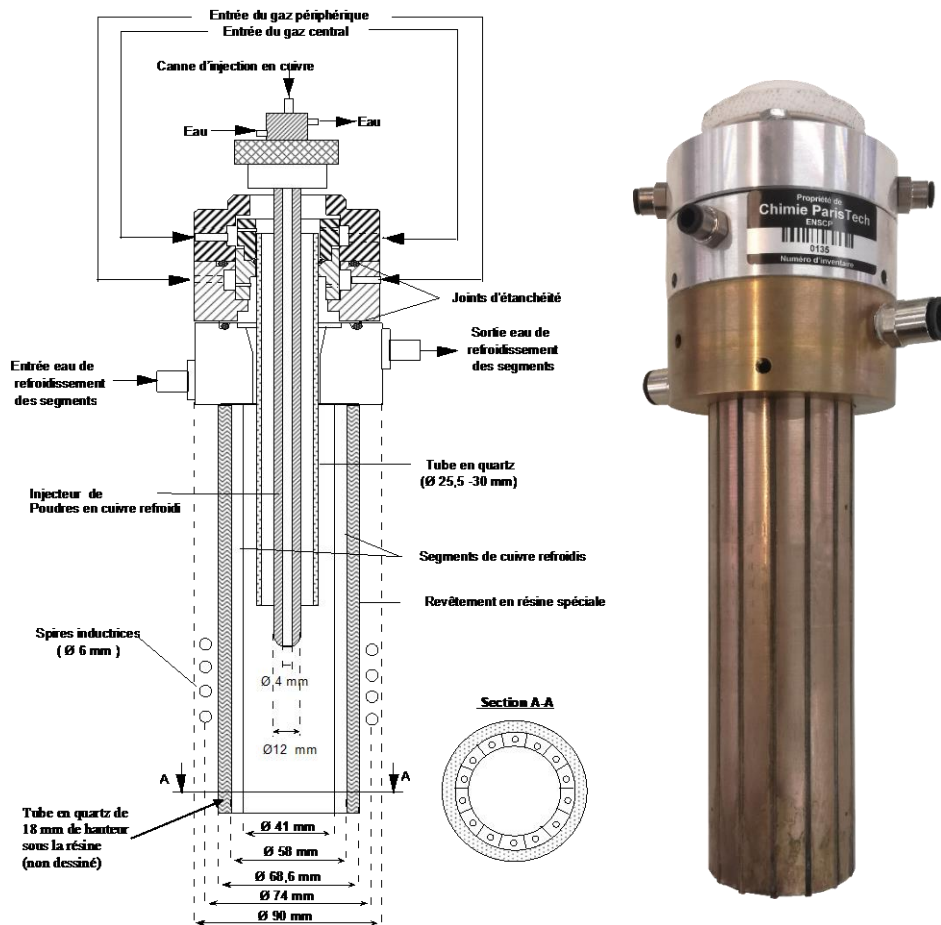


Figure II-3 : Schéma descriptif de la torche (à gauche) et cliché de la torche type « cage froide » (à droite).

atmosphérique. En régime thermique l'ionisation est un phénomène thermique dû aux collisions élastiques ; on parle alors de phénomène thermo-ionique.

Au final, le démarrage se fait de manière progressive et le régime stationnaire est obtenu seulement 3 minutes après sa mise en route. En régime stationnaire le débit d'argon axial atteint 19-20 L/min et le débit périphérique 29-32 L/min.

## 2.3 Degrés de liberté des paramètres du procédé

### 2.3.1 Température du plasma et du matériau fondu

Les plasmas thermiques sont le siège de forts gradients thermiques. La Figure II-4 montre le résultat d'une modélisation de gradients de température effectuée sur un procédé plasma thermique pour la formation de nanoparticules [51]. Le contrôle de la température de traitement se réalise à travers :

- La modification de la distance entre la torche et l'échantillon (Figure II-2) [51]

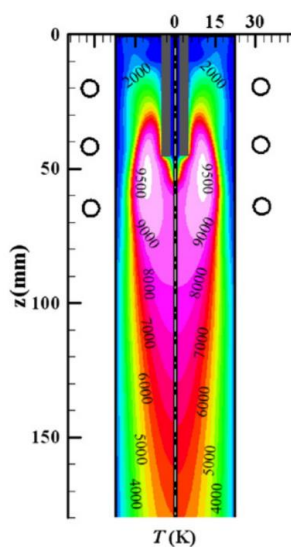


Figure II-4 : profil de température plasma thermique inductif.

- L'ajustement de la puissance électrique transférée.

Le porte échantillon est réglable ce qui permet, en connaissance des gradients thermiques, d'ajuster la température de traitements des échantillons. Dans une moindre mesure, il est possible d'ajuster la température de traitement par modification de la puissance électrique au niveau des spires. En effet, la température est maximale au niveau des spires où le champ magnétique est le plus élevé. Le changement de la valeur limite supérieure du gradient influe sur la valeur des températures en aval. Cette méthode de contrôle de température est cependant peu fiable étant donné les instabilités qu'elles provoquent dans le plasma.

L'accès aux valeurs de température au niveau de l'échantillon positionné dans le creuset en carbone est effectué par analyse pyrométrique infrarouge.

La mesure est basée sur le comportement émissif d'un corps noir à haute température et nécessite donc, la connaissance de la valeur du coefficient d'émissivité qui dépend de la nature du matériau à mesurer et de la longueur d'onde à laquelle la mesure est effectuée. Il doit aussi être pris en compte l'absorbance des matériaux situés sur le chemin optique à une longueur d'onde donnée (absorbance hublot = 8%). Un pyromètre CellaTemp PA 35 AF1/L de la société Keller® est positionné au niveau d'un des hublots de l'enceinte dans la lignée optique du creuset en carbone. Il permet la mesure entre 600 et 3000°C par collecte du rayonnement émis du corps noir entre 0,82 et 0,93µm. Pour chaque traitement plasma un creuset de carbone est utilisé alors que la nature de l'échantillon peut changer. Il est donc plus simple de mesurer la température du creuset qui est également

en contact direct avec le plasma et dont on connaît parfaitement la valeur du coefficient d'émissivité (0,92). Compte tenu des valeurs des coefficients de transfert thermique, la différence de température entre l'échantillon et le creuset est considérée comme faible. L'acquisition de température est instantanée ( $< 2$  ms) et de faible incertitude (0,3% de la température lue) et permet de comprendre en profondeur l'influence de la température sur les opérations d'extraction sélective.

### 2.3.2 Réactivité chimique

L'un des avantages des procédés plasmas par rapport à des procédés thermiques à combustible est qu'il est possible de contrôler la réactivité chimique du milieu indépendamment de la température [41]. Le caractère oxydant, réducteur ou neutre de la décharge est contrôlé par l'ajout de gaz additifs tels que : l'oxygène, le chlore, l'azote, l'hélium, l'hydrogène ... Et le contrôle des pressions partielles à travers la modification des débits permet de travailler en atmosphère contrôlée pour une température donnée. L'ajout de gaz additifs s'accompagne néanmoins de perturbations de la décharge (Figure II-5 [36, 51]). En effet, les processus de dissociation et d'ionisation engendrent des discontinuités dans les propriétés thermodynamiques et de transports des gaz plasmas (enthalpie, entropie, capacité calorifique, conductivité thermiques). Ces processus endothermiques limitent expérimentalement les quantités maximales de gaz additifs que l'on peut introduire dans une décharge d'argon. À températures égales, il faudra fournir plus d'énergie électrique pour créer un plasma d'air qu'un plasma d'argon pur, tant les réactions de dissociation et d'ionisation de l'azote et de l'oxygène sont consommatrices d'énergie. De manière générale, pour maintenir un plasma d'argon lors d'un ajout de gaz diatomique, il est nécessaire d'augmenter la puissance électrique car il faut dissocier ce gaz puis l'ioniser (Tableau II-2).

Tableau II-2 : Energies de dissociation et d'ionisation d'éléments plasmagènes.

Espèce	Ar	He	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
<b>Energie de dissociation (eV)</b>	-	-	5,118	4,588	9,756
<b>Energie d'ionisation<sup>12</sup> (eV)</b>	15,7	24,481	13,618	15,426	15,58

<sup>12</sup> Energie d'ionisation de l'espèce atomique correspondante. Les énergies d'ionisation des espèces diatomiques ne sont pas mentionnées car supérieures à la somme des énergies de dissociation et d'ionisation de l'espèce monoatomique associée.

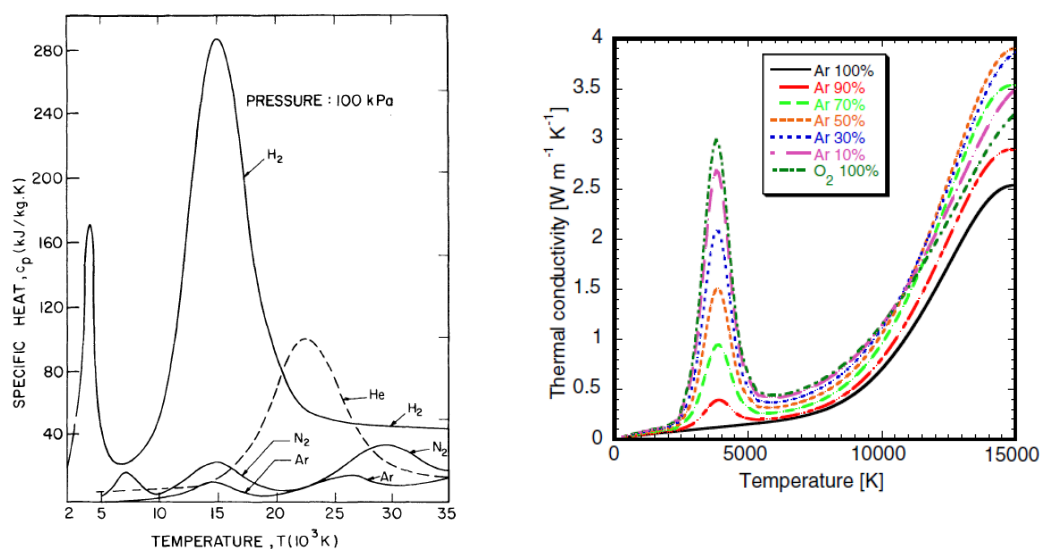


Figure II-5 : Propriétés physiques des plasma thermiques : capacité calorifique (à gauche) conductivité thermique (à droite).

Par exemple, l'oxygène tout comme l'hydrogène se dissocie à partir de 3500 K formant des espèces atomiques actives. Cette réaction coûteuse en énergie, s'accompagne donc d'une augmentation de la réactivité de la décharge. Dans le cas d'une réaction de formation d'un oxyde métallique sous plasma thermique, l'enthalpie de dissociation de la molécule d'oxygène est fournie par l'énergie du plasma. Cette enthalpie est donc soustraite au bilan énergétique de la formation de l'oxyde traduisant ainsi une augmentation de réactivité chimique [37]. D'autre part, les énergies d'activation de réactions hétérogènes gaz-liquide sont considérablement abaissées sous milieu plasma thermique ce qui accélère les cinétiques de réactions [52].

Les gaz additifs peuvent aussi être combinés, pour créer des atmosphères fortement oxydantes (oxy-chlorées [53]) ou alors réguler des pouvoirs oxydants (atmosphère oxygène, hydrogène [48]) dans l'optique d'effectuer des opérations extractives par réaction chimique entre une matrice métallique liquide et un plasma réactif.

### 2.3.3 Polarisation

Les milieux plasma ont la particularité d'être des milieux conducteurs. Cette conductivité dépend principalement de la densité électronique du plasma qui elle-même varie exponentiellement avec la température (Figure II-6). De manière générale on considère qu'un plasma devient conducteur à partir d'une conductivité estimée de  $10^3$  A/V.m, c'est-à-dire lorsque la température atteint au minimum 7000K [36]. Il est alors possible d'imposer un courant entre deux électrodes plongeant dans le plasma et ainsi réaliser des opérations électrochimiques sous plasma. La combinaison des connaissances et savoir-faire en électrochimie et en physico-chimie des plasmas a donné naissance à de nouvelles applications en électroanalyse et en électrodéposition [54].

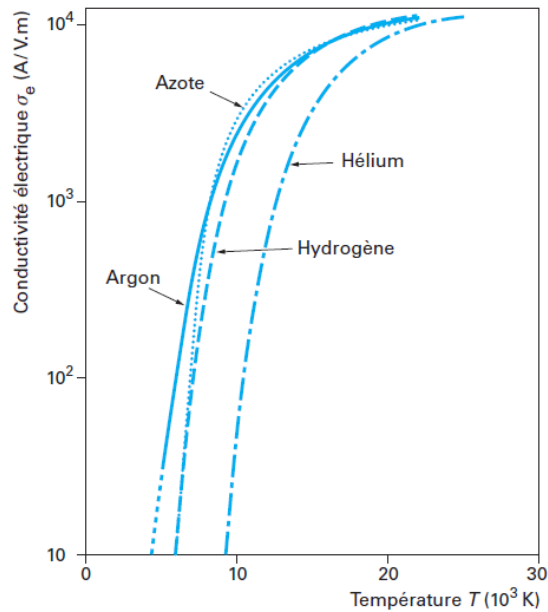


Figure II-6 : Conductivités électriques de différents plasmas thermiques.

La cellule électrochimique utilisée dans cette étude est constituée de deux électrodes plongées dans l'électrolyte plasma. Le matériau à traiter est polarisable par l'action d'un générateur électrique à tension et courant continus (SORENSEN DCS-600) protégé des perturbations radiofréquences par un filtre. Il est ainsi possible de polariser l'échantillon (Figure II-7) dans une plage allant de -600V à +600V pour des ampérages pouvant atteindre 2A. Le circuit électrique est complété par une canne en cuivre refroidie à l'eau directement reliée à la masse. Selon la polarisation, l'échantillon métallique peut jouer le rôle d'anode ou de cathode (Figure II-7).

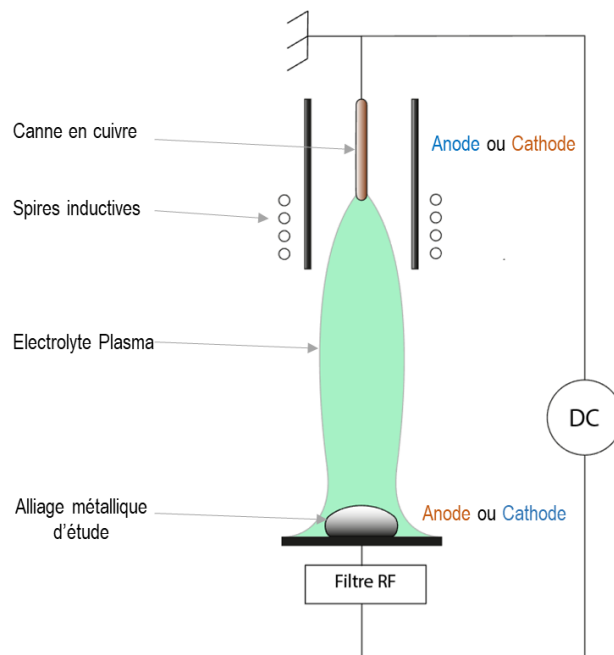


Figure II-7 : Schéma du montage électrique de polarisation sous plasma.

Le générateur permet d'imposer une tension à l'électrode qui correspond à l'électrode de travail. Le contrôle de la tension est associé à une mesure d'ampérage au sein du circuit électrique. On peut ainsi déterminer des courbes caractéristiques courant-tension associées à un couple matériau-plasma pour des conditions opératoires données. On peut également optimiser le transport d'espèces chargées de la phase métallique à la phase plasma.

En électrochimie « classique » on utilise généralement des montages à trois électrodes pour l'obtention de la courbe caractéristique courant-tension. Ces montages sont constitués d'une électrode de référence d'une électrode de travail et d'une contre électrode. L'électrode de référence a un potentiel stable lié au potentiel d'un couple chimique, aucun courant ne la traverse et elle est alors non polarisable. Le courant circule entre l'électrode de travail et la contre électrode et par conséquent on peut tracer les courbes caractéristiques en fonction d'un potentiel de référence invariable. Notre montage comprend deux électrodes (Figure II-7), la canne en cuivre qui est reliée à la masse et le matériau d'étude est lui polarisé par le générateur. A courant nul le matériau d'étude va atteindre un potentiel dit « potentiel flottant », c'est ce potentiel qui va constituer notre référence. Toutefois ce potentiel va dépendre du matériau et de l'état du plasma [55]. Ainsi cette référence est valide qu'au sein des couples matériau-plasma semblables, on préfère donc le terme : quasi-référence.

L'action de la polarisation est double : elle agit sur la nature électrochimique de l'interface entre le matériau et le plasma ainsi que sur le transport des espèces chargées. En effet, la polarisation permet de modifier l'état de surface électronique du matériau ainsi que celui de la couche limite du plasma. Par conséquent, la polarisation peut induire des réactions électrochimiques [54, 56, 57]. Il y a aussi un effet de la polarisation sur l'électro-migration des espèces ioniques chargées que ce soit dans le milieu métallique fondu ou dans la couche limite du plasma. En somme, la polarisation est une technique clé pour la modification des processus de transferts de masse à l'interface échantillon-plasma, si et seulement s'il y a une compréhension des phénomènes associés.

### 3. METHODES D'ANALYSES

#### 3.1 Dispositif de spectroscopie d'émission optique (OES) couplé au réacteur

La spectroscopie d'émission optique est l'une des méthodes d'analyse non-invasive la plus utilisée pour l'analyse des plasmas. Le plasma émet naturellement des rayons lumineux qui traduisent tous les processus de désexcitations radiatifs. Ces processus de désexcitations sont liés aux propriétés quantiques intrinsèques des éléments qui composent le plasma et permettent donc son analyse [58].

Le dispositif OES permet un suivi en temps réel des espèces présentes à l'interface échantillon-plasma. Un suivi qualitatif des espèces évaporées est donc réalisé par cette technique qui renseigne également sur le niveau d'excitation des espèces.

##### 3.1.1 Principe

Les échanges d'énergies entre particules d'un plasma sont engendrés par les nombreuses collisions prenant place au sein de ce milieu. Ces échanges d'énergies sont sources d'excitation des particules lourdes qui peuvent ensuite se désexciter en libérant de l'énergie lumineuse en retour.

Parmi tous les mécanismes collisionnels sources de rayonnement certains seront à l'origine de la composante continue du spectre émis (*free-free radiation & free-bound radiation*) et d'autres seront responsables de l'émission de spectres de raies caractéristiques (*bound-bound radiation*) [58]. Ces derniers se caractérisent par des transitions électroniques subies par un atome ou un ion d'un niveau supérieur ( $p$ ) au niveau d'énergie inférieur ( $k$ ) accompagnées de l'émission d'un photon de longueur d'onde  $\lambda_{pk}$ . La longueur d'onde étant reliée à la différence d'énergie entre les deux selon ( $h =$  constante de Planck ;  $c =$  vitesse de la lumière) :

$$\lambda_{pk} = hc / (E_p - E_k) \quad \text{Équation II-1}$$

La longueur d'onde d'une raie émise est simple à obtenir et à mesurer et permet ainsi l'identification de la particule rayonnante à l'aide des données spectroscopiques répertoriées [59, 60]. Contrairement à l'analyse qualitative, l'analyse quantitative va être plus compliquée. En effet, bien que l'intensité d'une raie soit fonction de la concentration de l'espèce analysée, celle-ci va également dépendre d'une multitude de paramètres. Certains de ces paramètres sont liés à l'état quantique de la particule qui émet, mais d'autres le sont à l'environnement et notamment à l'état du plasma ce qui rend incertain l'analyse quantitative [61].

On considère de manière simplifiée que :

$$I \sim (E_p - E_k) A_{pk} \cdot n_p \quad \text{Équation II-2}$$

Soit, l'intensité est fonction de la différence d'énergie entre les niveaux ( $p$ ) et ( $k$ ), de la population des électrons du niveau supérieur ( $n_p$  en  $\text{cm}^{-3}$ ) et de la probabilité de transition entre les deux niveaux d'énergies considérés ( $A_{pk}$  en  $\text{s}^{-1}$ ). Le facteur ( $n_p$ ) va dépendre de l'état thermodynamique du plasma :

$$n_p = f(T_e, n_e, T_h, n_h, \dots) \quad \text{Équation II-3}$$

En théorie, on considère que les plasmas thermiques sont à l'équilibre thermodynamique local (ETL) et l'on peut par l'intermédiaire des équations de distribution de Boltzmann et Saha déterminer les densités de population d'électrons à tous les niveaux d'énergie et pour toutes les espèces excitées. En pratique, on dévie de cet équilibre thermodynamique ce qui rend l'analyse quantitative délicate. Ceci est d'autant plus vrai au niveau de l'interface où l'on effectue la mesure, c'est-à-dire à l'interface plasma-métal fondu. Ainsi, on préfère effectuer des analyses pseudo-quantitatives qui peuvent nous renseigner sur l'évolution des flux d'évaporations d'une espèce considérée. On peut également suivre l'évolution d'un ratio de deux intensités de raies caractéristiques en fonction du temps ou des conditions opératoires.

### 3.1.2 Dispositif et protocole expérimentaux

De manière pratique, les raies entre 200 et 900 nm qui correspondent aux transitions électroniques des atomes et ions sont collectées, car dans cette gamme l'air ainsi que les matériaux optiques comme le quartz sont transparents. En deçà de 200 nm, le quartz n'est plus transparent et au-delà de 900 nm le rayonnement infra-rouge de fond n'est plus négligeable, ce qui affecte la mesure [61]. Le signal lumineux est transporté au spectromètre (spectruMM spectrapro 750i, distance focale 0,75 m) à l'aide d'une fibre optique, où il est alors réfracté par un des réseaux disponibles. Le réseau 2400 traits/mm est préférentiellement utilisé car il offre une bonne résolution (0,03 nm) pour une fenêtre spectrale relativement large (~10 nm).

Le signal décomposé est transmis au détecteur qui se charge de détecter et convertir ce rayonnement en un signal analogique. La sensibilité du montage spectroscopique dépend fortement du détecteur. Nous utilisons un détecteur de type « dispositif à transfert de charge intensifié » plus couramment appelé ICCD<sup>13</sup> qui permet un suivi temporel des raies d'émissions du plasma (Figure II-8).

---

<sup>13</sup> ICCD : Intensified Charge Coupled Device



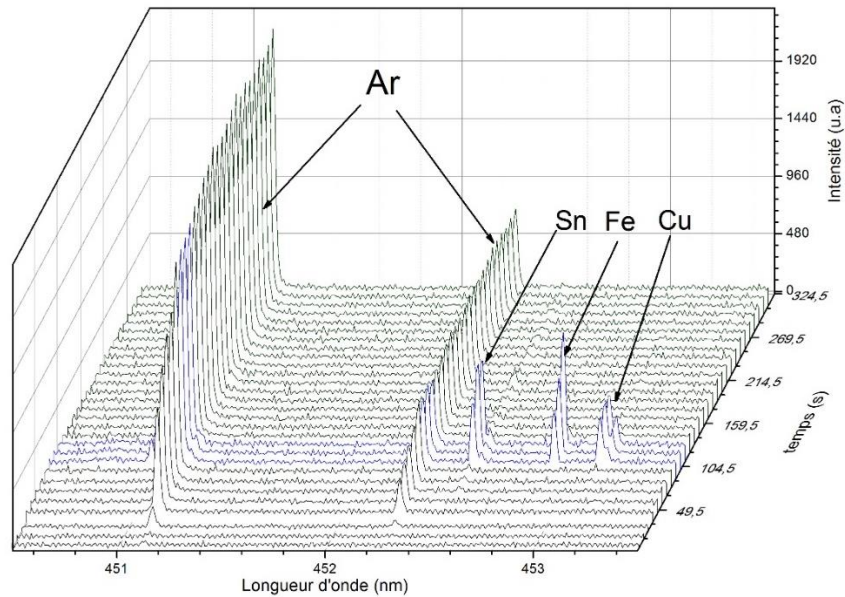


Figure II-8 : Exemple d'un spectrogramme d'émission optique résolu dans le temps.

L'analyse spectroscopique par émission optique se révèle très efficace à condition que le spectromètre soit bien calibré et que le choix des raies à observer soit juste. Les données spectroscopiques accessibles via des bases de données<sup>14</sup> nous renseignent sur la probabilité d'apparition d'une raie caractéristique associée à une intensité relative. En considérant un équilibre thermodynamique, la statistique de Boltzmann nous dit que le rapport de densité de population de particules entre deux niveaux électroniques ( $p$  et  $k$ ) est donné par la formule :

$$\frac{n_p}{n_k} = \frac{g_p \cdot \exp(-E_p/kT)}{g_k \cdot \exp(-E_k/kT)} \quad \text{Équation II-4}$$

Avec  $k$  : constante de Boltzmann  $k = 1,380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ .

$T$  (K) : température du système (à l'équilibre)

$g$  : le poids statistique des états excités d'un niveau énergétique (proportionnel au niveau de dégénérescence)

Selon les Équation II-2 et Équation II-4, l'intensité va donc dépendre fortement du facteur  $g_p \cdot A_{pk}$  (en  $\text{s}^{-1}$ ) qui traduit la probabilité de transition entre les états d'énergies ( $p$ ) et ( $k$ ). Les raies les plus intenses ont un facteur  $g_p \cdot A_{pk}$  de l'ordre de  $10^8$ , facteur qui augmente rapidement dans le cas des ions. Ce facteur doit ainsi être préférentiellement pris en compte dans le choix de la raie mais d'autres facteurs doivent également être considérés (interférences, auto-absorption, résonance ...). Lorsque les raies sont correctement choisies, l'OES se révèle être un outil de diagnostic très précis, doté d'une grande

<sup>14</sup> [www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database](http://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database)

sensibilité permettant de travailler sur l'extraction d'éléments de l'ordre du ppm, ce qui en fait un outil important pour étudier des opérations de raffinage plasma.

## 3.2 LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)

La LIBS est une technique d'analyse relativement récente basée sur le même principe que l'OES. Hormis que dans le cas de la LIBS la source d'excitation est différente, ce qui lui confère des atouts importants pour l'analyse ex-situ. La LIBS permet l'analyse de solides, de liquides et de gaz par formation d'un plasma induit par une source laser. Cette technique permet d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives et ce de manière locale, (quasi) non-intrusive et ne nécessitant aucun échantillonnage.

### 3.2.1 Principe

Un montage LIBS classique est composé de deux parties : une partie dédiée à la création du pulse laser qui va exciter la matière et une autre partie dédiée à la collecte, au traitement et à l'analyse des rayons caractéristiques émis par cette matière excitée (Figure II-9). Cette seconde partie est décrite dans la section (3.1.1), il convient donc de décrire la source d'excitation et son interaction avec l'analyte.

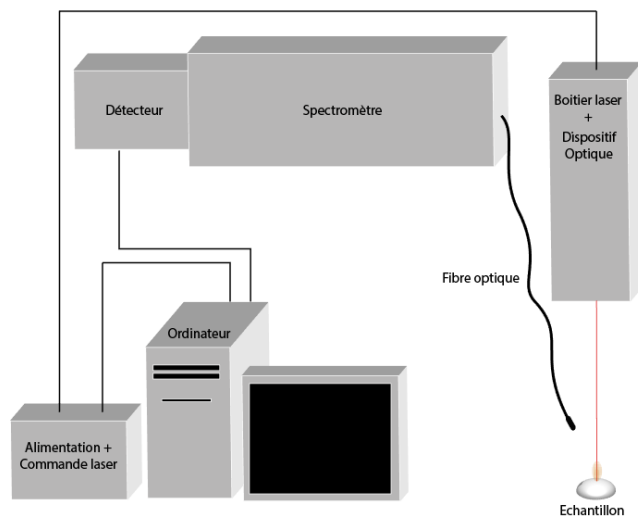


Figure II-9 : Schéma du montage LIBS.

Le rôle de l'impulsion laser est de générer et d'exciter un plasma à partir d'une très petite quantité de matière (de l'ordre du ng [62]). Le caractère de l'interaction laser-matière est donc déterminant dans le principe d'analyse et permet d'évaluer les limites et les domaines de validité de cette technique. Un schéma de principe est présenté en Figure II-10 et montre l'évolution temporelle de cette interaction laser-matière.

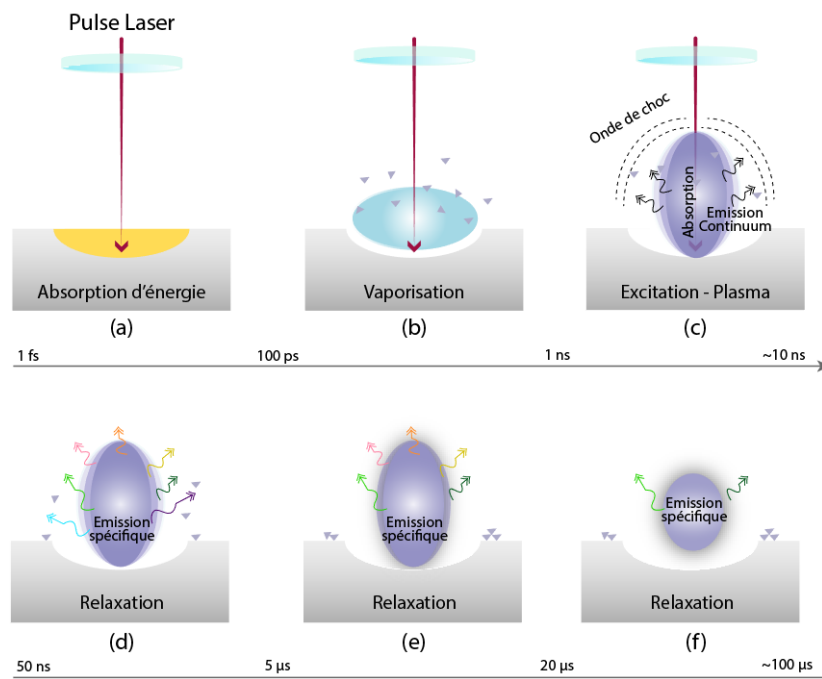


Figure II-10 : Schéma de principe interaction laser pulsé – matériau d'analyse.

Les pulses laser utilisés sont de fluences<sup>15</sup> faible, mais la courte durée d'impulsion (quelques ns) leur confère une irradianc<sup>16</sup> suffisamment forte (entre  $10^7$  et  $10^9$  W/cm<sup>2</sup> [62]) pour thermaliser le matériau d'analyse. L'énergie non dissipée est absorbée par le matériau (Figure II-10-a) qui monte en température provoquant des changements de phases jusqu'à la vaporisation (Figure II-10-b). Les particules ablatées de cette vapeur sont toujours en interaction avec le laser et vont s'exciter pour former un plasma (Figure II-10-c). Lors de la formation et la relaxe de ce plasma différents mécanismes semblables aux mécanismes mentionnés au début du chapitre (3.1.1) vont induire une émission radiative qui sera continue dans un premier temps (Figure II-10-c) puis spécifique (Figure II-10-d-e-f). En moins d'une centaine de  $\mu$ s le plasma s'éteint et acte la fin de l'analyse. À noter que ce mécanisme décrit peut se répéter à des fréquences allant de 10 à 1 kHz [63].

A l'instar de l'OES le rayonnement émis par le plasma est collecté, réfracté par le spectromètre puis détecté et traité par le détecteur. Toutefois, la résolution temporelle de la relaxation du plasma implique que l'acquisition du signal soit correctement synchronisée, (Figure II-11) de sorte à éviter au maximum la collecte du rayonnement continu. L'obtention d'un bon ratio signal sur bruit passe par l'optimisation du délai à partir duquel l'obturateur s'ouvre et la durée d'ouverture de l'obturateur du spectromètre.

<sup>15</sup> Densité d'énergie surfacique (J/cm<sup>2</sup>)

<sup>16</sup> Densité de puissance surfacique (W/cm<sup>2</sup>)

Lorsque ces valeurs sont optimisées il est alors possible d'obtenir des spectres suffisamment résolus pour effectuer des analyses quantitatives de précision [63].

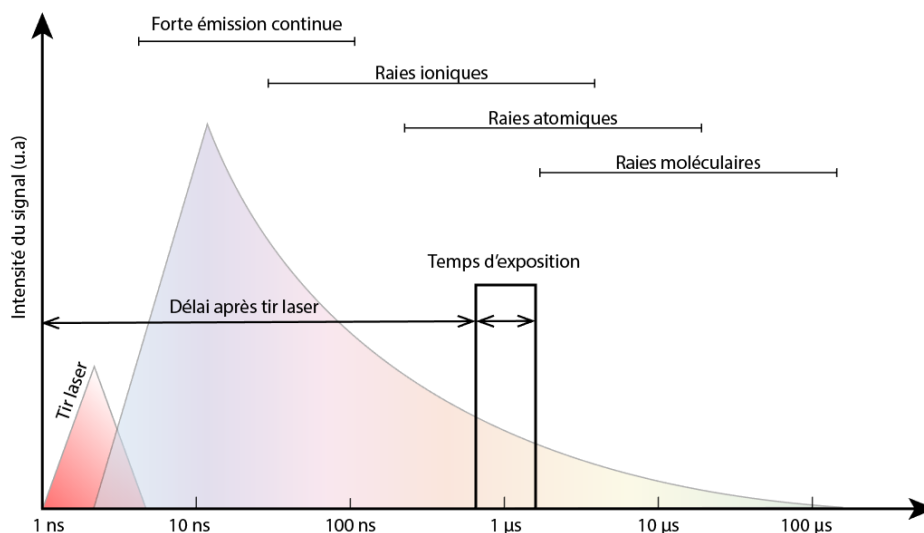


Figure II-11 : Résolution temporelle du signal LIBS.

### 3.2.2 Protocole d'analyse

L'intérêt immédiat de la LIBS est la possibilité d'effectuer de l'analyse multi-élémentaire avec une mise en œuvre rapide. Il est ainsi possible de confirmer et déterminer la présence d'un élément avec des sensibilités très fortes (de l'ordre du ppm dans les cas les plus favorables) et des temps faibles. Toutefois, l'intérêt majeur réside dans la possibilité d'effectuer des mesures locales quantitatives. L'analyse quantitative absolue est possible mais nécessite de bien connaître les conditions d'analyses et notamment les caractéristiques du plasma créé. Cependant, la détermination de ces paramètres est assez lourde et l'on préfère le plus souvent effectuer des analyses quantitatives par calibration.

En effet, les intensités de raies sont proportionnelles au nombre d'éléments émettant des photons et par conséquent à leur concentration. Contrairement à l'analyse OES décrite précédemment, la source d'excitation laser en LIBS est contrôlable et donc les propriétés du plasma varient peu entre deux tirs (pour un échantillon donné) [64]. La conséquence directe de ces états de fait est qu'il est possible au moyen d'échantillons étalons de tracer une courbe d'étalonnage avec des incertitudes faibles. Il est cependant nécessaire de répéter les tirs afin de réduire l'incertitude sur la mesure et de bien choisir les raies d'émission destinées à la calibration. En effet, des effets d'auto-absorption, d'interférences spectrales, d'élargissement de raies peuvent déformer le signal et donc la courbe de calibration. C'est pourquoi il est primordial de bien sélectionner les raies adéquates [64].

La possibilité de focaliser le laser rend l'analyse LIBS locale (résolution de diamètre  $\sim 50\mu\text{m}$ ) et il est envisageable d'effectuer des cartographies par tirs successifs localisés (Figure II-12).

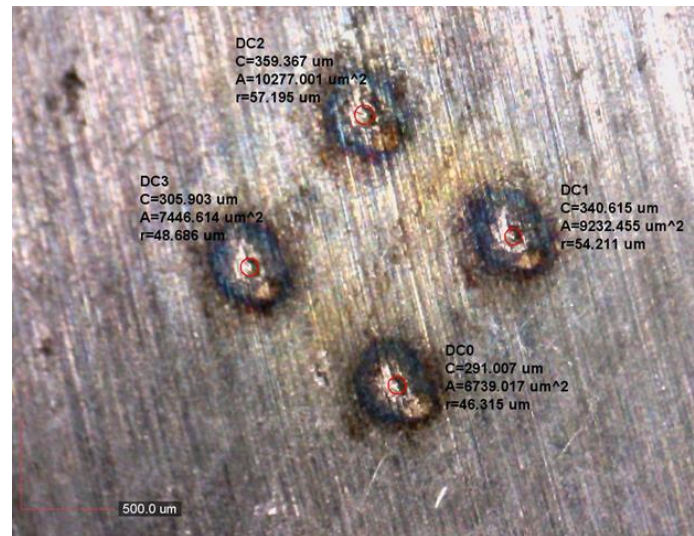


Figure II-12 : Clichés de cratères créés par analyse LIBS sur un alliage Fe-Cu.

La succession de tirs au même endroit permet d'étudier la profilométrie de ce matériau et ce jusqu'à une certaine limite en nombre de tirs car le cratère élargi modifie les propriétés émissives du plasma. Toutefois, en deçà de cette limite, il est possible d'évaluer la répartition spatiale en éléments dans toutes les directions de l'espace, ce qui renseigne sur les processus physico-chimiques subis par ce matériau. De plus, il est nécessaire de répéter et répartir les tirs laser pour avoir une évaluation la plus juste possible de la composition d'un matériau. L'intérêt de cette méthode d'analyse dans le cadre de ce sujet est donc d'une part de mesurer la sélectivité des opérations d'extractions, et d'autre part d'évaluer les modifications subies par le matériau traité.

### 3.3 Autres techniques d'analyse

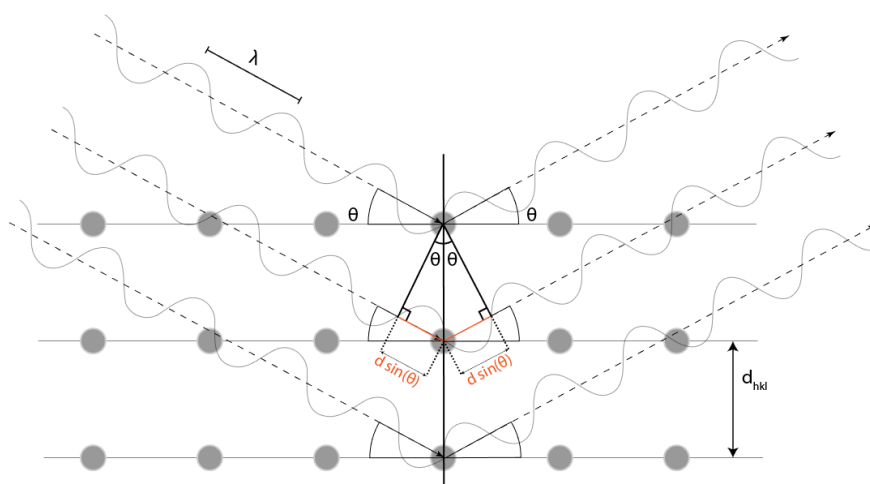
#### 3.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive permettant de caractériser les propriétés structurales des matériaux cristallins. C'est une méthode également basée sur l'interaction rayonnement-matière mais de nature différente que les méthodes présentées dans les paragraphes précédents. Elle permet d'identifier les phases cristallines, de déterminer les paramètres du réseau cristallin, la taille des cristallites, les orientations préférentielles et les déformations du réseau. L'analyse quantitative est possible cependant sa complexité et ses limites font que d'autres méthodes sont préférées.

Le principe réside en une émission de photons X qui vont diffuser de manière élastique au sein du matériau cristallin. Plusieurs plans cristallins sont traversés et ceux-ci sont susceptibles de diffuser les rayons incidents. La diffraction caractérise les directions préférentielles des rayonnements émis après interaction avec les atomes du cristal, causées par des interférences constructives (Figure II-13). Ces directions dépendent de l'arrangement cristallin et vont donner lieu à des diffractogrammes permettant la caractérisation de la structure du matériau analysé. La loi de Bragg résume ce principe en démontrant les conditions nécessaires à la diffraction :

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda$$

*Équation II-5*



*Figure II-13 : Schéma du principe de diffraction des rayons X.*

L'appareil utilisé dans ce projet de recherche pour la diffraction des rayons X est un Pan Analytical-X Pert Pro (modèle X'Pert Pro PW30420) qui émet à  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$  (raie Cu  $K_{\alpha 1}$ ). Ainsi, avec cette technique on accède aux propriétés de structures des matériaux cristallins, à travers l'analyse des angles de diffractions, de la forme des pics de diffractions et leurs intensités. L'identification des phases est réalisée par le logiciel X'pert High score Plus qui corrèle le diffractogramme obtenu avec les diffractogrammes de référence issus d'une base de données.

### 3.3.2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'analyse par imagerie qui permet d'observer des objets de dimensions micrométriques voire nanométriques. L'image est créée à partir de l'interaction entre des électrons incidents et les atomes de surface de l'objet observé. Un faisceau d'électrons dits primaires est accéléré sous champ électriques et vient impacter l'échantillon. De cette interaction sont émis des signaux de nature différentes qui vont pouvoir renseigner sur la topographie de l'échantillon mais aussi sur les éléments présents dans l'échantillon. Ce faisceau d'électrons primaires vient balayer

l'échantillon point par point dans les directions x et z ce qui permet de scanner l'échantillon et en obtenir un cliché résolu.

De manière plus précise, les électrons primaires vont diffuser dans un volume interaction (environ  $1\mu\text{m}^3$ ) appelé « poire d'interaction » et vont perdre de l'énergie par collisions multiples. Cette perte d'énergie se traduit par l'apparition de phénomènes secondaires de différentes natures (rayonnement, absorption d'électrons, courants induits, polarisation, vibration du réseau ...). Cependant, seulement les rayonnements émis sont collectés par des détecteurs pour ensuite être transcrits en image. Parmi ces rayonnements détectés on distingue :

- **Les électrons secondaires :**

Ils sont issus de collision d'électrons primaires ayant une énergie suffisante pour provoquer une ionisation directe. Les électrons secondaires sont donc éjectés par les électrons primaires, et de par leurs faibles énergies cinétiques seuls les électrons secondaires de surface ( $\sim 10\text{nm}$ ) peuvent être détectés. Des détecteurs spécifiques aux électrons secondaires permettent ainsi d'obtenir des images de contraste topologique.

- **Les électrons rétrodiffusés :**

Ils sont le résultat d'une collision entre un électron primaire et un atome. Cette collision est quasi-élastique et les électrons rétrodiffusés sont d'une énergie plus élevée que les électrons secondaires, ils peuvent donc être émis à une plus grande profondeur. L'interaction électron primaire – atome va dépendre du numéro atomique, les atomes « lourds » vont apparaître plus clairs et brillants et l'on peut ainsi obtenir des images en contraste de phase.

- **Les photons X :**

Ils sont émis après ionisation directe d'atome par les électrons primaires. Une lacune électronique apparaît dans une des couches électroniques internes et un électron d'une couche externe vient combler cette lacune en émettant un photon X caractéristique. Ce rayonnement permet l'analyse élémentaire d'un échantillon en profondeur car très pénétrant.

- **Les électrons Auger :**

L'émission d'électrons d'Auger est un phénomène qui rentre en compétition de l'émission photon X. Après l'ionisation de l'atome il n'y a pas de relaxation énergétique par émission de photon X mais par éjection d'un électron des couches externes : un électron Auger.

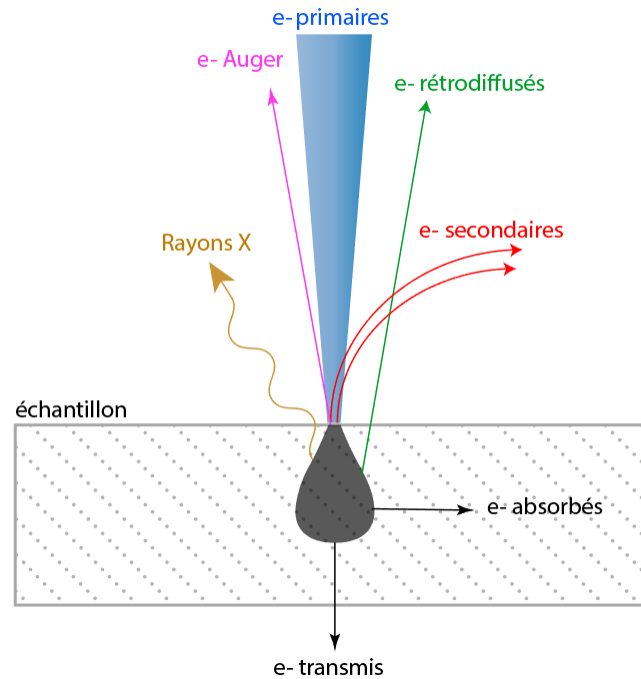


Figure II-14 : Schéma de principe de l'interaction électrons primaires-matériau en analyse MEB.

Dans ce projet de recherche, le MEB (GeminiSEM Zeiss) trouve son utilité dans l'analyse morphologique des dépôts obtenus ou bien dans l'analyse des échantillons métalliques afin de caractériser par exemple des changements de phases ou des couches de diffusion limites. Ce MEB offre la possibilité de travailler à basse tension (1-3 kV) et permet d'obtenir des images de résolution de quelques nanomètres.



## CONCLUSION

Dans ce chapitre ont été décrit le milieu plasma et ses nombreuses propriétés qui ont été mises à profit dans différents domaines de l'industrie. Les plasmas thermiques sont historiquement utilisés en métallurgie du fait de la possibilité d'accéder à de hautes températures en atmosphère contrôlée. Le champ d'action des plasmas thermiques est complété par des cinétiques accélérées et des densités énergétiques élevées qui sont mises en œuvre pour le traitement des déchets. C'est donc naturellement, et sur la base de l'expertise développée au sein de l'équipe 2PM de l'IRCP, qu'a été mis au point un procédé plasma permettant le raffinage de fractions métalliques issues de déchets électroniques.

L'enjeu de ce procédé est de pouvoir générer des matériaux recyclés de différentes natures à partir de déchets pouvant avoir des compositions élémentaires différentes. Cette flexibilité est primordiale pour un procédé qui se veut innovant car elle permet de faire face à des fluctuations importantes des cours des matières premières métalliques.

Le procédé conçu offre donc plusieurs degrés de libertés dans les conditions opératoires. Cependant, cette flexibilité doit être confrontée à des mesures expérimentales permettant d'analyser et comprendre les mécanismes d'extraction sélective. En somme, des outils de diagnostics in- et ex-situ ont été mis en place dans un double intérêt. Premièrement, ils aident à la compréhension des mécanismes d'extraction et deuxièmement ils permettent de s'assurer du caractère sélectif de cette extraction.

---

## Chapitre III : Mécanisme général, apport des outils de simulation

---



## INTRODUCTION

Le chapitre précédent a permis de montrer les caractéristiques du procédé utilisé dans ce travail de thèse. Les degrés de libertés qu'offre ce procédé ont pour intérêt de le rendre théoriquement adaptable en fonction des différentes compositions de déchets. Ceci se révèle avantageux dans un secteur où l'innovation technologique rapide modifie les quantités et les compositions des flux de déchets électroniques.

Cette potentialité doit être mise en œuvre afin d'être confirmée. Il s'agit donc de travailler sur différents matériaux et d'être capable d'en déduire un mécanisme d'extraction général, valable quel que soit le déchet traité. Bien que chaque matrice ait ses particularités et propriétés propres, la condition nécessaire pour une extraction sélective consiste en une succession de phénomènes physico-chimiques qui sont indépendants de la matrice. Ces phénomènes identifiés peuvent être assimilés à trois catégories : réaction chimique d'interface, transport de masse et transfert de charge. Le chapitre 3 a pour objet la description de ce mécanisme d'extraction global, qui est issu des essais préliminaires effectués et des interprétations des analyses associées. Il sera ensuite décrit dans le détail, chaque étape du mécanisme général à travers différents modèles issus de la littérature. Cette étude détaillée permet d'une part, de comprendre comment extraire un élément d'une matrice donnée, et d'autre part, à travers des simulations numériques, d'optimiser cette extraction. Pour ce faire, différents logiciels de simulation physiques ont été utilisés. Les modèles seront détaillés et illustrés à l'aide d'exemples.

Tous ces phénomènes physiques sont à inscrire dans un procédé mêlant mécanique des fluides, transferts thermiques et électromagnétisme. À ce titre, il est important de connaître les différentes interactions entre ces composantes, de même que de comprendre leurs influences sur le mécanisme global d'extraction. Ainsi, à la fin de ce chapitre sera détaillé les étapes de construction d'un modèle multiphysique COMSOL permettant d'accéder à un niveau supérieur de compréhension.

## 1. DESCRIPTION DU MECANISME GENERAL

Le mécanisme général d'extraction peut être déterminé par un raisonnement déductif en connaissant les propriétés des différents milieux mis en jeu et de leurs interfaces. Il est cependant primordial de confronter ces déductions aux résultats et aux observations expérimentales. Le mécanisme présenté ici est donc le fruit d'essais expérimentaux mêlés à des connaissances issues de la littérature sur les procédés multiphasiques (PVD<sup>17</sup>, PECVD<sup>18</sup>, procédés d'électro-raffinage, soudage à l'arc ...).

La description du mécanisme se fera étape par étape à l'aide d'exemples simples basés sur l'extraction sélective d'un des éléments constitutifs d'un alliage binaire.

Tout d'abord, on considère que tous les états de la matière sont présents dans ce mécanisme général. On peut décomposer le système en une phase liquide qui est le métal fondu, une phase gaz-plasma qui surplombe le métal fondu et une phase solide qui va être l'élément récupéré sélectivement. Ensuite, il est important d'inclure dans le système toutes les interfaces qui vont déterminer l'efficacité de l'extraction. Un schéma descriptif est proposé en Figure III-1

On considère un cas simple consistant en un alliage binaire composé d'un métal A et d'un métal B. Le métal A est majoritaire tandis que le métal B est minoritaire mais se présente comme le plus intéressant à valoriser. On souhaite donc extraire le plus sélectivement possible l'élément B de la matrice métallique. Le métal, par transfert de chaleur, va subir un changement de phase ou un changement d'état. Dans tous les cas, l'énergie d'agitation thermique du métal va augmenter, ce qui se traduit par des phénomènes de transport de masse plus importants. L'augmentation générale de la mobilité des éléments A et B va accentuer les processus de diffusion et de convection qui tendent à homogénéiser le métal fondu. Toutefois, d'autres phénomènes physiques contrebalancent cette homogénéité, à la fois dans le volume du métal et à sa surface. Cela provient des différences d'affinités chimiques entre les atomes : l'atome A a-t-il plus d'affinité avec un autre atome A ou bien avec un atome B ? Cette question montre qu'il y a compétition entre homogénéisation et ségrégation et que celle-ci dépend de la nature des éléments et de la température. Il s'agit ensuite d'utiliser les bons outils thermodynamiques afin de maîtriser ces deux phénomènes contraires.

---

<sup>17</sup> Physical Vapor Deposition

<sup>18</sup> Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

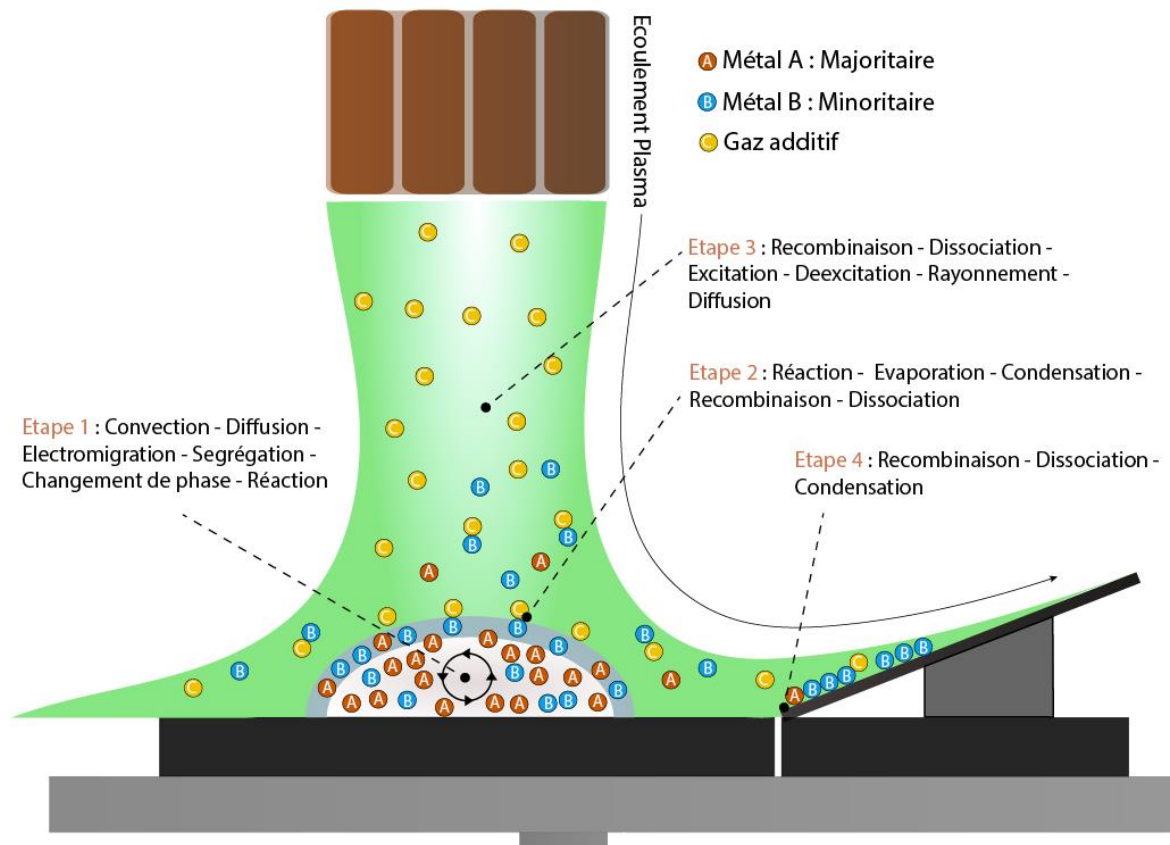


Figure III-1 : Schéma descriptif du mécanisme général d'extraction sélective du métal B dans un alliage binaire liquide A-B.

On considère ensuite l'interface plasma-métal comme une phase unique. C'est une étape clef dans l'extraction sélective et il est donc indispensable de comprendre ce qui s'y passe. Du côté du métal fondu, la composition de surface va être celle imposée par une énergie de surface minimale. La conséquence directe est que cette composition de surface diffère de la composition de volume du métal et donc, il est possible d'enrichir ou d'appauvrir cette composition de surface en un élément en particulier. Ce qui se trouve être très intéressant pour l'extraction d'un métal à fraction molaire (dans le volume) faible.

Dans la phase plasma, on injecte un gaz additif dans le flux de gaz axial. Ce gaz est donc mélangé à l'argon et parcourt les zones les plus chaudes du plasma où il est susceptible d'être décomposé dans le cas de gaz moléculaires. Il va ensuite atteindre le métal fondu et s'adsorber en surface voire dans quelques cas, se dissoudre dans le volume. L'extraction réside dans la formation d'une molécule extractive B-C à la surface qui, sous conditions favorables, va s'évaporer et diffuser dans le plasma. Lors de cette étape, la molécule extractive va parcourir de forts gradients thermiques qui vont engendrer une forte diffusion (thermophorèse ou effet Soret). Dans les zones suffisamment chaudes, cette molécule va se décomposer puis ses éléments vont s'exciter et émettre un rayonnement caractéristique lors de la

désexcitation. C'est cette émission qui nous sert à l'interprétation lors du suivi en ligne par OES de la composition du plasma.

Le flux directionnel du jet plasma va convoier les éléments extraits vers l'extérieur où la température est considérablement plus basse. Il peut y avoir des recombinaisons possibles mais également de la condensation. Une ou plusieurs plaques de captations sont ainsi positionnées afin de récupérer l'élément extrait (i.e. l'élément B). Ainsi, les éléments extraits ont une trajectoire en forme de cloche que l'on peut observer à l'aide de la caméra.

Si l'on résume à travers une réaction simple le mécanisme d'extraction, cela donne :



Et l'on estime que la cinétique de cette réaction peut être contrôlée par :

- 1) Le transport de masse dans la phase gazeuse de l'élément C à la surface.
- 2) Le transport de masse dans la phase condensée de l'élément B à la surface.
- 3) La cinétique de réaction à la surface (formation + évaporation).
- 4) Le transfert d'énergie nécessaire à la réaction.
- 5) Le transport de masse dans la phase gazeuse de l'élément BC loin de la surface.

Il devient ainsi indispensable de comprendre les forces motrices de ces phénomènes afin d'essayer d'en maximiser la cinétique globale. Les degrés de libertés du procédé ont pour intérêt d'optimiser cette cinétique d'extraction qui est gage de rentabilité dans le cas d'un procédé industriel.

Dans les sections qui vont suivre, chaque étape cinétique sera détaillée à l'aide de modèles théoriques et nous verrons comment dans un premier temps, ces modèles nous ont aidés à acquérir une meilleure compréhension. Il sera montré dans un second temps comment ces modèles peuvent permettre l'amélioration et l'optimisation du rendement du procédé, compte tenu des degrés de libertés disponibles.

## 2. DESCRIPTION DES MODÈLES PHYSICO-CHIMIQUES

### 2.1 Au sein du matériau d'étude

#### 2.1.1 Tension de surface

L'extraction prend place à l'interface entre le plasma et le métal fondu. Il est donc important de comprendre les phénomènes intervenant de part et d'autre de ce processus. Les aspects thermodynamiques jouent un rôle prépondérant, et permettent grâce à des modèles enrichis par des données expérimentales de prédire l'évolution d'un système lorsque ses valeurs d'état changent.

La surface d'un milieu liquide a des propriétés particulières. Car, d'un point de vue microscopique, les couches atomiques de surfaces ne subissent pas les mêmes forces que les atomes de volume. En effet, la résultante des forces de cohésion subies par un atome au sein du volume sont nulles, l'atome est considéré à l'équilibre. Dans le cas des atomes de surface, la résultante est une force dirigée vers l'intérieur du liquide. Le liquide va subir une force de compression qui va modifier la forme du liquide afin de minimiser son rapport surface/volume. Le résultat de cet état de fait est qu'un atome de surface va avoir un niveau d'énergie plus élevé qu'un atome de volume. Créer une surface demande donc de l'énergie. Le travail  $dW$  nécessaire pour augmenter la surface de  $dA$  est donnée par le coefficient de tension superficielle tel que  $dW = \gamma \cdot dA$ . Il est donc possible de définir le changement d'enthalpie libre associé à cette création de surface à pression et température constante :

$$\gamma = \left. \frac{\partial G}{\partial A} \right|_{P,T,n} \quad \text{Équation III-2}$$

Lorsque le métal liquide contient plusieurs composés, l'énergie libre du système tend à diminuer. La surface compose une partie de ce système et une énergie libre lui est donc associée. Dans sa quête d'équilibre, le système va devoir diminuer son énergie de surface qui va dépendre entre autres de la composition de surface (à pression et température constantes). L'équation qui traduit ce phénomène est l'isotherme d'absorption de Gibbs qui relie la tension de surface d'une solution à l'activité de ses solutés. Pour un système binaire l'équation devient :

$$-d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad \text{Équation III-3}$$

Où  $\mu_i$  est le potentiel chimique de surface associé à l'espèce  $i$  qui est dépendant de l'activité de l'espèce  $i$  ( $a_i$ ) selon :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad \text{Équation III-4}$$

$\Gamma_i$  (mol/cm<sup>2</sup>) est la densité de surface en excès de l'espèce  $i$  et caractérise la différence de densité de surface de l'élément  $i$  entre un cas idéal et un cas réel. Ce formalisme implique que la surface va s'enrichir en l'espèce qui a la plus petite tension de surface à une température donnée. On peut également



via ce formalisme tracer des profils de concentration dans le cas idéal, mais celui-ci ne prend pas en compte les interactions entre espèces qui ont lieu dans le système.

Pour rendre compte d'une manière plus précise de la ségrégation dans un alliage binaire ou ternaire, il faut inclure les différences d'énergies entre le cas idéal et le cas réel. C'est ce qu'a réalisé Butler qui a conçu un modèle permettant de prendre en compte les énergies de mélanges à partir de certaines hypothèses. Ces hypothèses sont que la surface forme une phase thermodynamique à part entière, constituée d'une monocouche atomique et que cette phase est en équilibre avec la phase « volumique ». De ces hypothèses, combinées au formalisme de Gibbs, il en sort les équations de Butler dans le cas d'un alliage binaire A-B [65] :

$$\gamma = \gamma_A^{pure} + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{x_A^{surf}}{x_A^{vol}} + \frac{1}{A_A} \{G_A^{E,surf}(T, x_B^{surf}) - G_A^{E,vol}(T, x_B^{vol})\}$$

*Équations III-5*

$$\gamma = \gamma_B^{pure} + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{x_B^{surf}}{x_B^{vol}} + \frac{1}{A_B} \{G_B^{E,surf}(T, x_B^{surf}) - G_B^{E,vol}(T, x_B^{vol})\}$$

Où  $\gamma_i^{pure}$  est la tension de surface de l'espèce  $i$  à l'état pur, pour une température donnée. L'évolution de la tension de surface est linéaire en fonction de la température et les coefficients de linéarité sont donnés dans la littérature.  $A_i$  est la surface molaire de l'espèce  $i$  à l'état pur :  $A_i = LN_0^{1/3} V_i^{2/3}$  avec  $L = 1,091$  pour les métaux liquides [66],  $N_0$  est le nombre d'Avogadro et  $V_i$  est le volume molaire de l'espèce  $i$  qui est aussi fonction de la température.  $x_i^{surf}$  et  $x_i^{vol}$  sont respectivement les fractions molaires de l'espèce  $i$  en surface et dans le volume. Enfin,  $G_i^{E,surf}$  et  $G_i^{E,vol}$  sont les énergies libres d'excès de l'espèce  $i$  en surface et en volume qui sont fonction de la température et de  $x_i$ . L'énergie libre d'excès de volume  $G_i^{E,vol}$  peut être directement obtenue à partir des équations suivantes :

$$G_i^{E,vol} = \mu_i = G^{E,vol} + (1 - x_i^{vol}) \frac{\partial G^{E,vol}}{\partial x_i^{vol}}$$

*Équations III-6*

$$G^{E,vol} = x_i^{vol} \cdot x_j^{vol} \sum_v L_v (x_i^{vol} - x_j^{vol})^v$$

La deuxième équation qui donne l'énergie libre d'excès en fonction des fractions molaires dépend d'un coefficient  $L_v$  que l'on peut obtenir à partir de bases de données thermodynamiques. Cette approximation polynomiale porte le nom de polynôme de Redlich-Kister et permet de voir le comportement d'un alliage dans le cas approchant le cas réel. La Figure III-2, montre le comportement de trois alliages à 1700 K. Dans le cas de l'alliage Cu-Fe l'énergie libre d'excès est positive ce qui indique une certaine immiscibilité des deux éléments. A l'inverse Cu-In et Cu-Pd semblent être miscibles.

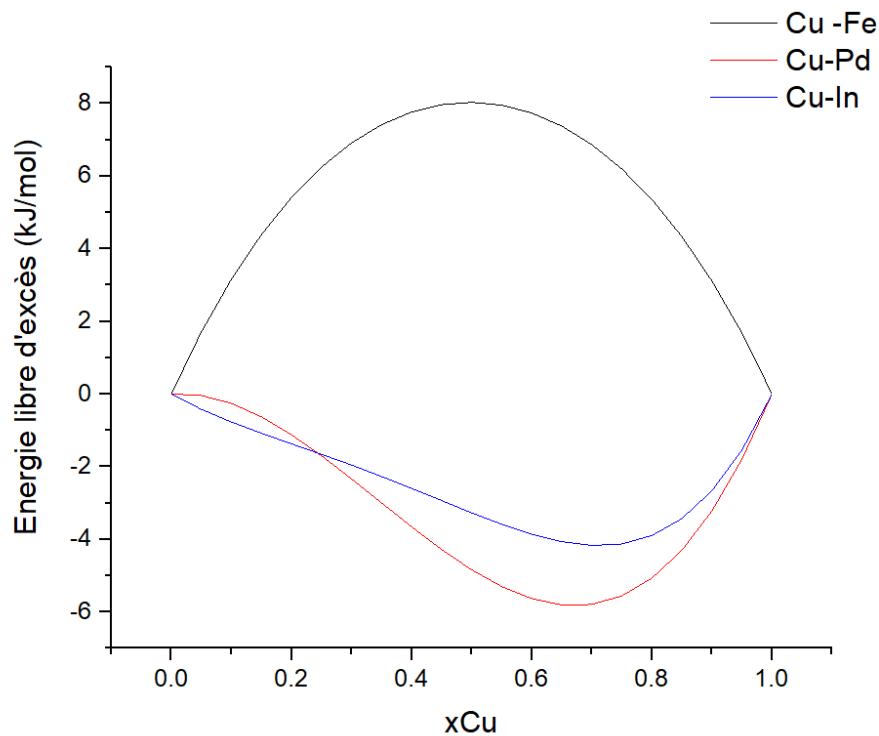


Figure III-2 : Energies libres d'excès d'alliages binaires en fonction de la fraction molaire de cuivre.  $T=1700$  K.

Quant à l'énergie libre d'excès de surface, elle doit être estimée selon :

$$G_i^{E,surf} = \beta \cdot G_i^{E,vol} \quad \text{Équation III-7}$$

Avec  $\beta = 0,83$  valeur déterminée par Tanaka [67] qui traduit la coordinence réduite des atomes de surface du métal fondu.

Pour calculer la tension de surface d'un alliage liquide ainsi que ses profils de concentration il faut résoudre le système d'équations en ayant au préalable renseigné toutes les valeurs calculables ( $\gamma_i^{pure}$ ,  $A_i$ ,  $G_i^{E,surf}$  et  $G_i^{E,vol}$ ). Le système est alors composé de deux équations à deux inconnues ( $\gamma$  et  $x_i^{surf}$ ) que l'on peut résoudre par méthode numérique pour une température et une composition volumique donnée. La résolution numérique itérative nous permet de tracer les graphiques en Figure III-3. On y voit l'évolution de la tension de surface d'un alliage Cu-Ag à 1200°C et de sa composition de surface en fonction de sa composition volumique. On peut ainsi voir que dans le cas de cet alliage, il y a une certaine ségrégation de Ag en surface qui tend à subsister à hautes concentrations de Cu. En effet à 90%mol. de Cu en volume, on a une composition de surface en Cu de l'ordre de 45%mol.

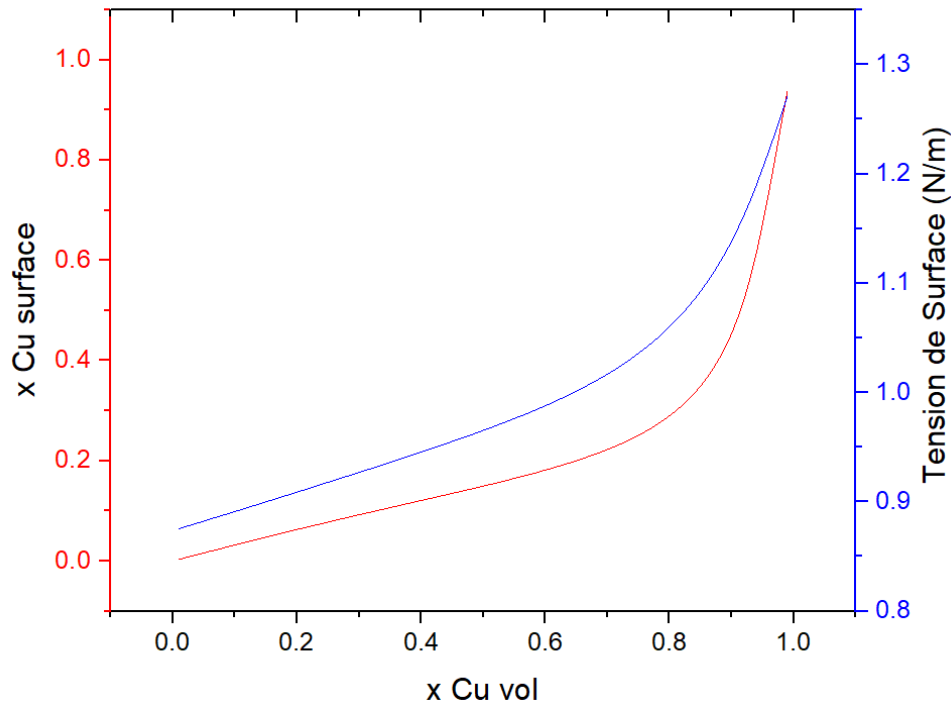


Figure III-3 : Composition de surface et Tension de surface d'un Alliage binaire Cu-Ag en fonction de la fraction molaire de Cu.  $T = 1200^{\circ}\text{C}$ .

Le modèle de Butler a montré son efficacité dans le cas de plusieurs alliages binaires et ternaires. Et ce notamment pour l'alliage Cu-Ag présenté en Figure III-4 qui voit un faible biais entre les points expérimentaux et le modèle théorique. Cependant, du fait de ces différentes hypothèses, ce modèle montre ses limites dans certains cas où l'on préfère utiliser le modèle de Egry ou de Chatain [65]. Dans le cadre de cette étude le modèle de Butler est largement suffisant, car il permet de déterminer des tendances en terme de ségrégation de surface. Cet outil permet donc de préciser de manière globale la composition de la surface, paramètre qui impacte la sélectivité d'extraction.

D'autres phénomènes sont associés à la tension de surface. L'utilisation de gaz électro actifs comme l'oxygène peut s'adsorber en surface d'un métal fondu et baisser considérablement la tension de surface et donc de toutes les propriétés de cette surface. Les propriétés de surface sont également liées à la convection du métal liquide. Ces phénomènes ne sont cependant pas étudiés dans ce projet, afin de simplifier le modèle.

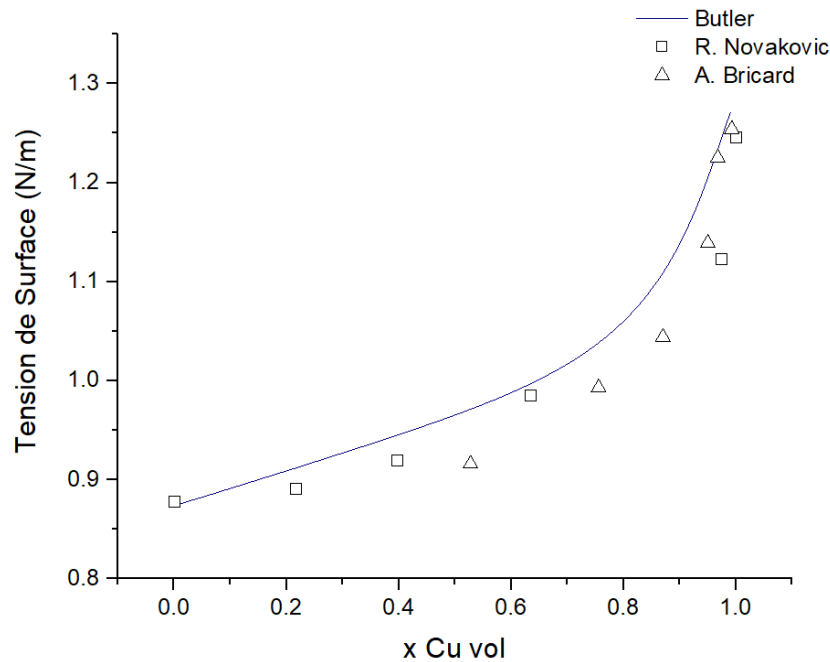


Figure III-4 : Tension de surface d'un alliage Cu-Ag en fonction de la fraction molaire en Cu. Modèle numérique de Butler (ligne) vs. Points expérimentaux (carrés et triangles).

### 2.1.2 Convection

La convection est un phénomène important dans les procédés d'extractions car il permet de s'assurer une certaine homogénéité dans le milieu et il permet également de « renouveler » la surface. La convection rentre donc en compte dans la cinétique globale d'extraction, grandement dépendante de l'état de surface.

Des gradients de tension de surface peuvent avoir lieu, causés par une variation de composition (diffuso-capillaire) le long de la surface ou bien par la présence de forts gradients de températures (thermo-capillaire). C'est le cas dans notre procédé où le plasma génère de forts gradients thermiques et où l'évaporation sélective cause des modifications de composition surfaciques. Ces gradients de tension de surface vont générer des mouvements de fluides tendant à équilibrer les gradients : c'est l'effet Marangoni<sup>19</sup>. C'est l'un des effets de transport de masse dominant qui a pour force motrice une différence de tension de surface entre deux points, partant des zones à faibles tensions aux zones à grandes tensions de surface.

Un autre phénomène est à l'origine de la convection : c'est le champ magnétique. À travers la loi de Laplace, des courants induits par le champ magnétique environnant vont mettre en mouvement le fluide conducteur. La convection n'a pas fait l'objet d'une étude poussée dans cette thèse. L'idée est de montrer que le liquide métallique n'est jamais au repos, et qu'il est soumis à des forces convectives multiples

<sup>19</sup> Du nom du physicien Carlo Marangoni

qui assurent son brassage et le renouvellement de la composition en surface [68]. Ce constat doit toutefois être nuancé car, aux pressions proches des pressions atmosphériques la convection a moins d'influence sur la cinétique globale que dans des vides poussés. En effet, dans le premier cas, le transport de masse limitant est celui ayant lieu au niveau du gaz et dans le second cas le transport de masse dans le liquide est limitant [69].

### 2.1.3 Diffusion

Le transport de masse par diffusion est un processus important du mécanisme d'extraction général. Il intervient dans les étapes 1-2 et 5 de la partie 2. « Description du mécanisme général ». La diffusion traduit un transport d'espèce au sein d'une phase ou à travers deux phases différentes. On assiste donc dans ce procédé à de la diffusion en phase liquide et de la diffusion en phase gaz. La force motrice de la diffusion est le gradient de potentiel chimique. Les différences de concentrations sont donc la source de diffusion la plus souvent rencontrée d'où son appellation : diffusion ordinaire. Dans le cas d'un alliage binaire liquide A-B le flux molaire de diffusion ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) est donné par la relation de Fick :

$$\mathbf{J}_A = -C \cdot D_{AB} \cdot \nabla x_A \quad \text{Équation III-8}$$

Avec  $D_{AB}$  : coefficient de diffusion binaire ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $C$  la concentration molaire totale ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ) et  $x_A$  la fraction molaire de A. Il est compliqué d'accélérer le flux molaire par diffusion, il faut jouer sur les gradients de concentrations qui sont intrinsèquement liés à la nature des éléments A-B, à leur phase et à la nature de l'interface avec le gaz environnant. De plus, ce flux change au fur et à mesure que la matrice s'appauvrit en A. Quant au coefficient de diffusion il dépend de la phase considérée ( $D_{solides} = 10^{-14}$ - $10^{-19} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $D_{liquides} = 10^{-9}$ - $10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  et  $D_{gaz} = 10^{-5}$ - $10^{-3} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) mais aussi de la température sous une expression de type Arrhenius ou sous une autre forme dans le cas des gaz. Ainsi, seule la température permettrait d'accélérer des flux molaires, mais ce paramètre contrôle beaucoup de processus et complique par conséquent l'optimisation. L'optimisation de la diffusion est cependant utile si et seulement si la diffusion, que ce soit en phase gaz en en phase condensée, constitue l'étape cinétiquement limitante. Si tel est le cas, il faudrait essayer de modifier la force motrice. Or, mise à part la diffusion ordinaire (flux :  $\mathbf{J}_{chem}$ ) il existe d'autres types de diffusions. La diffusion peut être due à une différence de pression ( $\mathbf{J}_p$ ) à une différence de température ( $\mathbf{J}_T$ ) ou à un gradient de champ électrique ( $\mathbf{J}_{em}$ ) dans le cas d'ions. Dans ce cas, on parle de migration ou électro-migration. Finalement, le flux molaire total est la somme de toutes les contributions des flux ayant pour forces motrices tous les gradients cités. On a ainsi [70] :

$$\vec{\mathbf{J}}_{total} = \vec{\mathbf{J}}_{chem} + \vec{\mathbf{J}}_T + \vec{\mathbf{J}}_p + \vec{\mathbf{J}}_{em} \quad \text{Équation III-9}$$

### 2.1.4 Electro-migration

Le transport de masse dans le métal-fondu peut être modifié en théorie par l'application d'un champ électrique. En effet, un liquide métallique est un assemblage désordonné d'ions positifs noyés dans un « bain » d'électrons de conduction. L'interaction électron-cation est si faible que les électrons forment un gaz d'électrons presque libres. Ainsi lorsqu'un champ électrique est appliqué, un courant électrique est créé par transport d'électrons. Ce « vent électronique » va transférer de la quantité de mouvement aux ions par collisions inélastiques (effet Joule), de sorte qu'un cation va subir deux forces contraires : la force électrostatique ( $\vec{F}_d$ ) agissant directement sur le cation et la force liée aux collisions des électrons ( $\vec{F}_v$ ) (cf. Figure III-5) [71]

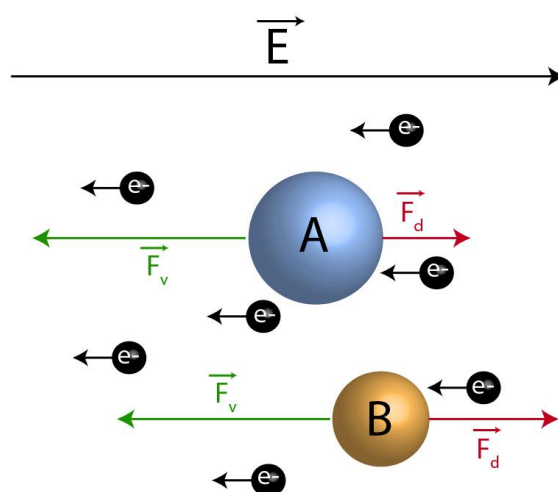


Figure III-5 : Schéma de principe de l'électromigration.

Au final, le flux atomique va dépendre de la contribution de ces deux forces selon :

$$\vec{J}_{em} = \frac{D}{\Omega kT} \cdot (\vec{F}_d + \vec{F}_v) = \frac{D}{\Omega kT} \cdot (Z_d e \vec{E} + Z_v e \vec{E})$$

Équation III-10

$$\vec{J}_{em} = \frac{D}{\Omega kT} \cdot Z^* e \vec{E}$$

Avec  $D$  : le coefficient de diffusion atomique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $\Omega$  : le volume atomique ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $k$  : constante de Boltzmann ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $Z_d$  et  $Z_v$  sont les charges effectives liées respectivement à la force directe électrostatique et à la force électronique.  $Z^*$  est donc le nombre de charge effectif de l'ion, c'est la somme des nombres de charges  $Z_d$  et  $Z_v$ , ces derniers étant de signes opposés. Dans un champ électrique constant ( $\vec{E}$  en  $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ ), la direction du flux d'électro-migration est donc donnée par le signe de  $Z^*$ , autrement dit par la contribution relative des nombres de charges  $Z_d$  et  $Z_v$ . Enfin,  $e$  désigne la charge élémentaire (C). Pour un  $Z^* > 1$ , la force électrostatique est supérieure à la force électronique et

inversement pour  $Z^* < 1$ . On voit ainsi que des métaux ayant un nombre de charges effectif différent généreront des flux différents, voir opposés dans certains cas.

De plus, lorsque que l'on augmente le champ électrique, cet effet est amplifié et on obtient une vitesse ( $v$  en  $\text{m.s}^{-1}$ ) des espèces qui est proportionnelle à la résistivité électrique du milieu ( $\rho$  en  $\Omega.\text{m}$ ) ainsi qu'à la densité de courant le traversant ( $j$  en  $\text{A.m}^{-2}$ ) [71, 72].

$$v = \frac{D}{kT} \cdot Z^* \cdot e\rho j \quad \text{Équation III-11}$$

Ainsi, dans un alliage fondu les paramètres  $D$  et  $Z^*$  vont être sources de différenciation des vitesses des espèces en solution. Quant à la température, elle va modifier cette différenciation indirectement à travers les paramètres  $D$  et  $Z^*$  qui sont fonction de  $T$ . Il est assez compliqué d'estimer  $Z^*$  de manière théorique, certains modèles existent [72, 73] mais nécessitent l'utilisation de valeurs difficiles d'accès.

Expérimentalement, il a été montré qu'au sein des alliages liquides la direction de migration est généralement la même, c'est à dire dans le sens où la force électrostatique est supérieure. Quelques exceptions existent selon la nature du soluté et du solvant, mais ces derniers restent des cas particuliers (cas des alcalins dans le mercure liquide [73]). En général, au sein des alliages binaires liquides les différences de vitesses induites par le champ électrique mènent l'élément le moins résistif vers la cathode (signe -) et par conséquent pousse l'élément le plus résistif vers l'anode (signe +). Ici, la résistivité mesure la force de l'interaction ion-électron. Ainsi, un élément résistif subira la force du vent électronique plus intensément et migrera donc vers l'anode [74]. D'autres études montrent l'influence de la taille du soluté sur la migration [75] ou encore l'influence de la concentration sur la vitesse et la direction de migration [76].

Beaucoup de paramètres liés d'une part aux propriétés intrinsèques des éléments de l'alliage (coefficient de diffusion, charge, charge effective, résistivité, taille...) et d'autre part liés à son état (température, concentration...) rendent l'analyse et la prédiction ardues. Dans le cadre de ce travail, un certain nombre de matériaux ont été étudiés. L'étude d'électro-migration a eu pour but de modifier le transport de masse au sein de l'échantillon afin d'enrichir la surface de l'échantillon en l'élément voulu. Ainsi, aucune prédiction n'a été faite quant aux différences de vitesses dans les éléments des matrices traités. Seule l'influence de la polarisation sur les paramètres clefs d'extraction (sélectivité, cinétique) a permis, dans un premier temps, de mettre en évidence l'intérêt et les limites de cette technique. Puis, sur la base des différentes études menées et sur le savoir acquis, une tentative d'explication de l'influence de l'électro-migration sur les paramètres d'extractions a été effectuée. Toutefois, contrairement à d'autres phénomènes physico-chimiques observés, le savoir acquis par la communauté scientifique du domaine est pour l'instant trop fragile.

A noter que l'électro-migration vaut aussi dans la phase plasma, si l'élément qui migre est chargé. Le phénomène n'a pour l'instant été que très peu étudié.

## 2.2 A l'interface entre le matériau et le plasma

### 2.2.1 Thermodynamique de surface

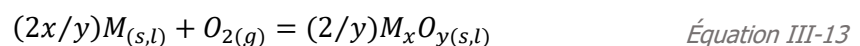
Pour l'étude des équilibres métal/oxyde métallique à hautes températures on fait couramment appel aux diagrammes d'Ellingham. Ce diagramme permet de visualiser l'évolution thermique des enthalpies libres de formation d'oxydes métalliques à partir de leurs éléments d'origine. Cette enthalpie est donnée par la relation :

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T \Delta S_f^\circ$$

$$= \left[ \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT \right] - T \left[ \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \left( \frac{\Delta C_p}{T} \right) dT \right] \quad \text{Équations III-12}$$

L'élaboration des diagrammes d'Ellingham suppose quelques approximations et conditions. D'une part, pour des réactions impliquant des oxydes, une seule mole d'oxygène est considérée dans la réaction, or, l'entropie d'un élément gazeux étant supérieure à celle des éléments condensés, la variation d'entropie de formation  $\Delta S_f^\circ$  provient essentiellement de l'entropie de l'oxygène ( $\sim -200 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). D'autre part, les  $\Delta C_p$  dans l'Équations III-12 sont négligeables. Ainsi, les digrammes d'Ellingham représentent l'évolution des enthalpies libres de formation en fonction de la température sous forme de droites. Ces droites, ayants des ordonnées à l'origine inférieures à zéro montrent l'exothermicité de ce type de réactions. Si la courbe d'équilibre d'un oxyde  $M_1O$  se trouve sous la courbe d'un oxyde  $M_2O$  cela suppose donc que  $M_1$  aura tendance à réduire  $M_2O$  et que l'oxyde  $M_1O$  est le plus stable.

Toujours dans le cas de l'oxygène, si on étudie la réaction d'oxydation d'un métal selon :



On a à l'équilibre :

$$K = 1/pO_2 \quad \text{Équation III-14}$$

Et ainsi on peut représenter la droite de pression partielle d'équilibre en oxygène, selon :

$$\Delta G_f^\circ = -RT \ln K = RT \ln pO_2 \quad \text{Équation III-15}$$

Ainsi, sous une pression partielle d'oxygène inférieure à la pression partielle d'équilibre liée à la réaction d'Équation III-13 l'oxyde métallique ne se formera pas à la température considérée.

Différentes versions de ce diagramme existent notamment pour les équilibres impliquant par exemple des chlorures des sulfures ou des nitrures métalliques. Dans cette étude, les diagrammes d'Ellingham permettent de déterminer pour une composition, une atmosphère et une température données, les espèces



les plus susceptibles de se former. Les pouvoirs réducteurs et oxydants des espèces mises en jeu sont donc clairement représentés dans ces diagrammes et permettent de distinguer la réaction d'oxydo-réduction la plus favorable.

Le diagramme d'Ellingham fait état de milieux dits classiques. Toutefois, on observe une chimie différente en milieu plasma hautes températures. L'enthalpie du plasma est assez élevée pour dissocier des molécules diatomiques les plus stables ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ...) changeant la réactivité d'un système par la présence d'espèces atomiques. L'enthalpie de dissociation de ces molécules est « prise en charge » par le plasma et le bilan énergétique s'en trouve modifié. Ainsi, un plasma d'oxygène va former de l'oxygène atomique en grande quantité dans les zones chaudes du plasma (cf. Figure III-6)

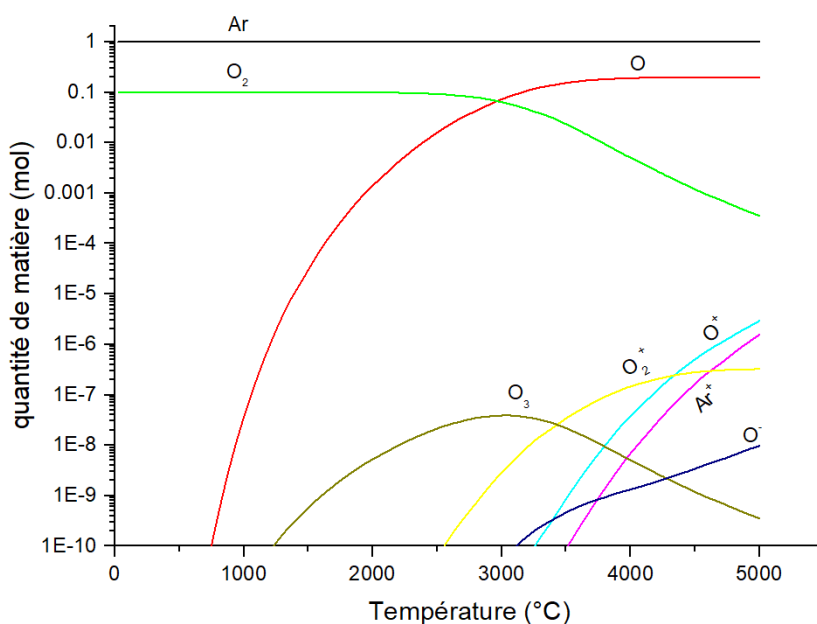


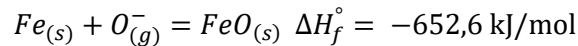
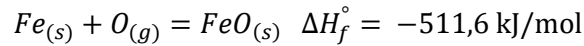
Figure III-6 : Diagramme d'équilibre complexe d'un plasma Ar-O<sub>2</sub>.

Le changement de réactivité par la formation d'oxygène atomique change le bilan énergétique de réaction de formation d'oxyde métallique. Si l'on prend pour exemple le fer qui forme du monoxyde de fer à partir d'oxygène atomique selon :



Le calcul de cette énergie de formation peut se faire à travers les cycles de Born-Haber [37]. Cette technique permet de calculer les énergies de cristallisation d'un cristal ionique ( $FeO$ ) dans notre cas. L'énergie de cristallisation est l'énergie nécessaire à la formation d'un cristal à partir de ses constituants ioniques gazeux. La Figure III-7 (haut) montre le cycle de Born-Haber pour le calcul de l'énergie de cristallisation de  $FeO$  à partir de différentes énergies (formation, sublimation, dissociation, ionisation, affinité électronique). Cette valeur d'énergie de cristallisation est ensuite utilisée dans un deuxième cycle (Figure III-7-bas), pour le calcul de l'enthalpie de formation de  $FeO$  en présence d'oxygène atomique. On observe bien que l'enthalpie de formation de  $FeO_{(s)}$  par l'intermédiaire d'oxygène atomique (-511,6

kJ/mol) est inférieure à l'enthalpie de formation classique (-264,6 kJ/mol) ce qui traduit un changement de réactivité du système. La différence observée est égale à la moitié de l'énergie de dissociation de O<sub>2</sub> (i.e. 247 kJ/mol), énergie apportée par le plasma. On peut étendre ces calculs aux espèces oxygènes ioniques (O<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, ...). À titre d'exemple :



Équations III-17

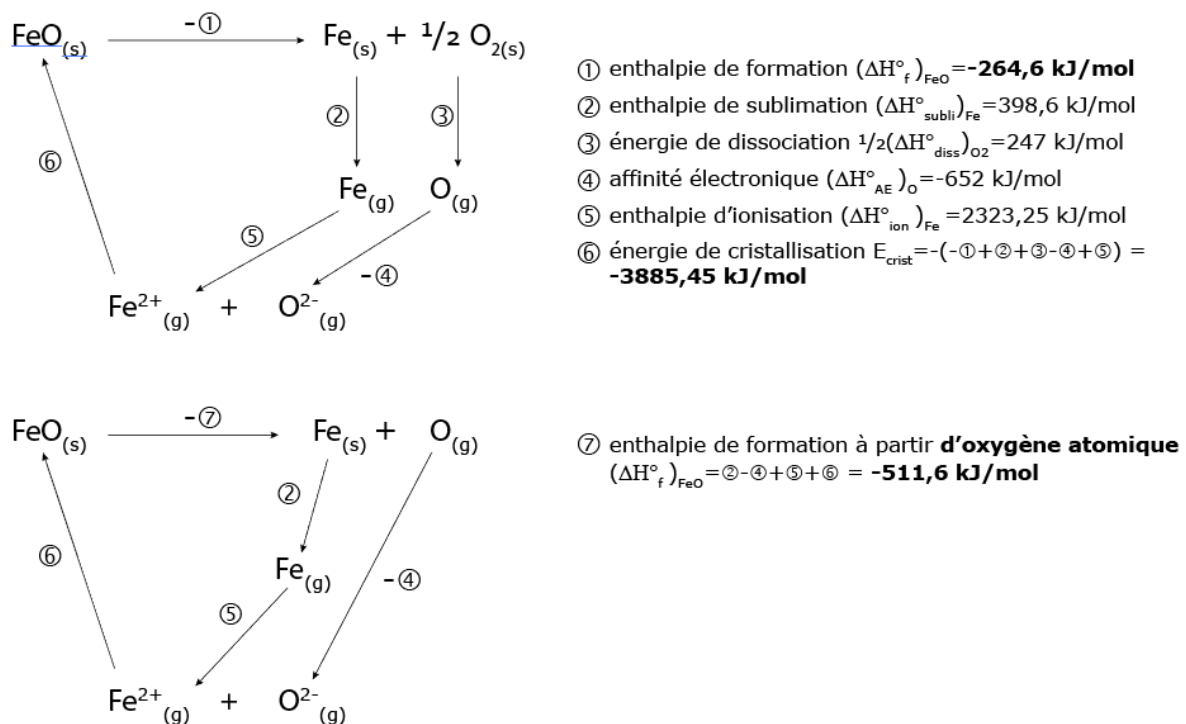


Figure III-7 : Cycle de Born Haber pour le calcul de l'enthalpie de formation de FeO sous atmosphère oxygène atomique.

Pour juger de la spontanéité de la réaction il faut se référer à l'Équations III-12. La variation d'entropie dans le cas d'une réaction de formation d'un oxyde métallique à partir d'oxygène atomique, provient essentiellement de la variation d'entropie de ce dernier ( $\Delta S_f^\circ = -161 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) qui est négative. De manière plus ou moins similaire aux milieux classiques, on peut donc tracer des diagrammes d'Ellingham afin d'observer l'influence du plasma dans la thermodynamique de formation d'oxydes métalliques. Dans les diagrammes d'Ellingham, on considère des réactions impliquant 1 mole d'O<sub>2</sub>, il a donc été choisi de considérer 2 moles d'O atomique pour simplifier la comparaison des deux milieux. Dans le cas du monoxyde de fer, on obtient le diagramme d'Ellingham présenté en Figure III-8. L'enthalpie de formation est bien inférieure en milieu plasma mais le terme  $-T\Delta S_f^\circ$  est supérieur du fait de la double contribution de l'entropie de l'oxygène atomique. Ainsi, aux hautes températures les

enthalpies libres ont tendance à se rejoindre. Toutefois, les essais effectués ont lieu dans une gamme de température (900°-1300°C) où les écarts d'énergie libre de formation sont assez conséquents.

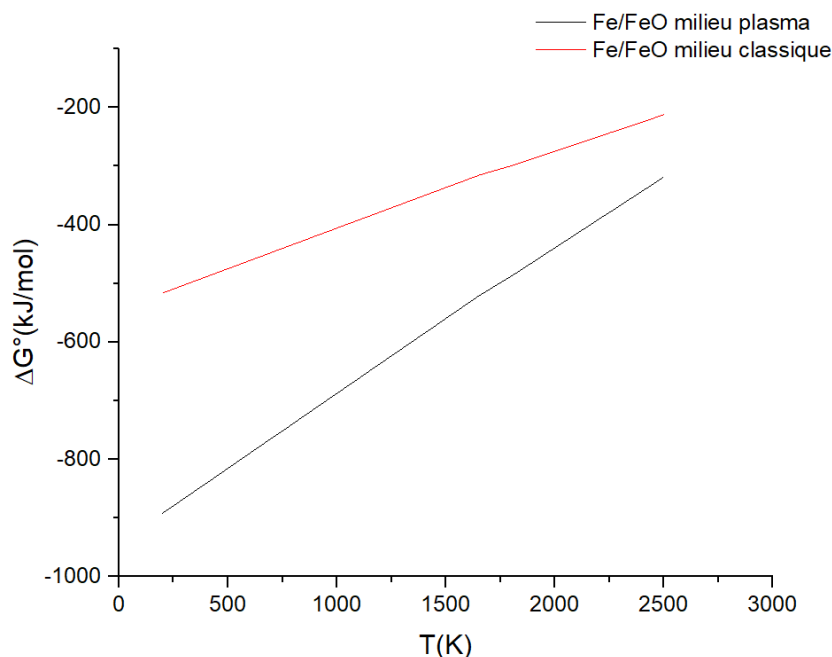


Figure III-8 : Diagramme d'Ellingham pour le couple Fe/FeO sous milieu plasma et sous atmosphère classique.

Il a été observé que la présence d'atomes actifs accélère la cinétique des procédés métallurgiques. Des études ont été menées, montrant que l'énergie d'activation est abaissée par la présence d'atomes réactifs, le plasma agirait comme un catalyseur. *Rosner et Allendorf* [52] ont ainsi montré que la cinétique de réaction de molybdène avec de l'oxygène atomique est supérieure de plus de deux ordres de grandeur par rapport à l'oxygène moléculaire. L'énergie d'activation correspondante est abaissée de 75%.

En somme, il a été démontré que le plasma, de par ses grandes densités énergétiques, est capable de changer la thermodynamique et la cinétique des opérations chimiques métallurgiques. Le plasma est un milieu dans lequel des molécules diatomiques stables peuvent être dissociées. Sa réactivité s'en trouve augmentée comme en témoignent les enthalpies de formations calculées précédemment. Il a été également observé que le chemin réactionnel change en présence d'atomes actifs ayant pour conséquence une énergie d'activation abaissée donc une cinétique réactionnelle accélérée (cf. Figure III-9). On peut donc considérer que la cinétique de réaction de surface n'est pas l'étape cinétiquement

limitante. Ainsi, il faut examiner les cinétiques de transfert de masse qui peuvent être des facteurs limitants, d'autant plus, à pression atmosphérique.

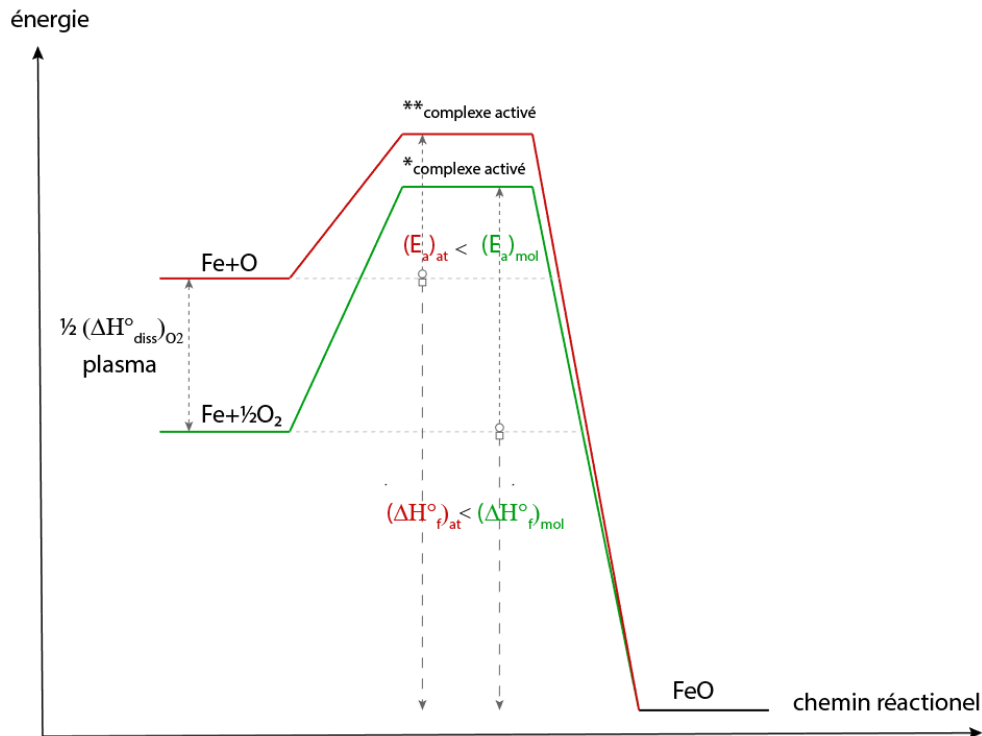


Figure III-9 : Chemin réactionnel de formation de FeO sous atmosphère O<sub>2</sub> classique et sous atmosphère plasma O atomique.

### 2.2.2 Évaporation

L'évaporation constitue l'une des étapes clef de cette étude. Le changement de phase à l'interface est la traduction de l'extraction d'un élément contenu dans une matrice métallique. Or celle-ci doit être sélective et rapide, si l'on veut considérer une éventuelle mise à échelle industrielle. En effet, beaucoup de procédés de raffinage par évaporation ne sont pas commercialement viables à cause de faibles degrés d'extraction, de faibles cinétiques d'extraction et des coûts opérationnels importants [77]. L'étude fondamentale de l'évaporation en devient donc primordiale et il s'agit encore une fois d'utiliser les degrés de libertés offerts par le plasma pour optimiser cette évaporation.

#### Equilibre gaz - liquide

L'évaporation est un changement de phase qui va dépendre de nombreux paramètres. Il est important de connaître l'influence de tous ces paramètres mais pour ne pas s'y perdre il vaut mieux fixer un cadre à notre étude. La pression notamment qui est un paramètre clef, a été fixée à la pression atmosphérique, étant donné que toutes les expériences y ont été menées. Si l'on considère un cas simple d'un métal liquide pur, il va y avoir évaporation si les atomes de ce métal ont suffisamment d'énergie (processus

endothermique) pour changer de phase (enthalpie de vaporisation) et si la pression partielle de cet élément est inférieure à la pression d'équilibre (pression de vapeur saturante). La Figure III-10 montre les pressions d'équilibres pour quelques éléments métalliques. On peut catégoriser les différents comportements en trois groupes distincts. Un premier groupe composé d'éléments volatiles à fortes pressions d'équilibre (In, Ag, Mn) un groupe intermédiaire (Fe, Cu, Sn) et enfin le Tantale réfractaire qui est peu volatil.

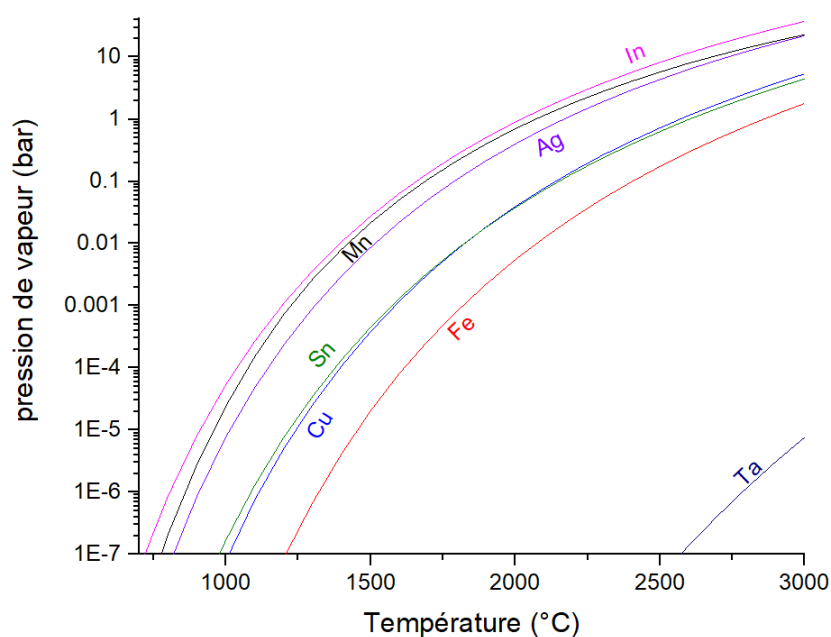


Figure III-10 : Pressions de vapeurs saturantes de quelques métaux.

L'évaporation devient plus compliquée si l'on prend le cas de solution liquides métalliques. L'évaporation va dépendre de l'équilibre surfacique pris par cet alliage. Dans une solution idéale la loi de Raoult exprime les conditions d'équilibre comme suit :

$$P_i = x_i^l P_i^{sat} \quad \text{Équation III-18}$$

Avec  $P_i$  : pression partielle du composé  $i$ ,  $x_i^l$  : fraction molaire du composé  $i$  en phase liquide et  $P_i^{sat}$  la pression de vapeur saturante. En d'autres mots, dans une solution idéale la pression partielle en phase vapeur d'un composé est proportionnelle à sa fraction molaire en phase liquide. Pour un alliage contenant plusieurs éléments, les pressions d'équilibres diminuent fortement et l'évaporation est moins favorisée. Pour un alliage binaire on peut par exemple exprimer les fractions molaires gazeuse en fonction des fractions molaires liquides. La Figure III-11 montre que dans un cas idéal à 1100°C les alliages Cu-In ou Cu-Ag vont former des phases gazeuses très enrichies en cuivre. Dans le cas de l'alliage Cu-Sn les pressions d'équilibres sont proches et l'on se rapproche d'une évaporation congruente où la composition phase gaz est la même que la composition phase liquide.

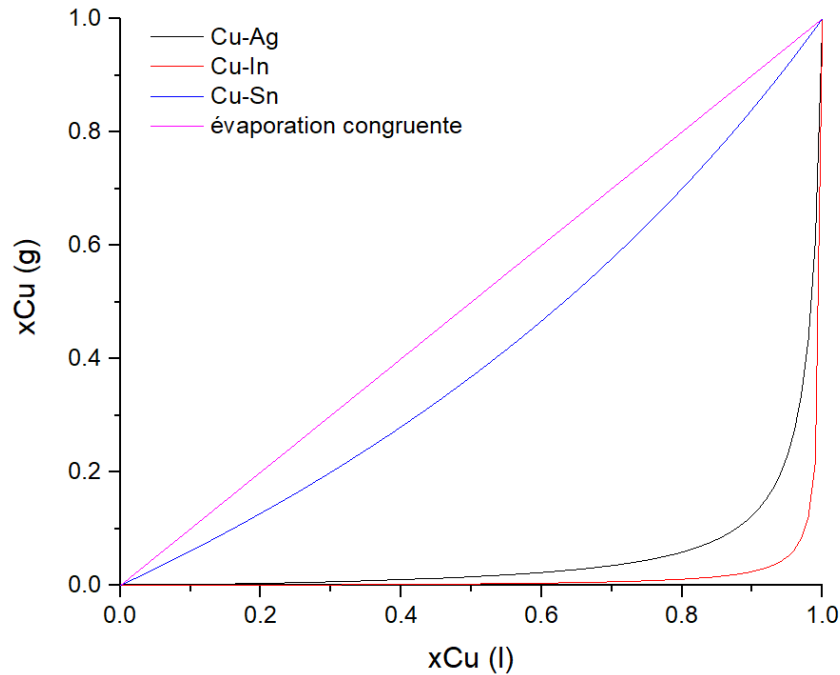


Figure III-11 : Compositions gazeuses de l'évaporat de différents alliages en fonction de leurs fractions molaires en phase condensée dans le cas idéal.

Le cas idéal est très peu rencontré en pratique et les interactions interatomiques vont modifier le comportement d'évaporation car elles vont modifier l'équilibre entre le potentiel chimique d'un élément en solution et sa pression partielle à l'interface. La loi de Raoult modifiée prend en compte ces interactions avec les coefficients d'activités. Si l'on considère un comportement gazeux idéal mais un comportement en phase liquide non-idéal on a :

$$P_i = \gamma_i x_i^l P_i^{sat} \quad \text{Équation III-19}$$

Avec  $\gamma_i$  : le coefficient d'activité de l'espèce  $i$  en solution. Le coefficient d'activité devient un paramètre important et nous permet d'estimer la sélectivité d'extraction.

### Sélectivité d'extraction

La sélectivité de l'extraction peut être définie comme le rapport d'un flux d'évaporation du composé  $i$  sur le flux d'évaporation total. Cette sélectivité dépend essentiellement des pressions de vapeurs mais aussi des fractions molaires en phase liquide ainsi que des coefficients d'activités. Ainsi aux faibles concentrations d'un élément à extraire, la sélectivité a tendance à diminuer. Olette [78] a développé un critère cinétique d'évaluation d'évaporation d'un élément  $i$  présent en faible quantité dans un métal  $M$  :

$$\alpha = \frac{\gamma_i \cdot P_i^{sat}}{\gamma_M \cdot P_M^{sat}} \left( \frac{M_M}{M_i} \right)^{1/2} \quad \text{Équation III-20}$$

Avec  $M_M$  et  $M_i$  masses molaires de l'élément  $i$  et du métal  $M$ . La valeur de  $\alpha$  indique les vitesses d'évaporation relatives, compte tenu de la composition de l'échantillon, dans le cas où l'évaporation

constitue l'étape cinétiquement limitante. Pour  $\alpha > 1$  l'élément  $i$  peut être extrait quasiment entièrement. Pour  $\alpha < 1$  le taux d'appauvrissement de  $M$  est supérieur à celui de  $i$  et il est impossible de purifier  $M$ . Pour  $\alpha = 1$  le ratio des vitesses d'évaporations est égal au ratio de composition de l'échantillon. On peut à l'aide de  $\alpha$  déterminer les quantités relatives de  $M$  et  $i$  qui s'évaporent lors de l'extraction en pourcentage de leur quantités initiales (cf. Figure III-12).

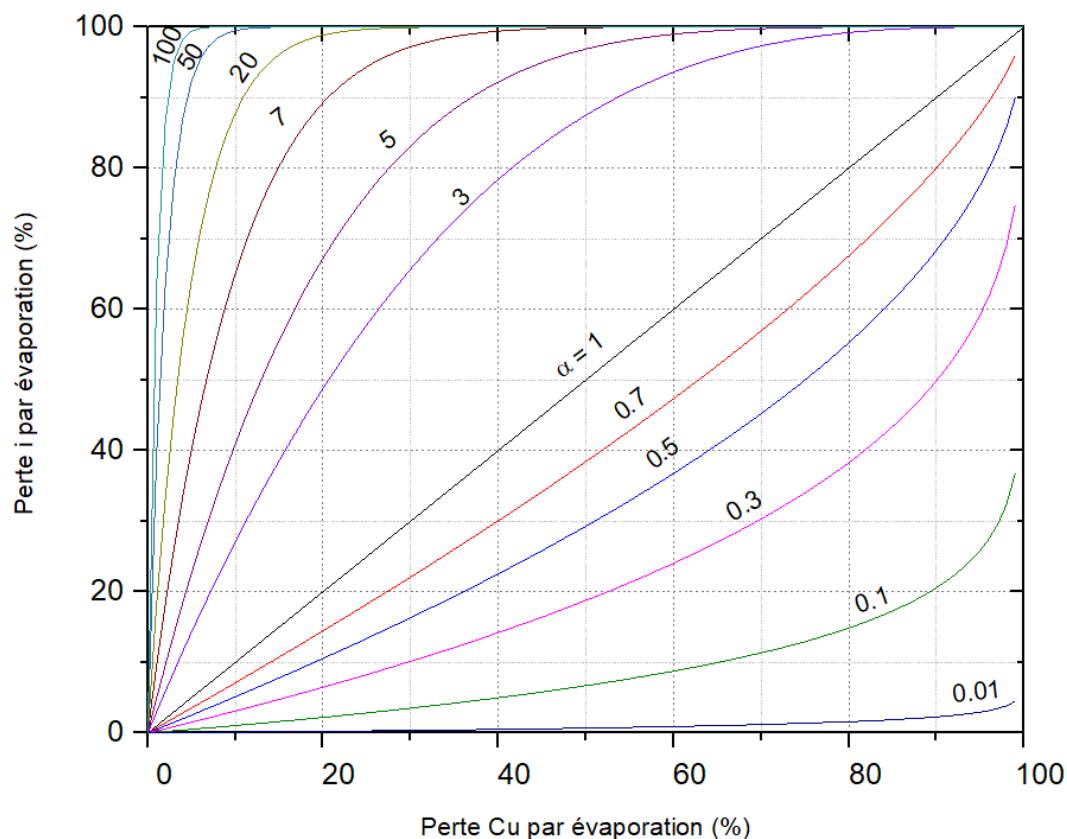


Figure III-12 : Valeurs de  $\alpha$  pour des alliages à base de Cu.

Le Tableau III-1 montre que dans un alliage composé de cuivre à 99% il sera facile d'effectuer un raffinage par évaporation pour des éléments à la gauche du tableau alors que le raffinage est beaucoup plus délicat pour les éléments à droite du tableau.

Tableau III-1 : Valeurs de  $\alpha$  calculés pour des alliages binaires à base de Cu avec 1% massique de différents solutés.

élément	$\alpha$ calc.	élément	$\alpha$ calc.
<b>Mg</b>	7.72E+04	<b>Sn</b>	4.50E-02
<b>Pb</b>	3.03E+04	<b>Al</b>	4.87E-03
<b>Ag</b>	1.32E+02	<b>Au</b>	4.35E-03
<b>Mn</b>	3.52E+01	<b>Pd</b>	2.50E-03
<b>In</b>	1.67E+01	<b>Ti</b>	3.78E-05

Tous ces calculs sont couramment utilisés afin d'estimer les limites de sélectivité lorsque l'on souhaite raffiner un alliage par distillation sous vide. Dans cette étude le paramètre  $\alpha$  sert de repère et permet ainsi de positionner les procédés de raffinage plasma par rapport aux procédés dits classiques. L'idée étant de voir si on peut, par manipulation des degrés de liberté du procédé plasma, aller au-delà des performances des procédés de distillations sous vide. Pour cela un autre aspect de l'évaporation est tout aussi important : c'est la cinétique d'évaporation.

### Cinétique d'évaporation

Dans le cas où l'évaporation est l'étape cinétique limitante, cet aspect détermine le potentiel industriel d'un procédé. En somme, pour qu'une mise à l'échelle industrielle s'opère il faut qu'il y ait à l'échelle laboratoire, des débits d'évaporations suffisamment importants et purs.

Il existe également un moyen de prédire les cinétiques d'évaporation grâce à la théorie cinétique des gaz. De cette manière on peut comme dans le cas de la sélectivité comparer nos performances à celle de procédés plus classiques. Dans un vide absolu l'évaporation est appelée évaporation libre et le débit associé est le débit d'évaporation maximal. Si on considère l'évaporation libre d'un métal M suivant la réaction :

$$M_{(s\ ou\ l)} = M_{(g)} \quad \text{Équation III-21}$$

On peut exprimer le flux molaire maximal ( $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) par la relation de Hertz-Knudsen [79] :

$$J_M = \frac{\alpha \cdot P_M^{sat}}{\sqrt{2\pi \cdot RT \cdot M_M}} \quad \text{Équation III-22}$$

Avec  $\alpha$  : coefficient d'évaporation ( $\alpha = 1$  dans un vide absolu et  $0 < \alpha < 1$  pour un cas non-idéal). On peut dériver cette expression dans le cas de l'évaporation d'un soluté  $i$  contenu dans la matrice M [80]:

$$J_i = \frac{\alpha \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat}}{\rho} \cdot \sqrt{\frac{M_M^2}{2\pi \cdot RT \cdot M_i}} \cdot C_{surface} \quad \text{Équation III-23}$$

Soit :

$$J_i = k_{evap} \cdot C_{surface} \quad \text{Équation III-24}$$

Avec :

$$k_{evap} = \frac{\alpha \cdot \gamma_i \cdot P_i^{sat}}{\rho} \cdot \sqrt{\frac{M_M^2}{2\pi \cdot RT \cdot M_i}} \quad \text{Équation III-25}$$



Ainsi, le flux d'évaporation du soluté va dépendre de sa pression de vapeur saturante à la température considérée mais également dépendre de la concentration et de l'activité de ce soluté dans la couche limite de diffusion du métal.

### Evaporation de composés définis

La cinétique d'évaporation d'un métal d'intérêt peut être améliorée par formation d'un composé défini. Certains oxydes métalliques ont des pressions de vapeurs saturantes inférieures à leurs métaux respectifs, ce qui permet d'augmenter la force motrice d'évaporation. Autre exemple : les composés métalliques halogénés qui ont tous des pressions de vapeurs inférieures à leurs métaux respectifs.

Cependant les mécanismes d'évaporation pour ces composés définis sont plus complexes qu'une évaporation d'un élément pur. Ces composés peuvent se dissocier (ou ne pas se dissocier) lors de l'évaporation ou bien même se décomposer (cf. Tableau III-2). Dans ces cas précis, il est plus compliqué de déterminer une pression d'équilibre. Pour les démonstrations qui vont suivre, on appelle le composé défini ( $MX$ ) qui est formé à partir du métal ( $M$ ) et du gaz réactif monoatomique ( $X$ ).

Tableau III-2 : Types de réactions observées lors de l'évaporation de composés définis.

Type de réaction	Réaction	Exemples
<b>Sans dissociation</b>	$MX_{(l\ ou\ s)} \rightarrow MX_{(g)}$	SiO, CaF <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> ...
<b>Décomposition</b>	$MX_{(l\ ou\ s)} \rightarrow M_{(l\ ou\ s)} + 0,5X_{2(g)}$	Semi-conducteurs III-V...
<b>Dissociation</b>	$MX_{(l\ ou\ s)} \rightarrow M_{(g)} + 0,5X_{2(g)}$	Chalcogénures CdS, CdTe...
	$MX_{m(l\ ou\ s)} \rightarrow MX_{(m-n)(g)} + \frac{n}{2}X_{2(g)}$	Oxydes SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> ...

Dans le cas de l'évaporation sans dissociation, le calcul de la pression d'équilibre est assez simple. Il suffit de déterminer la constante d'équilibre via la base de données d'un logiciel de simulation thermodynamique. En considérant la réaction :



On a :

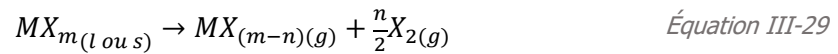
$$K = \frac{P_{MX}^{sat}}{a(MX_{(l\ ou\ s)})} \text{ avec } a(MX_{(l\ ou\ s)}) = 1 \quad \text{Équation III-27}$$

Donc :

$$P_{MX}^{sat} = K \text{ avec } P_{MX}^{sat} \text{ en bar} \quad \text{Équation III-28}$$

On peut ainsi, dans le cas d'une évaporation d'un composé défini sans dissociation, calculer des flux d'évaporation maximaux en remplaçant  $P_M^{sat}$  par  $P_{MX}^{sat}$  et  $M_M$  par  $M_{MX}$  dans l'Équation III-22.

Pour ce qui est de l'évaporation par dissociation, l'équilibre est fixé par la pression partielle de l'élément non métallique ( $X$ ). Si l'on prend la réaction :



On a :

$$P_{MX_{(m-n)}}^{sat} = \frac{K}{p(X_2)^{\frac{n}{2}}} \quad \text{Équation III-30}$$

Il faut donc dans ce cas précis étudier la pression de vapeur saturante en fonction de la pression de l'espèce non-métallique. Pour une température donnée, plus la pression ( $X_2$ ) augmente, plus la pression de vapeur saturante du composé défini diminue et par conséquent son flux d'évaporation suit la même tendance.

L'évaporation par dissociation implique que plusieurs espèces volatiles peuvent se former et la composition va évidemment dépendre des pressions d'équilibres de ces espèces. Or, ces dernières dépendent de la pression ( $X_2$ ). Si l'on prend l'exemple de l'indium sous atmosphère chlorée, il est possible d'avoir en phase condensée du  $In$ ,  $InCl$  et  $InCl_3$ . En phase gazeuse, il est possible de former du  $In_{(g)}$ ,  $InCl_{(g)}$ ,  $InCl_{2(g)}$  et  $InCl_{3(g)}$ . On peut ainsi, en se basant sur les valeurs de constantes d'équilibres, déterminer les pressions d'équilibres de toutes les espèces du mélange gazeux complexe en fonction de la pression de ( $X_2$ ) [81]. Dans le cas de l'indium, 14 équilibres doivent être pris en compte (cf. Figure III-13).

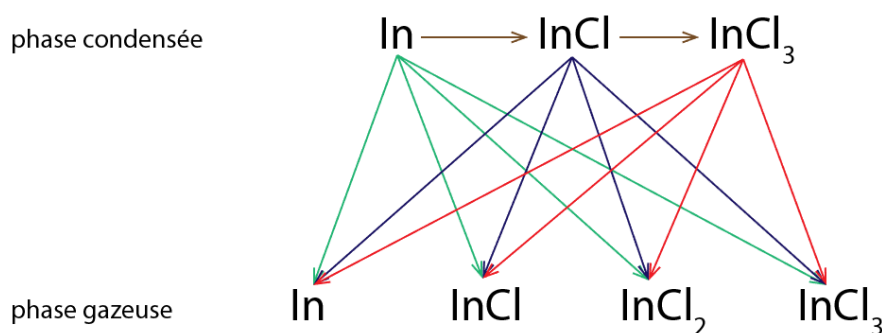


Figure III-13 : Nombre d'équilibres pour le calcul des pressions du mélange complexe gazeux d'indium.

La mise en forme de tous ces équilibres est réalisée à travers un diagramme présenté en Figure III-14.

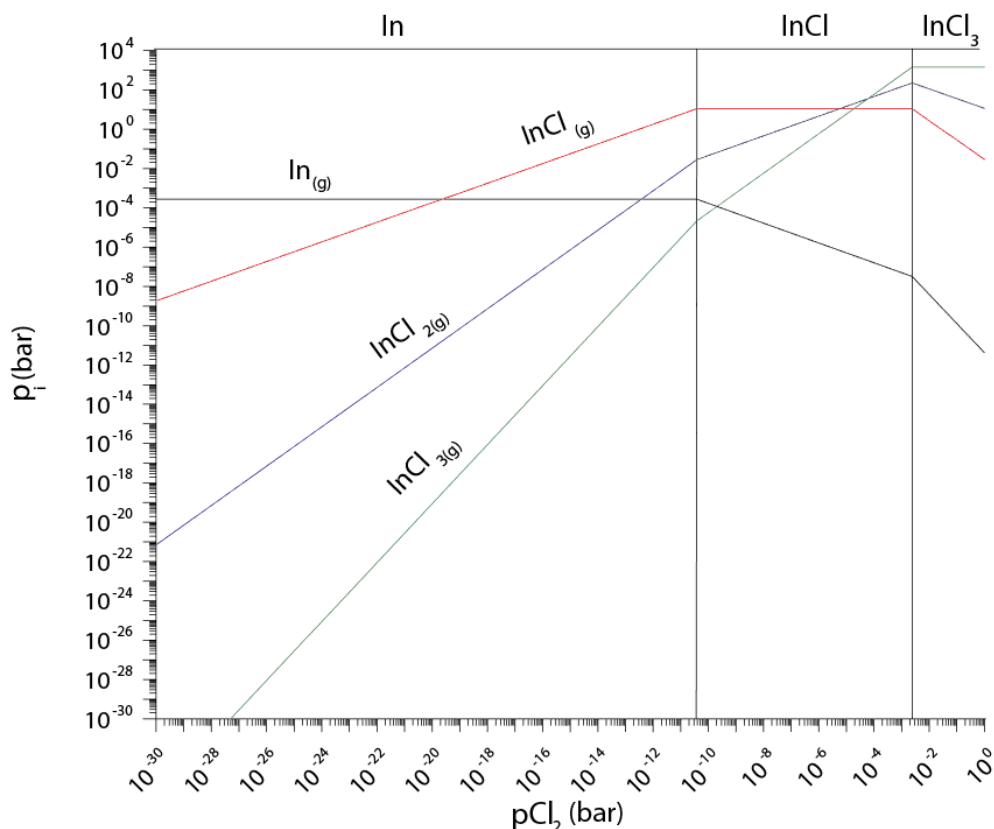


Figure III-14 : Diagramme d'équilibre  $p_i$  vs.  $p_{Cl_2}$  de l'indium à 1100K.

Il est intéressant de voir que lorsque de l'indium s'évapore en augmentant sa valence, la pression d'équilibre de l'évaporat augmente en fonction de la pression de chlore. Lorsque que la valence reste la même, la pression d'équilibre est indépendante de la pression de chlore. Et enfin, la pression de l'évaporat diminue en fonction de la pression de chlore lorsque la valence diminue. De manière quasi-similaire à l'évaporation sans dissociation, on peut calculer des flux d'évaporation maximaux, mais pour une température et une pression ( $X_2$ ) donnée. Il est ainsi possible de tracer des graphs 3D :  $P_{MX(m-n)}^{sat} = f(T, p(X_2))$  mais ceux-ci sont assez longs et compliqués à tracer. On préfère utiliser des projections 2D :  $P_{MX(m-n)}^{sat} = f(p(X_2))$  à différents  $T$  ou  $P_{MX(m-n)}^{sat} = f(T)$  à différents  $p(X_2)$ . Ce type de diagramme nous renseigne bien sur les équilibres phase condensée – phase gazeuse pour une espèce dans une atmosphère donnée. On peut donc, à l'aide de ces diagrammes, visualiser les pressions d'équilibres des différentes espèces gazeuses et calculer des flux d'évaporation hypothétiques, qui servent de références dans notre étude. Mais, ce type de diagramme devient limité quand il s'agit de systèmes plus complexes mêlant des équilibres entre différents éléments.

### 2.2.3 Diagrammes complexes

Lorsque l'on traite des systèmes complexes comprenant plusieurs espèces et plusieurs phases, les diagrammes complexes s'avèrent être un outil de compréhension efficace. L'énergie libre  $G(T, P)$  d'un tel système est la somme des énergies libres de tous ces constituants soit [82] :

$$G(T, P) = \sum_i^n G_i(T, P, x_i) = \sum_i^n x_i \mu_i(T, P, x_i) \quad \text{Équation III-31}$$

Avec  $x_i$  la somme des quantités de moles de l'espèce  $i$  et  $\mu_i$  le potentiel chimique de  $i$ . La valeur minimale de l'énergie libre du système conduit à la composition de l'équilibre. Un programme informatique a été utilisé afin de minimiser l'énergie libre totale, pour une composition d'origine du système, une température et une pression données. Une seule contrainte existe quant à la minimisation : c'est la conservation de masse. Ainsi, le logiciel trouve les valeurs de  $x_i$  non négatives qui minimisent l'Équation III-31. Par itération, il est possible de déterminer l'évolution d'un système soit en fonction de  $T$  de  $P$  ou de  $x_i$ .

Prenons l'exemple de l'indium et du gallium sous une atmosphère d'argon légèrement chlorée. L'indium et le gallium sont considérés comme des phases distinctes avec des quantités de matière égales à 0,5 moles chacune dans le mélange initial. Dans la phase gazeuse, il y a 95 moles d'argon et 5 moles de dichlore. Le diagramme d'équilibre complexe de ce système à 1 bar et entre 25°C et 1000°C est présenté dans la Figure III-15. En ordonné figure la fraction molaire de la phase gazeuse du système. Il est également important de noter que ce type de diagramme ne renseigne pas l'aspect cinétique des équilibres mis en jeu.

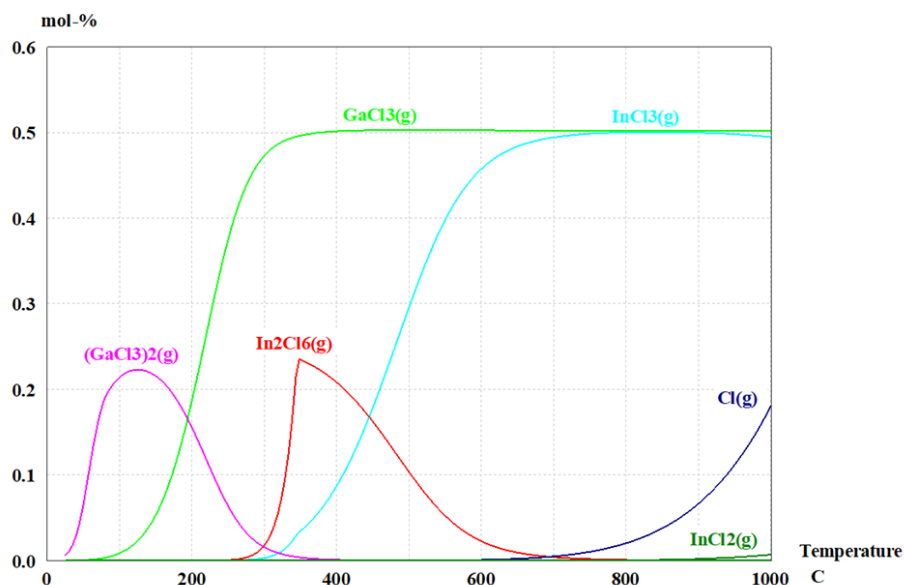


Figure III-15 : Diagramme d'équilibre complexe d'un système Ar-Cl<sub>2</sub>-In-Ga.

À 500°C on observe par exemple que la composition en espèces gazeuse de galium (5%) est légèrement supérieure à celle de l'indium (4%) et à partir de ce graphique on peut donc estimer la sélectivité à l'équilibre. Toutefois, le modèle utilisé admet que le galium et l'étain sont sous des phases différentes. On peut contourner cela en indiquant par exemple les fractions molaires et les activités de ces métaux de sorte à simuler l'évaporation d'un alliage. Et si l'on détermine les compositions de surface grâce au modèle de Butler (cf. Chapitre III.2.1.1) on peut rendre la simulation encore plus conforme par rapport au mécanisme général d'extraction. Et ainsi, on peut estimer les sélectivités d'extraction avec plus de précision.

## 2.3 Dans la phase plasma

### 2.3.1 Transport de masse

Le transport de masse dans la phase plasma correspond aux étapes 1 et 5 du mécanisme général. Il s'agit de comprendre comment l'espèce gazeuse réactive (B) accède à la surface et comment le produit de la réaction (BC) s'échappe de cette même surface pour atteindre le volume gazeux (Figure III-16). Sachant que la diffusion opère dans une couche limite appelée couche de diffusion ayant une épaisseur  $\delta$ . On a donc d'après la loi de Fick (cf. Équation III-8) :

$$J_C = -D_C \cdot \frac{(C_C^{Vol} - C_C^S)}{\delta} \quad \text{et} \quad J_{BC} = -D_{BC} \cdot \frac{(C_{BC}^S - C_{BC}^{Vol})}{\delta} \quad \text{Équations III-32}$$

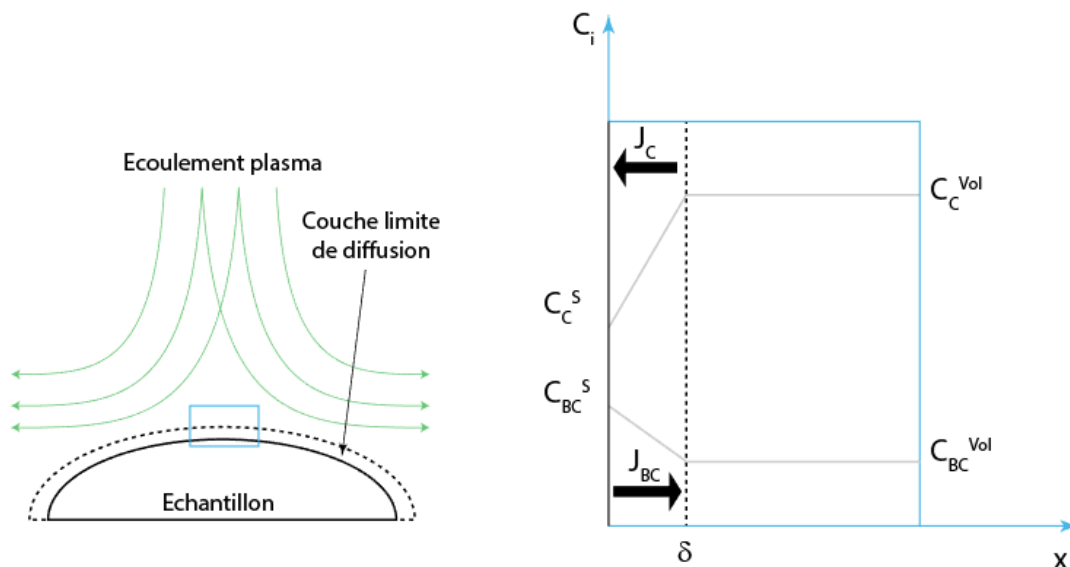


Figure III-16 : Schéma descriptif du phénomène de diffusion à la surface d'un échantillon balayé par un flux gazeux.

Les flux de diffusion vont donc dépendre des gradients de concentrations mais aussi du coefficient de diffusion. Dans notre cas, on recourt au terme coefficient d'inter-diffusivité qui caractérise la mobilité d'une espèce au sein d'un solvant gazeux. Des modèles existent pour déterminer ces coefficients d'inter-diffusivités, mais ceux-ci requièrent l'accès à de nombreuses données difficiles d'accès. Quoiqu'il en soit, on peut retenir que ces coefficients dépendent de la pression et de la température mais aussi des masses molaires des éléments concernés. Ainsi, des gaz réactifs vont plus diffuser au sein d'atomes légers comme l'hydrogène ou l'hélium plutôt qu'au sein des gaz neutres couramment utilisés [83].

En considérant un gaz idéal on peut réécrire les Équations III-32 par [83] :

$$J_C = -k_g^C \cdot \frac{(p_C^{vol} - p_C^S)}{RT} \text{ avec } k_g^C = \frac{D_C}{\delta} \quad \text{Équation III-33}$$

Le coefficient de transport de masse  $k_g^C$  peut être déterminé grâce aux propriétés du gaz réactif (C) et de l'écoulement du volume gazeux. Des nombres adimensionnels tels que le nombre de Reynolds, le nombre de Schmidt et le nombre de Sherwood sont reliés et permettent d'exprimer la valeur de  $k_g^C$  pour une géométrie d'écoulement donnée. L'information importante ici est que le coefficient de transport de masse en phase gaz augmente lorsque la vitesse de flux gazeux augmente.

Il y a un autre aspect important lié spécifiquement aux milieux plasma, c'est l'existence d'espèces chargées. Ainsi, pour ces dernières, il faut prendre en compte la mobilité sous champ électrique. Ce qui permettrait d'effectuer un tri basé sur le transport de masse sous champ de manière semblable au phénomène décrit dans la section 2.1.4.

Sous vide poussé, le transport de masse en phase gaz ne constitue pas l'étape cinétiquement limitante et c'est la cinétique d'évaporation ou le transport de masse en phase condensée qui prend ce rôle. Alors que le transport de masse dans la phase gazeuse peut constituer l'étape cinétiquement limitante dans des procédés à pression atmosphérique. Mais, comme décrit dans ce paragraphe, cela dépend d'une multitude de facteurs (température, pression, écoulement, géométrie, nature des gaz, concentrations). Pour affiner la description physique du procédé, il est donc important de prendre en compte les propriétés du plasma qui constitue le milieu à travers lequel les espèces diffusent. Avec une description des gradients de températures, de concentrations, des profils de vitesses au sein du milieu plasma, on pourrait rendre compte du transport de masse avec précision. C'est pourquoi en parallèle de l'étude des phénomènes physico-chimiques du procédé, il faut étudier le procédé lui-même. C'est dans cette optique qu'un modèle de simulation multi-physique a été conçu.

## 2.4 Synthèse

Les trois composantes principales du mécanisme général d'extraction sont : le transport de masse, la réactivité chimique et le transport de charge. Ces composantes sont également présentes dans toutes les méthodes classiques d'extraction, que ce soit par hydrométallurgie et pyrométallurgie. Ces dernières déterminent l'efficacité de l'extraction, et il est possible à travers l'action de différents degrés de liberté des procédés de contrôler ou à défaut de modifier ces phénomènes physico-chimiques. Il en résulte un changement ou une amélioration de l'efficacité d'extraction et dans le meilleur cas une optimisation.

Le procédé développé dans ce projet PERSE, offre de nombreux degrés de libertés qui ont la capacité d'influer ces trois composantes. La ségrégation est un facteur important car il détermine en parti la sélectivité d'extraction. Or, les milieux plasma étant conducteurs électroniques, il est possible en théorie d'agir sur le transport de masse au sein de l'échantillon liquide et modifier cette ségrégation afin d'optimiser la sélectivité d'extraction. Les écoulements plasmas sont également susceptibles de modifier le transport de masse à l'interface et en son sein.

Il est également théoriquement possible à travers la polarisation d'agir sur le transport de charges et ainsi modifier les équilibres oxydo-réducteurs d'un échantillon à sa surface. Par ailleurs, les propriétés énergétiques uniques des plasmas thermiques, font de ce milieu un catalyseur naturel, abaissant les énergies d'activations et augmentant les cinétiques de réactions.

Pour caractériser tous ces phénomènes, des outils ont été utilisés ou mis en place. Ils ont un objectif triple. Ils aident tout d'abord à la compréhension et à l'interprétation des résultats expérimentaux. Ensuite, ils permettent d'estimer l'apport du plasma thermique dans des opérations d'extraction. Enfin ils peuvent être utilisés en tant qu'outils de prédiction dans le cadre d'une étude d'optimisation.

Pour être totalement conformes à la réalité, ces outils nécessitent toutefois des valeurs ou des paramètres qui peuvent être obtenus expérimentalement ou par la modélisation numérique.

### 3. MODELE COMSOL®

#### 3.1 Introduction

Le logiciel COMSOL® nous permet de construire des modèles physiques avec facilité, il dispose de plusieurs options d'interfaces intégrées avec toutes les physiques et les couplages prédéfinis du phénomène à décrire. Dans ce projet le module décharge plasma inductif à l'équilibre a été choisi, module qui comprend l'écoulement laminaire, le transfert de chaleur, le champ magnétique et tous les couplages nécessaires. Un modèle a ainsi été créé se basant sur la géométrie du réacteur. Tous les symboles utilisés sont listés dans le Tableau III-3.

La modélisation du réacteur plasma a eu pour objectif principal d'accéder de manière précise aux valeurs des champs de température, vitesse et pression au niveau de l'interface et au niveau de la plaque de captation. En connaissant ces valeurs, il est alors possible d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes physiques survenant à l'interface plasma-échantillon et trouver les conditions expérimentales à modifier afin d'optimiser l'extraction. Accéder aux valeurs des gradients de température à l'interface peut permettre par exemple de déterminer les équilibres chimiques qui peuvent intervenir ou bien de pouvoir décrire avec plus de précision les phénomènes de transport de masse. Les champs de vitesses peuvent permettre de calculer des constantes cinétiques d'évaporation et de condensation au niveau de la surface de l'échantillon et au niveau de la plaque de captation. Toutes ces données sont difficiles d'accès expérimentalement, or l'apport de la modélisation peut compléter la compréhension acquise expérimentalement.



Tableau III-3 : Listes des symboles utilisés.

$\rho$	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ou densité de charge ( $\text{m}^{-3}$ )
$t$	Temps (s)
$u$	Vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$\mathbf{P}$	Tenseurs des contraintes (Pa)
$\vec{\mathbf{F}}$	Forces volumiques ( $\text{N.m}^{-3}$ )
$\mathbf{I}$	Tenseur identité
$\mu$	Viscosité (Pa.s)
$p$	Pression (Pa)
$\tau$	Tenseur des contraintes visqueuses (Pa)
$C_p$	Capacité calorifique ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$k$	Coefficient de transfert thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$T$	Température (K)
$Q$	Source (ou puit) de chaleur ( $\text{W.m}^{-3}$ )
$q$	Flux de chaleur ( $\text{W.m}^{-2}$ )
$\vec{n}$	Vecteur normal à une surface élémentaire
$\varepsilon$	Coefficient d'absorption
$G$	Chaleur incidente de radiation ( $\text{W.m}^{-2}$ )
$n_r$	Indice de réfraction
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$ ) ou conductivité électrique ( $\text{S.m}^{-1}$ )
$\mathbf{E}$	Champ électrique ( $\text{V.m}^{-1}$ )
$\mathbf{J}$	Densité de courant ( $\text{A.m}^{-2}$ )
$\varepsilon_0$	Permittivité du vide ( $\text{F.m}^{-1}$ )
$\mathbf{B}$	Champ magnétique (T)
$\mu_0$	Perméabilité magnétique du vide ( $\text{T.m.A}^{-1}$ )
$\vec{\mathbf{A}}$	Potentiel vecteur du champ magnétique ( $\text{Wb.m}^{-1}$ )
$\omega$	Fréquence angulaire ( $\text{rad.s}^{-1}$ )

### 3.2 Aspects physiques du modèle plasma à l'équilibre local thermodynamique

L'interface plasma à couplage inductif à l'équilibre a été utilisée pour l'étude du plasma généré dans notre réacteur. Cette interface multiphysique fournit des modèles physiques uniques comme le module champs magnétiques, transfert de chaleur dans les fluides et flux laminaire ainsi que les couplages importants pour la production de plasma thermique.

Les plasmas de cette interface sont considérés à l'équilibre local thermodynamique, ce qui est le cas de notre plasma à partir d'une certaine pression. Cette condition d'équilibre où l'énergie thermique des électrons est proche de celle des particules lourdes simplifie le calcul. En effet, les équations impliquant les variations de densité, mobilité, d'énergies des électrons et des particules lourdes n'ont pas besoin

d'être résolues. Le plasma est considéré comme un fluide conducteur chauffé par induction et les équations de la magnétohydrodynamique sont utilisées. Ces équations prennent en compte les trois physiques décrites dans les paragraphes suivants.

Ce modèle considère quelques postulats de départ [84] :

- Le plasma est totalement ionisé et localement neutre
- Le plasma est considéré comme un fluide Newtonien incompressible
- Le plasma est optiquement transparent
- L'écoulement est considéré comme laminaire
- Les courants de déplacement sont négligés

### 3.2.1 Écoulement

#### Conservation de la masse

Les vitesses et débits massiques utilisés expérimentalement sont tels que le régime est considéré comme laminaire. Dans une première approximation, le principe de la conservation de masse régit la variation de la masse qui entre et qui sort d'un volume de contrôle selon :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot \vec{u}) = 0 \quad \text{Équation III-34}$$

Cette équation est simplifiée étant donné qu'un état stationnaire est admis et que le plasma formé dans le réacteur est considéré comme un fluide incompressible [85]. La densité ne varie donc pas avec la température, ce qui permet de simplifier l'équation jusqu'à forme suivante :

$$\rho \nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad \text{Équation III-35}$$

#### Conservation de la quantité de mouvement

Dans sa forme la plus générale l'équation de conservation de quantité de mouvement est exprimée à travers l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \right] = \nabla \cdot \mathbf{P} + \vec{F} \text{ avec } \mathbf{P} = \boldsymbol{\tau} - p\mathbf{I} \quad \text{Équation III-36}$$

On considère comme approximation que le fluide plasmagène est Newtonien [85] (tenseur des contraintes  $\boldsymbol{\tau}$  linéairement proportionnel au taux de déformation  $\mathbf{S}$ ) :

$$\boldsymbol{\tau} = 2\mu\mathbf{S} - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \vec{u})\mathbf{I} \text{ avec } \mathbf{S} = \frac{1}{2}(\nabla\vec{u} + \nabla\vec{u}^T) \quad \text{Équation III-37}$$

On considère ensuite que le fluide est incompressible (Équation III-35), s'écoule de manière laminaire (dans le cas de turbulence, un tenseur de cisaillement est inclus au terme de flux de quantité de mouvement) et on obtient l'équation suivante :

$$\rho \left[ \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} \right] = \nabla \cdot \{ \mu (\nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T) - p \mathbf{I} \} + \vec{F} \quad \text{Équation III-38}$$

### 3.2.2 Transfert de Chaleur

#### Conduction au sein d'un fluide

Le champ de température en tous points des fluides considérés a été modélisé avec le module transfert de chaleur fluide, qui se base sur l'équation suivante [86] :

$$\rho C_p \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \right] = \nabla \cdot \vec{q} + Q \quad \text{Équation III-39}$$

avec  $\vec{q} = -k \nabla T$  (loi de conduction de Fourier)

L'étude dans l'état stationnaire permet de supprimer la composante temporelle dans l'équation, obtenant l'équation simplifiée avec la forme suivante :

$$\rho C_p (\vec{u} \cdot \nabla T) = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad \text{Équation III-40}$$

Dans cette description, le terme  $Q$  représente les différentes formes de chaleur qui sont générées dans le domaine du réacteur. En fait, ce terme comprend l'énergie thermique transférée au fluide par l'induction réalisée par les bobines.

#### Conduction au sein d'un solide

Pour la paroi autour de l'entrée du réacteur, la formulation mathématique est quasi-similaire à celle d'un fluide. On a en régime stationnaire :

$$\nabla \cdot (k \nabla T) + Q = 0 \quad \text{Équation III-41}$$

Pour ce qui concerne la convection naturelle qui agit sur les parois externes du réacteur elles sont prises en compte dans le modèle bien que les équations ne sont pas présentées ici.

#### Dissipation thermique

Le plasma à l'équilibre dissipe sa chaleur par radiation (le plasma est considéré comme optiquement transparent) et par effet ohmique [87]. Dans le cas du flux de chaleur radiatif, on considère un corps gris (régime permanent : absorption et émissivité sont égales) et ce flux est donné par [86] :

$$-\vec{n} \cdot \vec{q} = \varepsilon(G - n_r^2 \cdot \sigma \cdot T^4) \quad \text{Équation III-42}$$

Dans le cas de dissipation d'énergie par effet Joule on a :

$$Q = J \cdot E \text{ où } J = \sigma \cdot E \quad \text{Équation III-43}$$

Ainsi, l'énergie dissipée par effet Joule peut être décrite par la relation :

$$Q = \sigma \cdot E^2 \quad \text{Équation III-44}$$

### 3.2.3 Champ Electromagnétique

#### Equations de Maxwell

Les équations élémentaires de l'électromagnétisme de Maxwell sont d'une grande importance dans le modèle conçu. La formation et le maintien du plasma sont exprimés par ces équations qui doivent être incluses dans le modèle. Le module électromagnétisme tient compte du champ magnétique induit par circulation du courant dans les spires inductives et son influence sur l'état du plasma [88]. Les gradients de températures et le comportement des espèces actives du plasma sont en effet contrôlés par cette composante électromagnétique.

Quatre équations sont nécessaires pour évaluer l'influence de ce phénomène. En premier, les lois de Gauss pour les charges et les champs magnétiques sont présentées ci-dessous :

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad \text{Équations III-45}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

Elles stipulent que le comportement des lignes de champ électriques sont liées à la densité de charge et que les lignes de champ magnétiques ne divergent pas.

Les deux dernières équations indispensables pour la compréhension du phénomène sont la loi de Faraday et la loi d'Ampère-Maxwell (cf. Équations III-46). La loi de Faraday décrit la capacité d'un système à induire un courant, c'est-à-dire la capacité de créer un champ électrique à partir de la variation du flux magnétique passant par une surface. Alors que la loi d'Ampère-Maxwell explique ce même fait mais dans le sens contraire. Un courant passant permet d'accéder à un champ magnétique.

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Équations III-46}$$

### En régime fréquentiel transitoire

Le courant circulant dans les spires est un courant alternatif sinusoïdale, par conséquent tous les phénomènes liés à cette impulsion électromagnétique ont la même fréquence. On a le champ électrique qui dépend de la variation temporelle du potentiel vecteur du champ magnétique ( $\vec{A}$ ) selon :

$$\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \text{ avec } \vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad \text{Équation III-47}$$

Ainsi on a dans le domaine fréquentiel :

$$\vec{E} = -j\omega \vec{A} \quad \text{Équation III-48}$$

Et finalement le courant induit à l'origine de l'effet Joule peut être exprimé par cette relation :

$$\vec{J} = -j\omega \sigma \vec{A} \quad \text{Équation III-49}$$

#### 3.2.4 Couplages

Afin de corrélérer correctement toutes les 3 physiques déjà mentionnées dans ce travail et d'évaluer ses effets dans le résultat final, COMSOL utilise certaines fonctionnalités de couplage. La capacité de créer des modèles multi-physiques (avec plus d'un type de physique ou d'équation), est l'une des capacités les plus puissantes de COMSOL Multiphysics. Dans un tel modèle, le logiciel peut résoudre toutes les équations, issues de divers domaines de la physique, en tant que système entièrement couplé. Dans ce modèle, l'interface du plasma à couplage inductif à l'équilibre a été sélectionnée. Elle comprend déjà plusieurs couplages [87]:

- Deux couplages de température, l'un entre le transfert de chaleur et les champs magnétiques et l'autre entre le transfert de chaleur et l'écoulement laminaire du plasma.
- Un couplage de flux, entre l'écoulement laminaire et le transfert de chaleur.
- Un couplage "source de chaleur du plasma".
- Un couplage "force de Lorentz".

Le couplage "source de chaleur du plasma" couple le champ électromagnétique avec le transfert de chaleur. Il prend en compte toutes les composantes de la source (et fuites) de chaleur du plasma : le transport d'enthalpie, le chauffage par effet Joule et les pertes volumiques nettes par radiation. Ces composantes sont incluses dans le terme ( $Q$ ) de l'Équation III-40.

Le couplage force de Lorentz couple le champ électromagnétique avec le flux. La trajectoire d'un électron va être modifiée par cette force qui dépend de l'intensité du champ électromagnétique.

Finalement, c'est l'écoulement qui va se retrouver modifié par cette force. Cette force est incluse dans le terme ( $\vec{F}$ ) de l'Équation III-38.

### 3.3 Construction du modèle

#### 3.3.1 Géométrie

Les différents modèles physiques implémentés et les couplages correspondant ont été listés et décrits. Il s'agit désormais de définir le modèle de manière globale, c'est-à-dire créer une géométrie, attribuer les bons matériaux à celle-ci et fournir les conditions limites nécessaires aux calculs. Pour ce qui concerne la géométrie, le modèle 3D a été construit à partir des dimensions du réacteur. La configuration reprend la géométrie réelle du réacteur et on y aperçoit plusieurs sous-domaines comme la torche, les spires, le porte échantillon ainsi que le tuyau d'évacuation des gaz. Le modèle géométrique utilisé est montré en Figure III-17.

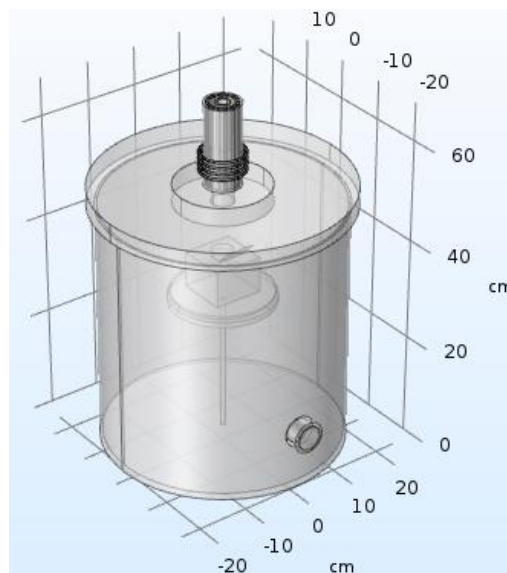


Figure III-17 :Modèle géométrique 3D.

La résolution par méthode des éléments finis sur un modèle géométrique 3D prend plus de temps que pour des modèles simplifiés en 2D ou 2D axisymétrique. Mais, si l'on souhaite se rapprocher le plus possible de la réalité, il est nécessaire d'effectuer la résolution du modèle 3D car le réacteur est asymétrique. En effet, l'évacuation des gaz se fait en un endroit précis du réacteur. Des tentatives de résolutions 3D ont été effectuées mais celles-ci n'ont jamais convergées et requiert de longs temps de calcul. Il a donc été décidé de simplifier le modèle en simplifiant sa géométrie. L'évacuation des gaz a donc été alignée avec l'axe central comme le montre la Figure III-18. De la sorte on peut effectuer des calculs basés sur un modèle 2D axisymétrique ce qui diminue le temps de calcul.

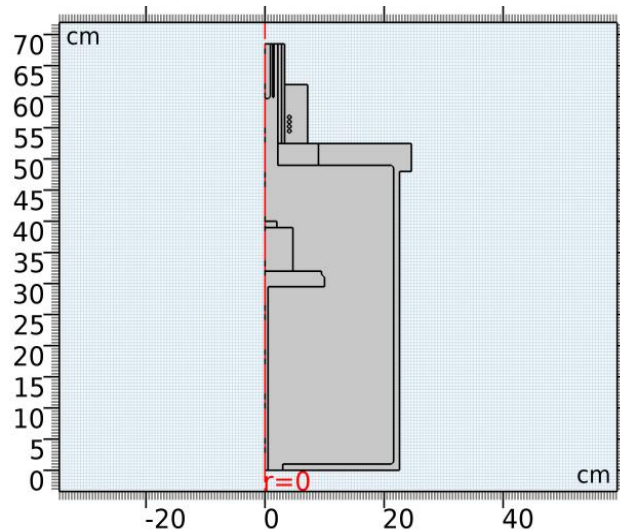


Figure III-18 : Modèle géométrique 2D axisymétrique.

### 3.3.2 Conditions limites - matériaux

La définition des domaines et l'intégration des bons matériaux est une étape importante pour la simulation. Toujours dans un souci de précision, les propriétés intrinsèques de ces matériaux ont été ajoutées lors de la définition des domaines. La répartition des matériaux est présentée sur la Figure III-19.

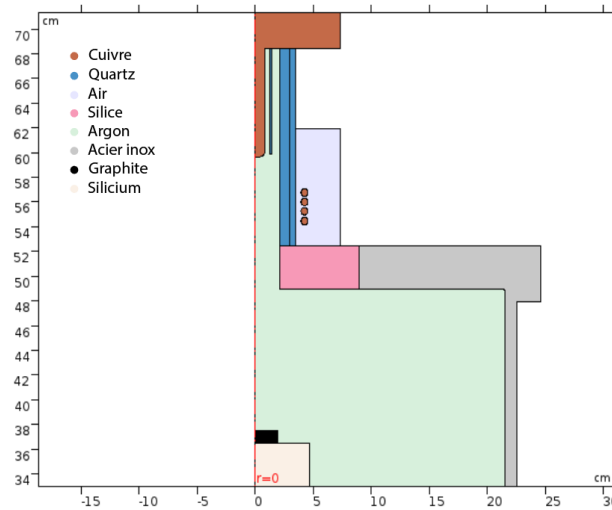


Figure III-19 : Modèle de répartition des matériaux.

Pour respecter les conditions réelles de démarrage, la fonction d'évolution de la pression au sein du réacteur a été implémentée dans le modèle. Ainsi, au démarrage, la pression passe de 2700 Pa à la pression atmosphérique en 90s. Les vitesses d'entrées d'argon dans la section axiale et la section périphérique sont nulles au démarrage et atteignent des vitesses limites lorsque la pression atteint 1 atm, et ce, conformément à leurs évolutions expérimentales. L'écoulement est considéré comme laminaire et le fluide considéré comme incompressible ce qui diminue les temps de calculs. La gravité a aussi été prise en compte dans le modèle d'écoulement.

Au démarrage la température est à l'ambiante (293,15K) dans tout le domaine. Le transfert de chaleur a été calculé dans tout le domaine sauf au sein des spires et au niveau de la canne en cuivre, et ce toujours afin de réduire les temps de calculs. Enfin le réacteur est isolé thermiquement au niveau de la paroi externe du réacteur et de la canne en cuivre qui sont en réalité maintenues à froid par un circuit de refroidissement à eau.

Pour ce qui concerne le module magnétisme, tout le domaine est soumis au champ magnétique sauf les spires qui sont à l'origine de ce champ. Le réacteur fonctionne avec un solénoïde et celui-ci a été remplacé dans le modèle par 4 tores de dimension identique à la bobine. Toute la paroi externe du réacteur est isolée magnétiquement. Le modèle électrique au niveau des spires a été constitué avec une puissance de 15 kW et à une fréquence de 5 MHz. Toutefois la puissance fournie au réseau subit des pertes et n'est donc pas égale à la puissance utile du plasma. En prenant en compte les rendements usuels de la lampe triode et les pertes du circuit oscillant on estime que la puissance utile représente 70% de la puissance d'entrée. Les calculs sont effectués avec une puissance électrique de 10,5 kW au niveau des spires.

### 3.4 Résultats

Des calculs ont été lancés en régime transitoire sur 20 secondes. La Figure III-20 montre les profils de champ magnétiques induits par les spires à  $t = 0s$  et  $t = 2s$ . A  $t = 2s$  le champ magnétique est le plus intense au niveau des spires puis ce champ décroît en se rapprochant du plasma. Ceci montre la présence d'un plasma dans la mesure où quand l'argon s'ionise il devient conducteur et les courants induits créent un champ magnétique qui s'oppose au champ magnétique inducteur (loi de Lenz). Le champ magnétique oscillant ne pénètre pas le plasma : ce phénomène est appelé effet de peau. Ce phénomène n'est pas observé à  $t = 0s$  car le plasma n'est pas formé.

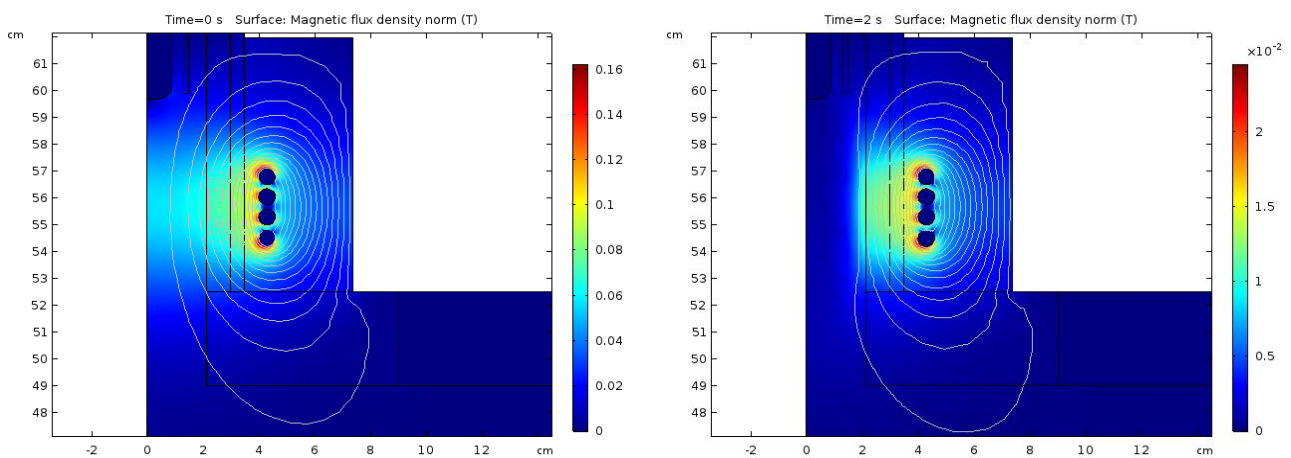


Figure III-20 : Densités de flux magnétiques à  $t=0s$  (à gauche) et à  $t=2s$  (à droite).



Pour ce qui est des profils de température, on observe que les températures sont maximales au niveau des spires, là où le champ magnétique induit est le plus intense (cf. Figure III-21) . Dans cette zone, les densités de puissance sont élevées, de l'ordre de  $10^8$ - $10^9$  W/m<sup>3</sup> et la température atteint environ 10 000 K mais subit des gradients élevés.

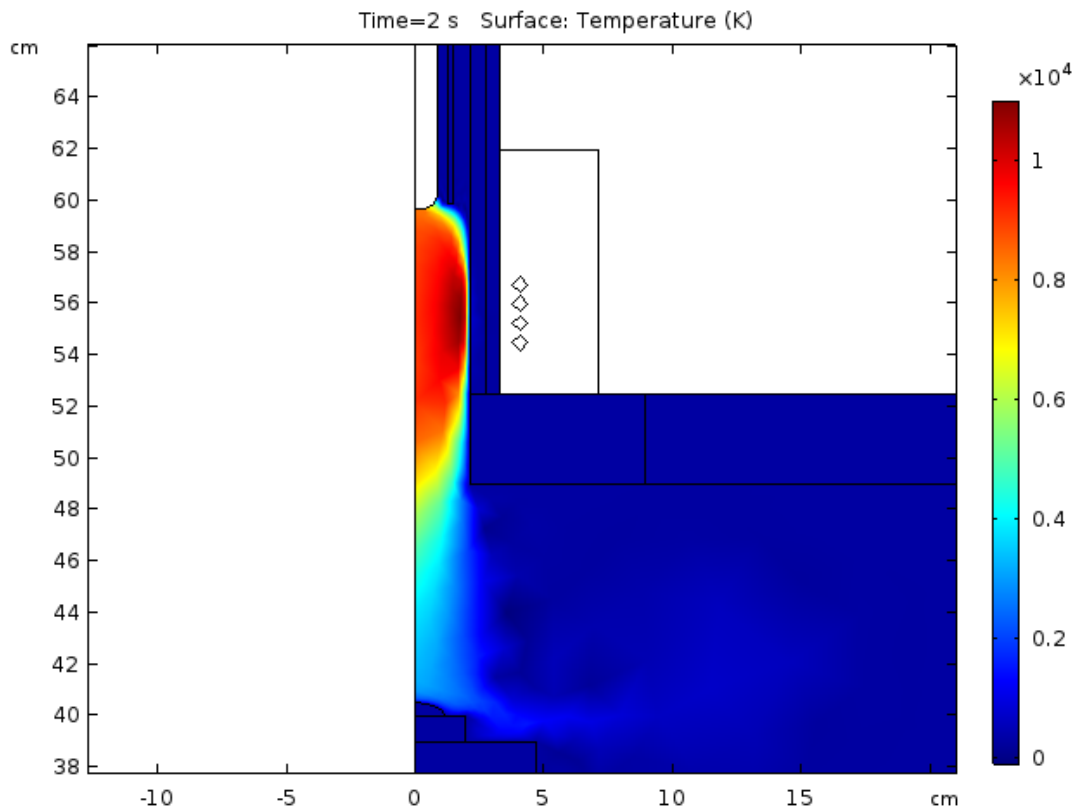


Figure III-21 : Profil de Température à  $t= 2s$ .

Si l'on considère l'axe de symétrie vertical, on voit que l'on atteint des températures max de 9000 K en haut de torche (cf. Figure III-22).

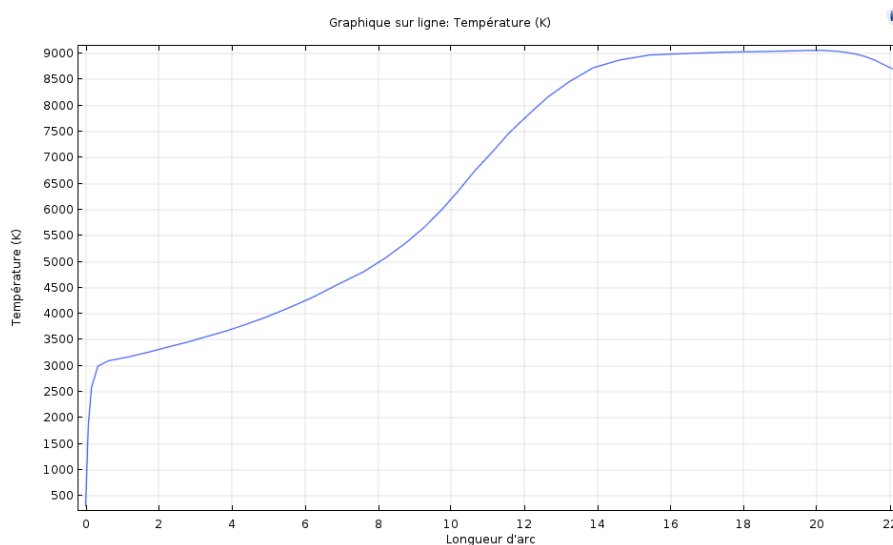


Figure III-22 : Température en fonction de la distance entre la canne en cuivre et l'échantillon.

Cette température diminue rapidement et perd 5000K en 10 cm. Dans ce modèle a été placé un échantillon de cuivre sur le creuset en graphite. Dans un premier temps cet échantillon est isolé thermiquement, ce qui provoque un gradient thermique fort à son voisinage.

Au voisinage de l'échantillon, sur 1 cm on a des températures entre 3000 K et 1300 K ce qui corrobore les gammes de températures obtenues expérimentalement. Cependant pour pouvoir rendre compte des gradients réels il faut coupler le transfert thermique entre le plasma et l'échantillon.

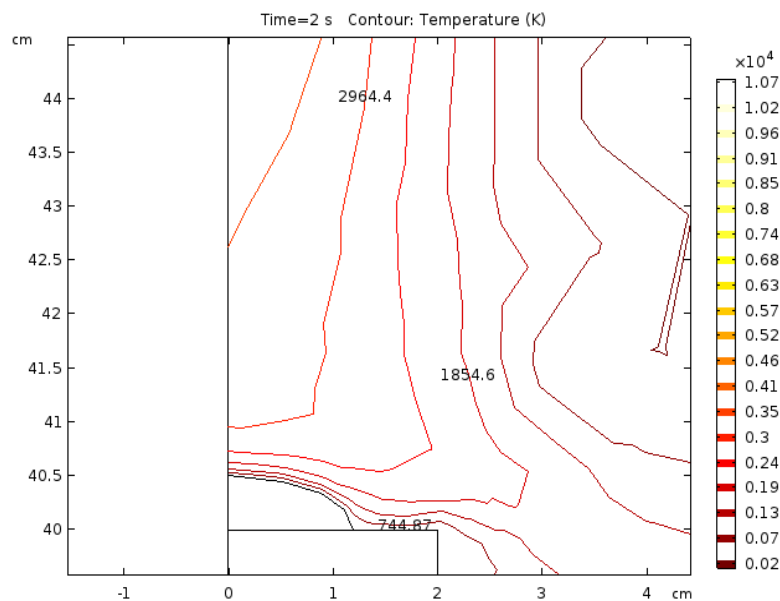


Figure III-23 : Isothermes au niveau de l'échantillon.

Une sonde computationnelle a été placée à la limite du domaine de l'échantillon en cuivre et l'évolution de la température a été calculée sur 20s. Les croissances en température observées sont faibles, beaucoup plus faibles que ce qui est observé expérimentalement. Il semble y avoir un problème de couplage entre le domaine fluide du plasma et l'échantillon en cuivre. Le modèle doit être retravaillé afin de rendre compte des profils de températures réels au niveau de l'échantillon. Au sujet des champs de vitesses d'écoulements, ceux-ci évoluent très peu et leur simulation ne consiste pas en un intérêt immédiat pour l'étude.

### 3.5 Synthèse

Ce travail de simulation a consisté à mettre en place les bases du modèle. La première étape a consisté à construire la géométrie et définir les matériaux constitutifs du réacteur. Ensuite, il a fallu intégrer les bons modules physiques, les bons couplages et surtout les bonnes conditions limites. Bien que l'objectif d'accéder à des informations inaccessibles expérimentalement, il faut être conscient qu'un modèle en tout point semblable à la réalité nécessitera des temps de calculs extrêmement longs et des capacités de calculs importantes. Par conséquent, la stratégie adoptée a consisté à simplifier le modèle le plus possible

en éliminant les modules physiques ou les géométries les moins indispensables. Puis, complexifier ce modèle étape par étape en y ajoutant une composante, à l'image de ce qui a été réalisé dans la partie expérimentale.

Il résulte de cette partie modélisation, que de forts gradients thermiques sont observés dans le plasma, permettant à l'avenir un meilleur contrôle de la température. L'interface plasma-échantillon qui constitue le cœur de cette étude n'a pas pu être modélisée correctement et il s'agira désormais de créer un couplage thermique entre les deux domaines. Il sera important également de simuler les écoulements et les profils de températures au niveau de la plaque de captation pour connaître les conditions dans lesquels les dépôts sont obtenus afin de les optimiser. L'objectif final est d'insérer la chimie dans le modèle pour visualiser les densités électroniques et atomiques ainsi que les taux de dissociation et de recombinaison des gaz réactifs utilisés.

## CONCLUSION

Le mécanisme général proposé dans ce chapitre est le résultat d'une étude bibliographique des phénomènes physiques observés dans les procédés pyrométallurgiques conventionnels couplé aux déductions effectuées lors des premières expérimentations. Premièrement, ce mécanisme permet de voir quelles sont les étapes clés de l'opération de raffinage par plasma et permet d'identifier les étapes durant lesquelles le plasma aura une valeur ajoutée. Il découle de cette analyse que le plasma, de par ses propriétés intrinsèques, permet un apport thermique contrôlé, une réactivité chimique diverse et accélérée et présente la possibilité d'influencer directement le transport de masse.

Ces apports doivent être correctement contrôlés et pour ce faire, il est nécessaire de comprendre en profondeur les mécanismes de chaque étape. Cette compréhension provient des résultats expérimentaux mais elle peut être appuyée par des simulations thermocinétiques et multi-physiques. Si, les simulations confirment les résultats expérimentaux, alors un niveau supérieur de compréhension est atteint et par la même occasion, ces simulations pourront être utilisées pour prédire de futurs résultats expérimentaux.

Ce chapitre est basé sur des exemples indépendants permettant de comprendre ce qu'il se passe à chaque étape du mécanisme. Le chapitre suivant montre comment une étape peut influencer une autre en se basant sur les résultats obtenus et les observations effectuées lors du traitement de matrices types DEEE.



---

Chapitre IV : Résultats des  
opérations élémentaires d'extraction  
sur des matrices types DEEE à  
partir d'un plasma

---



## INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons détaillé le mécanisme général d'extraction et ce, sur la base de phénomènes physico-chimiques observés dans divers procédés métallurgiques. Ces phénomènes ont été illustrés et expliqués à travers de nombreux exemples. Nous avons montré, d'une part, les étapes nécessaires au raffinage sélectif par évaporation de composés définis, et d'autre part, nous avons dévoilé un aperçu des apports du plasma pour ce type d'opérations. Des modèles thermodynamiques et multiphysiques ont été conçus afin de mieux comprendre l'aspect fondamental du procédé et par conséquent pouvoir caractériser l'extraction sur le plan thermocinétique.

Ce chapitre traite essentiellement des résultats obtenus pour le traitement de matrice diverses, montrant la polyvalence du procédé. Tout d'abord, la preuve de concept a été établie sur un alliage binaire Fe-Cu et les résultats obtenus qui peuvent être vus comme contre-intuitifs de premier abord, trouvent une certaine logique à l'aide des outils thermodynamique de compréhension. Ensuite, des alliages modèles de plus en plus proches des matrices issues de DEEE ont été traitées et l'influence de différents paramètres sur le raffinage ont été caractérisés. Enfin, nous concluons cette étude par le traitement effectif de condensateurs réels au Ta qui sont des cas spécifiques de DEEE.

La démarche adoptée a été d'augmenter la complexité des matrices à traiter au fur et à mesure afin d'exploiter et mieux comprendre l'influence des degrés de liberté offerts par le procédé. Une fois qu'un certain niveau de compréhension a été atteint, il était alors possible d'utiliser ces mêmes outils thermodynamiques pour optimiser l'efficacité du raffinage.



# 1. PREUVE DE CONCEPT ALLIAGE FE-CU

## 1.1 Contexte

Au début de ce projet, il fallait mettre en place des expériences qui permettraient d'obtenir une preuve de concept en rupture avec les cas classiques de l'industrie du raffinage. Et ce, de sorte à mettre en lumière l'apport des milieux plasmas. La première étude a porté sur les alliages Fe-Cu. Cet alliage est connu des recycleurs, en effet, l'acier est l'un des matériaux le plus recyclé au monde et l'acier provenant des voitures ou des déchets électroniques comporte beaucoup de cuivre. Ce dernier, bien que considéré comme un métal valorisable est en fait un contaminant lorsqu'il est lié au fer. Cette ferraille contenant du cuivre est difficilement valorisable car ayant de faibles propriétés mécaniques (perte de ductilité) la rendant inutilisable dans l'industrie du bâtiment. De plus, on ne peut réinsérer cette ferraille dans le circuit de production d'acier classique, car cela risquerait de contaminer l'acier pur. Le problème réside dans le fait qu'il est très compliqué d'extraire le cuivre dans un bain d'acier fondu avec les méthodes pyrométallurgiques classiques. Ceci s'explique par le fait que le fer est d'une manière générale beaucoup plus réactif que le cuivre.

Pris individuellement, le Cu et le Fe sont des éléments proches d'un point de vue physique (rayon atomique, densité, électronégativité...), tous les deux appartenant à la 4<sup>ème</sup> période du bloc d de la classification périodique. Il existe un moyen de les séparer. En effet, le cuivre est beaucoup plus volatil que le fer. Il est donc possible de se séparer du cuivre par distillation. Toutefois, le cuivre est présent en faible quantité ( $\leq 1\%$  mass.) et même sous vide, les flux d'extraction du cuivre sont trop faibles pour pouvoir envisager une unité de raffinage à l'échelle industrielle.

## 1.2 Traitement d'une matrice Fe92Cu8 %m. sous atmosphère neutre

### 1.2.1 Avant traitement plasma

Dans un premier temps, il a été décidé d'étudier le changement de microstructure d'un échantillon Fe92Cu8 %mass élaboré au four à arc à partir de plaques de Fe et Cu pures (99,999% Goodfellow). Le four à arc d'une puissance de 5 kW a permis de créer des lingots d'environ 10g avec une précision contrôlée. L'échantillon a été fondu trois fois de sorte à assurer son homogénéité. Le contrôle de la concentration de cuivre a été effectué par analyse semi-quantitative LIBS par calibration, à différents endroits de l'échantillon préalablement coupé en deux. Une très faible variation de concentration a été observée et le pourcentage massique en Cu a été estimée à  $8,08 \pm 0,25\%$ m. soit un rapport d'intensités ( $i_{Cu^{510,55nm}}/i_{Fe^{511,05nm}}$ ) d'environ 7,74. La droite de calibration étend son domaine de validité jusqu'à

[Cu] = 15%*m.*, donc on utilisera la valeur du rapport d'intensité pour mesurer un enrichissement ou un appauvrissement en cuivre par rapport à la valeur de référence 7,74.

Le diagramme de phase du binaire Fe-Cu montre une faible miscibilité de ces deux éléments (cf. Figure IV-1). Les solubilités maximales de Cu dans les phases  $\alpha$ -Fe et  $\gamma$ -Fe sont de 2,5 %*m.* à 830°C (2,2 %*at.*) et 10%*m.* à 1430°C (8,9 %*at.*) respectivement.

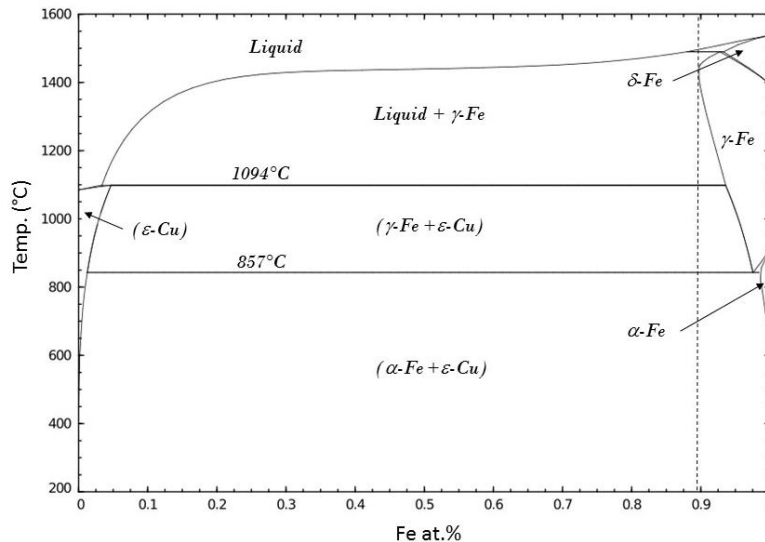


Figure IV-1: Diagramme de phase Fe-Cu.

Au MEB, une analyse des électrons rétrodiffusés montre un écart avec les conditions d'équilibres, car on observe des phases  $\epsilon$ -Cu riches en Cu (zones bleues : Figure IV-2) aux joints de grains de l'échantillon. Cela résulte de la diffusion du cuivre hors des zones sursaturées des phases  $\alpha$ -Fe et  $\gamma$ -Fe. L'homogénéité n'est donc pas complète mais acceptable pour notre étude.

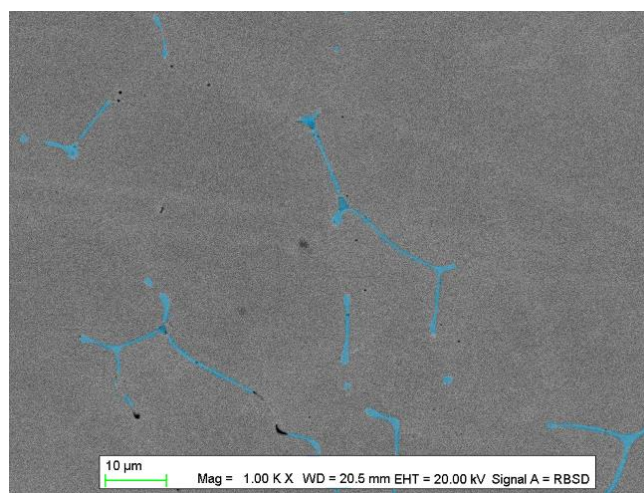


Figure IV-2 : Cliché MEB de la microstructure de l'alliage Fe-Cu avant traitement. Grossissement  $\times 1000$ .

### 1.2.2 Après traitement plasma neutre

#### Après 10 minutes

Après 10 minutes de traitement sous plasma thermique sous Ar (13,75 kW) pendant lesquels le creuset de l'échantillon a été porté à  $1150 \pm 50^\circ\text{C}$ , l'échantillon a subi une trempe à l'argon à une vitesse de  $2^\circ\text{C/s}$  et a perdu un peu moins de 10 mg. La vitesse de trempe est suffisamment élevée pour considérer que l'échantillon refroidi constitue une représentation acceptable de sa microstructure passée, lorsque ce dernier était porté à haute température. On obtient ainsi un cliché de la microstructure de l'échantillon sous traitement. L'enregistrement vidéo montre que l'échantillon fond seulement en surface et le cœur reste solide. Les clichés MEB pointés proches de la surface montrent une formation d'inclusions de Cu qui tendent à diffuser vers la surface (cf. Figure IV-3). Ce qui est confirmé par les analyses LIBS, où l'on observe des rapports d'intensités  $i_{\text{Cu}}^{510,55\text{nm}}/i_{\text{Fe}}^{511,05\text{nm}}$  à la surface qui sont supérieures au rapport de référence. Bien que le point D1 en plein cœur de l'échantillon ait conservé un rapport  $i_{\text{Cu}}^{510,55\text{nm}}/i_{\text{Fe}}^{511,05\text{nm}}$  semblable à celui de la référence, toutes les autres zones situées entre le cœur et la surface se sont appauvries (D2, D3, D4). Il semble donc que dans la couche liquide on observe une ségrégation du cuivre à la surface, d'où le fait que l'homogénéité soit rompue et que certaines zones soient enrichies alors que d'autres sont appauvries en Cu. De plus, cela indique que la ségrégation du cuivre ne semble pas privilégier une zone de l'échantillon (autant du côté plasma que du côté porte-substrat).

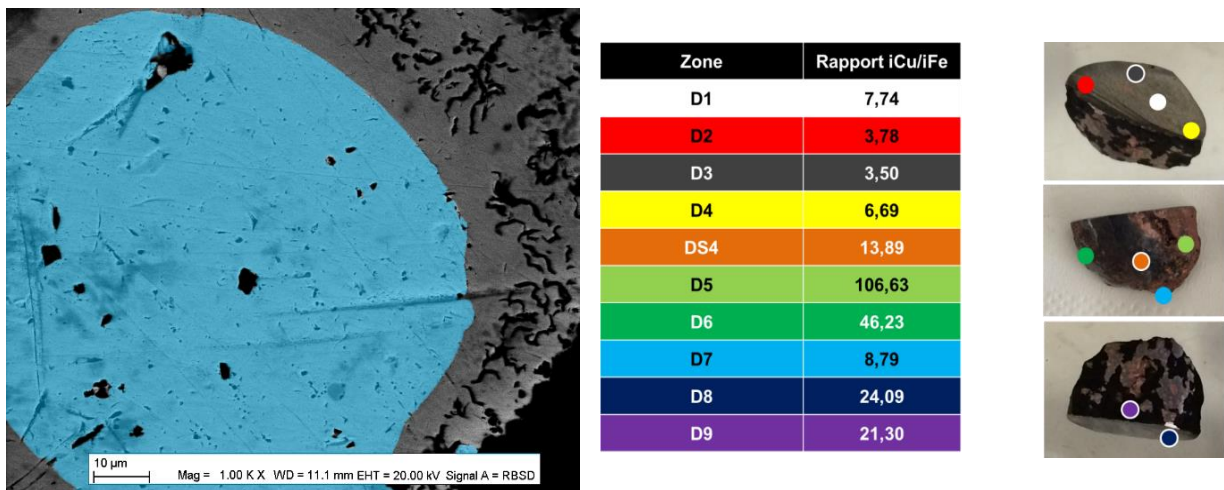


Figure IV-3 : Cliché MEB (RBSD) de l'échantillon Fe92Cu8 %m. après 10 min de traitement sous plasma d'Ar (gauche). Résultats des analyses LIBS après traitement à différents endroits (droite). Grossissement  $\times 1000$

#### Après 20 et 30 minutes

Le même protocole a été appliqué après 20 puis 30 min. A la fin de ces deux essais, aucune perte de masse notable n'a été mesurée. Par contre, la microstructure ne cesse d'évoluer. Après 20 minutes, la ségrégation de surface du Cu devient plus franche (Figure IV-4- gauche : zone bleu) et on remarque

également l'apparition d'un profil de diffusion (zone vert). Cette couche de diffusion indique une zone où les atomes de cuivre diffusent vers la surface. C'est donc la combinaison de ces deux couches qui forment la couche liquide superficielle observée. Ce constat est renforcé par le fait que la microstructure du cœur de l'échantillon reste inchangée.

Après 30 minutes (Figure IV-4 – droite), l'épaisseur de la couche de ségrégation a augmenté au profit de l'épaisseur de la couche de diffusion qui passe de 10  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$  en l'espace de 10 min. La diminution de l'épaisseur de la couche de diffusion peut indiquer une évolution du système vers un état d'équilibre. En effet, dans la zone liquide presque tout le Cu a diffusé en surface ce qui diminue l'épaisseur (donc la quantité de Cu) dans la couche de diffusion. Il est important de noter que le cuivre se trouvant au cœur de l'échantillon pourrait maintenir ce flux de diffusion, mais la diffusion en milieu solide est beaucoup plus lente qu'en milieu liquide, ce qui permet à la phase liquide de surface d'atteindre un équilibre plus rapidement.

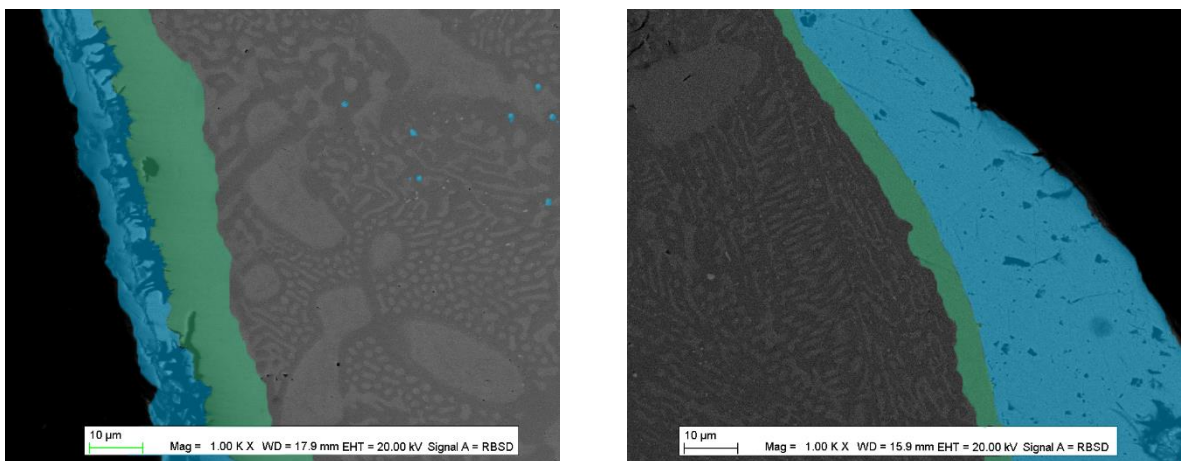


Figure IV-4 : Cliché MEB (RBSD) de l'échantillon Fe92Cu8 %m. après 20 min (à gauche) et 30 min de traitement (à droite) sous plasma d'Ar. Grossissement  $\times 1000$ .

Malgré cette ségrégation du Cu à la surface, celui-ci ne se transporte pas dans la phase plasma étant donnée la trop faible température de traitement. Pourtant, en début de chaque essai, l'analyse par spectroscopie d'émission indique une forte mais brève émission de cuivre. Il a été émis comme hypothèse que cette émission pouvait provenir de l'évaporation des oxydes résiduels provenant du four à arc. Ainsi, l'étape suivante permettant d'obtenir une preuve de concept a été de déterminer si un plasma oxygéné pouvait permettre d'extraire du cuivre.

### 1.3 Influence de l'apport d'oxygène sur l'extraction de cuivre

#### 1.3.1 Résultats expérimentaux

Pour mesurer correctement l'influence de l'oxygène sur l'évaporation du Cu, un lingot de Cu pur de 12g a été traité sous un plasma d'argon chargé en oxygène à 0,07%mol. Les mêmes conditions opératoires que les précédentes expériences ont été appliquées, à l'exception du fait que la température diminue légèrement en présence d'oxygène, et ce, du au caractère endothermique de la réaction de dissociation de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique. Cette perte de température s'accompagne néanmoins d'une augmentation de la réactivité.

La raie d'émission associée au Cu I à 512,32 nm a été collectée et son évolution en fonction du temps est montrée sur la Figure IV-5. On détecte une émission précoce de cuivre avant atteinte du régime stationnaire du plasma, émission probablement dû à l'évaporation des oxydes résiduels, comme expliqué précédemment. S'en suit une phase de faible émission sous plasma neutre. Par contre, cette émission devient plus importante lorsque l'oxygène est introduit dans le réacteur. L'intensité d'émission reste globalement constante jusqu'à la coupure de l'arrivée d'oxygène synonyme d'arrêt d'émission de Cu. On en déduit que le flux d'évaporation de cuivre est facilité en présence d'oxygène. Ce fait est confirmé par des pertes de masses importantes opérés en très peu de temps permettant d'obtenir des flux d'évaporation de l'ordre de  $13,5 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  (Cf. annexe D pour le calcul de la surface d'évaporation).

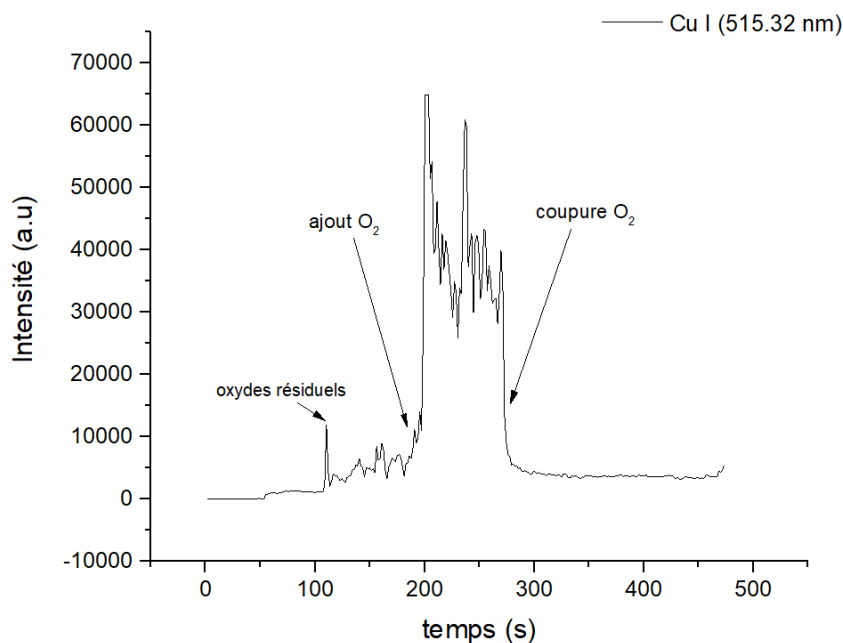


Figure IV-5 : Suivi temporel de l'intensité d'émission du Cu sous différentes atmosphères (neutre et oxydante).

### 1.3.2 Analyse théorique

Un diagramme complexe a été tracé en prenant en compte un système proche de l'expérience. Ce système comprend une phase gaz à 99,86% d'Ar et 0,14% d'O atomique. La phase condensée est constituée de cuivre pur (cf. Figure IV-6).

Il apparaît tout d'abord que l'oxygène atomique a tendance à se recombinaison en oxygène moléculaire, mais ce constat doit être nuancé par le fait que le plasma est un milieu dont les espèces peuvent être hors équilibre. Ensuite, on observe que l'évaporation du Cu n'est quasiment pas influencée par l'apport d'oxygène. En effet, l'évaporation de CuO est négligeable vis-à-vis de l'évaporation de Cu. A 1200°C la quantité de matière gazeuse de CuO est 5000 fois plus faible que celle de Cu. Dès lors, il convient de dire qu'une autre espèce que CuO est mise en jeu. Il existe un autre oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mais dont les propriétés d'évaporation sont peu connues et ne permettent pas de créer un modèle thermodynamique valable. Supposons désormais que le Cu voit son flux d'évaporation augmenter par formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

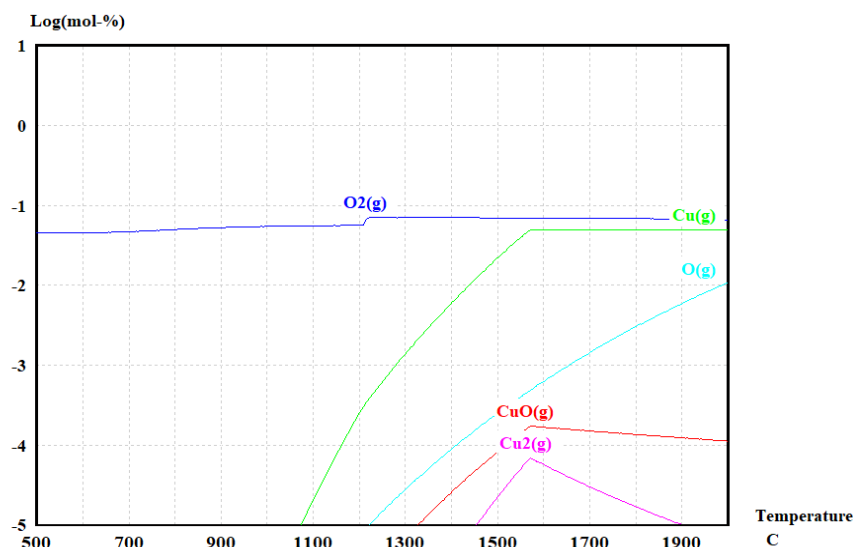


Figure IV-6 : Diagramme d'équilibre complexe de Cu pur sous un mélange gazeux Ar-99,86%mol. O-0,14%mol.

Comparons ensuite ce flux d'évaporation avec le flux d'évaporation théorique maximal du Cu pur. En effet, la comparaison avec le flux d'évaporation max de  $\text{Cu}_2\text{O}$  n'est pas réalisable étant donné que nous n'avons pas les données nécessaires sur l'évaporation de cette espèce. La Figure IV-7 montre que le flux d'évaporation obtenu ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) est supérieur au flux d'une évaporation libre du Cu pur c'est-à-dire par évaporation sous vide absolu. La température du site d'évaporation (1200°C) a été prise supérieure à la température du creuset (1150°C) pour tenir compte des gradients thermiques du plasma. Cette température spécifique est difficile d'accès donc une certaine incertitude persiste ( $\pm 100^\circ\text{C}$ ), incertitude qui se répercute sur la comparaison effective des flux théoriques et expérimentaux. Toutefois, les flux d'évaporations obtenus sont élevés pour des procédés à pression atmosphérique.

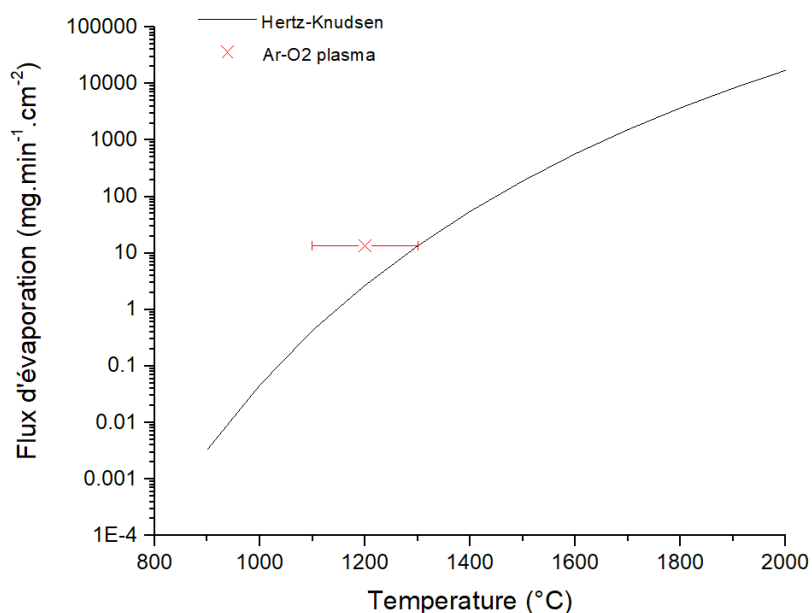


Figure IV-7 : Comparaison du flux d'évaporation de Cu théorique selon la loi de Hertz-Knudsen et du flux d'évaporation expérimental de Cu sous un plasma thermique Ar-O<sub>2</sub>.

## 1.4 Résultats sur l'alliage Fe92Cu8 %m.

### 1.4.1 Evaporation du Cu

Les mêmes conditions opératoires ont été utilisées pour l'étude de l'extraction du cuivre dans la matrice Fe92Cu8%*m*. L'enregistrement montre que l'échantillon est fondu uniquement à la surface. L'intensité de la raie d'émission du Cu à 510,55 nm reste faible sous Ar pur alors qu'après ajout de 0,07% d'oxygène, et l'intensité de la raie du Cu augmente considérablement traduisant l'évaporation d'oxyde de cuivre. La raie atomique de l'oxygène est également détectée à 842,4 nm, confirmant la présence d'oxygène atomique à l'interface plasma – alliage liquide. La raie de fer à 516,74 nm reste assez faible et peu détectable, mais semble suivre l'évolution des raies de cuivre. A noter que l'analyse spectroscopique n'est pas une analyse quantitative, et en ce sens, elle ne peut pas donner un aperçu de la sélectivité d'extraction. La sélectivité doit être donc calculée en analysant les proportions massiques des éléments solides récupérés. L'évolution de la concentration en cuivre dans l'alliage peut être suivie par analyse LIBS. Ces résultats sont présentés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Valeurs de concentration en Cu en fonction de la durée de traitement. \*larges inclusions observées.

Temps (min)	[Cu] (% <i>m</i> .)
0	9,1 ± 0,8
10	4,2 – 32,2*
20	5,0 ± 0,5
30	4,9 ± 0,8

On remarque une diminution de la concentration en Cu au cours du traitement sous oxygène. L'analyse LIBS a consisté en une mesure sur 50 pointés à raison de 3 tirs par pointé, 150 spectres ont été acquis sur la coupe transversale de l'échantillon. Ces résultats doivent être pris avec précaution, car comme expliqué précédemment les matrices perdent en homogénéité au fil du temps, le cuivre a tendance à diffuser à la surface. Donc, bien qu'une multitude de spectres a été acquis, un écart subsiste avec la concentration réelle.

Au bout de 10 minutes, le cuivre diffuse hors des phases riches en fer et forme des inclusions, l'écart sur la mesure est anormalement élevé. Au bout de 20 minutes la fraction en cuivre se stabilise autour de 5%<sub>m</sub>. et n'évolue que très peu par la suite. Toutefois, entre 0 et 10 min le cœur de l'échantillon semble s'appauvrir en cuivre, la question reste à savoir si le cuivre est effectivement extrait sélectivement.

Au-delà des 20 minutes, les émissions intensément lumineuses de cuivre qui étaient visibles jusqu'alors, cessent d'apparaître. L'échantillon se rétracte et perd toute sa brillance. Le suivi des raies d'émissions du Cu<sup>510,55 nm</sup> et du Fe<sup>516,74nm</sup> (cf. Figure IV-8) montre qu'à ce moment particulier les intensités chutent prouvant l'arrêt de toute évaporation.

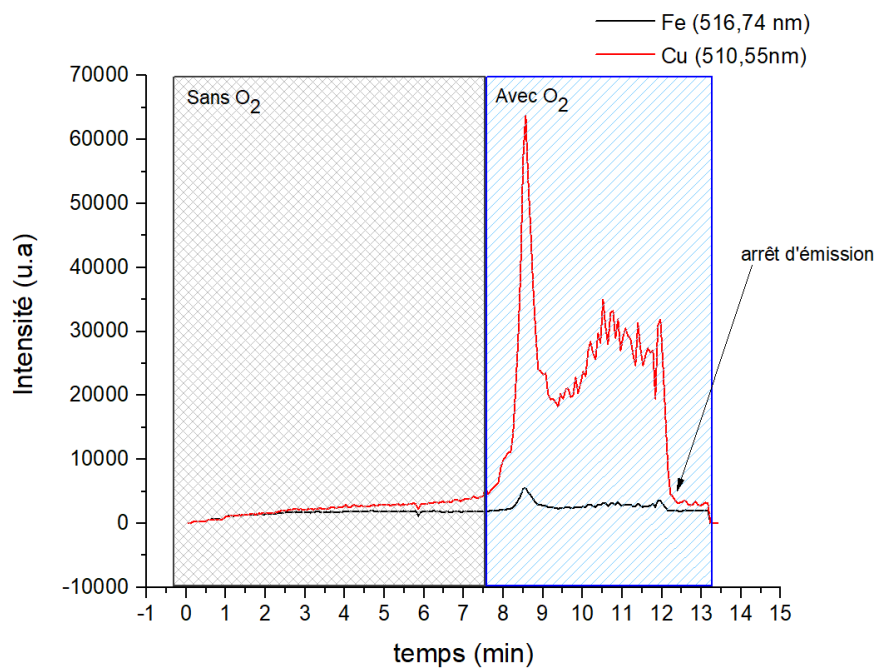


Figure IV-8 : Suivi temporel de l'intensité d'émission de Fe et Cu sous différentes atmosphères (neutre et oxydante)

#### 1.4.2 Arrêt de l'évaporation du Cu

Après les 20 min de traitement sous oxygène, l'échantillon subit un gain de masse (45mg en 5 min), signifiant une formation d'oxyde non-volatile en surface. Par analyse MEB-EDX on découvre qu'une couche d'oxyde de fer d'une épaisseur de l'ordre de 175  $\mu\text{m}$  recouvre l'échantillon et sous cette couche



on trouve des inclusions avec de forte densité de cuivre (Figure IV-9 : zones bleues). L'évaporation du cuivre est donc bloquée par une couche d'oxyde de fer qui se trouve être du  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  selon les analyses DRX. L'analyse de l'évaporation peut toutefois être effectuée avant arrêt par caractérisation des espèces évaporées puis déposées sur plaques de captation.

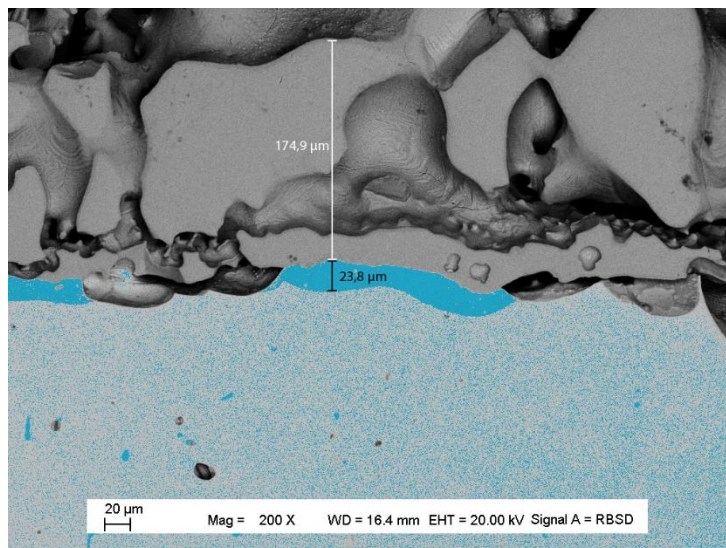


Figure IV-9 : Cliché MEB – RBSD de la coupe transversale de la surface d'un échantillon Fe-Cu après formation d'une couche d'oxyde isolante. Grossissement :  $\times 200$ .

### 1.4.3 Récupération du Cu

Une plaque de captation en alumine a été placée entre l'échantillon et l'entrée de la pompe. Le dépôt obtenu a été analysé par LIBS et par DRX. L'analyse LIBS montre une forte proportion de cuivre, le fer n'est pas détecté dans la gamme de longueur d'onde précédemment utilisée. D'autres raies de fer plus intenses et d'autres échantillons étalons ont dus être utilisées pour caractériser la fraction massique de cuivre. Au final, le dépôt s'avère être assez hétérogène avec des fractions massiques de cuivre allant de

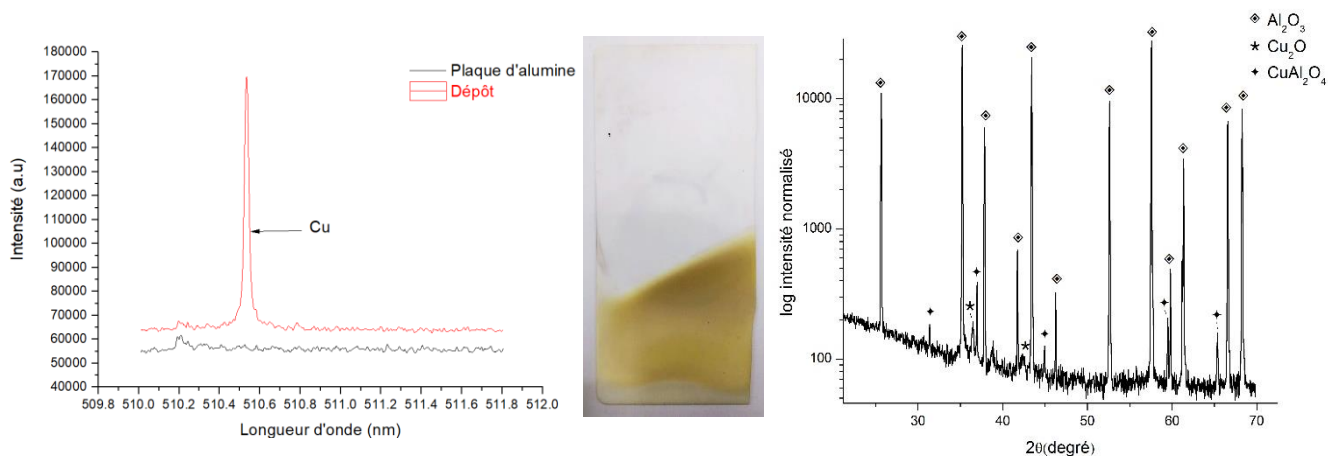
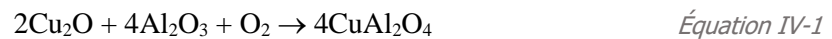


Figure IV-10 : Spectre d'analyse LIBS sur plaque de captation (gauche). Photographie de la plaque de captation après dépôt (centre) Diffractogramme du dépôt (droite).

80 à 92%. L'analyse DRX ne montre pas de présence de fer (volume de matière au-dessous du seuil de sensibilité) mais montre la présence de cuivre sous forme  $\text{Cu}_2\text{O}$  et sous la forme spinelle  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ .

Ainsi, le cuivre semble être extrait avec des flux plus importants que le fer, ce qui se traduit par des fractions massiques de cuivre majoritaires. De plus, le cuivre se dépose sous forme  $\text{Cu}_2\text{O}$  alors qu'il est détecté comme du Cu atomique dans le plasma. Le dépôt est probablement un dépôt de Cu atomique qui par balayage d'un flux plasma oxygène se transforme en  $\text{Cu}_2\text{O}$  puis en  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  selon [89] :



L'analyse MEB –EDX du dépôt révèle l'origine de son hétérogénéité. Les clichés MEB (Figure IV-11) montrent des sphérules de diamètre variant de 10 à 100  $\mu\text{m}$  environ, ces sphérules présentent des marques circulaires indicatrices de projections. Dans un mécanisme analogue au « *plasma sputtering* » la matière ablatée peut se retrouver dans les zones chaudes du plasma, se liquéfier et se déposer sur les plaques de captations. Dans ce cas de figure, si ces sphérules proviennent de projections issues de collisions entre les atomes d'argon et la surface de l'alliage, alors leurs compositions en Cu doivent être inférieures à celle du dépôt provenant de l'évaporation. Ce qui est le cas, car la fraction massique en Cu dans ces sphérules est assez dispersée ([Cu] globalement < 25%) mais très inférieure à celle du dépôt (cf. Figure IV-11). Le dépôt obtenu acquiert donc son hétérogénéité par le fait qu'une partie provient de projections aléatoires et non contrôlées.

Tableau IV-2: Résultats d'analyse MEB - EDX de la concentration en Cu au sein du dépôt.

Type	[Cu] (%m.)	$\alpha_{exp}$
sphérules	< 25%	-
dépôt	$85,1 \pm 3,4$	65

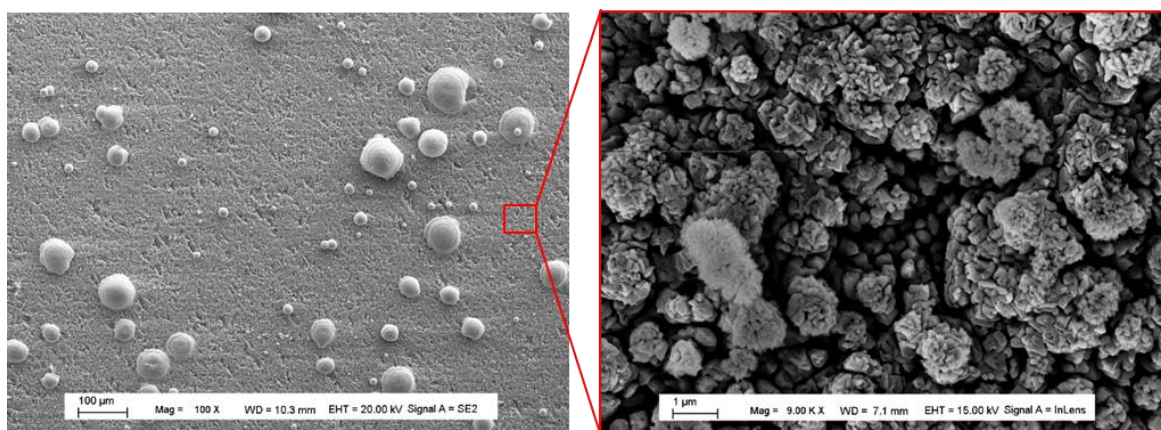


Figure IV-11 : Clichés MEB du dépôt de Cu sur plaque de captation en alumine. À droite grossissement :  $\times 100$ . À gauche grossissement :  $\times 9000$ .

Compte tenu de la nature du dépôt qui empêche d'obtenir une sélectivité cohérente, il est assez difficile de calculer des flux d'extraction avec une bonne exactitude.

#### 1.4.4 Discussion

##### Changement de phase

L'utilisation des outils thermodynamiques présentés au chapitre précédent permettent d'avoir une compréhension plus fine des résultats présentés. Tout d'abord, l'existence d'une phase liquide qui surplombe l'échantillon solide est expliquée par le diagramme de phase (cf. Figure IV-12). Dans les gammes de concentrations étudiées, l'échantillon voit une phase liquide apparaître à partir de 1094°C en coexistence avec la phase  $\gamma$ -Fe. La zone bleue dans le diagramme de phase est la zone de température et de concentration appliquée lors du traitement. En dessous d'une valeur limite de Cu  $\approx$  6%at. soit 7%mol. l'échantillon change de phase et devient du  $\gamma$ -Fe monophasique solide. C'est la raison pour laquelle au bout d'un certain temps de traitement sous oxygène, la concentration en Cu diminue, la phase liquide disparaît et l'oxygène réagit avec le Fe qui devient majoritaire en surface.

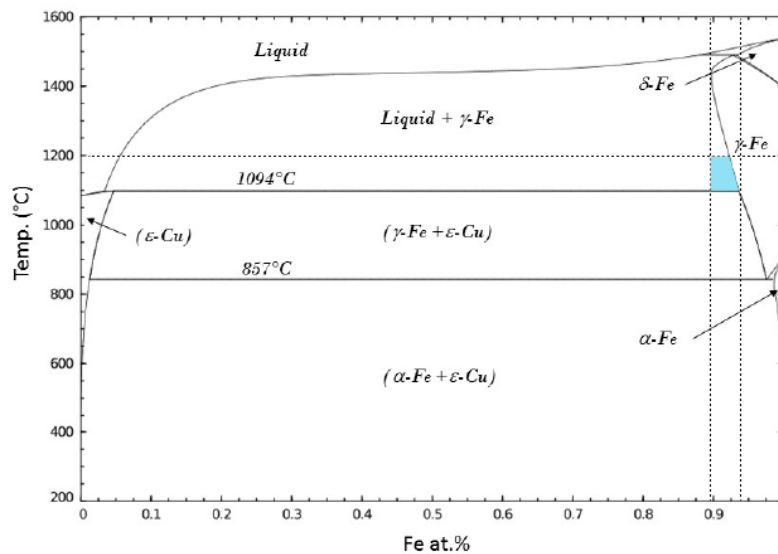


Figure IV-12 : Diagramme de phase de l'alliage Fe-Cu.

La phase liquide coexistant avec la phase  $\gamma$ -Fe est une phase enrichie en Cu. A partir de maintenant nous allons considérer uniquement cette phase, qui est la phase en contact avec le plasma. A l'aide de la base de données Factsage [90] on peut déterminer la composition de l'alliage FeCu10% mol. en fonction de la température. Entre 1125°C et 1400°C cet alliage est composé d'une fraction liquide largement minoritaire et d'une phase solide  $\gamma$ -Fe majoritaire (cf. Figure IV-13 : haut à gauche). Cette phase liquide est composée principalement de Cu dont l'activité est supérieure à celle du Fe (cf. Figure IV-13 : bas gauche et droite). Néanmoins, l'activité du fer est élevée comparée à sa fraction molaire, ce qui veut dire que même si celui-ci est présent en faible quantité il reste très « accessible » étant donné qu'il a peu

d'affinité avec le Cu. Cela se traduit par un coefficient d'activité de Fe supérieur au coefficient d'activité de Cu.

De plus, la simulation selon les équations de Butler montre une forte ségrégation du Cu lorsque celui-ci est associé au Fe sous forme liquide (cf. Figure IV-13 : haut à droite). L'interaction Fe-Cu étant plutôt répulsive, et les tensions de surfaces relativement différentes, on observe une forte ségrégation de surface du Cu qui diminue avec la température. Ainsi, entre 0 et 20% mol. la ségrégation augmente brutalement et elle est quasi-totale au-delà. On a donc pour notre échantillon FeCu8% m. ( $\approx$ FeCu9% mol.) une composition de la monocouche atomique de surface à l'équilibre de FeCu94% m ( $\approx$ FeCu93% mol.). De même, si l'on considère uniquement la phase liquide, de composition (FeCu95% m) à 1200°C, on obtient une composition de la couche superficielle monoatomique d'environ FeCu99% m. La phase liquide composée principalement de Cu, subit donc une ségrégation qui, enrichit encore plus la concentration de Cu en surface. La surface est donc composée presque totalement de Cu. A noter que la simulation a été effectuée à 1538°C c'est-à-dire à la température seuil à partir de laquelle l'alliage est liquide quel que soit sa composition. Ainsi, on peut avancer l'idée que les gammes de

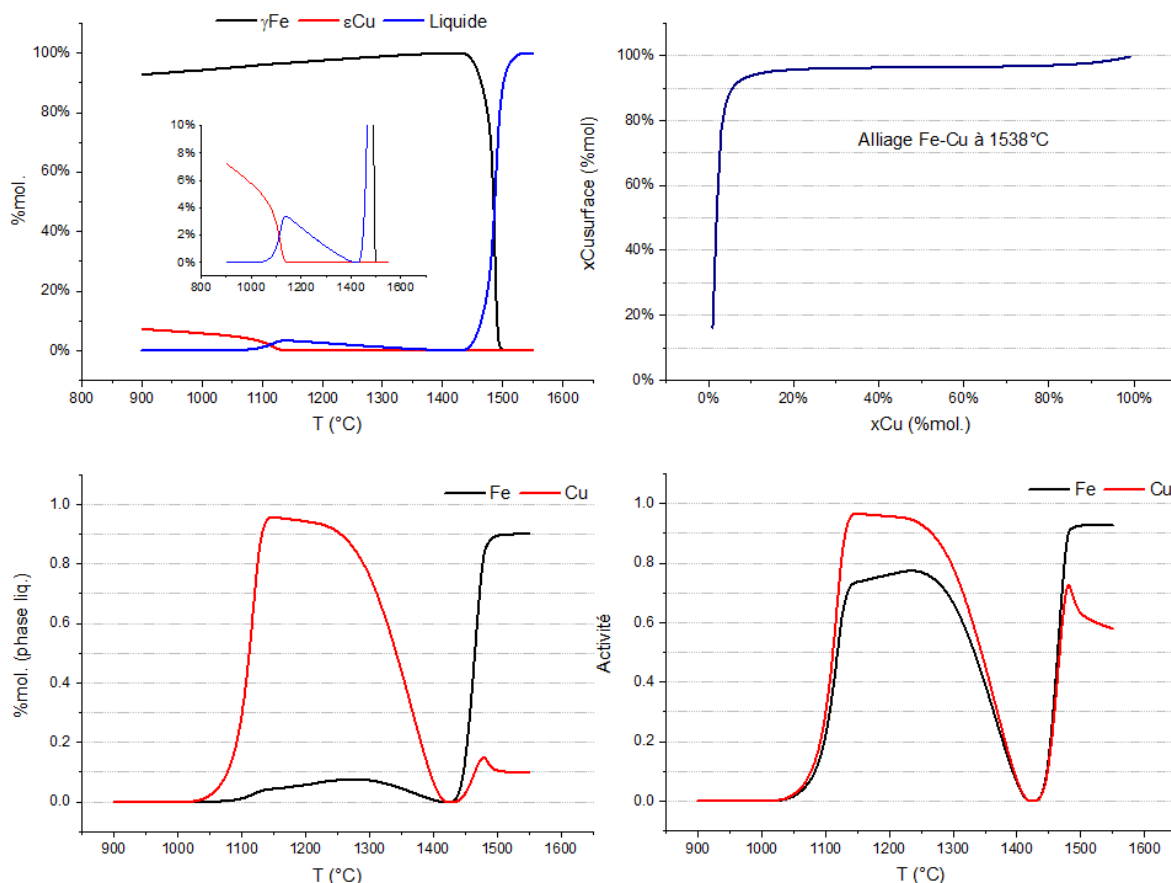


Figure IV-13 : Haut à gauche : Fraction molaire des phases de l'alliage Fe90Cu10% m. en fonction de la température. Haut à droite : Simulation de ségrégation de l'alliage Fe-Cu à 1538°C. Bas gauche : Fractions molaires de Fe et Cu dans la phase liquide de Fe90Cu10% m. en fonction de la température. En bas à droite : activités de Fe et Cu dans la phase liquide de Fe90Cu10% m. en fonction de la température.

température et les gammes de composition de notre étude, permettent l'accès à une phase liquide enrichie en Cu qui ensuite facilite l'évaporation de celui-ci sous oxygène.

Ayant la connaissance de la composition de la phase liquide et des activités de ses constituants, on peut ainsi déterminer les coefficients d'activités ( $\gamma_i = a_i/x_i$ ) nécessaires à l'évaluation du critère de la sélectivité comme défini dans le chapitre précédent (cf. Tableau IV-3). Pour rappel,  $\alpha$  traduit le ratio des flux d'évaporation libres (vide absolu, évaporation élémentaire) des constituants d'un mélange liquide compte tenu de la composition de ce dernier. En prenant la composition proche de la phase liquide (Cu90%*m.*) et en prenant la composition issue du modèle de Butler (Cu99%*m.*) on s'aperçoit que  $\alpha$  diminue lorsque l'échantillon s'enrichit en Cu. Toutefois, le flux d'évaporation massique partiel de Cu ( $\%J_{Cu}$ ) augmente avec la fraction de Cu dans la phase liquide. Il semble donc, qu'avec une distillation non réactive, il est possible d'obtenir un dépôt de Cu à plus de 97%*m.*, si l'on admet une forte ségrégation de surface du cuivre. C'est l'expérience qui a été menée dans la section 1.2 et lors de laquelle nous avons montré que le flux d'évaporation du cuivre est insuffisant. On a donc, en théorie, une bonne sélectivité mais une cinétique faible. Dans le cas où l'on néglige la ségrégation de surface, on doit prendre en compte une composition homogène au sein de l'échantillon. Si l'on s'intéresse à la composition de notre matrice de départ Fe92Cu8%*m.* on doit se placer à des températures supérieures à 1538°C de sorte à obtenir un échantillon entièrement liquide et homogène. Ainsi, pour un échantillon Fe92Cu8%*m.* à 1600°C on obtient pour le paramètre  $\alpha$  une valeur de 84,5, synonyme d'un raffinage effectif, avec une valeur de  $\%J_{Cu}$  d'environ 87%. Or, le Tableau IV-2 montre que sous une atmosphère plasma réactive, on obtient des dépôts riches à 85%*m.* en Cu avec des cinétiques considérablement plus élevés. L'utilisation d'un plasma réactif oxygéné permet donc d'une part de conserver de bonnes sélectivités (comparables aux sélectivités en distillation en atmosphère neutre) et d'autre part, d'avoir des cinétiques d'extractions accélérées, même à plus basse température.

Tableau IV-3 : Valeurs théoriques des paramètres d'extraction des phases Cu90%*m.*, Cu99%*m.* et Cu8%*m.*

	$\gamma_{Cu}$	$\gamma_{Fe}$	$\alpha_{théorique}$	$\%J_{Cu}$
<b>Cu90%<i>m.</i> phase liquide (1200°C)</b>	1,014	13,563	4,03	97,32%
<b>Cu99%<i>m.</i> surface Butler (1200°C)</b>	1,001	19,127	2,82	99,64%
<b>Cu8%<i>m.</i> (1600°C)</b>	6,34	1,01	84,5	86,59%

Il est à noter qu'en passant par une atmosphère oxygénée, on soit en mesure de conserver de bonnes sélectivités d'extraction et ce, bien que le fer ait plus d'affinité chimique avec l'oxygène que le cuivre n'en a avec l'oxygène (cf. Figure IV-14).

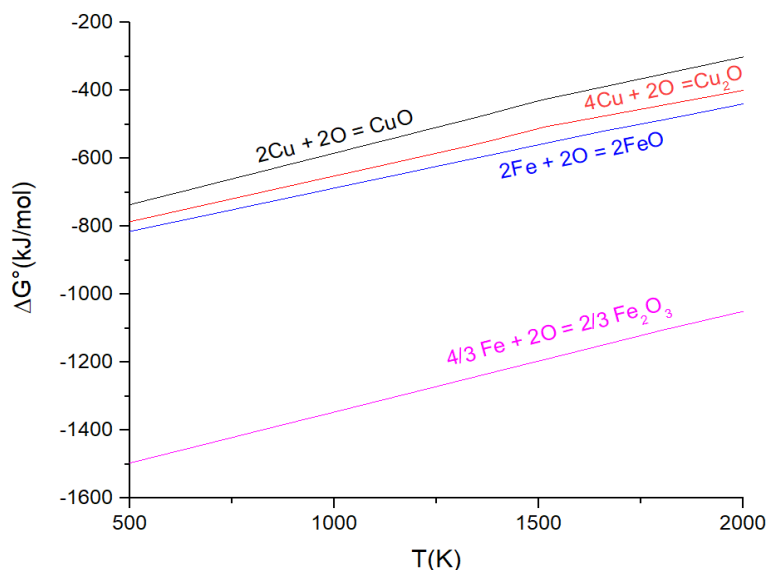


Figure IV-14 : Diagramme d'Ellingham plasma des éléments Fe et Cu.

En effet, on constate sur le diagramme d'Ellingham que les oxydes de fer se forment plus spontanément que les oxydes de cuivre. Mais le raisonnement d'Ellingham ne prend pas en compte le fait que les oxydes de cuivre présentent des pressions d'équilibres plus grandes que les oxydes de fer. Ainsi, si l'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$  est formé aux températures considérées, celui-ci va s'évaporer et être extrait de la matrice. Le principe de Le Chatelier explique ce changement d'état d'équilibre. Pour ce qui est de l'étude de la cinétique d'évaporation, la comparaison effective des flux d'évaporation entre un procédé plasma atmosphérique et un procédé distillation sous vide absolu est compromise par l'absence de certaines données et par l'existence de projections liquides.

## 1.5 Synthèse

L'étude menée sur des matrices Fe-Cu a constitué notre preuve de concept et a contribué à l'élaboration du mécanisme général présenté dans le chapitre précédent. Le traitement de ce genre de matrice constitue un challenge industriel pour lequel les procédés plasma peuvent apporter des solutions. Il a fallu ainsi chercher à comprendre les phénomènes physico-chimiques subis par l'échantillon à haute température afin de faire correspondre une réactivité chimique du plasma adéquate et propice à l'extraction de Cu. Il a ainsi été montré l'importance de l'état de surface et notamment la ségrégation dans les processus de raffinage par évaporation sous atmosphère réactive.

En effet, l'extraction du cuivre a été réalisée en utilisant la capacité de contrôle des conditions opératoires apportée par le procédé plasma. Ce contrôle des conditions opératoires a permis l'accès à une certaine phase de l'alliage binaire et a ainsi permis de tirer profit de l'immiscibilité de Fe et Cu. La phase liquide en question est chargée en cuivre et si l'on ajoute la contribution de la ségrégation on accède à une surface avec certaines propriétés (activité, composition). Il s'agit ensuite d'utiliser la

réactivité du plasma selon les propriétés de cette surface. Un plasma oxydant va permettre ainsi d'extraire sélectivement du Cu sous forme oxyde bien que ce dernier présente une affinité vis-à-vis de l'oxygène inférieur à celle du Fe. De plus, l'évaporation de l'oxyde de cuivre permet de favoriser l'équilibre vers la réaction de formation de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . En procédant de la sorte, on peut appauvrir la teneur en Cu dans le Fe, mais ce jusqu'à une certaine limite.

Cette limite correspond au changement de phase lié à l'appauvrissement de Cu en surface. Le changement de phase est associé au changement de composition et non pas au changement de température. Il faut donc par la suite opérer à des températures plus élevées et fondre totalement l'alliage. La ségrégation au niveau de l'alliage sera peut-être suffisante pour avoir un  $\alpha > 1$  et ne pas bloquer la surface. Il existe par ailleurs d'autres alternatives basées sur les travaux de R.O. Suzuki and K. Ono [91] qui pourraient être testées, comme l'utilisation de d'hydrogène ou d'ammoniac qui montrent une grande affinité chimique avec le Cu à travers la formation de  $\text{CuH}$  ou  $\text{CuN}_x$  volatiles.

Toutefois les alliages Fe-Cu sont assez éloignés des matrices types DEEE, et il a été décidé après obtention de cette preuve de concept de travailler sur des alliages plus proches des compositions rencontrées dans les DEEE de type carte de circuits imprimés.

## 2. ETUDE SUR ALLIAGES TYPES DEEE A BASE CUIVRE

### 2.1 Contexte

L'analyse économique des DEEE de types carte de circuits imprimés et écrans plats, effectuée dans le chapitre 1, montre l'intérêt au recyclage de l'étain contenu dans ces déchets. L'étain de ces DEEE est 3 à 16 fois plus concentré que dans les minerais primaires [92]. Il est essentiellement contenu dans les soudures des circuits imprimés mais aussi dans les écrans LCD sous forme  $\text{SnO}_2$ . Après les métaux précieux (Au, Pd, Ag) et le cuivre, c'est le métal qui présente le plus d'intérêt économique au recyclage des cartes de circuits imprimés [93].

Ainsi, il a été élaboré des lingots de  $\text{CuSn26\%m}$ . représentant la composition moyenne du rapport Sn-Cu dans les cartes de circuits imprimés. C'est en fait la composition de cartes dites « cartes moyennes ». L'objectif étant d'étudier l'extraction sélective de Sn de sorte à épuiser autant que possible la matrice  $\text{CuSn26\%m}$ .

### 2.2 Résultats sur l'alliage binaire $\text{CuSn26\%m}$ .

#### 2.2.1 Avant traitement

Tous les lingots ont été élaborés au four à arc de manière à assurer la meilleure homogénéité possible. Cependant l'homogénéité dépend des équilibres des différentes phases de l'échantillon. Le diagramme de phase montre que la limite de solubilité du Sn dans le Cu est de 15% m. Ainsi au-delà de cette fraction limite, il existe à l'équilibre, d'autres phases, voir des composées intermétalliques. Néanmoins, le

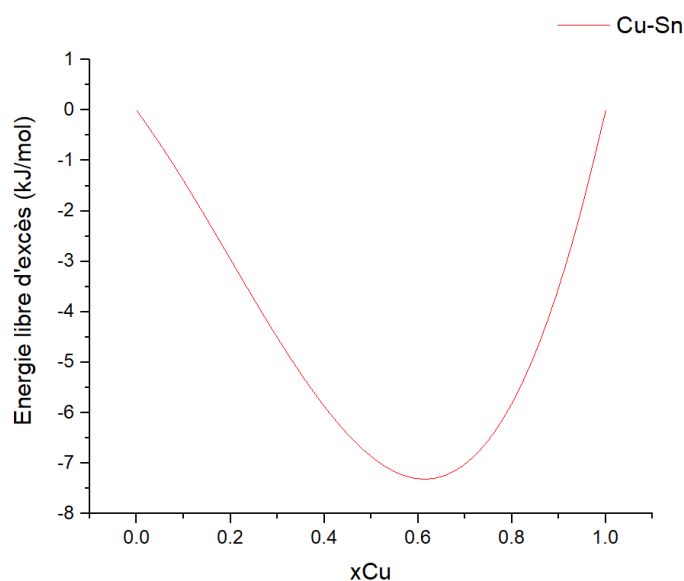


Figure IV-15 : Energie libre d'excès du mélange Cu-Sn à 1100°C en fonction de la fraction molaire de Cu.



liquidus pour un échantillon CuSn26%m. est assez bas (800°C), on a donc une fusion totale de l'échantillon qui intervient assez rapidement et celle-ci est suivie d'une forte convection. En effet, pour tous les essais effectués, un échantillon d'environ 10g est porté à  $1150 \pm 50^\circ\text{C}$ . A l'état fondu l'alliage présente une énergie libre d'excès fortement négative, qui indique que le mélange de Cu et Sn se fait de manière spontanée (cf. Figure IV-15)

### 2.2.2 Traitement sous atmosphère neutre

Un premier traitement a été effectué sous Ar pur pendant 8 minutes sous un plasma de 13,5 kW, les raies d'émissions de Ar I (451,07 et 452,23nm), Cu I (453,07 nm) and Sn I (452,47 nm) sont collectées (Figure IV-16). On peut remarquer que les raies d'Ar augmentent lors de la montée en température du plasma.

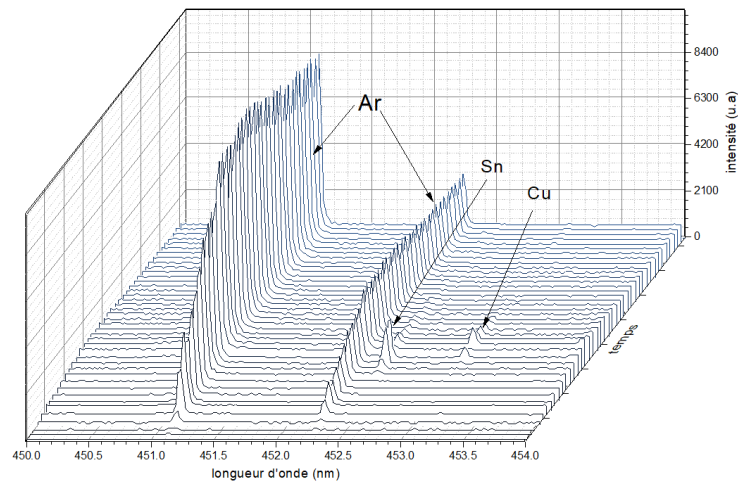


Figure IV-16 : Spectre d'émission optique du traitement de CuSn26%m. sous atmosphère neutre.

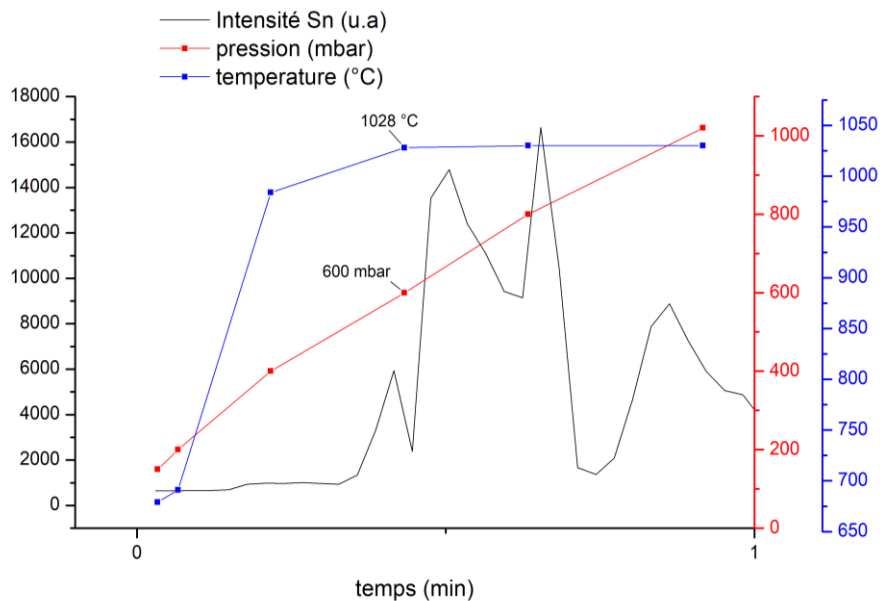


Figure IV-17 : Suivi temporel des intensités d'émission de Sn, de la pression et de la température.

Au début du régime stationnaire on observe de faibles et brèves émissions de Sn puis de Cu. Les pertes de masses mesurées après un traitement de 8 minutes sont très faibles, inférieures à 10 mg et elles sont probablement associés à l'évaporation d'oxydes résiduels volatiles. Pour vérifier cela, environ 15g de pastilles d'étain pur ont été oxydés dans un four à air à 600°C pendant 2h. Le gain de masse enregistré est de 115 mg. Après 10 minutes de traitement sous plasma d'Ar, l'échantillon oxydé perd 535mg et montre un profil similaire que le traitement de l'alliage CuSn26%m. lors de la montée en température et en pression (cf. Figure IV-17). Les oxydes d'étain volatiles commencent à s'évaporer avec une forte intensité à pression réduite (600 mbar) et à température relativement élevée (1030°C). L'analyse gravimétrique de cette expérience montre également que les oxydes d'étain ne se décomposent pas, car dans le cas contraire, la perte de masse aurait été moins significative. Finalement, le traitement de CuSn26%m. sous atmosphère neutre a été répété 3 fois et abouti aux mêmes conclusions que précédemment.

### 2.2.3 Traitement sous atmosphère oxygénée

En se basant sur les résultats des expériences précédentes, un traitement sous atmosphère légèrement oxygénée a été effectué. Dès l'arrivée de l'oxygène, avec une pression partielle de 1,25 mbar, l'intensité de raie d'émission de Sn<sup>452,47 nm</sup> augmente brutalement ce qui se caractérise à la caméra par un jet plasma très intense au niveau de l'échantillon (cf. Figure IV-18 : gauche) . Le suivi d'intensité de raie d'émission de Sn en fonction du temps de traitement montre un pallier traduisant un état stationnaire (cf. Figure IV-18 : droite). Lorsque la pression partielle d'oxygène est abaissée à 0,625 mbar, il y a rupture de l'état stationnaire et l'intensité de raie d'émission de Sn chute quasiment instantanément.

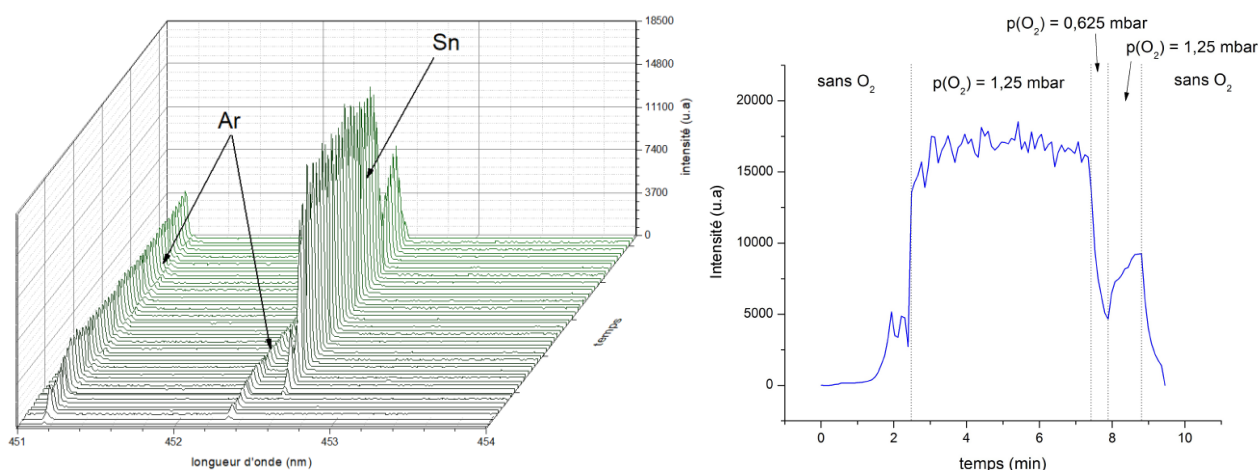


Figure IV-18 : A gauche : Spectre d'émission optique d'un traitement de CuSn26m%. sous atmosphère oxygénée. A droite : Suivi temporel de l'intensité d'émission de Sn sous différentes pressions partielles d'oxygène.

Ensuite, la pression partielle en oxygène est rehaussée à 1,25 mbar et conformément à ce qui a été observée l'intensité ré-augmente mais ne parvient pas à atteindre les valeurs du régime stationnaire. Ceci peut s'expliquer par le fait que le changement de la chimie du plasma déstabilise le plasma qui met alors

plus de temps alors à atteindre un état stationnaire. Pour ce qui concerne la raie d'émission du  $\text{Cu}^{453,07\text{nm}}$ , celle-ci semble peu impactée par le changement de pression partielle d'oxygène, ce qui signifierait que la sélectivité d'extraction augmente au profit de Sn.

Une interprétation peut être dès lors émise, si l'augmentation de la pression partielle d'oxygène augmente la quantité de Sn dans la phase plasma, alors l'étape cinétiquement limitante ne peut pas être la diffusion de l'étain au sein de l'alliage liquide. L'étape cinétiquement limitante est donc vraisemblablement soit la cinétique de réaction à la surface, sauf que celle-ci est considérée comme très rapide en milieu plasma (cf. Chapitre 3) ou soit la cinétique d'évaporation et de diffusion hors de la surface. Ce constat est encore plus frappant lorsque l'on examine l'évolution de l'intensité de raie d'émission de Sn en fonction de pression partielle en oxygène croissante. On voit très nettement que l'intensité d'émission dépend de la pression partielle (cf. Figure IV-19).

En augmentant la pression partielle en oxygène on arrive à une pression limite, à partir de laquelle l'évaporation cesse complètement. Cette pression limite dépend des conditions opératoires, ainsi, dans la Figure IV-19-gauche on atteint 7 mbar de pression partielle sans interrompre l'évaporation (la chute d'intensité correspond à l'arrêt de la manipulation). A l'inverse, dans la Figure IV-19-droite entre 2,8 et 3,5 mbar on semble avoir atteint la pression limite et l'intensité commence à chuter, synonyme d'un arrêt d'évaporation. Par la suite, cette évaporation reprend si l'on stoppe préalablement l'arrivée d'oxygène (à partir de 10 min sur la Figure IV-19 - droite). Les différences opératoires sont minimes entre les deux traitements mais le mécanisme général d'extraction semble sensible à ces variations. En effet, dans la Figure IV-19-droite la distance torche échantillon a été augmentée de 1 cm par rapport à la gauche, on a donc une diminution de température. De plus, les changements de pression sont opérés plus rapidement dans la Figure IV-19-droite, ce qui laisse moins de temps au plasma de se stabiliser et atteindre le régime stationnaire. Finalement, on montre que la cinétique d'extraction est très sensible aux variations opératoires et à la vitesse à laquelle ces variations sont effectuées.

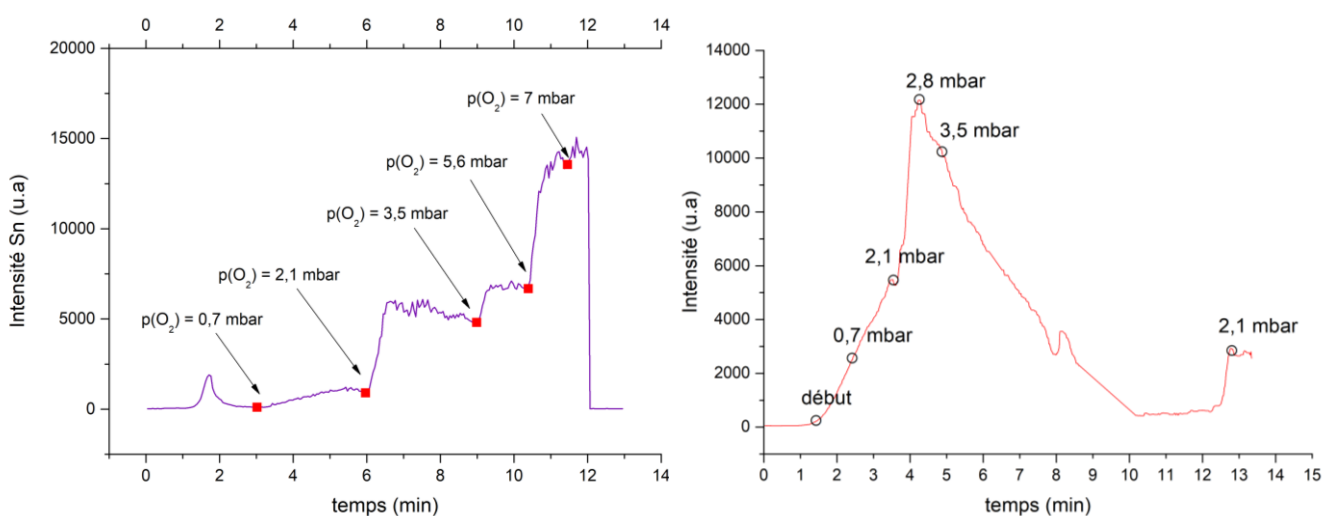


Figure IV-19 : Influence de pression partielle d'oxygène sur l'intensité d'émission optique de Sn.

### 2.2.4 Caractérisation de l'extraction

#### Cinétique

La cinétique d'évaporation est vraisemblablement fonction de la pression partielle en oxygène. Afin d'évaluer cette influence, une constante cinétique d'évaporation doit être calculée. Si l'on considère la réaction :



En considérant plus particulièrement l'évaporation de Sn, on a la vitesse d'évaporation qui s'exprime selon :

$$v = \frac{d[Sn]}{dt} = -k \cdot [Sn] \cdot [X] \quad \text{Équation IV-3}$$

Soit, en intégrant par rapport au temps entre  $t = 0$  et  $t = t$  :

$$\ln \frac{[Sn]_t}{[Sn]_0} = -kt \cdot [X] \text{ or } [X] = cte \quad \text{Équation IV-5}$$

On a donc l'équation du premier ordre qui donne :

$$\ln \frac{[Sn]_t}{[Sn]_0} = -k^* t \cdot \frac{A}{V} \text{ avec } k^* = [X] \cdot k$$

Équations IV-4

$$\text{ou (en \%m.)} \rightarrow \ln \frac{\%[Sn]_t}{\%[Sn]_0} = -k^* t \cdot \frac{A}{V}$$

Le ratio aire sur volume (A/V) permet de caractériser une réaction de surface. Ainsi, si la courbe  $\ln \frac{\%[Sn]_t}{\%[Sn]_0} = f\left(t \cdot \frac{A}{V}\right)$  est linéaire alors la réaction est d'ordre 1 et la pente est égale à  $-k^*$ . Le ratio (A/V) dépend de la nature de l'échantillon et de sa masse. Avec les masses utilisées dans cette étude ce rapport est proche de 0,3-0,5 m<sup>-1</sup> qui est considéré comme une valeur faible. A titre d'exemple pour des échantillons d'acier inoxydable liquide entre 0,2 et 40 kg les ratios vont respectivement de 40 à 5 m<sup>-1</sup> [77], ce qui est très nettement supérieur à nos valeurs. En effet, en augmentant la masse des échantillons, ces derniers se déforment en s'aplatissant sous l'effet de la gravité et le ratio (A/V) augmente relativement à une géométrie sphérique idéale. Cependant, à partir d'un certain gain de masse l'effet de la gravité n'est pas assez important pour compenser l'expansion volumique qui est plus importante que l'expansion surfacique. Il existe donc pour un échantillon donné, une masse qui donne une valeur de ratio (A/V) optimale permettant d'obtenir les flux d'extraction les plus élevés possible. Toutefois, dans le cadre de ce projet, le ratio (A/V) n'a pas fait l'objet d'une optimisation.

Si l'on prend un essai effectué sur un échantillon de CuSn26%*m.* sous une pression partielle d'oxygène de 1,25 mbar on observe bien un comportement linéaire (cf. Figure IV-20) qui confirme la réaction de premier ordre et on peut déterminer la constante de réaction  $k^*$ .

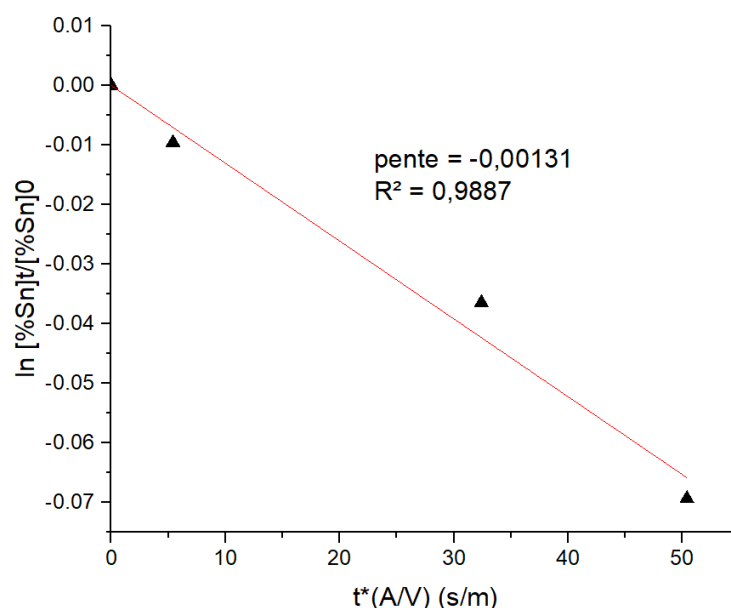


Figure IV-20 : Méthode de détermination graphique de la constante cinétique de réaction de surface.

Les variations de concentrations de Sn au sein de l'échantillon peuvent être déterminées par analyse LIBS, par l'intermédiaire de courbes de calibration déterminées avec des étalons Cu-Sn. Cependant, bien que l'incertitude sur la mesure soit relativement faible (0,5-0,7%*m.*) il correspond à des incertitudes massiques non négligeables sur un échantillon de 10g. L'incertitude massique est en fait dans l'ordre de grandeur des pertes massiques causées par l'évaporation, il faut donc utiliser une autre méthode pour le calcul de la variation de concentration de Sn. Le calcul de cette variation est effectué par bilan massique et par analyse semi-quantitative du dépôt. On présume tout d'abord que la composition du dépôt représente la composition de ce qui a été extrait. En effet, les taux de récupération sur les plaques de captation vont de 33% à 50%, ce qui permet d'avoir un bon échantillonnage et une bonne représentation de ce qui a été extrait. Ensuite, connaissant cette composition et la masse perdue par l'échantillon, on peut en déduire la masse de Sn et Cu évaporés donc au final on peut également déduire le changement de composition en Sn dans l'échantillon. Ainsi, on peut déterminer la constante de vitesse à différentes pressions partielles en oxygène. Avec cette méthode de calcul, la constante de vitesse dépend de la composition du dépôt et donc de la sélectivité d'extraction.

### Sélectivité

La variation de pression partielle d'oxygène influe sur la cinétique d'évaporation, mais quand est-il de la sélectivité d'extraction ? Comme pour le cas du Fe-Cu la sélectivité est évaluée selon la composition du dépôt, qui est obtenu par condensation sur une plaque de captation de Si, mais aussi par condensation sur le creuset carbone. Le dépôt apparait sous une poudre fine de couleur blanche.

L'analyse qualitative par DRX (cf. Figure IV-21) montre la présence de SnO<sub>2</sub>, de Cu et de C provenant du creuset. Il apparait donc que le cuivre ne se soit pas oxydé comme ce fut le cas avec l'alliage Fe-Cu. Seul l'étain est oxydé et apparait sous une forme stable SnO<sub>2</sub>. La caractérisation quantitative par analyse LIBS permet ainsi de s'affranchir de tous les problèmes liés à l'échantillonnage et permet de déterminer un pourcentage massique de Sn déposé synonyme de sélectivité. La multiplication des points d'analyse en LIBS permet de voir que le dépôt est homogène et permet également d'obtenir de bonnes précisions quant aux sélectivités mesurées.

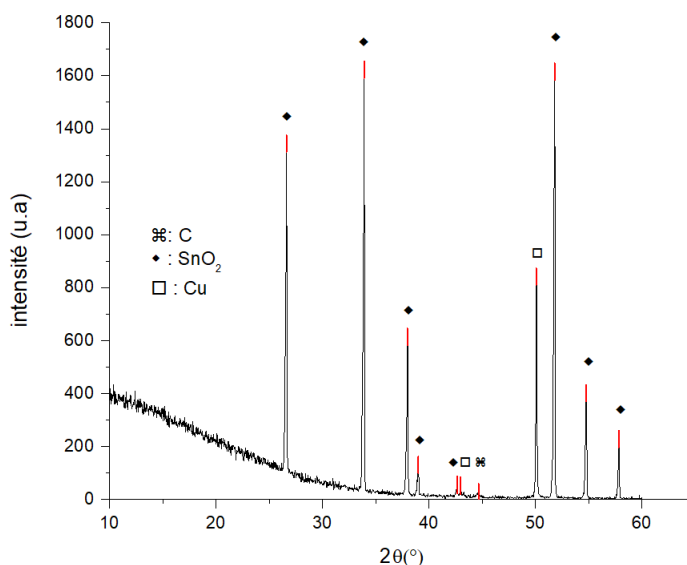


Figure IV-21 : Diffractogramme du dépôt issu du traitement de CuSn26%m. sous oxygène.

### Synthèse

Le Tableau IV-4 montre les valeurs caractéristiques de l'évaporation de Sn à partir d'une matrice CuSn26%m en fonction de 3 différentes pressions partielles en oxygène pO<sub>2</sub>.

Tableau IV-4 : Paramètres thermocinétiques d'extraction de Sn

pO <sub>2</sub> (mbar)	1,25	1,875	2,5
k (m/s)	1,30E-03	2,17E-03	2,02E-03
Sélectivité	0,974 ± 0,002	0,95 ± 0,01	0,88 ± 0,03
$\alpha_{exp}$	106	54	22,5

La cinétique évolue conformément à ce qui a été observé précédemment, mis à part le fait qu'à 2,5 mbar la constante cinétique a peu évolué, elle a même baissé. Toutefois, il est important de savoir que le calcul de  $k$  nécessite la valeur de la sélectivité. Donc l'incertitude sur la sélectivité se répercute sur l'incertitude de  $k$ .

Plusieurs hypothèses peuvent être émises : cette diminution est soit due à de faibles changements dans les conditions opératoires qui, bien que légères, peuvent impacter la cinétique. Ou bien on a atteint la cinétique maximale à 1,875 mbar et donc celle-ci décline à des pressions  $pO_2$  supérieures. La deuxième hypothèse étant peu probable vu que dans certains traitements des pressions de l'ordre de 5-7 mbar ont été atteinte. En ce qui concerne la sélectivité, on voit qu'elle diminue au fur et à mesure que  $pO_2$  augmente. Ce qui est tout à fait prédictible tant les équilibres de formation d'oxydes sont déterminés par  $pO_2$ .

### 2.2.5 Discussion

#### Ségrégation

La première étape consiste à voir si une ségrégation de surface a lieu entre les deux constituants et voir si la ségrégation est favorable à l'extraction de Sn. Le modèle de Butler a été tracé pour l'alliage Cu-Sn à 1200°C et comparé à des valeurs issues de la littérature. Les données expérimentales valident le modèle et l'on peut observer une tendance à la ségrégation de Sn (cf. Figure IV-22).

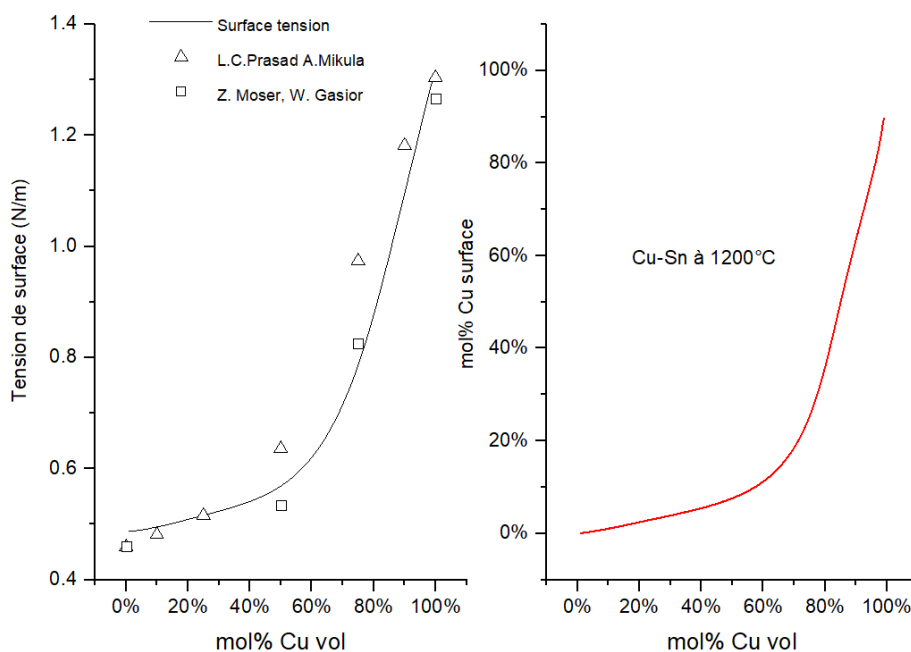


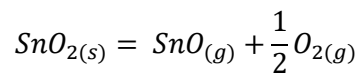
Figure IV-22 : Ségrégation théorique de l'alliage Cu-Sn. A gauche : tension de surface en fonction de la composition en volume. A droite : composition de surface en fonction de la composition en volume.

Pour l'évaluation des indicateurs d'extraction on pourra donc utiliser le fait que Sn a tendance à enrichir la surface.

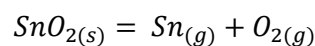
Par contre, si l'on considère que la composition de surface doit être prise en compte et que la ségrégation doit apparaître dans le modèle, on a donc une surface limite de l'échantillon qui constitue une phase à part entière. Prenons l'exemple de l'alliage CuSn26% m., il va subir une ségrégation de surface pour avoir finalement une composition de surface  $\approx$  CuSn68% m. à 1200°C. Or, avec une telle composition on obtient un  $\alpha > 1$  synonyme d'un flux de Sn supérieur au flux de Cu. Plus précisément  $\alpha \approx 2$  ce qui donnerait une composition du dépôt hypothétique égale à Sn80% m, composition relativement proche de la composition de surface. Ainsi, il apparaît clairement que l'utilisation de l'oxygène permet d'améliorer la sélectivité d'extraction de Sn par rapport au Cu.

### Mécanisme

Le diagramme d'équilibre de Sn sous atmosphère oxygénée est montré en Figure IV-23. On constate que sous forme solide, SnO<sub>2</sub> est l'oxyde le plus stable à partir d'une certaine pression d'oxygène. Au-delà de cette même pression l'atmosphère est principalement composée de SnO puis de Sn et enfin de SnO<sub>2</sub>. Dans le cas de l'évaporation de SnO et Sn, on assiste à une évaporation par dissociation avec émission d'oxygène selon :



*Équations IV-6*



Par conséquent les hautes pressions d'oxygène tendent à faire diminuer les pressions d'équilibres de SnO. Concernant le mécanisme d'extraction de Sn, on peut conclure que l'étain liquide réagit avec l'oxygène en surface pour former du SnO<sub>2(s)</sub> qui en un temps très court se sublime majoritairement sous forme SnO<sub>(g)</sub> et minoritairement sous les formes Sn et SnO<sub>2(g)</sub>. La condition nécessaire à l'extraction de Sn est que le SnO<sub>2(s)</sub> se sublime rapidement et diffuse hors de la surface encore plus rapidement. Si ces conditions ne sont pas réunies, il peut y avoir saturation dans la couche limite gazeuse qui induit une formation d'une couche d'oxyde qui stoppe l'extraction (cf. Figure IV-19).



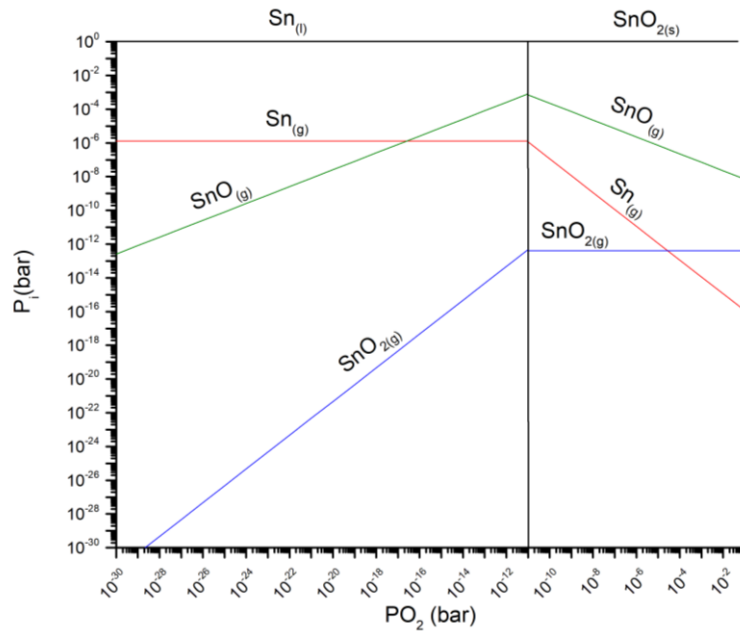
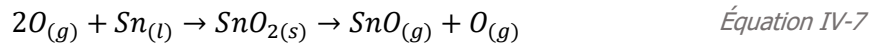


Figure IV-23 : Diagramme d'équilibre de Sn sous atmosphère oxygénée.

Considérons maintenant la réaction suivante :



Que l'on peut réécrire :



On exprime la constante d'équilibre par (on suppose l'activité de Sn unitaire) :

$$K = p_{SnO} / p_O \quad (K = 9,5 \cdot 10^7 \text{ à } 1200^\circ C) \tag{Équation IV-9}$$

Exprimons maintenant les flux de \$O\_{(g)}\$ et \$SnO\_{(g)}\$ au travers de la couche de diffusion :

$$J_O = -\frac{k_O}{RT} (p_{vol}^O - p_S^O) \text{ et } J_{SnO} = -\frac{k_{SnO}}{RT} (p_S^{SnO} - p_{vol}^{SnO}) \tag{Équation IV-10}$$

A l'état stationnaire on considère \$p\_{vol}^{SnO} = 0\$ et \$p\_S^O = 0\$ tant que la vitesse de consommation de \$O\_{(g)}\$ à la surface est rapide devant sa diffusion. En conséquence on obtient :

$$J_O = -\frac{k_O}{RT} \cdot p_{vol}^O \text{ et } J_{SnO} = -\frac{k_{SnO}}{RT} \cdot p_S^{SnO} \tag{Équation IV-11}$$

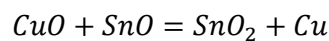
La réaction étant spontanée on a \$J\_O = -J\_{SnO}\$. Ainsi, lorsque l'on augmente \$p\_{vol}^O\$ on augmente \$J\_O\$ donc on augmente également \$J\_{SnO}\$ dans la direction opposée. C'est ce qu'il se passe lorsque l'on observe une augmentation du flux d'extraction corrélé à la pression partielle en oxygène. Or, l'augmentation de \$J\_{SnO}\$ entraîne également une élévation de \$p\_S^{SnO}\$. Si cette dernière est supérieure à la pression partielle

d'équilibre de l'Équation IV-9 alors l'évaporation stoppe et l'échantillon se recouvre d'une couche d'oxyde qui isole l'échantillon du plasma.

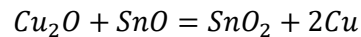
Lorsque l'on prend en compte le système dans sa globalité, à l'aide des diagrammes d'équilibres complexes, on comprend mieux ce qu'il se passe à l'interface. Si l'on trace ce diagramme dans le cas où la phase condensée représente la phase de surface CuSn68% m. dans une atmosphère Ar+3% mol O<sub>2</sub>. et avec un rapport molaire (oxygène atomique/phase condensée) de 4, on est en présence d'un système en excès d'oxygène. Cet excès nous permet de rendre compte des équilibres entre les oxydes (Figure IV-24).

Dans la phase condensée, c'est à dire au niveau de l'échantillon, il se forme en présence d'oxygène, préférentiellement du SnO<sub>2</sub>, le CuO est plus stable à basse température, mais aux environs de 1100°C le Cu<sub>2</sub>O devient majoritaire. Le SnO se forme mais est largement minoritaire par rapport à SnO<sub>2</sub>. Aux environs de 1600°C tous ces oxydes se décomposent ou se dissocient.

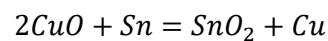
La phase gazeuse est principalement composée de SnO et Cu or, ce ne sont pas les phases qui ont été détectées sur le dépôt en analyse DRX. Mais, connaissant le comportement de la phase condensée, on peut avancer que le SnO évaporée se dépose en SnO<sub>2</sub> au sein d'une atmosphère oxygénée. De plus l'affinité de Sn envers l'oxygène accentue cet effet à travers des réactions métallo-thermique de type :



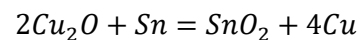
*Équations IV-12*



Ces réactions sont totales et expliquent la composition du dépôt. De même, elles expliquent aussi la sélectivité obtenue. Un atome de Sn ayant plus d'affinité envers l'oxygène que le Cu, on peut donc rajouter un dernier couple de réactions :



*Équations IV-13*



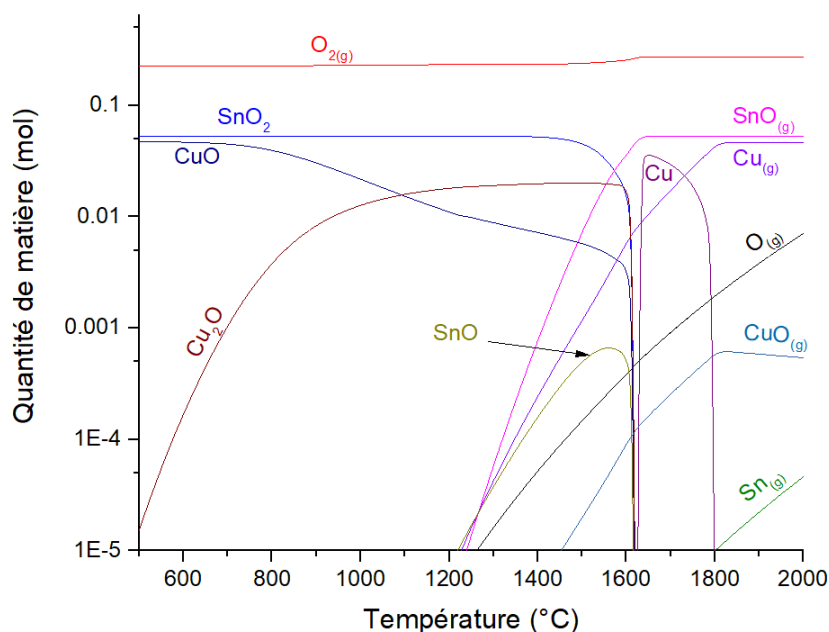
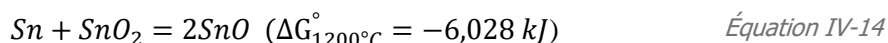
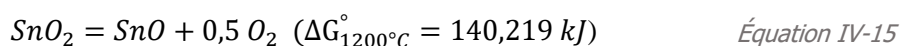


Figure IV-24 : Diagramme d'équilibre complexe CuSn68% m. + Ar+3% mol O<sub>2</sub>.  
rapport molaire oxygène atomique /phase condensée = 4.

Enfin, en analysant dans le détail les équilibres à la surface, on peut se rendre compte qu'il y a d'autres réactions que l'Équation IV-7. En effet la Figure IV-23 prend en compte la présence exclusive de Sn ou SnO<sub>2</sub> pur. En réalité, aux températures considérées il y a dismutation de SnO<sub>2</sub> en présence de Sn selon :



Alors que d'après les valeurs d'enthalpies libres, la réaction considérée précédemment n'est pas spontanée :



En résumé, on a premièrement la dissociation de l'oxygène moléculaire en oxygène atomique. L'oxygène va diffuser à travers la couche de diffusion dont les dimensions sont déterminées par le flux convectif du jet plasma. Arrivé au niveau de l'échantillon fondu, l'oxygène va réagir préférentiellement avec le Sn qui recouvre majoritairement la surface par ségrégation. La surface va être le lieu de différentes réactions d'oxydo-réduction entre l'oxygène le cuivre et l'étain. La molécule extractive SnO<sub>(g)</sub> va être formée préférentiellement en surface et si la pression d'équilibre n'est pas atteinte le SnO<sub>(g)</sub> va pouvoir diffuser hors de la surface pour se retrouver dans les parties les plus chaudes du plasma. Dans cette zone l'enthalpie du plasma permet de dissocier SnO<sub>(g)</sub> en ses constituants élémentaires, qui seront détectés en spectrométrie d'émission optique. L'écoulement plasma va ensuite convoyer les atomes de Sn dans des parties plus froides où l'étain est susceptible de se recombinaison avec l'oxygène et former le dépôt par condensation.

### Sélectivité

Pour ce qui est de la sélectivité celle-ci semble très bonne mais reste à voir si cette sélectivité est aussi bonne dans le cas d'une distillation. Il apparaît que la pression de vapeur saturante de Sn est très proche de celle de Cu (cf. Figure IV-25-gauche). Ainsi, les valeurs de  $\alpha$  sont toutes inférieures à 1 si l'on considère des compositions entre CuSn1% m et CuSn36% m à 1200°C (Figure IV-25-droite).

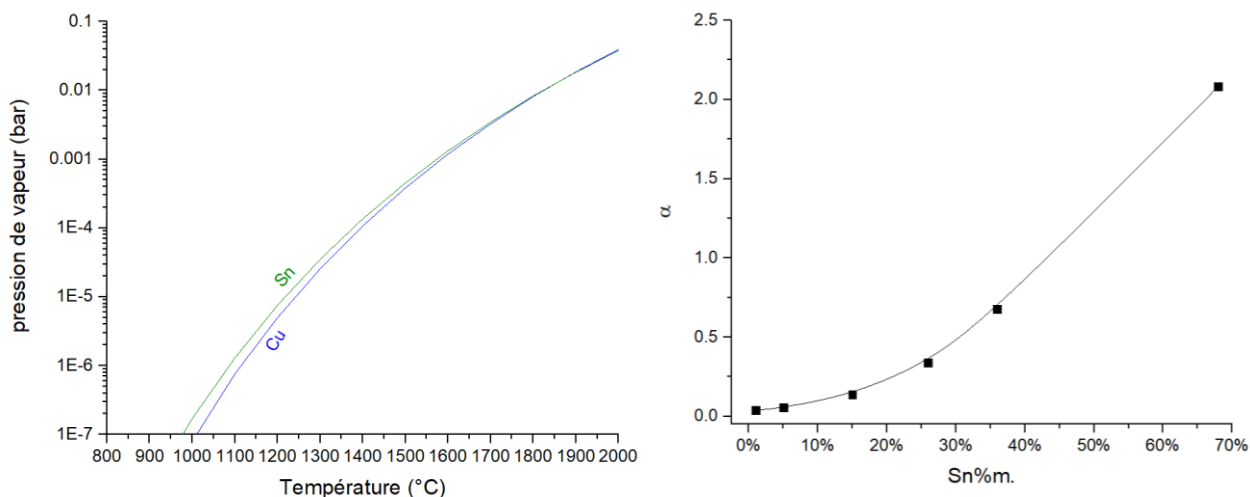


Figure IV-25 : gauche : Pressions d'équilibres de Cu et Sn entre 800 et 2000°C. A droite : Variation du paramètre  $\alpha$  pour différentes concentrations de Sn à 1200°C.

En utilisant le diagramme d'équilibre complexe, on peut estimer la valeur de  $\alpha$  à l'équilibre en fonction de la température et à différentes pressions partielles en oxygène. L'expression de  $\alpha$  est simplement le rapport de la somme des quantités de matières des espèces gazeuses de Sn sur la somme des quantités de matières des espèces gazeuses de Cu multiplié par le ratio molaire Fe/Cu de composition de l'échantillon. Il est important de noter cependant qu'à l'instar de l'étude sur l'alliage Fe-Cu, le manque de données sur le comportement de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en phase gazeuse ne permet pas de considérer celui-ci dans le calcul de  $\alpha$ . Les valeurs de  $\alpha$  issues du diagramme d'équilibre sont donc surestimées. Néanmoins, elle nous donne un bon aperçu du mécanisme déterminant la sélectivité d'extraction.

### Cinétique

Pour ce qui est de la cinétique d'évaporation, quelle que soit la composition de surface les constantes cinétiques sont très faibles par rapport aux résultats obtenus dans cette étude. En effet entre 1200°C et 1300°C, les constantes cinétiques calculées sont 4 ordres de grandeurs en dessous des constantes cinétiques mesurées (cf. Figure IV-26). Une incertitude sur la température a été prise assez grande (100°C) pour prendre en compte les gradients de température et le caractère exothermique de la réaction de surface ajouté au caractère endothermique de l'évaporation.

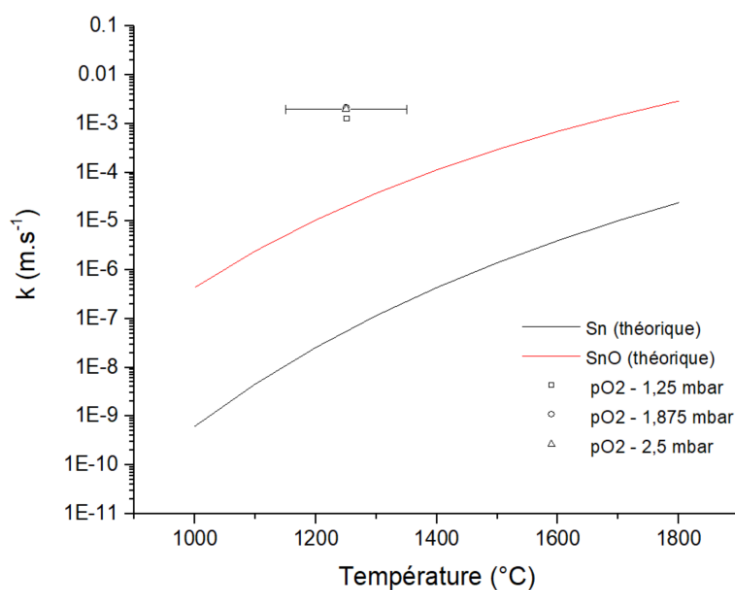


Figure IV-26 : Comparaison des constantes cinétiques d'évaporation de Sn théorique, SnO théorique et SnO expérimentales à différentes valeurs de pressions partielles d'oxygène.

Il existe plusieurs phénomènes pouvant expliquer ces constantes cinétiques élevées. La première explication réside dans la formation d'espèces volatiles comme le dimère  $\text{Sn}_2$  où des espèces polymériques  $\text{Sn}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Sn}_3\text{O}_3$ ,  $\text{Sn}_4\text{O}_4$  [94]. La seconde explication provient de la possibilité de projection de la surface. Néanmoins, l'analyse MEB montre une absence de sphérules au sein du dépôt. La constante cinétique correspondrait donc à une évaporation combinée de plusieurs espèces volatiles de Sn.

Bien que les cinétiques obtenues soient rapides, l'ordre de grandeur des constantes cinétiques est encore trop faible pour une application industrielle. De plus, cette constante cinétique diminue lorsque l'on épuise la matrice en Sn et lorsque l'échantillon devient plus complexe en composition. Ainsi, pour un échantillon  $\text{CuSn}1\%$ m, la constante cinétique d'évaporation de Sn est de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $\alpha = 2,94$ . Les matériaux traités n'ont pas assez de valeur pour pouvoir considérer une application industrielle plasma avec ces paramètres cinétiques. Une étude économique à ce stade d'avancement n'est pas pertinente, car il s'agit dans un premier temps de montrer l'apport de la technologie plasma pour l'industrie du recyclage des métaux à travers la démonstration d'opérations de métallurgie extractive. De plus, une grande puissance énergétique est mis en œuvre pour le traitement d'une faible quantité de matière. Ainsi le calcul de l'énergie spécifique ( $\text{kWh/unité de masse de matériau valorisable}$ ) qui est l'indicateur économique des procédés utilisant de l'énergie électrique n'est pas approprié. Il faut cependant, intégrer cette réalité économique et chercher à optimiser le procédé.

L'optimisation implique la recherche de maximisation des flux et maximisation de la pureté des éléments extraits. Il s'agit donc, d'augmenter la valeur des produits en sortie de réacteur (produit purifié + produit extrait) et/ou d'augmenter la cinétique d'extraction et la pureté des éléments extraits. Dans cette optique, d'autres voies extractives ont été étudiées.

## 2.3 Etude de la polarisation pour l'optimisation des flux d'évaporation

### 2.3.1 Description de la cellule électrochimique

Dans les chapitres précédents, la polarisation a été décrite comme un moyen de modifier le transport de masse au sein de l'échantillon, à sa surface, et dans le plasma. La polarisation peut donc potentiellement modifier voire améliorer les paramètres d'extraction que sont la cinétique et la sélectivité. Le fait que l'électrochimie en milieu plasma est un domaine d'étude récent et que le savoir accumulé en électromigration en métal liquide ne permet pas d'effectuer des prédictions par simulation, le cœur de cette section consiste en une analyse déduite de résultats expérimentaux.

Le circuit électrique de polarisation ressemble à un circuit de cellule électrochimique. A ce titre, les bases fondamentales en électrochimie peuvent être transposées en milieu plasma. On a l'échantillon qui constitue l'électrode de travail, la canne en cuivre qui constitue la contre électrode et le plasma qui constitue l'électrolyte. Seulement, le plasma, à la différence des électrolytes classique, est conducteur électronique et conducteur ionique, ce qui rend l'interprétation complexe. Aussi, il n'existe pas d'électrode de référence à proprement parler, la référence est donnée par le potentiel établi à l'équilibre entre le plasma et l'échantillon, potentiel appelé potentiel flottant. Ce potentiel est induit par l'interaction entre l'échantillon et le plasma, les électrons étant plus diffus que les ions, ils vont charger négativement la couche limite de l'échantillon ce qui va repousser les charges négatives et attirer les charges positives. La distribution de charges à la surface est appelé gaine plasma et est à l'origine du potentiel flottant.

Au sein de cette gaine, il n'y a pas d'électro-neutralité, mais en dehors, le plasma reste neutre. Le transport de masse est modifié lorsque l'on polarise l'échantillon mais on change également la structure de la gaine plasma (cf. Figure IV-27).

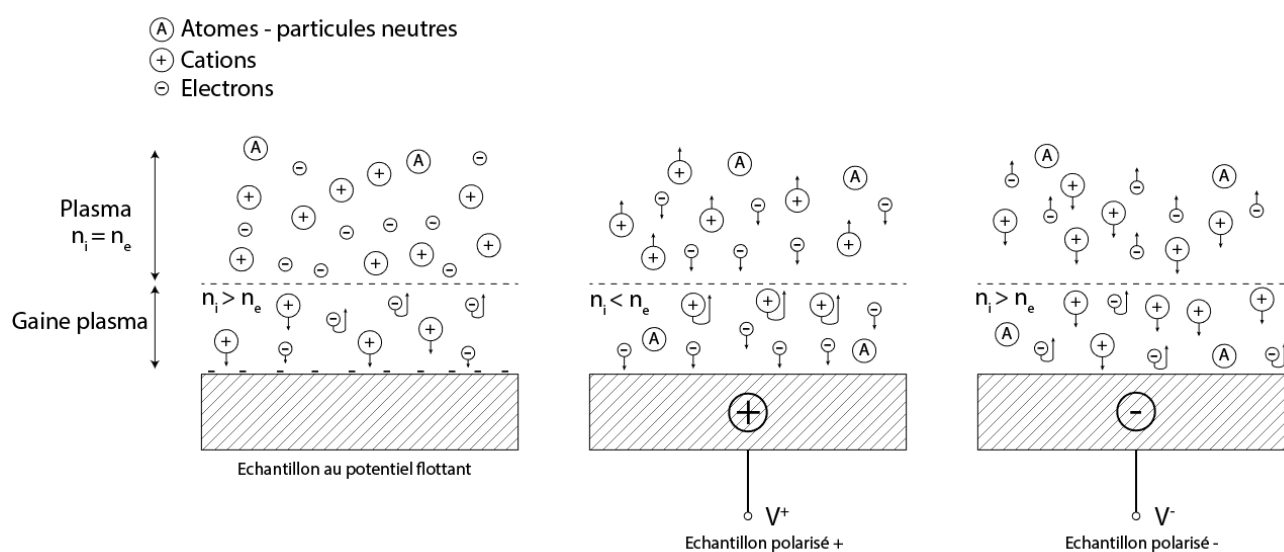


Figure IV-27 : Schémas descriptifs de la gaine plasma à différentes polarisations. A gauche : polarisation nulle – potentiel flottant. Au centre : polarisation positive – régime anodique. A droite : polarisation négative - régime cathodique.

On peut donc avoir changement du transport de masse dans la gaine plasma et des réactions électrochimiques.

### 2.3.2 Analyse des courbes caractéristiques intensité – potentiel

La première étape de l'étude a consisté à tracer les courbes caractéristiques intensité – potentiel des métaux purs Cu et Sn (cf. Figure IV-28). Avant toute interprétation, il est important de noter qu'aux températures de travail, le Cu a un coefficient d'autodiffusion supérieur à celui de Sn et que Cu a également une meilleure conductivité électrique.

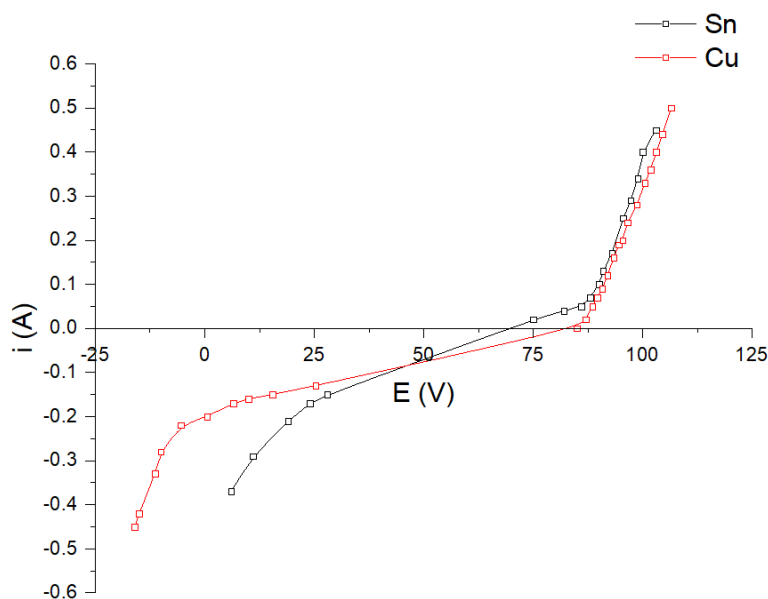


Figure IV-28 : Courbe I-E de Sn et Cu purs.

On voit dans la Figure IV-28 que le potentiel flottant varie entre +75V et +85V environ. Néanmoins, on considère qu'entre +25V et +75V, la polarisation est trop faible pour qu'un courant significatif traverse la surface de l'échantillon. En dehors de cette gamme, la polarisation permet de faire passer un courant électrique. Etant donné que le milieu plasma est conducteur électronique, le courant peut être d'origine faradique et/ou d'origine ohmique. Le courant faradique implique le transport d'électron par réaction électrochimique (oxydation ou réduction) et le courant ohmique correspond au passage d'électrons de la phase métallique à la phase plasma et inversement. Dans les courbes caractéristiques I-E les courants faradiques sont régis par la relation de Butler-Volmer où l'intensité est exponentiellement proportionnelle au potentiel appliqué à l'électrode. Quant à l'intensité de courant ohmique, elle est linéairement proportionnelle au potentiel appliqué.

Il se trouve que les courbes caractéristiques en milieu plasma ne donnent jamais totalement des variations exponentielles ou linéaires. Bien souvent, on assiste à un comportement intermédiaire mêlant courant ohmique et courant faradique. Dans la Figure IV-28, les courants anodiques (positifs) semblent être ohmiques et les courants cathodiques (négatifs) semblent être faradiques. A noter que dans le cas

du courant ohmique, une certaine polarisation doit être appliquée pour permettre de faire passer des électrons entre la phase métallique et la phase plasma. Il doit donc exister une tension « seuil » permettant de passer la barrière de potentiel existant entre les deux phases.

La seconde étape consiste à étudier l'influence de l'oxygène sur les courbes caractéristiques intensité - potentiel. La Figure IV-29 montre ces courbes caractéristiques pour chaque élément constitutif de l'alliage. Tout d'abord on peut remarquer que l'oxygène a peu d'influence en régime cathodique, car on obtient le même comportement qu'en absence d'oxygène. En régime anodique l'interprétation est un peu plus complexe notamment pour le cas de Sn. Dans le cas du Cu, il n'y a plus de comportement linéaire, mais un comportement exponentiel qui révèle une réaction électrochimique. Finalement, le comportement anodique semble impacté par tout changement se produisant en surface.

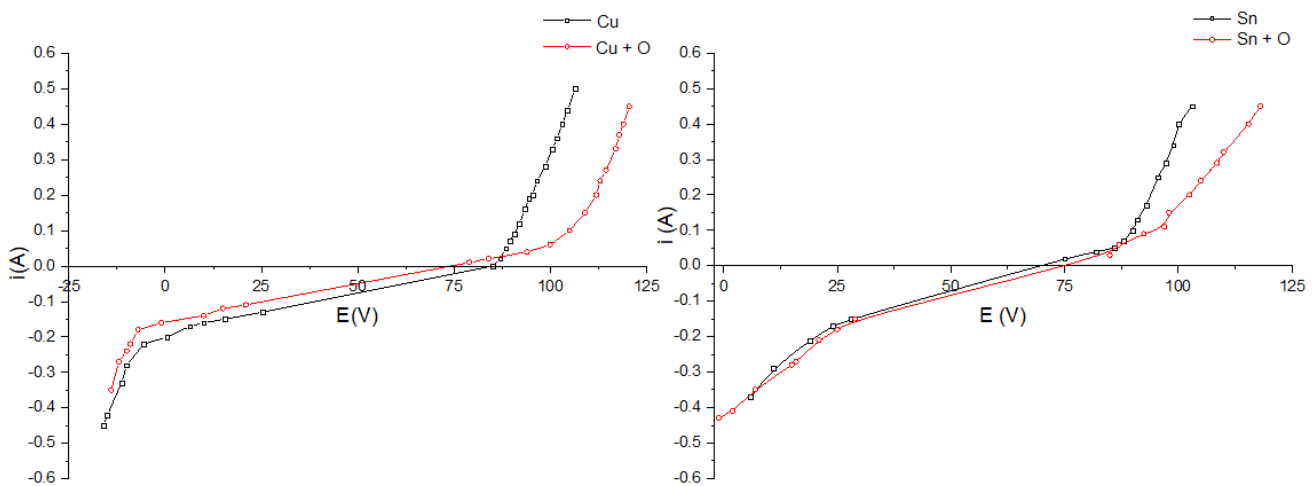


Figure IV-29 : Courbe I-E de Cu et Cu + O (gauche). Courbe I-E de Sn et Sn + O (droite).

Lorsque l'on superpose les deux courbes sous oxygène, on observe des comportements différents en régime cathodique et en régime anodique (cf. Figure IV-30). Le fait que ces courbes caractéristiques soient différentes indiquent, qu'il existe potentiellement un levier électrochimique permettant de modifier les paramètres d'extraction.

Il est intéressant de voir que la courbe caractéristique d'un alliage CuSn équimolaire se situe entre les courbes caractéristiques des composées pures. Cette courbe représente en fait la courbe caractéristique moyenne des courbes de Cu et de Sn. Cette linéarité peut ainsi faciliter les calculs notamment dans des alliages plus complexes, car le courant traversant un échantillon est la moyenne des courants des composants purs de cet échantillon.



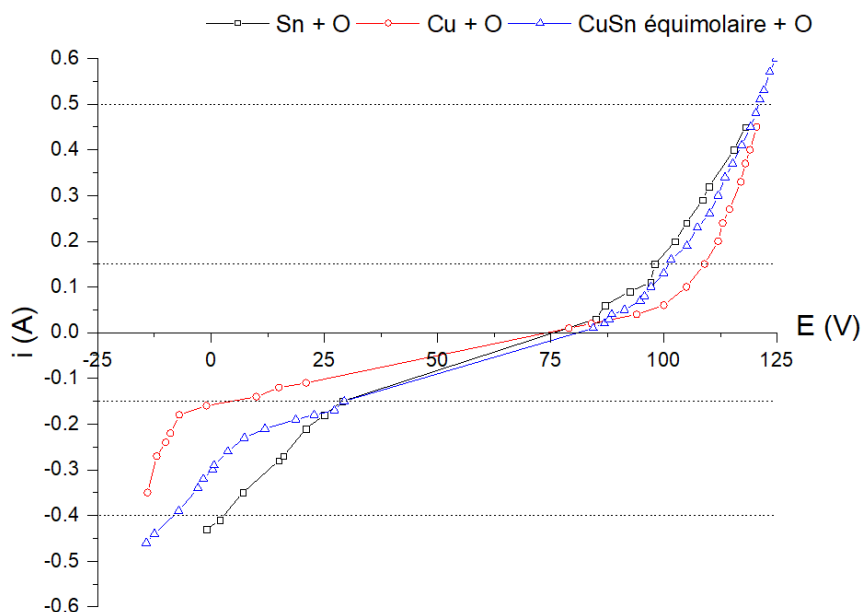


Figure IV-30 : Courbes I-E de Sn + O, Cu + O et CuSn équimolaire + O.

### 2.3.3 Résultats de la polarisation sur lingot CuSn26%*m.* en atmosphère oxygénée

La dernière étape a consisté à mesurer directement l'influence de la polarisation sur les paramètres d'extraction et ce, à différents points de la courbe caractéristique. Les paramètres d'extraction à quatre points de la courbe ont été déterminés à l'issue de traitements semblables à ceux décrits précédemment, avec une pression partielle d'oxygène de 2,5 mbar. Ces points sont issus de quatre intensités d'électrolyse (+500 mA, +150 mA, -150 mA et - 400 mA) et sont représentés sur la Figure IV-30. Les paramètres d'extraction obtenus sont schématisés dans la Figure IV-31.

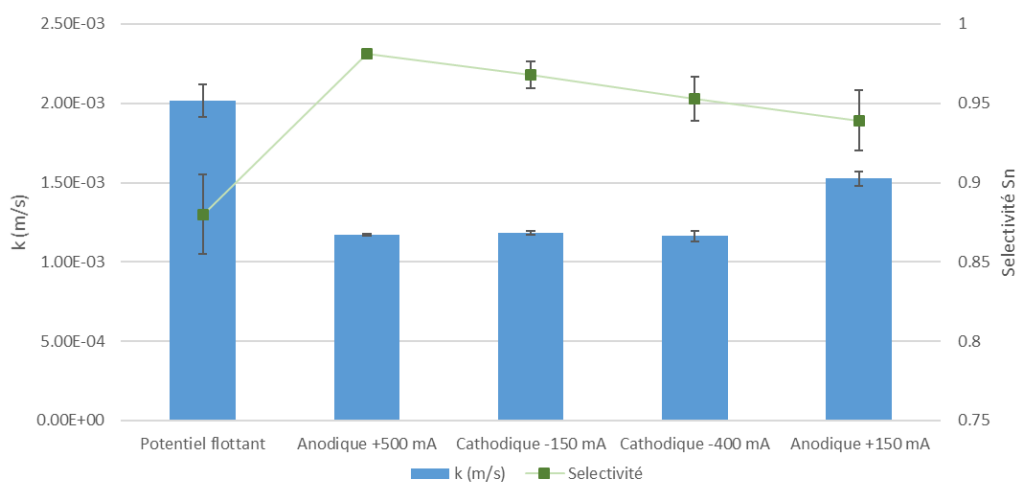


Figure IV-31 : Graphique de comparaison des constantes cinétiques d'évaporation et des sélectivités en fonction de la polarisation à pression partielle d'oxygène = 2,5 mbar.

Il apparaît que sous polarisation, quel que soit sa valeur, la sélectivité est supérieure que sous potentiel flottant. A l'inverse, les cinétiques d'extractions sont inférieures sous polarisation que sous potentiel flottant. La polarisation ferait ainsi diminuer le flux d'évaporation global mais tout en favorisant l'évaporation de Sn vis-à-vis de Cu.

Dans les sections précédentes, il a été expliqué que la sélectivité dépend de la composition de surface des équilibres réactifs, et des pressions d'équilibres. Or, la polarisation peut potentiellement modifier la composition de surface par électro migration et la réactivité de surface par réaction d'oxydation-réduction. Par contre, à première vue, il n'y a pas de logique concernant les valeurs de sélectivité selon les intensités d'électrolyse. En effet, une électrolyse à fort courant anodique (+500 mA) donnera une sélectivité légèrement supérieure à une électrolyse sous faible courant cathodique (-150 mA). Un degré de compréhension supérieur doit être atteint afin de comprendre en profondeur l'action de la polarisation au sein de l'interface matériau-plasma. Des méthodes expérimentales et des plans expérimentaux doivent être mis en place afin de comprendre l'influence d'une polarisation sur le transport de masse (électro-migration, valeur de  $Z^*$ ) ainsi que sur les réactions d'oxydo-réduction pouvant prendre place au niveau de l'interface.

Finalement, il a été déduit que la sélectivité pouvait augmenter sous polarisation. Par ailleurs, on sait que l'augmentation de la pression partielle en oxygène fait augmenter les cinétiques d'extraction (jusqu'à une valeur limite) mais que la sélectivité associée avait tendance à diminuer. Ainsi, la combinaison des deux méthodes pourrait permettre d'avoir des cinétiques d'extractions élevés tout en maintenant des sélectivités correctes. L'expérience suivante a été menée afin de confirmer cette hypothèse : traitement de CuSn26%*m*. sous  $pO_2 = 3,5$  mbar et sous polarisation cathodique de  $-300$  mA. Les résultats de ce traitement et la comparaison avec d'autres traitements sont montrés en Figure IV-32.

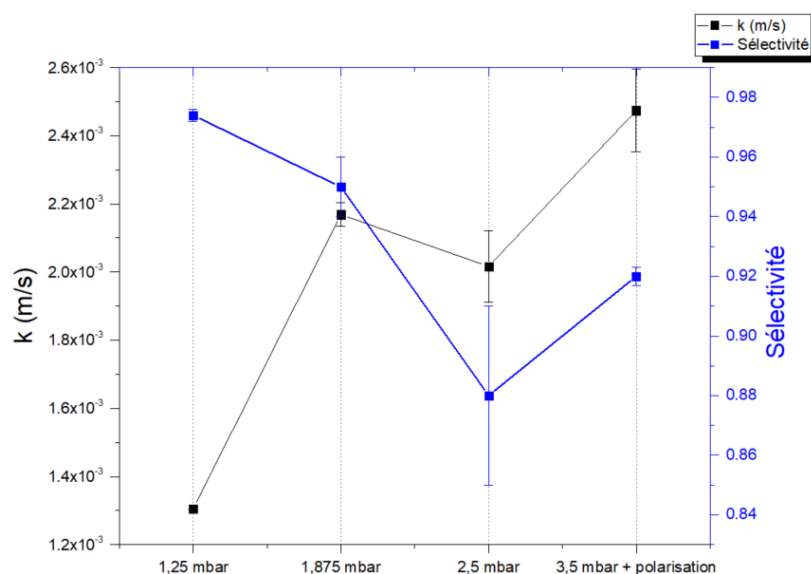


Figure IV-32 : Influence de la polarisation et de l'augmentation de la pression partielle en oxygène sur la constante cinétique d'évaporation et la sélectivité.

On observe qu'à une pression partielle d'oxygène de 3,5 mbar la cinétique d'évaporation de Sn augmente. Le flux limite n'est donc pas atteint. Du côté de la sélectivité les expériences précédentes ont montré que la sélectivité a tendance à s'effondrer lorsque que la cinétique augmente. Or, on peut voir que si l'on applique une polarisation, la sélectivité tend à se maintenir. Compte tenu des incertitudes et notamment celle sur la sélectivité à 2,5 mbar, il est difficile d'avancer que la sélectivité a significativement augmenté, à défaut on peut dire qu'elle est maintenue.

#### **2.3.4 Résultats de la polarisation sur lingot CuSn10% en atmosphère oxygénée**

Des expériences de polarisation ont aussi été réalisées sur des échantillons à faible concentration d'étain (CuSn10%). Il a été mentionné dans la section 2.2.5 qu'à ces faibles concentrations en Sn, la cinétique d'évaporation était beaucoup plus faible et le paramètre  $\alpha$  proche de 2. Ce qui signifie : un ratio de flux d'évaporation Sn/Cu deux fois supérieur au ratio de composition Sn/Cu de l'échantillon. Ces valeurs de  $\alpha$  associées à une cinétique lente, ne présentent pas d'intérêt pour ce genre de procédés. De manière similaire au protocole effectué sur un alliage CuSn26%, nous avons étudié l'influence de la polarisation sur les paramètres d'extraction et notamment sur la valeur de  $\alpha$  (valeur reliée à la sélectivité). Les résultats obtenus ne montrent aucune influence notable de la polarisation sur la valeur de  $\alpha$ . En effet, le mécanisme général tel qu'il a été présenté dépend fortement de l'état de surface (composition, activité, réactivité). Or les faibles teneurs induisent des faibles concentrations de surface ainsi que de faibles activités. Par conséquent il a été étudié par la suite, non pas des réactions de surface mais des réactions de volume, avec pour objectif de voir leur influence sur les paramètres thermocinétiques d'extractions et ce, sur des gammes de concentration différentes.

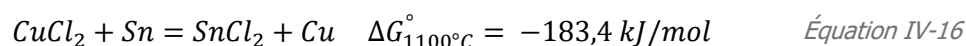
## **2.4 Influence du chlore dans le traitement de ternaires types CuSn26% + In 100-150 ppm**

### **2.4.1 Additif chloré et réaction de chloration**

Dans une quête mutuelle d'optimisation de compréhension, des traitements sous atmosphère chlorée ont été réalisés sur un échantillon CuSn26% avec un ajout de 100 à 150 ppm d'indium. L'échantillon à traiter devient donc plus complexe car c'est un alliage ternaire dont chaque constituant est d'intérêt. Il s'agit ainsi d'extraire le Sn et le In de cette fraction cuivreuse. L'indium a été incorporé dans l'alliage à hauteur de 150 ppm car c'est la teneur observée dans les analyses de cartes de circuits imprimés effectuées par Eco-systèmes.

L'atmosphère chlorée permettrait de former des chlorures métalliques qui sont beaucoup plus volatiles que leurs oxydes respectifs (cf. Figure IV-33) et l'on peut ainsi augmenter les cinétiques d'extraction. Au lieu d'utiliser du dichlore qui est un gaz toxique compliqué à stocker, il est possible d'utiliser un additif chloré solide qui va échanger ses chlorures. On a donc une réaction de volume qui non seulement, augmentera les flux d'extraction, mais qui pourra également extraire des éléments en faibles concentrations comme l'indium.

Pour réaliser cette étude, nous avons réalisé des pastilles de  $\text{CuCl}_2$ , pouvant être utilisées en tant qu'additifs chlorés. Ils présentent l'avantage d'être composés de Cu et donc lors de la réaction d'échange de chlorure, le Cu réduit sera collecté par l'échantillon selon :



Cette réaction est thermodynamiquement favorable, et il se trouve que  $\text{CuCl}_2$  est un réducteur fort qui permet de former des chlorures de Sn et In comme le montre le diagramme d'Ellingham (cf. Figure IV-34).

Si l'on considère la réaction d'un point de vue massique, pour 1g de  $\text{CuCl}_2$  on a, dans le cas d'une réaction totale :

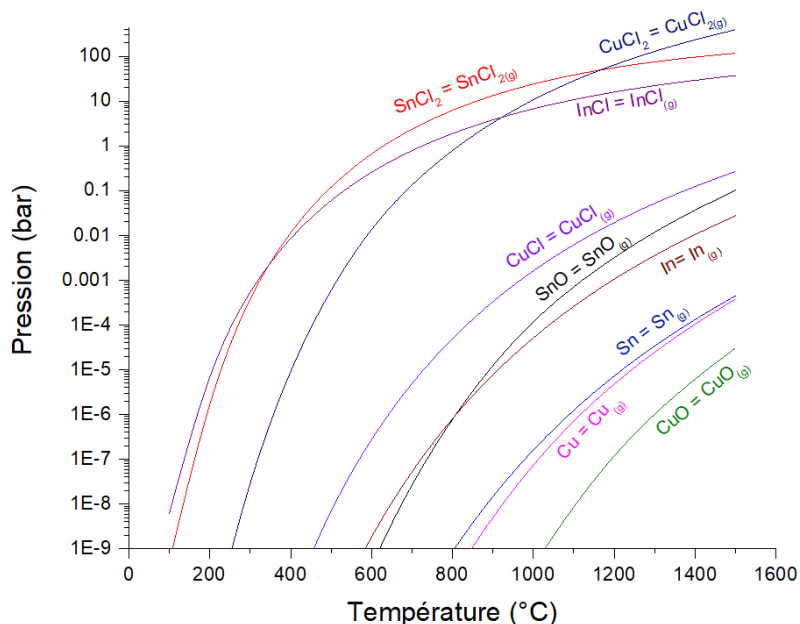
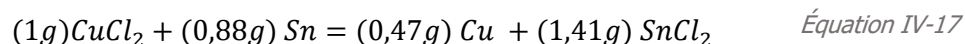


Figure IV-33 : Pressions de vapeurs saturantes du Cu, Sn, In et leurs chlorures et oxydes respectifs.

Or, le  $\text{SnCl}_2$  de par ses applications présente un prix de vente supérieur à toutes les autres espèces de la réaction, toutes masses étant égales par ailleurs. Le  $\text{CuCl}_2$  est légèrement plus cher que le Cu mais avec les masses produites cette réaction est considérée comme génératrice de valeur sous certaines conditions de puretés.

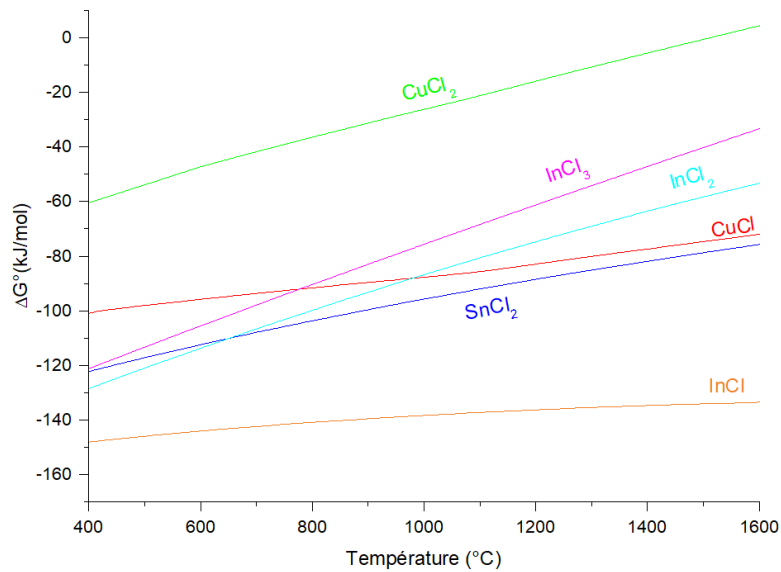


Figure IV-34 : Diagramme d'Ellingham chlorure de In, Cu et Sn.

#### 2.4.2 Traitement préliminaire : CuSn26%*m.* + In 100-150 ppm

Avant toute chloration, une matrice CuSn26%*m.* + In 100 ppm a été traitée sous oxygène afin de vérifier si l'indium pouvait être extrait et voir si la présence d'indium influence l'extraction de Sn. Cette matrice a été traitée de manière identique aux matrices de la section 2.2.3 à exactement 1,875 et 2,5 mbar en pression partielle d'oxygène. L'analyse quantitative de In au niveau des dépôts et au sein des échantillons a été effectuée par LIBS. La raie d'analyse de l'indium à 451,13 nm a été choisie car elle est très sensible comme l'indique la valeur de la probabilité de transition  $A_{pk} = 8,9 \cdot 10^7$ . Cette même raie a été observée par OES lors du traitement à  $pO_2 = 2,5$  mbar afin de déterminer si l'indium peut être

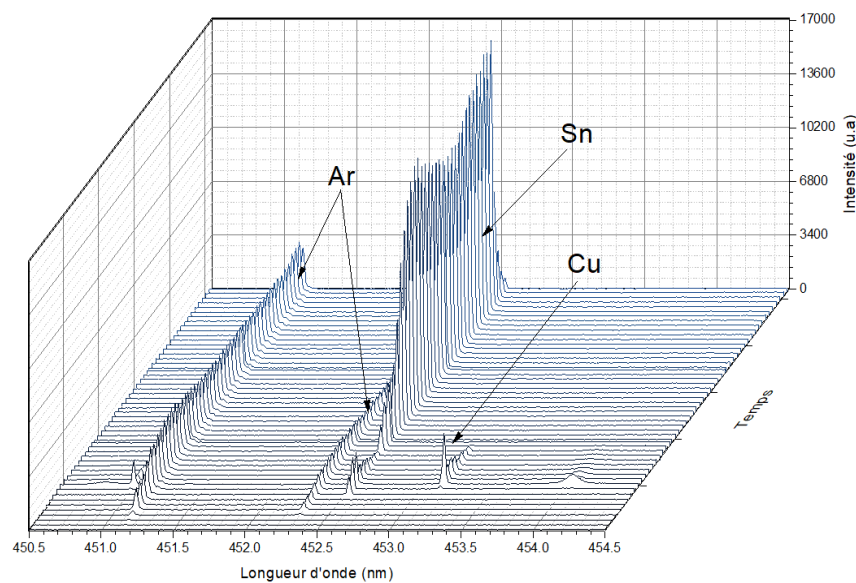


Figure IV-35 : Spectrogramme d'émission optique du traitement de CuSn26%*m.* + In 100-150 ppm sous pression partielle d'oxygène = 2,5 mbar.

extrait sous atmosphère oxygénée. Le spectre OES ne montre pas d'extraction de In (cf. Figure IV-35) et a une allure semblable aux spectres d'émission de CuSn26%*m*.

L'analyse LIBS des plaques de captation montre néanmoins une présence de In. Les résultats quantitatifs ont été obtenus à l'aide de courbes de calibrations Cu-Sn et In-Sn, de sorte que l'on peut déterminer la composition globale de l'échantillon. Avec cette méthode, on admet que l'effet de matrice du Cu est négligeable lors de l'analyse du ratio In-Sn. Les résultats d'analyse ex-situ sont présentés dans le Tableau IV-5.

*Tableau IV-5 : Tableau récapitulatif des résultats d'extraction de In sous atmosphère oxygénée.*

	Echantillon avant traitement			Dépôt		
	pO <sub>2</sub> (mbar)	In (ppm)	ratio In/Sn	% <i>m</i> . Sn	In (ppm)	ratio In/Sn
<b>CuSn26%<i>m</i> (1)</b>	1,875	104 ± 2	0,04%	0,95 ± 0,02	373 ± 6	0,039%
<b>CuSn26%<i>m</i> (2)</b>	2,5	105 ± 2	0,04%	0,89 ± 0,02	365 ± 1	0,041%

Finalement, on observe une proportion de In plus importante dans le dépôt que dans l'échantillon de départ. Mais si on regarde le ratio In/Sn on voit qu'il reste constant, ce qui signifie que la proportion de In augmente globalement car le Cu est très peu extrait. On a donc In qui est moins dilué dans le dépôt que dans l'échantillon, mais qui voit sa fraction massique vis-à-vis de Sn rester constante. Le ratio In-Sn est le même dans l'échantillon et le dépôt. On a donc une évaporation dite congruente qui révèle un départ simultané et indissociable de In et Sn en atmosphère oxygénée.

### 2.4.3 Traitement de chloration

#### Mécanisme réactionnel

La réaction de chloration présentée précédemment est la réaction idéale, mais en réalité il y a des équilibres réactionnels plus complexes. Si l'on analyse le comportement de l'additif CuCl<sub>2</sub> en fonction de la température on constate qu'à relativement basse température celui-ci n'est plus stable. Il se décompose partiellement pour donner du Cl<sub>2(g)</sub> et du CuCl. Le CuCl et CuCl<sub>2</sub> vont ensuite s'évaporer aux alentours de 600°C pour donner plusieurs espèces volatiles tels que CuCl<sub>2(g)</sub>, CuCl<sub>(g)</sub>, et des espèces polymériques comme Cu<sub>3</sub>Cl<sub>3(g)</sub> et Cu<sub>4</sub>Cl<sub>4(g)</sub>. La Figure IV-36 montre le diagramme d'équilibre complexe en ayant en condition de départ du CuCl<sub>2</sub> pur à hauteur de 1,5.10<sup>-2</sup> moles. Il en résulte que la réaction ne peut pas être totale car l'échantillon CuSn26% commence à fondre vers 800°C et à cette même température du chlore est déjà libéré. En effet pour que la réaction soit totale il faut qu'idéalement l'échantillon fondu rentre en contact avec l'additif sous forme condensée. Toutefois, cette perte peut être négligeable car la montée en température au sein du réacteur est rapide. En 1 min 30 la température du creuset passe de 600°C à 900°C. De plus, l'additif est placé sous l'échantillon sous une forme

compacte analogue à une pastille afin de maximiser le contact entre les réactifs et diminuer les différences de comportement thermiques. Pour cette campagne d'essais, des pastilles de masses comprises entre 10 et 140 mg ont été utilisées.

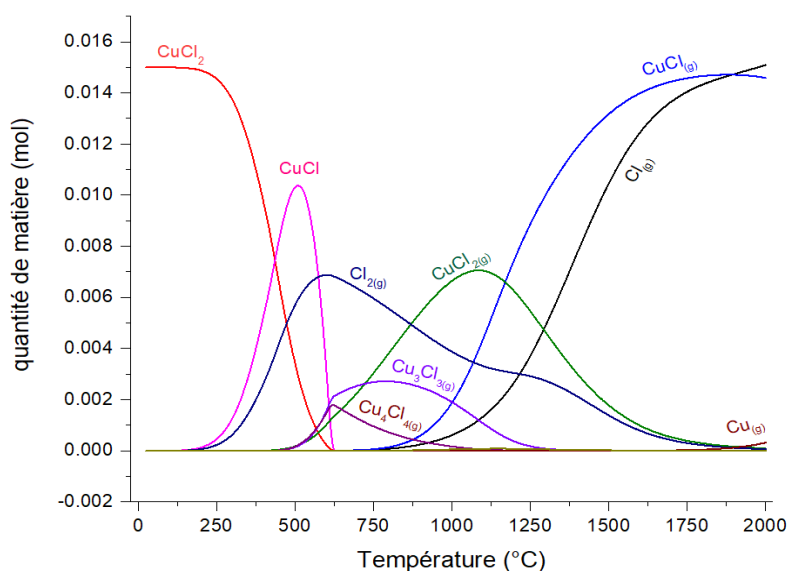


Figure IV-36 : Diagramme d'équilibre complexe de  $\text{CuCl}_2$   $1,5 \cdot 10^{-2}$  mol.

La configuration adoptée se révèle efficace, car on observe en spectroscopie d'émission optique des pics d'intensité succincts de Sn et Cu. Bien avant l'apparition de ce pic, on observe une émission de Sn qui correspond à l'évaporation des oxydes de Sn résiduels. On observe également à la caméra que l'échantillon se déforme sous l'apparition de bulles de gaz, ce qui prouve que les éléments gazeux sont bien en contact avec l'échantillon liquide. S'en suit une émission de Sn et Cu très intense au moment où la réaction d'échange de Cl a lieu, mais cette émission simultanée pose la question de la sélectivité et remet en cause la réaction proposée. En effet, si la réaction proposée était correcte, il n'y aurait pas eu une émission de Cu aussi intense, mais un rapport d'intensité semblable à ce qui a été obtenu sous oxygène.

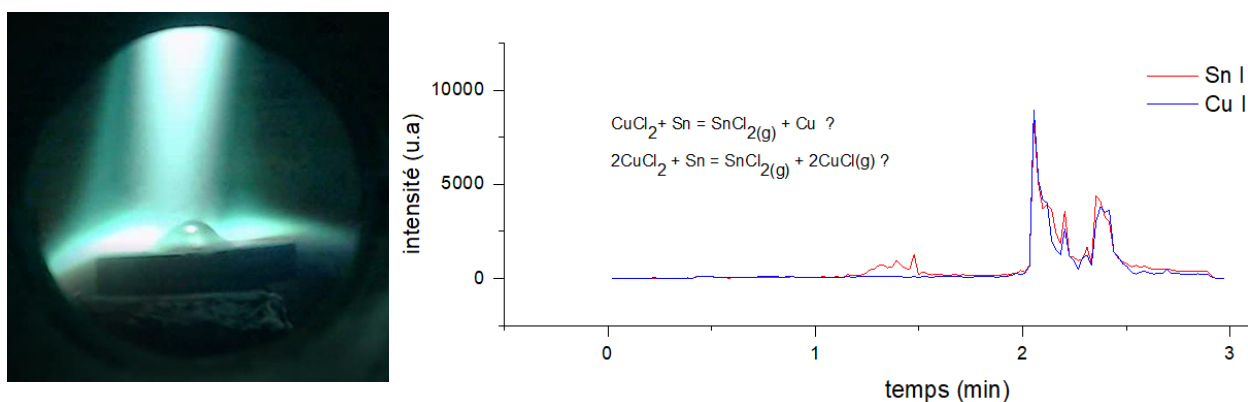
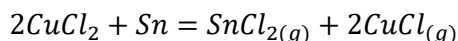


Figure IV-37 : À gauche : Capture vidéo montrant la mise en contact optimale des réactifs. À droite : Suivi temporel des intensités d'émission de Sn et Cu.

L'étude des équilibres réactionnels qui peuvent intervenir nous montre qu'un couple de réaction prédomine dans le système. Les enthalpies libres de plusieurs réactions en fonction de la température sont tracées dans la Figure IV-38. On y voit une explication à l'évaporation simultanée du Cu et du Sn qui peut être dû à l'équilibre réactionnel suivant :



Équation IV-18

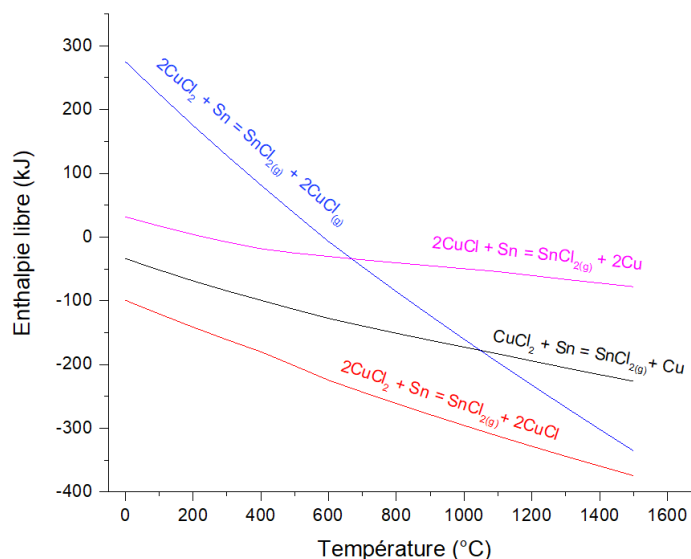


Figure IV-38 : Courbes des enthalpies libres de réactions de chloration de Sn par l'action du chlorure de cuivre.

En effet à partir de 1000°C la réaction proposée initialement n'est plus prédominante et la nouvelle réaction détermine les espèces qui vont s'évaporer. Par ailleurs, le CuCl non évaporé peut réagir avec le Sn mais la réaction est moins favorable.

En traçant le diagramme d'équilibre complexe d'un mélange de 0,015 mol de CuCl<sub>2</sub> au contact de respectivement 0,085 et 0,015 mol de Cu et Sn, on peut affiner la compréhension du mécanisme. Dans une large gamme de température (entre 500 et 1500°C) le SnCl<sub>2(g)</sub> constitue l'espèce gazeuse majoritaire. Au-delà et jusqu'à 2500°C l'évaporation du Cu est majoritaire suivi de l'évaporation de CuCl<sub>(g)</sub> et SnCl<sub>(g)</sub>. Il est donc important de rester dans des gammes de températures inférieures à 1500°C. Ce qui fut le cas, car les températures de traitements ont été mesurées approximativement égales à 1000°C. Les espèces chlorés volatiles vont se retrouver dans les zones chaudes du plasma et vont de dissocier, ainsi à 3000°C la majeure partie de ces espèces sont dissociées. La question qui reste en suspens est la recombinaison de ces espèces dissociées lorsque que celles-ci traversent les zones plus froides du plasma, et ce, afin de récupérer par condensation le SnCl<sub>2</sub> présentant un intérêt économique. La réponse à cette question peut être apportée par analyse de dépôts issus de l'évaporation. Afin d'avoir une vision la plus correcte possible, il s'agit donc maintenant, d'étudier les caractéristiques thermocinétiques de l'extraction et de les comparer à la voie oxyde.



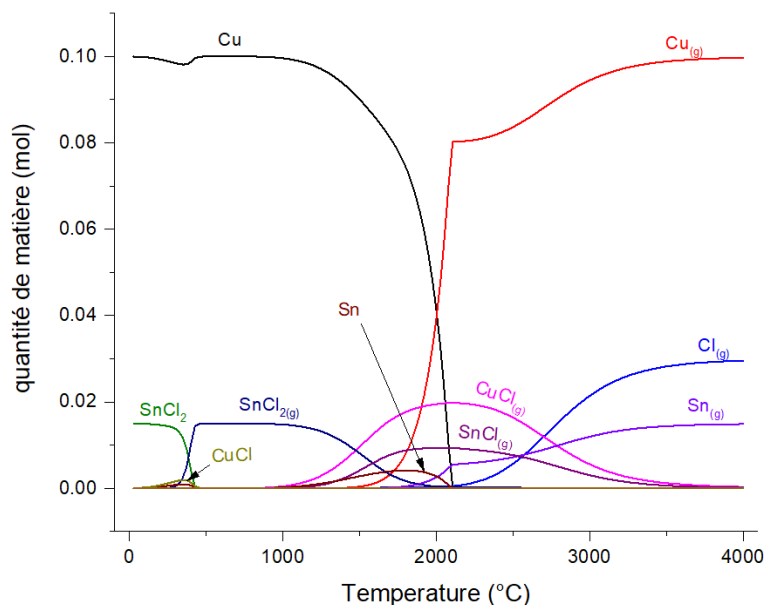


Figure IV-39 : Diagramme d'équilibre complexe : 0,015 mol  $\text{CuCl}_2$ , + 0,085 mol Cu + 0,015 mol Sn.

### Caractérisation de l'extraction de Sn et In

Lors du traitement par ajout d'additif chloré nous avons mis en évidence (cf. Figure IV-37) que l'évaporation avait lieu de manière succincte mais intense. Dès que les conditions le permettent, la réaction s'initie et les chlorures volatiles, ayant globalement une grande pression de vapeur saturante, sont évaporés de la matrice  $\text{CuSn26}\%$ . L'indium étant contenu en très faible quantité dans la matrice, la question du mécanisme ne s'est pas posé initialement. Or, il s'avère que sous atmosphère chlorée, la raie d'indium a été détectée avec une forte intensité (Figure IV-40).

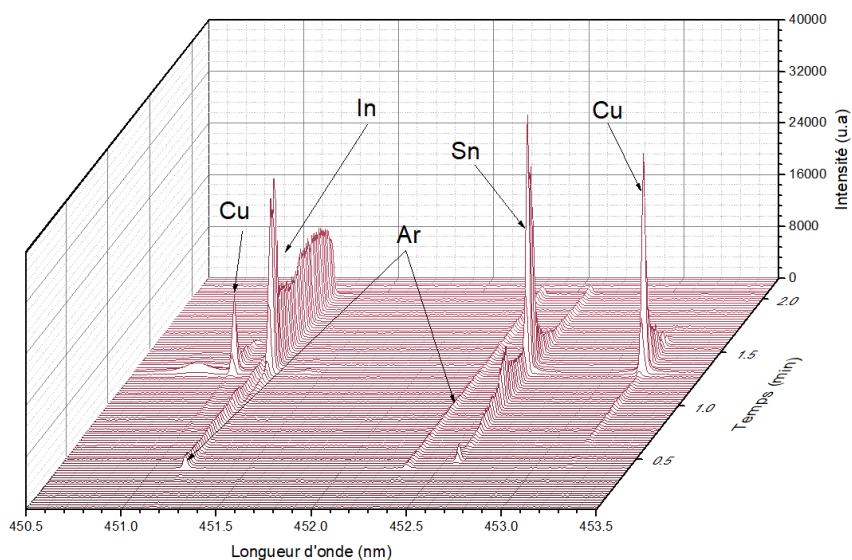


Figure IV-40 : Spectrogramme d'émission du traitement de chloration de  $\text{CuSn26}\%$ . + In 100-150 ppm.

De manière générale, de grandes pertes de masse ont lieu en un temps très court. On ne peut pas vraiment parler de flux d'évaporation, étant donné le caractère transitoire de l'extraction. Toutefois, afin de comparer les deux voies, il peut être intéressant d'évaluer un flux équivalent. Sous atmosphère oxygénée les flux d'extraction atteignent  $\sim 3\text{-}5 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Avec un additif chloré les flux sont estimés à  $\sim 35\text{-}38 \text{ mg}\cdot\text{min}\cdot\text{cm}^{-2}$  et ces flux sont fonctions de la masse d'additif ajouté, on peut donc en théorie augmenter ces flux d'extraction. Finalement, le fait que ces flux soient plus élevés est la conséquence directe des grandes pressions de vapeurs saturantes des chlorures.

La présence de In est confirmée sur les plaques de captations en silicium. L'analyse DRX montre une présence d'indium en solution solide avec l'étain (cf. Figure IV-41). Une phase riche en cuivre a été détectée, cette phase a pour formule stœchiométrique  $\text{Cu}_{3,022}\text{Sn}_{0,978}$  et correspond une composition proche de composition de la matrice  $\text{CuSn}_{26\%m}$ . Ici encore, il semble y avoir des projections de la matrice, ce qui n'est pas surprenant si l'on tient compte de l'apparition de bulles de gaz au sein de l'échantillon (cf. Figure IV-37).

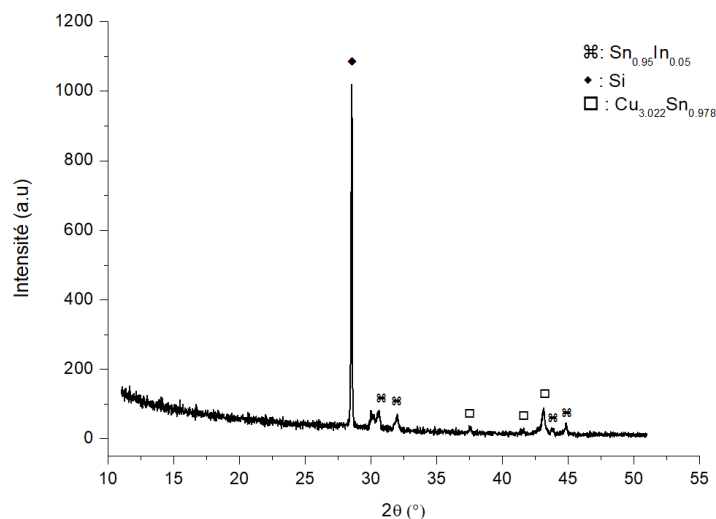


Figure IV-41 : Diffractogramme du dépôt obtenu après traitement de chloration de  $\text{CuSn}_{26\%m}$ . + In 100-150 ppm.

Les analyses LIBS permettent de caractériser de manière semi-quantitative les dépôts obtenus. On observe un dépôt au niveau du creuset et au niveau de la plaque de captation en silicium. Une analyse par pointés LIBS a été effectuée le long d'une ligne de 6 cm délimitée par l'échantillon et ayant pour direction la sortie du réacteur vers la pompe (cf. Figure IV-42). Il apparaît que le dépôt est assez hétérogène en composition. Les 3 premières analyses proviennent de pointés laser effectués sur le creuset c'est-à-dire proche de l'échantillon. Dans les 20 premiers millimètres, la concentration en indium est assez élevée et atteint 4% m., soit 100 fois le rapport massique In-Sn mesuré dans l'échantillon et dans le dépôt obtenu sous oxygène. La concentration en In diminue ensuite (1% m. puis 0,3% m.) pour atteindre une valeur relativement constante (0,15% m.) au niveau de la plaque, sur approximativement 20 mm. Au-delà, entre 40 et 60 mm, le rapport massique In-Sn augmente et passe de 0,25% m à 0,5% m. A l'instar de l'indium, le rapport massique Sn-Cu a un profil similaire. Au niveau du creuset la fraction

en Sn atteint 96% m. mais cette fraction diminue rapidement en dessous de 80% m. pour atteindre un minimum de 77% m. Ensuite cette fraction augmente progressivement 94% m.

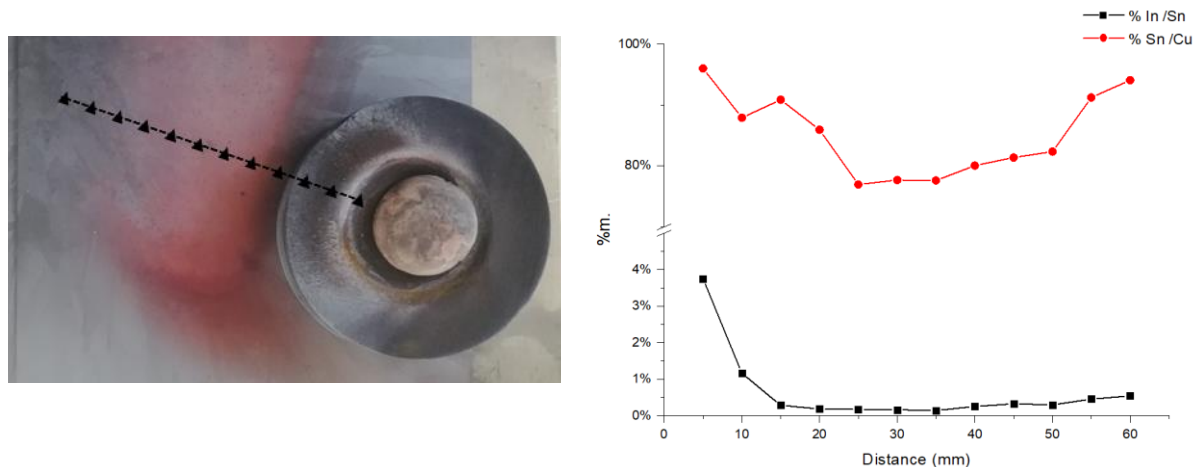


Figure IV-42 : Cliché de la procédure d'analyse LIBS en profilométrie linéaire (gauche). Profil linéaire obtenu par analyse LIBS (droite).

Le comportement identique des deux ratios massiques relève qu'il existe une zone où la concentration en étain et la concentration en indium sont plus faibles qu'ailleurs. Cette zone correspond à une zone de dépôt préférentielle des projections. Les projections ayant des concentrations proches de la concentration de la matrice, il existe alors une plus faible proportion en Sn et en In. Il est important de noter que la fraction en In bien que relativement faible dans la zone de projection est nettement supérieure à la fraction au sein de l'échantillon. Cela montre ainsi l'apport de cette méthode dans l'extraction d'éléments contenus en faible quantité.

### Optimisation de l'extraction

Afin de réduire la part de projection dans le dépôt, il a été décidé de réduire la température de traitement d'environ 150°C. Pour cela, la distance entre la torche et l'échantillon a été abaissée de 1 cm. Dans ces conditions plus douces, la montée en température est plus lente ce qui permet une expansion gazeuse plus contrôlée pour enfin obtenir des dépôts avec moins de projections. La caractérisation des dépôts montre un ratio Sn-Cu plus constant avec de faibles variations entre le creuset et la plaque de captation. Sur le creuset on mesure 97% m.  $\pm$  2% m. de Sn et 88% m.  $\pm$  1% m. au niveau de la plaque. La diminution des projections réduit l'hétérogénéité du dépôt et augmente sa valeur moyenne en Sn. Pour ce qui est de In, on observe un dépôt très hétérogène mais très largement supérieur aux dépôts obtenus précédemment. On obtient des rapports massiques In-Sn qui varient entre 1,5% m. et 20% m. Une explication peut être apportée par la Figure IV-33 et la Figure IV-34. Il semble qu'à plus basse température la différence entre les pressions d'équilibres de SnCl<sub>2</sub> et InCl diminuent. De plus, InCl est le chlorure qui a l'enthalpie de formation la plus négative parmi les constituants de la matrice.

En revanche, le dépôt obtenu ne contient pas de chlorure, ce qui était l'objectif initial. Les conditions du plasma sont trop extrêmes pour pouvoir évaporer puis déposer des chlorures. Ces derniers se

recombinent donc en dichlore qui en plus de sa toxicité induit une corrosion par piqure au sein de la paroi interne du réacteur. Afin de préserver le réacteur, les essais ont été arrêtés et une autre technique extractive a été proposée afin de résoudre ces problèmes de dissociation de molécules extractives et de corrosion induite.

## 2.5 Synthèse

Après la preuve de concept portée sur l'alliage Fe-Cu, il a été décidé d'explorer les capacités du procédé plasma pour la réalisation d'opérations d'extractions sur un alliage binaire CuSn26%m. Cet alliage reprend la composition type et majoritaire des cartes de circuits imprimées dites intermédiaires.

L'influence de l'oxygène a été mis en évidence par la formation et l'évaporation en surface d'oxydes volatiles. Cette influence est notable, car elle permet dans un premier temps d'augmenter les flux d'évaporation et dans un second temps de séparer le Sn de Cu à travers des différences de réactivités et des différences de pressions de vapeurs saturantes des oxydes formés. Les analyses in et ex-situ ont permis de proposer des mécanismes d'extraction, et les résultats de ces mesures ont permis de caractériser cette extraction et d'étudier l'influence de certains paramètres. Le résumé des influences de différents paramètres sur les caractéristiques d'extraction est schématisé en Figure IV-43.

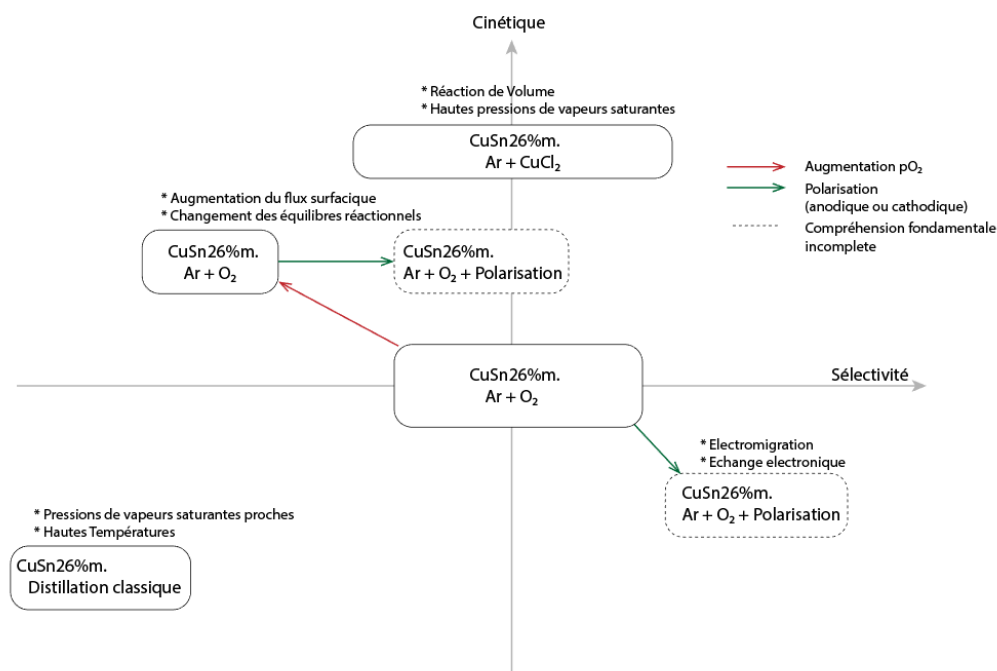


Figure IV-43 : Schéma synthétique de l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur les caractéristiques d'extraction.

Il est mis en évidence que la cinétique d'extraction est augmentée par l'apport d'oxygène, mais parallèlement, la sélectivité tend à diminuer. Quant à la sélectivité, elle peut, pour une même valeur de pression partielle d'oxygène, être augmentée par la polarisation de l'échantillon. Toutefois, les mécanismes fondamentaux de l'action de la polarisation sur les paramètres d'extraction n'ont pas été

complètement déterminés. Il en résulte que, pour contrebalancer la perte de sélectivité quand on augmente la pression partielle d'oxygène, on peut utiliser la polarisation. Ainsi, on augmente les flux d'évaporation tout en maintenant une bonne sélectivité. L'action combinée de ces deux degrés de liberté semble donc être une bonne stratégie, cependant, les flux observés sont assez faibles pour une application industrielle et les cinétiques d'extraction diminuent lorsque la concentration de l'élément à extraire diminue au sein de la matrice.

On peut ainsi, envisager le traitement plasma pour les hautes concentrations suivi d'un traitement hydrométallurgique qui prend le relais quand le traitement plasma n'est plus efficace. Ou bien il faut continuer à explorer les possibilités de ce procédé en vue d'augmenter son efficacité. Une voie annexe à la voie oxyde a été étudiée : c'est la voie chlorure. Les chlorures peuvent être ajoutés directement au sein de la matrice métallique fondu, par l'intermédiaire d'un additif chloré tel que  $\text{CuCl}_2$ . Il se trouve que les pressions de vapeurs saturantes des chlorures métalliques sont plus élevées que celles des oxydes correspondants, ceci augmente donc les flux d'évaporation. Par ailleurs, le fait que la réaction de formation des chlorures se produise au cœur de l'échantillon permet de s'affranchir des limitations liées à la surface (rapport A/V, composition, ségrégation, activités) et d'augmenter considérablement les flux d'extraction. Un autre avantage de cette voie chlorure, est qu'elle permet d'extraire des éléments contenus en faibles proportions comme l'indium et d'enrichir celui-ci dans la fraction extraite. L'apport du plasma dans le cas de la voie chlorée se mesure ainsi par la montée rapide en température qui permet la mise en contact optimale de l'échantillon et de l'additif. Le degré de contrôle de la température permet également de minimiser la part de projections dans la fraction extraite. En outre, d'autres apports éventuels du plasma doivent être mesurés, comme par exemple le rôle du gradient thermique dans la cinétique d'extraction. Il reste également à déterminer si le chlore est présent sous forme atomique et s'il accélère la cinétique d'extraction.

Concernant l'objectif de base qui consistait à récupérer l'étain sous forme chlore, celui-ci n'a pas été rempli dû aux propriétés fondamentales du plasma thermique. En effet, les dépôts obtenus sont sous formes pures. Il a alors été envisagé d'utiliser un procédé analogue mais fonctionnant en conditions douces afin d'extraire l'étain sous la forme souhaitée. Un avantage subsiste cependant au dépôt de composés purs. Il peut être envisagé par exemple d'opérer sous voie chlorure dans un premier temps afin d'extraire l'étain couplée à une fraction enrichie en indium. Puis à partir de cette fraction extraite, utiliser la voie oxyde dans le but de séparer l'étain des fractions résiduelles en cuivre et indium.

### 3. PROCÉDE PLASMA FROID : EXTRACTION EN VOIE DOUCE

#### 3.1 Objectif

Face à la diversité des déchets électroniques doit exister une diversité de procédés d'extraction/récupération. Et ce de sorte qu'un procédé en question soit en adéquation avec le déchet. Par exemple, pour extraire l'étain sous forme chlorure, le plasma thermique n'est pas adapté. Sa densité énergétique est trop importante et engendre la dissociation de ces molécules. Des conditions douces sont peut-être plus adaptées dans ce cas si l'on est capable de conserver l'apport du milieu plasma conjugué à la contrôlabilité des conditions opératoires. Cette section fait état d'un procédé utilisant les conditions douces d'un plasma froid en tant qu'outil d'extraction métallurgique.

#### 3.2 Description du procédé

[REDACTED]

[REDACTED]

[Redacted text block]

**3.3 Chloration en conditions douces**

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] e telle qu'elle a

[REDACTED]

### 3.4 Synthèse

Les contraintes liées au procédé plasma thermique dans le traitement de certains matériaux ont résulté en la conception d'un nouveau procédé générant des plasmas froids. Les principes de bases du procédé plasma thermique restent valables dans cette nouvelle version, avec l'avantage que sa thermique est indépendante de sa chimie. De plus, de par ses propriétés, ce procédé plasma froid peut être considéré comme un procédé en voie douce. Il peut ainsi être plus adapté au traitement de certaines matrices.

Les premiers essais effectués ont montré tout l'intérêt de ce type de procédé lorsque la molécule extractive devait être récupérée sous une forme particulière en évitant sa destruction par la thermie du plasma. Cette destruction, peut engendrer des pollutions (dichlore) et détérioration des matériaux (corrosion) qui nécessite des solutions techniques coûteuses (neutralisation, traitement des effluents, matériaux non corrosifs). Procéder en voie douce, ouvre la voie à de nombreuses applications. On peut citer par exemple l'extraction du Ga dans les lampes LED, qui peut former une espèce chlorée volatile ( $\text{GaCl}_3$ ) qui peut être valorisée tel quel en tant que premier concentré de Ga.



## 4. ETUDE SUR DES CONDENSATEURS AU TANTALE

### 4.1 Contexte

Avant les années 1960-1970 le tantale était essentiellement utilisé dans des applications très spécifiques de l'industrie chimique. C'est à partir des années 1970 et avec l'amélioration des procédés de production que le tantale commence à être produit à des quantités industrielles pour des applications électroniques. L'essor des nouvelles technologies dans les années 1990 coïncide avec la forte demande en tantale [96]. Les propriétés de ce métal et de son oxyde  $Ta_2O_5$  sont reconnues comme indispensables dans les micro-condensateurs. En effet, le  $Ta_2O_5$  a une grande constante diélectrique et permet de faire des condensateurs miniaturisés munies de grandes capacités. Ainsi, la majeure partie du tantale produit est destiné à la fabrication de condensateurs [97]. Concernant l'offre, celle-ci a tendance à fluctuer selon les fermetures/ouvertures de mines (ex : Australie) où selon la qualité des gouvernances (ex : République Démocratique du Congo). Bien que le risque d'approvisionnement reste relativement faible, les fortes demandes croissantes d'années en années, font du tantale un métal critique [9].

Les déchets contenant du tantale sont bien recyclés (presque un quart de la production) mais le tantale dans les applications en fin de vie est très peu récupéré [8] avec des taux de recyclages ne dépassant pas les 1% selon une étude menée par l'UNEP<sup>20</sup> en 2013 [15]. Cela s'explique par le fait que le tantale bien que peu dilué dans les condensateurs, est très dispersé dans les appareils électroniques. On peut ajouter à cela le fait que ces condensateurs sont de plus en plus miniaturisés. Or, l'extraction des condensateurs des cartes de circuits imprimés s'opère majoritairement par démantèlement manuel suivi d'opérations mécaniques qui sont coûteuses et qui réduisent l'intérêt du recyclage. De plus, les condensateurs extraits sont ceux qui sont visibles par l'opérateur ce qui augmente la part de Ta non recyclé. Les condensateurs non séparés des cartes électroniques finissent dans les procédés pyrométallurgiques classiques (fonderie de cuivre) et le tantale est perdu dans les scories. Bien évidemment, le sujet est très complexe et d'autres facteurs expliquent ce faible taux de recyclage [98].

Toutefois, le tantale contenu dans les condensateurs des DEEE constitue un gisement secondaire intéressant au point de vue du recyclage, étant donné le simple fait que le nombre de DEEE tend à augmenter chaque année. De plus, les condensateurs au Ta comportent une quantité significative d'argent. Toutes ces raisons justifient le développement d'un procédé adapté au recyclage de ces matériaux à haute valeur ajoutée.

---

<sup>20</sup> United Nations Environment Programme

Les condensateurs au tantale sont dans leur composition très proche de la composition type des DEEE. Ils sont composés d'une fraction organique qui est la résine d'enrobage du condensateur, une fraction métallique constituée des métaux et alliages de l'anode et de la cathode et enfin, d'une partie céramique constituée des éléments diélectriques de l'électrolyte (Figure IV-46).

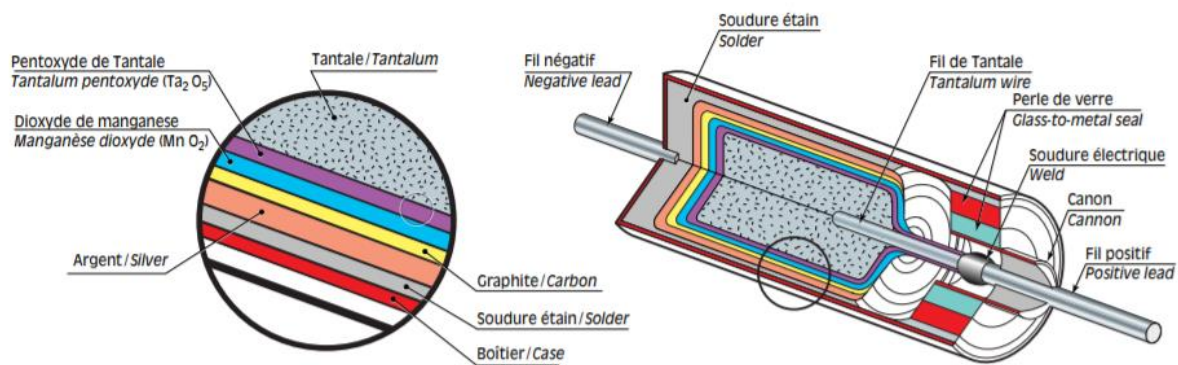


Figure IV-46 : Dessin descriptif de la structure et de la composition d'un condensateur au Tantale.

Dans le procédé de fabrication de ces condensateurs, la première étape consiste à compresser puis fritter de la poudre de Ta pur sous vide et à haute température (1500°C-2000°C). Le fritté est réalisé de sorte à obtenir une surface de contact élevée, car la capacité dépend de cette surface. L'anode est ainsi composée de la poudre frittée autour d'un fil de Ta pur. La couche diélectrique de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est formée par oxydation électrochimique, de manière à pouvoir contrôler l'épaisseur d'oxyde (< 1µm) avec la tension appliquée [99]. La cathode est formée en plongeant l'anode successivement dans un bain de nitrate de manganèse à chaud de façon à former de MnO<sub>2</sub> (électrolyte du condensateur) puis dans une solution de graphite et d'argent, de façon à assurer un bon contact électrique [96, 100]. Une soudure à l'étain permet ensuite de rattacher la cathode au fil négatif.

Pour ce qui est du recyclage et de l'extraction du tantale, on doit libérer chaque couche extérieure afin d'accéder au Ta. La première étape consiste donc à détruire la résine époxy, soit par attaque à l'acide sulfurique soit par broyage suivie d'une séparation densimétrique. Des techniques hydrométallurgiques sont ensuite employées pour éliminer l'étain (NaOH), l'argent (HNO<sub>3</sub>) et le MnO<sub>2</sub> (HCl). Le tantale est ensuite désoxydé par du sodium liquide à 900°C et l'on obtient du Ta pur qui peut être fondu par la suite. Les dernières recherches pour l'extraction du Ta mêlent toutes des opérations pyrométallurgiques et/ou hydrométallurgiques en milieu classique [101, 102]. Nous avons élaboré dans cette étude une méthode de récupération de Ta en voie sèche assistée par plasma.

## 4.2 Analyses préliminaires

Les condensateurs traités ici sont des « condensateurs perles » appelés plus communément « condensateurs à trous traversant » de capacité entre 0,1  $\mu\text{F}$  et 0,33  $\mu\text{F}$  (cf. Figure IV-47 : droite). Il apparaît que ces condensateurs ont une masse d'environ 0,13 g. Une analyse gravimétrique préliminaire montre qu'une grande partie de cette masse provient de la fraction organique (enrobage, enveloppe) et des branches (ou bornes) en Fe et ce, à hauteur de 80% de la masse totale (cf. Figure IV-47 : gauche). Le diélectrique, de par sa conception, peut être considéré comme étant majoritairement composé de Ta. Ce dernier étant considéré comme un métal lourd, il représente ainsi une large fraction massique du diélectrique.

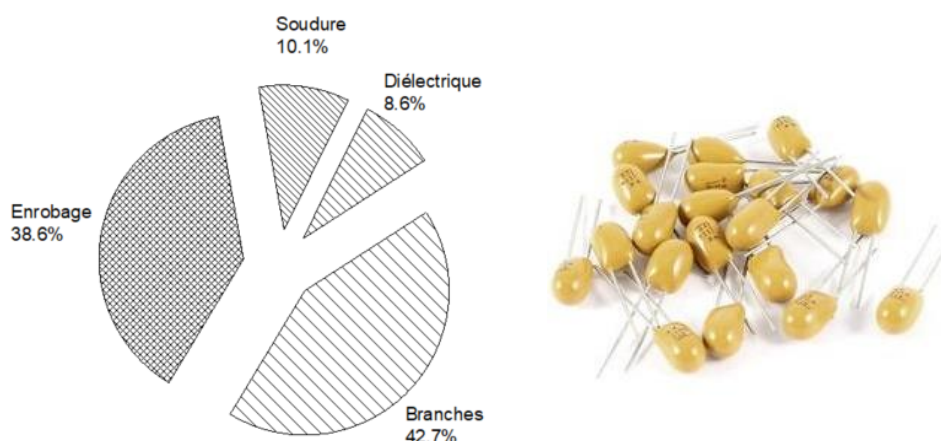


Figure IV-47 : Résultat d'analyses gravimétriques sur un lot de condensateurs à trous traversants (photo à droite).

En ne prenant pas en compte la fraction organique, on peut estimer que la part massique du diélectrique, atteint environ 18,5%. *Spitzczok von Brisinski et al.* [103] ont déterminé par analyse chimique élémentaire que dans ce type de condensateurs le pourcentage massique du Ta au sein de la fraction métallique atteignait 14,4% et respectivement 5,4%, 0,7% et 2,8% pour Mn, Ag et Sn. On peut donc considérer que le diélectrique est composé d'environ 73% de Ta et 27% de Mn. Des analyses LIBS complémentaires ont été réalisées et montre la présence de Si dans l'enrobage provenant de la silice utilisée en renfort. La soudure est, selon les analyses, composée de Cu, Ag et Sn et dans le diélectrique sont détectées les raies d'émissions de Mn et Ta.

Des analyses MEB-EDX ont aussi été effectuées sur des diélectriques non traités. Le cliché MEB d'un diélectrique est montré en Figure IV-48. L'amenée de courant vers le diélectrique est composée de Ta pur. En revanche, l'analyse EDX de la partie cylindrique du diélectrique montre une forte présence de Mn et O couplée à la présence moindre de C, et enfin des traces de Ta et Ca. En EDX, le faisceau d'électrons servant à l'analyse X interagit avec le matériau d'analyse au sein d'un volume d'interaction appelé « poire d'interaction ». Ce volume dépend des paramètres d'analyses mais on considère en général un volume de  $1\mu\text{m}^3$ . Ainsi, nos résultats EDX montre que la couche de Mn est suffisamment

épaisse pour que le Ta soit détecté en très faible quantité. Par la suite, les mêmes conditions d'analyses ont été retenues afin d'observer la séparation entre Mn et Ta.

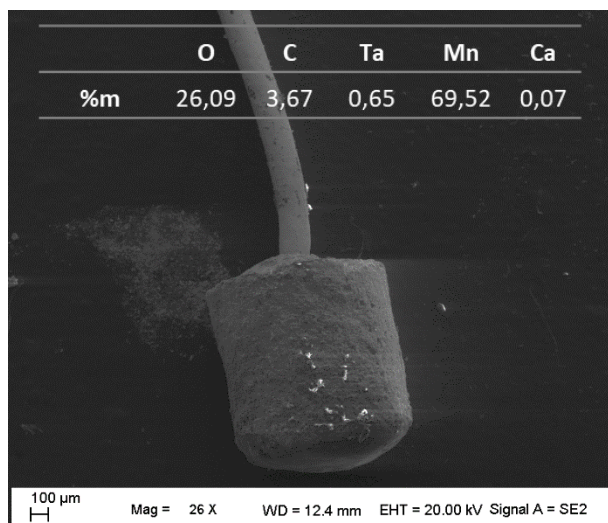


Figure IV-48 : Cliché MEB de la partie diélectrique d'un condensateur après pyrolyse. Grossissement :  $\times 26$ . En haut : Résultats d'analyses EDX.

A noter que les condensateurs à trou traversant sont à différencier des condensateurs montés en surface, que l'on trouve principalement dans les cartes de circuits imprimés d'appareils électroniques de grande consommation (disques durs, ordinateurs portables etc.). Ces condensateurs sont donc miniaturisés et leur part organique est beaucoup plus faible. Il en est de même pour la part ferreuse. Cela rend le Ta plus accessible. Toutefois, cette étude, pour des raisons essentiellement techniques (facilité de désassemblage et d'analyse), traite de la récupération du Ta dans les condensateurs à trou traversant.

### 4.3 Pyrolyse

Environ 3 grammes de condensateurs ont été placés dans un creuset en carbone creux au centre du réacteur. Le traitement a duré 3 minutes dont 1 min 40 sous pression atmosphérique. La température du creuset a été mesurée par pyrométrie pendant cette pyrolyse. Au bout de 1 minute de traitement, le creuset atteint 700°C, 1000°C au bout de 2 minutes. A la fin du traitement, la température atteint les 1050°C. Les raies d'émissions de l'oxygène et notamment le triplet aux environs de 777 nm ont permis de suivre l'évolution de la pyrolyse. La Figure IV-49 montre que les intensités de raies du triplet diminuent au fil du traitement montrant l'avancement de la pyrolyse. A noter que l'acquisition spectrale a été lancée 1 minute après le démarrage de la torche. Au début du traitement les raies d'émissions de l'oxygène sont intenses. Cela provient du fait que lors du démarrage de la torche, le plasma monte en température et en pression. A un certain moment du traitement, de hautes températures sont atteintes (~700-800°C) mais pour des pressions relativement faibles (600-800 mbar), ce qui favorise l'évaporation des espèces volatiles. A la fin du traitement, les intensités des raies du triplet d'oxygène restent stables mais faibles.

Ceci peut indiquer le fait que l'essentielle de la fraction organique a été détruite puis volatilisés sous forme de CO ou CO<sub>2</sub>.

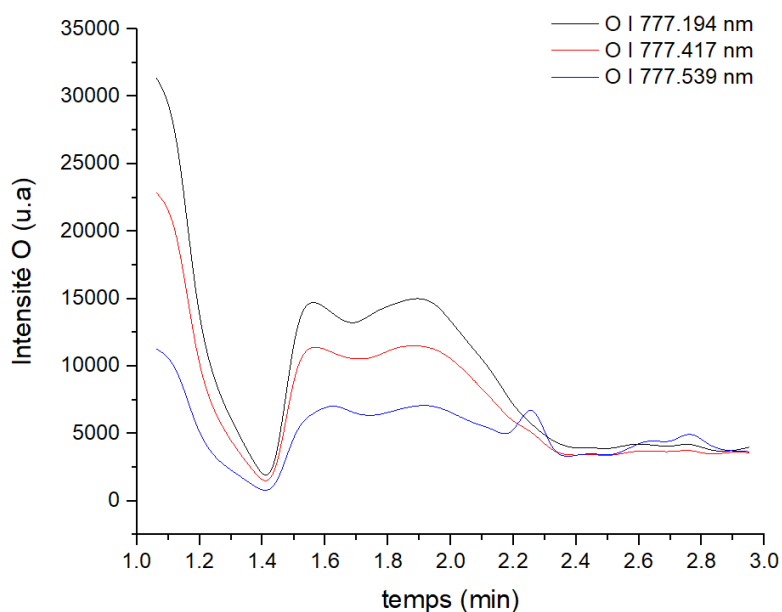


Figure IV-49 : Suivis temporels des intensités du triplet de raies d'émission de l'oxygène atomique dans la région 777 nm.

D'autres raies ont été détectées dans d'autres gammes de longueurs d'ondes. Les espèces détectées sont listés dans le Tableau IV-6. Au cours de la pyrolyse il y a donc présence de Cu, Sn, Ag, Mn et Fe dans le plasma. L'OES n'étant pas une méthode quantitative, on ne peut statuer sur la sélectivité de l'évaporation. Toutefois, les raies de Sn et Fe sont des raies théoriquement intenses. Or, elles ont été observées avec de relativement faibles intensités, ce qui pourrait indiquer que ces deux espèces s'évaporent peu lors du traitement thermique. Les raies intenses du Ta n'ont pas été observées, ce qui signifie que le Ta reste dans la phase solide tout au long du traitement.

Tableau IV-6 : Raies détectées lors du traitement de pyrolyse.

Espèce	Cu I	Sn I	Ag I	Mn I	Fe I
<b>Raie</b>	324,75	326,23	328,05	403,08	404,06
	327,39		338,29	403,30	404,58
				403,45	

Lorsque l'on observe l'échantillon après ce traitement, il semble que toute la fraction organique ait été détruite par l'apport thermique du plasma. L'échantillon a perdu 20% de sa masse initiale et il reste dans le creuset la partie céramique composée de tous les oxydes et notamment la silice utilisée en renfort et la fraction métallique. Cette dernière a partiellement fondue au niveau de certaines zones et est restée

solide dans d'autres zones. Les gradients thermiques du plasma peuvent être à l'origine de ce phénomène. Le pyrolysat obtenu est facilement broyable. Un léger broyage au mortier permet de libérer les fractions métalliques des fractions céramiques (cf. Figure IV-50).

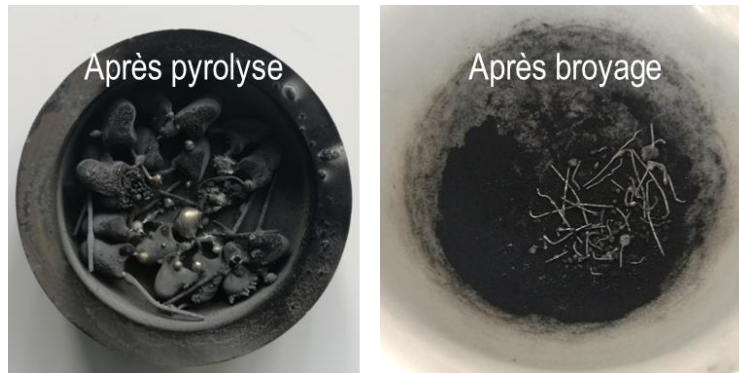


Figure IV-50 : Photographies des condensateurs après pyrolyse (gauche) et après broyage (droite).

Comme pour d'autres échantillons traités dans ce projet, une plaque de captation en silicium a été positionnée afin de récupérer l'évaporat. L'analyse qualitative du dépôt sur cette plaque indique la présence de Cu, Ag, Sn et Mn et l'absence de Fe et Ta. La Figure IV-51 montre que le dépôt est composé des constituants des soudures des condensateurs mais pas de fer. A l'inverse, le pyrolysat contient tous ces éléments. Il semblerait donc que par traitement thermique neutre sous plasma d'argon, Sn, Cu, Ag et Mn soient séparés par évaporation sélective du Fe et du Ta, comme l'atteste les analyses LIBS. Ces derniers étant en effet peu volatiles (cf. Figure III-10)

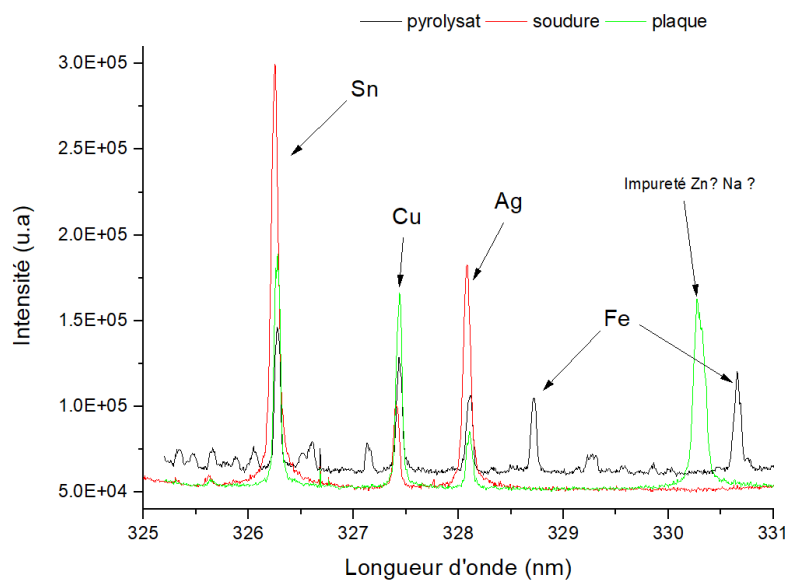


Figure IV-51 : Spectrogrammes comparatifs d'analyses LIBS effectuées sur la plaque de captation sur le pyrolysat et au niveau des soudures des condensateurs

#### 4.4 Analyse des fractions du pyrolysat

L'observation du pyrolysat au microscope optique (cf. Figure IV-52) montre la présence de certaines zones de fusion entre les branches en Fe ou bien entre les branches et les soudures. De plus, on observe la présence de diélectriques pratiquement non altérés par le traitement thermique et par le broyage. On dissocie dans un premier temps deux fractions : la fraction métallique et la fraction céramique. La

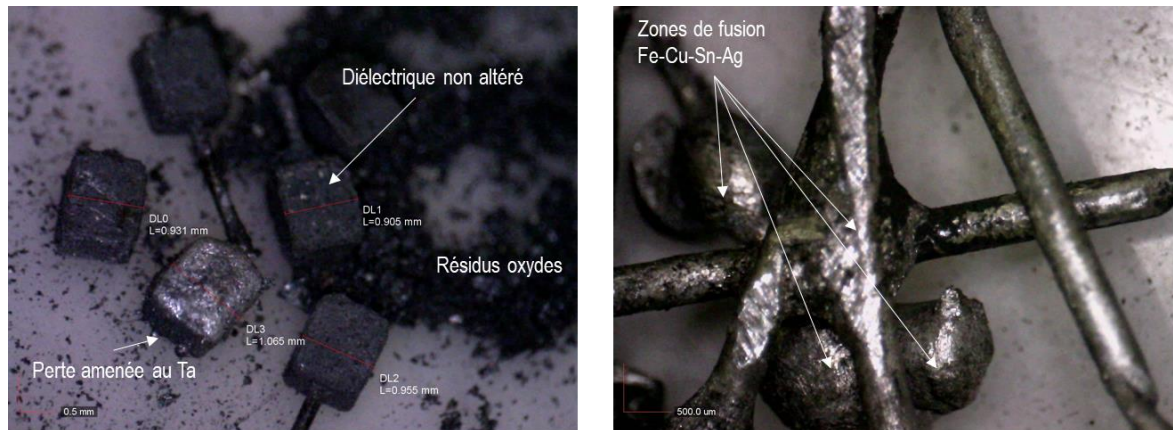


Figure IV-52 : Cliché de la fraction diélectrique non tamisée (gauche). Cliché de la fraction métalliques magnétique (droite).

fraction métallique contient le Fe et ses alliages et la fraction céramique contient toutes les espèces qui n'ont pas été « collectées » par le Fe.

La séparation subséquente de ces deux fractions est opérée par séparation magnétique à l'aide d'un aimant néodyme. Le Fe et ses alliages étant ferromagnétiques ils devraient donc être séparés des espèces non-ferromagnétiques du pyrolysat. Des analyses de composition et de phase ont été effectuées sur ces deux fractions.

Les analyses DRX de la fraction céramique sont peu concluantes. Les pics de diffractions étant très peu intenses et peu dissociables du fond. Les changements thermiques brusques peuvent être à l'origine de ces résultats car il rendrait le matériau amorphe et peu enclin à diffracter. Néanmoins, certaines phases ont pu être identifiées :  $\text{SiO}_2$ , Fe, Mn,  $\text{MnO}$ ,  $\text{TaO}_2$  et  $\text{TaO}_{1,1}$  et  $\text{FeTaO}_4$ . Il semble ainsi que la séparation magnétique ne soit pas entièrement efficace car du Fe se retrouve dans la fraction céramique et que ce Fe ait une certaine propension à se lier avec le Ta. Mais, ces résultats montrent aussi que le  $\text{MnO}_2$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  présents au départ dans ces condensateurs se décomposent sous plasma d'argon et l'on obtient du manganèse sous des degrés d'oxydations inférieurs ainsi que des sous-oxydes de tantale. Finalement, la pyrolyse permet de se séparer de la fraction organique, mais au cours de celle-ci, certains éléments sont évaporés quand d'autres se décomposent en perdant des atomes d'oxygène.

La fraction céramique est ensuite passée au tamiseur de maille 900  $\mu\text{m}$ . Cette étape permet de récupérer les condensateurs qui n'ont pas été altérés et de les séparer de la fine poudre du pyrolysat. On récupère ainsi les diélectriques, dans lesquels se trouvent l'essentiel du Ta. Pour ce qui est de la fraction

céramique tamisée, elle a été analysée en EDX et la composition est donnée dans le Tableau IV-7. On remarque la présence surprenante d'Al, qui comme Si, a pu servir comme renfort de l'enrobage des condensateurs. A noter également la présence de Mn qui contraste avec l'absence de Ta, les deux éléments étant juxtaposés dans le diélectrique.

*Tableau IV-7 : Résultats d'analyses EDX de la fraction céramique.*

<b>élément</b>	<b>O</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>	<b>Ta</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>
<b>%m.</b>	40,18	13,56	7,78	7,08	0	22,75	8,64

En ce qui concerne la fraction magnétique, elle a été fondue au four à arc puis analysée en EDX. Sa composition est donnée dans le Tableau IV-8. Il apparaît que cette fraction est principalement composée de Fe et l'on retrouve du Sn, du Cu et du Ag en plus faibles proportions. Il y a donc formation d'un alliage entre le Fe des branches et les éléments des soudures. Il apparaît, par ailleurs, que le Ta se retrouve en quantité non-négligeable dans cette fraction magnétique. Le Fe et le Ta ayant une grande affinité chimique, le Ta contenu dans cette fraction peut être considéré de premier abord comme difficilement extractible.

*Tableau IV-8 : Résultats d'analyses EDX de la fraction magnétique.*

<b>élément</b>	<b>Fe</b>	<b>Sn</b>	<b>Ta</b>	<b>Cu</b>	<b>O</b>	<b>C</b>	<b>Ag</b>	<b>Si</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Mn</b>
<b>%m.</b>	73,2	16,9	3,63	3,224	1,82	0,565	0,21	0,17	0,15	0,11	0,01

Les diélectriques ont donc été récupérés puis analysés au MEB-EDX. Les résultats d'analyses présentés dans le Tableau IV-9 sont comparés aux résultats exposés dans le tableau de la Figure IV-48. Les fractions massiques de O et C diminuent logiquement au cours de la pyrolyse, quand la fraction de Ca reste globalement constante. Dans le cas des composés d'intérêts Mn et Ta, par nature de l'analyse et d'après les résultats obtenus, on peut en déduire que la couche de d'oxyde de manganèse est ablâtée par évaporation, permettant la détection du tantale (cf. Figure IV-53). Ainsi, le rapport des fractions de Mn et Ta est un moyen de suivre l'ablation de la couche d'oxyde de manganèse au cours du traitement.

*Tableau IV-9 : Résultats d'analyses EDX des diélectriques.*

<b>élément</b>	<b>O</b>	<b>C</b>	<b>Ta</b>	<b>Mn</b>	<b>Ca</b>
<b>%m.</b>	14,37	1,36	64,13	19,04	1,02



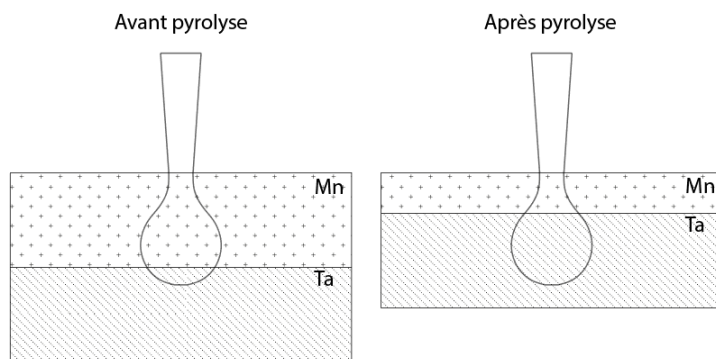


Figure IV-53 : Schéma explicatif de la méthode de caractérisation EDX.

#### 4.5 Traitement sous plasma d'hydrogène

Un plasma sous atmosphère réductrice a été utilisée en y ajoutant de l'hydrogène à hauteur de 0,2% à l'aide d'un électrolyseur *Hydrogen Generator PGH<sub>2</sub>*. Il s'agissait d'étudier l'influence de l'hydrogène sur la réduction des oxydes Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et MnO et sur l'évaporation du Mn préalablement réduit. En effet, le Mn est plus volatile que le MnO (cf. Figure IV-54 : gauche) et l'ajout de H<sub>2</sub> pourrait avoir une influence sur la cinétique d'évaporation de ce dernier. Le MnO est pris comme oxyde de base selon les résultats des analyses DRX qui sont couplées avec les diagrammes d'équilibres (cf. Figure IV-54 : droite) qui montrent que le MnO<sub>2</sub> se réduit lors que l'on augmente la température pour finalement donner du MnO, en passant par les états intermédiaires Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

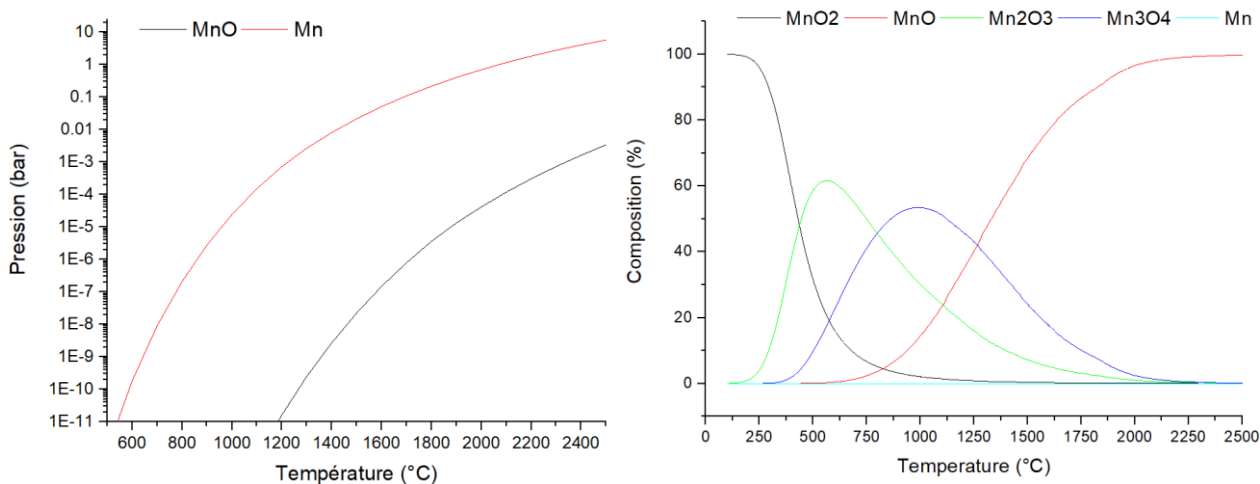


Figure IV-54 : Pressions d'équilibres de Mn et MnO entre 500°C et 2500°C (gauche). Diagramme d'équilibre complexe de MnO<sub>2</sub>.

Le traitement a duré 15 minutes dont 5 minutes sous le mélange argon-hydrogène. Un suivi en OES du triplet de raies du Mn I dans la plage 403-404 nm a été effectué et plus particulièrement celui de la raie à 403,076 nm qui est montrée en Figure IV-55. Conformément aux résultats obtenus en pyrolyse sous Ar, on observe l'évaporation du Mn qui se traduit par de fortes intensités de raies d'émissions. Lorsque

l'on injecte l'hydrogène on observe une diminution brutale de l'intensité de raie d'émission de Mn. Ceci peut provenir du fait que lorsque l'on injecte l'hydrogène la température du creuset diminue de l'ordre de 35 à 50°C. Néanmoins cette baisse de température est considérée comme faible et on privilégie l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène adsorbé sur la surface du diélectrique bloque des sites actifs et inhibe l'évaporation du Mn.

Après arrêt de l'hydrogène, on observe un regain d'intensité de raie d'émission du Mn, qui n'atteint toutefois pas les intensités du début de traitement. Le changement d'état du plasma peut expliquer cela tout comme le fait qu'il soit possible que l'on commence à épuiser la quantité de Mn.

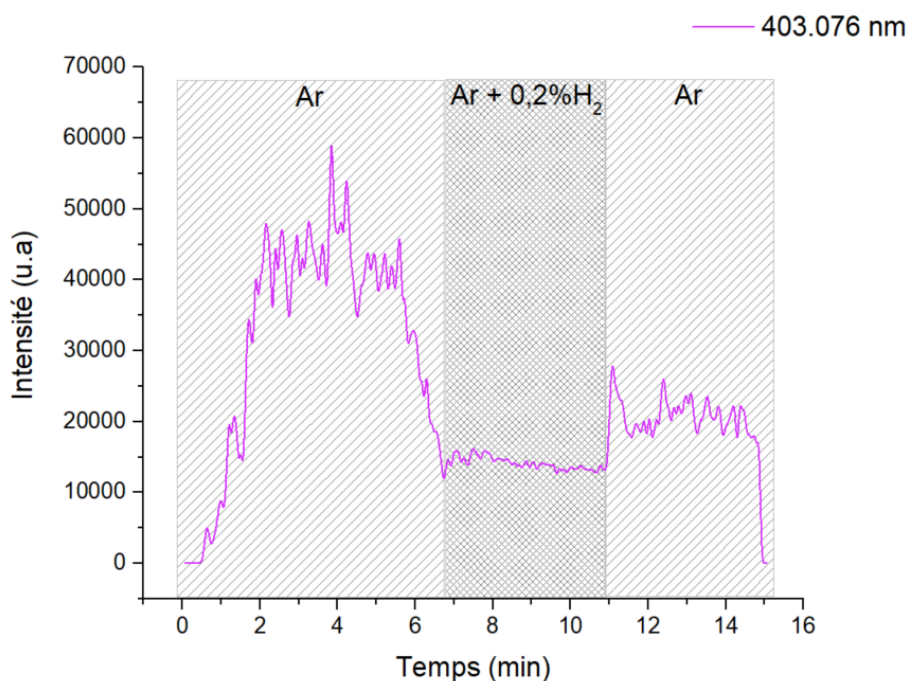


Figure IV-55 : Suivi temporel de la raie d'émission de Mn à 403,076 nm lors du traitement de réduction sous hydrogène.

En sortie de réacteur, les diélectriques ont un aspect plus clairs et brillants. De plus, ils semblent qu'ils aient subi une expansion gazeuse. L'analyse des condensateurs après ce traitement est donnée en Tableau IV-10. L'oxygène n'est pas détecté (cf. Figure IV-56), supposant ainsi l'élimination des MnO résiduels couplée à la réduction des oxydes de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Aucun autre élément n'est détecté, le tantale des condensateurs est extrait sous forme pure >99% m.

Tableau IV-10 : Résultats d'analyses EDX des diélectriques après réduction sous hydrogène

élément	Ta	Mn
%m.	99,26	0,74

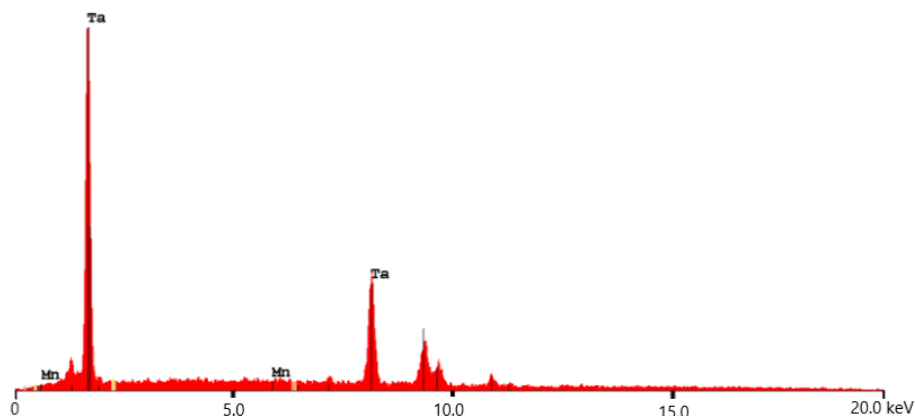


Figure IV-56 : Spectre d'analyse EDX des diélectriques après réduction sous hydrogène.

#### 4.6 Bilan de matière

Le tantale est récupéré avec une grande pureté, mais il est primordial de connaître le pourcentage de tantale récupéré. Si on reprend la composition massique d'un condensateur (cf. Figure IV-47) on peut estimer la masse de Ta présente initialement. Connaissant la composition et la masse de la fraction magnétique, fraction qui est à l'origine des pertes de Ta, on peut déduire le taux de récupération global du procédé. Ce taux est estimé entre 80% et 85% de récupération si l'on tient compte des incertitudes liées à l'analyse gravimétrique effectuée. Les pertes observées ont lieu principalement lors de deux étapes : pendant la pyrolyse et lors du broyage. La zone au sein de laquelle la perte de Ta a lieu est la zone de contact électrique entre la branche en fer et le diélectrique. Ce contact électrique est assuré par une soudure à base de Cu et Sn et c'est à cet endroit que l'on observe une perte de Ta dans la fraction magnétique. Les pertes peuvent avoir lieu lors de la pyrolyse car si le Fe est amené à fondre il peut dissoudre une partie du Ta. C'est également le cas pour Cu et Sn mais la solubilité y est beaucoup plus faible. Toutefois compte tenu des temps de traitement, les pertes associées à un mélange avec une autre

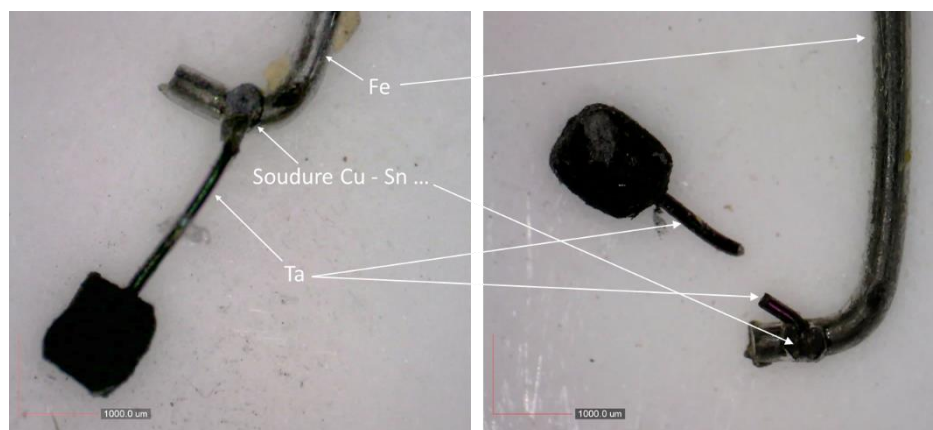


Figure IV-57 : Photographie montrant l'assemblage entre une branche en Fe et le diélectrique avant broyage (gauche) et après broyage (droite).

fraction métallique peut-être négligées. En effet les pertes de Ta peuvent être associées au broyage mécanique, qui couperait l'amenée au Ta en deux (Figure IV-57 : droite) voir ôterait complètement cette amenée (cf. Figure IV-52 : gauche).

Il pourrait alors être envisagé afin de diminuer les pertes en Ta, d'augmenter la température de traitement ou sa durée afin de faire fondre la soudure et libérer le diélectrique. La soudure étant isolée thermiquement par le renfort céramique de la résine époxy ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), il faut donc augmenter suffisamment la température afin de fondre et limiter les pertes de Ta dans la fraction magnétique.

## 4.7 Discussion

Les condensateurs subissent de nombreux changements lors du traitement. On a pu voir, tout au cours de ce dernier, que les dimensions de la partie diélectrique variaient. Lors de la pyrolyse, les dimensions des diélectriques diminuent (longueur, largeur et épaisseur) montrant l'ablation par évaporation de la couche d'oxyde de manganèse. Or, après le traitement de réduction, on observe un regain des dimensions dû à une expansion de gaz (Figure IV-58). En parallèle, la masse au cours du traitement ne fait que diminuer, ce qui confirme l'hypothèse d'expansion gazeuse lors de la réduction.

Lors de la pyrolyse sous atmosphère neutre, on a supposé que le manganèse s'évaporait sous forme Mn et MnO en plus faible proportion. Or, le fait qu'aucune expansion n'ait été observée après pyrolyse, indique que l'expansion ne provient pas du manganèse gazeux. Il est donc probable que l'hydrogène soit responsable de cette déformation.



Figure IV-58 : Photographies des diélectriques avant pyrolyse (gauche) après pyrolyse (centre) et après réduction (droite).

A l'instar de l'oxygène, l'hydrogène moléculaire se dissocie en milieu plasma thermique pour former de l'hydrogène atomique. Le milieu acquiert ainsi, un pouvoir réducteur supérieur à celui des procédés classiques impliquant de l'hydrogène moléculaire. La différence des pouvoirs de réductions entre la voie classique et la voie plasma est montré en Figure IV-59 pour ce qui concerne les réactions de réductions de MnO et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Il apparaît qu'il est thermodynamiquement impossible de réduire complètement ces oxydes en milieu hydrogéné classique. L'apport du plasma est ainsi clairement indiqué, la barrière énergétique de dissociation de la molécule d'hydrogène est compensée par l'enthalpie du plasma. Ainsi, les atomes d'hydrogènes hautement réducteurs vont pouvoir réduire les oxydes.

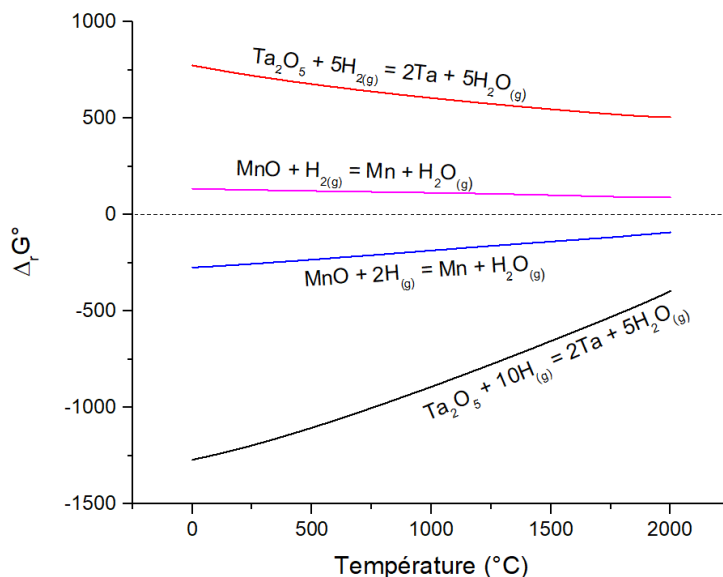


Figure IV-59 : Enthalpies libres de réaction de réduction de  $Ta_2O_5$  et  $MnO$  entre 0 et 2000°C.

L'apport de ce type de procédé réside également dans le fait que l'action de l'hydrogène se fait en voie sèche. Il faut comprendre par-là qu'aucune phase n'est à l'état liquide, il n'y a pas de fusion de Ta ou utilisation d'acides ou réducteurs liquides comme dans d'autres études [101, 103, 104]. Or, le Ta est fritté dans les condensateurs, offrant une grande surface de contact, qui confère à ces composants électroniques leurs propriétés capacitives. La capacité (C) est donnée par :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad \text{Équation IV-19}$$

Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide ( $8,85418782 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ),  $\varepsilon_r$  la permittivité de  $Ta_2O_5$  ( $\sim 27 \text{ F.m}^{-1}$ ), A est la surface de contact ( $\text{m}^2$ ) et d est l'épaisseur de la couche diélectrique (m). Les épaisseurs de couches de  $Ta_2O_5$  peuvent être déterminées avec les valeurs de tensions nominales. Ainsi, l'épaisseur de la couche d est égale à la tension nominale multipliée par la tension de formation du condensateur (facteur multiplicatif de valeur entre 3 et 4 donnant la valeur de la tension à appliquer en anodisation pour former le  $Ta_2O_5$ ) et la vitesse de formation du diélectrique ( $1,7 \times 10^{-9} \text{ m.V}^{-1}$ ) [99]. Les valeurs calculées de d permettent à l'aide des valeurs des capacités de calculer la surface de contact. Il résulte que pour des condensateurs de capacité allant de 0,1 à 0,33  $\mu\text{F}$ , et ayant des tensions nominales de 35V, on obtient des surfaces de contact de l'ordre de 100 à 330  $\text{cm}^2$ .

Il a été montré dans les sections précédentes, l'importance du facteur  $A/V$  dans les cinétiques de réactions de surface. Augmenter ce facteur, c'est augmenter le flux d'évaporation. Or, dans cette étude en voie sèche ce facteur est nettement plus important que dans le cas où le matériau à traiter est liquide. On atteint en effet une valeur de  $A/V$  de l'ordre de  $10^6$  à  $4 \times 10^6$  en voie sèche pour une valeur de 2 à 3 pour nos essais impliquant des réactions sur une surface liquide. En somme, les propriétés structurales du condensateur sont mises à profit pour son recyclage.

L'hydrogène étant l'élément de plus petit rayon, il a la capacité à très bien diffuser dans la plupart des matériaux. On peut donc considérer que l'essentiel de la surface du diélectrique est recouvert par de l'hydrogène atomique qui va pouvoir réduire l'oxyde de tantale et l'oxyde de manganèse. Ces réactions auraient pour produit de la vapeur d'eau qui à haute température s'échapperait à travers le réseau poreux et pourrait être à l'origine de la déformation des diélectriques.

## 4.8 Synthèse

Le traitement des condensateurs au Ta a mis en lumière d'autres apports bénéfiques des plasmas thermiques. Lors de la première étape, la fraction plastique a été détruite par le plasma thermique. La montée rapide en température a permis de pyrolyser totalement l'échantillon de condensateurs. Mais l'intérêt majeur des plasmas pour la pyrolyse réside dans leur capacité à décomposer les composés organiques halogénés puis empêcher la formation de dioxines par l'action d'une trempe rapide [41, 45]. En effet, les condensateurs sont composés de retardateurs de flamme qui sont des composés organiques halogénés qui se transforment en dioxines lors d'une pyrolyse classique. Le problème vient du fait que les dioxines et les retardateurs de flammes sont des polluants organiques persistants toxiques pour l'homme et l'environnement et non dégradé par voie naturelle. Notre réacteur plasma thermique pourrait ainsi réaliser une pyrolyse « propre » mais tout cela doit être conduit et confirmé expérimentalement.

Lors de cette même étape est observée l'évaporation de Ag, Cu, Sn et Mn qui sont récupérables et donc valorisables. Une étape mécanique et magnétique combinée permet ensuite d'obtenir une fraction magnétique dans laquelle se trouve des métaux valorisables comme le Cu, Sn, Ag et Ta.

Le deuxième intérêt majeur des plasmas thermiques est leur action catalytique. La dissociation de l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique permet de réduire des oxydes stables comme de  $Ta_2O_5$ , en Ta pur. De plus, le fait d'opérer en voie sèche permet d'avoir des facteurs  $A/V$  élevés engendrant des flux d'évaporations intenses. Flux intenses qui permettent de récupérer en peu de temps 80 à 85% du Ta contenu dans un lot de condensateurs, et ce, avec des puretés  $> 99\%$ .

La dernière étape consistera à déterminer la capacité maximale de traitement de ce procédé ainsi que les temps de séjours optimisés afin d'estimer la consommation d'énergie spécifique (kWh/g de Ta récupéré) et obtenir une première estimation de l'efficacité économique de cette méthode.

## CONCLUSION

Nous avons adopté dans ce travail expérimental, une approche progressive qui consistait à travailler sur des matrices de plus en plus complexes. Le travail sur les matrices binaires Fe-Cu a pu mettre en évidence l'importance de l'état de surface dans le mécanisme d'extraction par évaporation. En connaissant les propriétés thermodynamiques de l'échantillon, nous avons pu utiliser la contrôlabilité du procédé pour effectuer une pré-étape de séparation. Ainsi, il a été montré qu'il était possible d'extraire du cuivre sous forme oxyde bien que celui-ci est moins réactif que le fer et ce, en tirant avantage de la forte ségrégation de l'échantillon. En outre, il a également été observé que l'extraction pouvait être stoppée dès lors que la surface est saturée en oxydes.

Ce constat reste valable pour la matrice CuSn26%. L'influence de la pression partielle en oxygène sur les flux d'extraction et sur les sélectivités a alors été étudiée. Il apparaît que ces deux paramètres sont inversement liés. C'est ainsi que, connaissant l'importance de l'état de surface, nous avons essayé de modifier la composition de la surface à l'aide de la polarisation. Celle-ci semble efficace lorsqu'il s'agit de maintenir de bonnes sélectivités lorsque les pressions partielles augmentent.

Dans le cas des concentrations faibles (<1% m.), il semble cependant que la polarisation ne soit pas efficace. Nous avons donc procédé à des réaction de volume par l'intermédiaire d'additifs chlorés qui non seulement sont capables d'extraire des composés à très faibles concentrations (In ~100-150 ppm), mais aussi d'augmenter de manière globale les flux d'évaporation. Dans le cas présent, il y avait un intérêt économique à extraire l'étain sous forme chlorure. Toutefois, celui-ci est décomposé par les fortes températures du plasma. A ce problème a été apportée une solution passant par le développement d'un procédé aux plasma froids qui permet d'effectuer des opérations similaires mais dans des conditions plus douces.

En dernier lieu, des condensateurs au Ta ont été traités avec l'objectif d'extraire et récupérer le Ta sous forme pure. Ces composants électroniques sont des matrices plus complexes divisés en 3 fractions distinctes : une fraction céramique, une fraction métallique et une fraction plastique. Cette dernière peut être rapidement décomposée par le plasma. Ensuite, les fractions céramiques et métalliques peuvent être séparées par l'action combinée du plasma et d'opérations physiques de séparation (broyage, séparation magnétique, tamisage). L'étape de raffinage ultime a mis en œuvre les capacités catalytiques et réductrices d'un plasma d'hydrogène pour réduire un oxyde stable et obtenir du Ta pur (>99% m.). Finalement, le point fort de ce procédé réside dans le fait que toutes ces étapes sont effectuées en peu de temps (rapide montée en température, cinétique réactionnelle accélérée, grand facteur A/V).

---

## Conclusion générale

---





## CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce projet intitulé PERSE nous avons conçu et étudié un procédé plasma thermique permettant d'effectuer des opérations unitaires d'extraction sur des matériaux de composition basée sur celle de déchets électroniques.

Ce procédé plasma a été développé en ayant pour objectif de répondre à de nouvelles problématiques associées à la gestion des ressources. Depuis les premiers procédés d'extraction et de raffinage des métaux, l'industrie minière a vu ses techniques sans cesse évoluer, pour continuer à assurer le développement de la société dans différents secteurs (construction, énergie, transport...). Le développement et la croissance des sociétés modernes s'opère ainsi à travers les nouvelles technologies. Celles-ci touchent de plus en plus de monde et requièrent une grande diversité de métaux. L'industrie minière a donc dû s'adapter à ces nouvelles demandes de métaux qui auparavant étaient considérés comme des sous-produits ayant peu de valeur. Toutefois, ces fortes demandes supplantent parfois l'offre proposée, et on observe d'importantes fluctuations sur le marché des ressources primaires. Plusieurs facteurs expliquent ces fluctuations, qui indirectement traduisent un risque d'approvisionnement concernant des métaux considérés de fait comme « critiques ».

Les pays développés, et plus précisément les pays européens, ne sont pas de grands producteurs de ces métaux critiques, mais ils en sont de grands consommateurs et génèrent donc de grandes quantités de déchets électroniques. Par conséquent, il commence à apparaître en Europe des mines secondaires dites Mines Urbaines qui constituent des gisements accessibles et concentrés de minerais secondaires. Pour ces pays, le recyclage apparaît ainsi comme une opportunité d'utiliser ces gisements afin de répondre à leurs propres besoins en métaux critiques. L'apparition des mines urbaines, du recyclage, et plus globalement de l'économie circulaire doit, dans une logique de continuité, transformer l'industrie minière. En effet, les minerais secondaires sont différents des minerais primaires en terme de composition, dispersion, toxicité... ce qui rend certains procédés de traitement des minerais primaires inadaptés pour les minerais secondaires.

C'est dans cet objectif que le procédé plasma thermique décrit ici, a été développé et breveté. Nous avons cherché à mettre à profit les propriétés singulières des plasmas thermiques dans un procédé contrôlable et adaptable selon les déchets traités. Cette flexibilité est un avantage clef, car elle permet d'obtenir une réactivité industrielle. Autrement dit, un procédé flexible est compétitif car il peut s'adapter en peu de temps à un déchet de composition nouvelle pour le recycler efficacement. Il est question, au final, de mettre au point un procédé efficace, mais qui a la capacité de limiter le nombre d'étapes opérationnelles et la quantité d'effluents et de sous-produits générés. Toutefois, il était nécessaire de commencer par une preuve de concept montrant l'efficacité du procédé, dans le cadre d'une opération unitaire d'extraction d'un métal désiré contenu dans une matrice métallique.

La stratégie globale a consisté à travailler dans un premier temps sur des alliages binaires simples puis d'augmenter cette complexité au fur et à mesure pour enfin pouvoir traiter des déchets électroniques types. La méthodologie adoptée a été d'utiliser des outils thermodynamiques de simulation pour pouvoir interpréter les résultats obtenus. Ensuite, toujours à l'aide de ces outils, nous avons cherché à optimiser notre procédé et si des améliorations ont effectivement été apportées, ces dernières validaient les interprétations préalablement émises. De cette façon, nous avons augmenté notre degré de compréhension des processus physico-chimiques se produisant dans le réacteur et nous avons pu proposer un mécanisme général d'extraction ; celui-ci étant constamment enrichi à travers les résultats expérimentaux et de simulation.

Les résultats sur l'alliage Fe-Cu ont constitué la preuve de concept et ont mis en lumière l'importance de l'état de surface et des propriétés chimiques de l'alliage fondu sur l'efficacité d'extraction. Ainsi, nous avons pu extraire de manière sélective le cuivre d'une matrice de fer sous atmosphère oxygénée avec des flux d'évaporation supérieurs à ceux observés en distillation sous vide. Nous avons également perçu les contraintes qui peuvent survenir lors de l'extraction. Ces observations ont constitué la base de l'étude sur les alliages ayant une composition proche de celle des fractions métalliques des cartes de circuits imprimés, c'est-à-dire des alliages CuSn26%m. Pour ces alliages, la détermination des paramètres d'extraction a mis en exergue l'apport des plasmas, mais également l'influence de plusieurs paramètres sur cette extraction (pressions partielles, polarisation). A partir de tous ces résultats, un mécanisme général d'extraction a pu être confirmé, mécanisme qui est fortement lié à l'interface plasma échantillon.

Dans une recherche d'optimisation, nous avons mis en place des réactions de volume qui ont permis d'outrepasser les contraintes liées au mécanisme de surface proposé. Avec cette méthode il a été possible à partir d'un échantillon CuSn26%m. +150 ppm d'extraire une fraction enrichie en indium. Il a été également démontré que l'on pouvait augmenter les flux d'extraction en passant par une voie chlorée. Enfin, nous avons utilisé les propriétés des plasmas thermiques pour le traitement des condensateurs pour la récupération du tantale. Les condensateurs ayant une composition plus complexe que les matrices traitées dans un premier temps, il a fallu effectuer un travail d'analyse de composition et étudier la conception de ces composants électroniques, pour ensuite, adapter le procédé au déchet. C'est ainsi que nous avons utilisé les propriétés thermiques du plasma pour réaliser une pyrolyse rapide, permettant d'accéder aux fractions d'intérêt. En connaissant la conception de ces condensateurs nous avons pu utiliser un plasma réducteur capable de récupérer du tantale à haute pureté en un temps court. Dans une optique de minimisation des sous-produits, il faudra à l'avenir, chercher à récupérer l'argent, le cuivre, l'étain et le tantale de la fraction magnétique.

Il ressort de ce travail de thèse, qu'une étude fondamentale plus poussée est nécessaire pour l'optimisation de ce procédé. Les aspects théoriques sont en effet importants pour comprendre les équilibres réactionnels et le transport de masse, qui ensuite peuvent être modifiés par l'action de divers degrés de liberté du procédé, et par conséquent maximaliser la sélectivité et les flux d'extraction. L'étude fondamentale permet également d'apporter une solution adaptée face à un problème rencontré. Par exemple les contraintes rencontrées dans le traitement de la matrice cuivreuse en voie chlorée, ont été à l'origine du développement d'un nouveau procédé, qui est plus en phase avec ce que l'on souhaite faire. Utiliser des plasmas froids peut être une alternative intéressante, si on est capable d'avoir la même performance qu'un plasma thermique mais avec une énergie spécifique plus basse. Bien qu'il n'ait pas été mentionné, un autre procédé plasma a découlé de cette étude pour le traitement spécifique du recyclage des couches minces d'ITO, en or ou au palladium. Il faudra ainsi, dans un travail ultérieur, appliquer la même démarche de travail que ce qui a été fait pour le procédé d'origine.

D'autres aspects de grande importance pourraient également faire l'objet d'une étude. Par exemple, il a été étudié la possibilité de réduire les scories formées par l'application d'une polarisation, dans le but de récupérer un métal d'intérêt contenu dans celles-ci. Il pourrait être envisagé de modifier légèrement la cellule électrochimique pour déposer sélectivement, en fonction d'un potentiel, un métal d'intérêt. Dans le cas d'une extraction de surface, l'application d'un débit pulsé de gaz réactif pourrait par exemple permettre d'éviter la saturation de surface.

Enfin, il faudra augmenter le degré de complexité des matériaux jusqu'au traitement des cartes de circuits imprimés ou d'autres déchets d'importance économique. Il faudra également explorer toutes les voies d'extraction qu'offre le procédé, afin de montrer l'apport des milieux plasma et voir s'ils peuvent être intégrés dans la chaîne de valeur du recyclage des déchets électroniques.



# Références Bibliographiques

- [1] J. Johnson, E. M. Harper, R. Lifset *et al.*, "Dining at the Periodic Table: Metals Concentrations as They Relate to Recycling," *Environmental Science & Technology*, vol. 41, no. 5, pp. 1759-1765, 2007/03/01, 2007.
- [2] T. E. Graedel, G. Gunn, and L. Tercero Espinoza, "Metal resources, use and Criticality," *Critical Metals Handbook*, pp. 1-19: John Wiley & Sons, 2014.
- [3] D. Humphreys, "The mining industry and the supply of critical minerals," *Critical Metals Handbook*, pp. 20-40: John Wiley & Sons, 2014.
- [4] T. K. Sherwood, *Mass Transfer Between Phases*: Pennsylvania State University, 1959.
- [5] D. T. Allen, and N. Behmanesh, *Wastes as raw materials*: National Academy Press: Washington, DC, 1994.
- [6] T. Butcher, and T. Brown, "Gallium," *Critical Metals Handbook*, pp. 150-176: John Wiley & Sons, 2014.
- [7] European Copper Institute. "Home - European Copper Institute," 2018; <https://copperalliance.eu/>.
- [8] M. Véronique, E. Victoire, C. Laura *et al.*, "Etude du potentiel de recyclage de certains métaux rares.," ADEME, 2010.
- [9] "Report on critical raw materials for the EU," E. Commission, ed., 2014.
- [10] G. Pitron, *La guerre des métaux rares: La face cachée de la transition énergétique et numérique: les liens qui libèrent*, 2018.
- [11] "European Aluminium Home page Recycling," 2016; <http://www.european-aluminium.eu/eu-policies/recycling/>.
- [12] *Report on critical raw materials for the EU - NON-CRITICAL RAW MATERIALS PROFILES*, 2014.
- [13] "Materials Recycling," *Integrated Solid Waste Management*, pp. 431-456: Blackwell Publishing Company, 2007.
- [14] M. Véronique, D. Alice, J. Marion *et al.*, *Rapport annuel du registre des déchets d'équipements électriques et électroniques*, ADEME, 2015.
- [15] M. A. Reuter, P. United Nations Environment, F. Working Group on the Global Metal *et al.*, *Metal recycling : opportunities, limits, infrastructure*, 2013.
- [16] J. Cui, and L. Zhang, "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 158, no. 2-3, pp. 228-256, 10/30/, 2008.
- [17] K. I. M. Byung-Su, L. E. E. Jae-Chun, J. Jeong *et al.*, "A Novel Process for Extracting Precious Metals from Spent Mobile Phone PCBs and Automobile Catalysts," *Materials Transactions, JIM*, vol. 54, no. 6, pp. 1045-1048, 2013/06/01, 2013.
- [18] M. Iji, and S. Yokoyama, "Recycling of Printed Wiring Boards with Mounted Electronic Components," *Circuit World*, vol. 23, no. 3, pp. 10-15, 1997.
- [19] A. Khaliq, M. Rhamdhani, G. Brooks *et al.*, "Metal Extraction Processes for Electronic Waste and Existing Industrial Routes: A Review and Australian Perspective," *Resources*, vol. 3, no. 1, pp. 152, 2014.
- [20] B. Pierre, and J. Yves, "Recyclage des métaux précieux," *Techniques de l'ingénieur Élaboration et recyclage des métaux non ferreux*, vol. base documentaire : TIB370DUO, no. ref. article : m2394, 2002.

- [21] *Etat de l'art des technologies de recyclage de certains DEEE : PAM, tubes cathodiques, cartes et composants électroniques*, ADEME, 2008.
- [22] G. Gunn, "Platinum-group metals," *Critical Metals Handbook*, pp. 284-311: John Wiley & Sons, 2014.
- [23] U. Schwarz-Schampera, "Indium," *Critical Metals Handbook*, pp. 204-229: John Wiley & Sons, 2014.
- [24] F. Melcher, and P. Buchholz, "Germanium," *Critical Metals Handbook*, pp. 177-203: John Wiley & Sons, 2014.
- [25] F. Wall, "Rare earth elements," *Critical Metals Handbook*, pp. 312-339: John Wiley & Sons, 2014.
- [26] R. Linnen, D. L. Trueman, and R. Burt, "Tantalum and niobium," *Critical Metals Handbook*, pp. 361-384: John Wiley & Sons, 2014.
- [27] B. Pierre, and J. El-Aid, "Métallurgie extractive Pyrométallurgie," *Techniques de l'ingénieur Métallurgie extractive et recyclage des métaux de transition*, vol. base documentaire : TIB369DUO, no. ref. article : m2231, 1998.
- [28] R. Laurent, and C. Pierre-Emmanuel, "Métallurgie extractive Hydrométallurgie," *Techniques de l'ingénieur Métallurgie extractive et recyclage des métaux de transition*, vol. base documentaire : TIB369DUO, no. ref. article : m2235, 2000.
- [29] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil *et al.*, "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling," *Minerals Engineering*, vol. 25, no. 1, pp. 28-37, 1//, 2012.
- [30] C. Hageluken, M. Buchert, and P. Ryan, "Materials flow of platinum group metals in Germany," *International Journal of Sustainable Manufacturing*, vol. 1, no. 3, pp. 330-346, 2009.
- [31] "Battery & Electronics Recovery Process," 2018; <https://tetronics.com/our-technology/>.
- [32] J. F. Labbé, and J. J. Dupuy, *Panorama mondial 2012 du marché des platinoïdes*, BRGM, 2014.
- [33] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole *et al.*, *Extractive Metallurgy of Copper*: Elsevier Science, 2011.
- [34] L. Zhang, and Z. Xu, "A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment," *Journal of Cleaner Production*, vol. 127, pp. 19-36, 2016.
- [35] WILLIAMS, #160, and J. K., *Industrial applications of thermal plasma systems*, Les Ulis, FRANCE: Editions de physique, 1994.
- [36] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal Plasmas*: Springer, 1994.
- [37] V. Dembovsky, "Plasma Metallurgy--the Principles," 1985.
- [38] Y. V. Tsvetkov, "Plasma metallurgy: current state, problems and prospects," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 71, no. 10, pp. 1853-1862, 1999.
- [39] M. Mihovsky, "Thermal plasma application in metallurgy," *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, vol. 45, no. 1, pp. 3-18, 2010.
- [40] W. Gauvin, M. Drouet, and R. Munz, "Developments in plasma processes for extractive metallurgy," *JOM*, vol. 39, no. 12, pp. 14-17, 1987.
- [41] J. Heberlein, and A. B. Murphy, "Thermal plasma waste treatment," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 5, pp. 053001, 2008.
- [42] S.-S. Choi, D.-W. Park, and T. Watanabe, "Thermal Plasma Decomposition of Fluorinated Greenhouse Gases," *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 44, no. 1, pp. 21-32, 2012.
- [43] Narengerile, H. Saito, and T. Watanabe, "Decomposition of tetrafluoromethane by water plasma generated under atmospheric pressure," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 3, pp. 929-935, 2009.
- [44] J.-S. Chang, "Recent development of plasma pollution control technology: a critical review," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 2, no. 3-4, pp. 571-576, 2001.

- [45] E. Gomez, D. A. Rani, C. R. Cheeseman *et al.*, “Thermal plasma technology for the treatment of wastes: a critical review,” *J Hazard Mater*, vol. 161, no. 2-3, pp. 614-26, Jan 30, 2009.
- [46] P. Fauchais, *Technologies plasma: applications au traitement des déchets*: Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [47] A. Soric, “Influence de la polarisation sur la purification du silicium fondu par plasma thermique : étude du transfert de matière et contrôle du procédé en ligne par OES et de la pureté par LIBS,” 2006.
- [48] S. Rousseau, “Développement du procédé de purification du silicium par plasma thermique RF : mécanisme d’élimination des impuretés : effet simultané de la polarisation électrique du silicium liquide et de la composition du plasma,” Université Pierre et Marie Curie Paris 6, 2009.
- [49] S. Samal, “Thermal plasma technology: The prospective future in material processing,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 142, Part 4, pp. 3131-3150, 1/20/, 2017.
- [50] T. B. Reed, “Induction-Coupled Plasma Torch,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 5, pp. 821-824, 1961.
- [51] M. Shigeta, and T. Watanabe, “Two-dimensional analysis of nanoparticle formation in induction thermal plasmas with counterflow cooling,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 13, pp. 4415-4422, 2008/05/01/, 2008.
- [52] D. E. Rosner, and H. Allendorf, “Kinetics of High-Temperature Oxidation of Molybdenum by Dissociated Oxygen,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 40, no. 11, pp. 3441-3442, 1964.
- [53] A. Takeuchi, K. Tanaka, N. Tanahashi *et al.*, “Separation mechanism of iron and cobalt components from alloys using oxygen-chlorine arc plasmas,” *Thin Solid Films*, vol. 407, no. 1, pp. 179-185, 2002/03/22/, 2002.
- [54] M. Vennekamp, and J. Janek, “Plasma Electrochemistry in Radio Frequency Discharges,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 150, no. 10, pp. C723, 2003.
- [55] A. K. Vijh, “Electrode potentials and interface plasmons in the metal/gaseous electrolyte (i.e., plasma) interphasic region,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 1, pp. 47-56, 1986/01/01/, 1986.
- [56] S. Rousseau, M. Benmansour, and D. Morvan, “EFFECTS OF THE DC BIAS APPLIED TO A MG MOLTEN SILICON BATH ON ITS PURIFICATION BY RF THERMAL PLASMA,” *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*, vol. 13, no. 3-4, 2009.
- [57] S. Rousseau, M. Benmansour, D. Morvan *et al.*, “Purification of MG silicon by thermal plasma process coupled to DC bias of the liquid bath,” *Solar energy materials and solar cells*, vol. 91, no. 20, pp. 1906-1915, 2007.
- [58] H. J. Kunze, *Introduction to Plasma Spectroscopy*: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [59] W. C. Martin, and A. Musgrove, *Ground levels and ionization energies for the neutral atoms*, 1998.
- [60] Y. Ralchenko, “NIST atomic spectra database,” *Memorie della Societa Astronomica Italiana Supplementi*, vol. 8, pp. 96, 2005.
- [61] U. Fantz, “Basics of plasma spectroscopy,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 15, no. 4, pp. S137-S147, 2006.
- [62] F. Anabitarte, A. Cobo, and J. M. Lopez-Higuera, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals, Applications, and Challenges,” *ISRN Spectroscopy*, vol. 2012, pp. 12, 2012.
- [63] F. Caridi, “Laser-induced breakdown spectroscopy: theory and applications, edited by Sergio Musazzi and Umberto Perini,” *Contemporary Physics*, vol. 58, no. 3, pp. 273-273, 2017/07/03, 2017.



- [64] L. H. Daniel, and S. Jean-Baptiste, "LIBS : spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser," *Techniques de l'ingénieur Spectrométries*, vol. base documentaire : TIB390DUO, no. ref. article : p2870, 2015.
- [65] J. Brillo, *Thermophysical Properties of Multicomponent Liquid Alloys*: De Gruyter, 2016.
- [66] J. Brillo, G. Lauletta, L. Vaianella *et al.*, "Surface Tension of Liquid Ag–Cu Binary Alloys," *ISIJ International*, vol. 54, no. 9, pp. 2115-2119, 2014.
- [67] R. Pajarre, P. Koukkari, T. Tanaka *et al.*, "Computing surface tensions of binary and ternary alloy systems with the Gibbsian method," *Calphad*, vol. 30, no. 2, pp. 196-200, 2006.
- [68] P. R. Scheller, and T. Yoshikawa, "Chapter 1.7 - Interfacial Convection and Its Effect on Material Processing A2 - Seetharaman, Seshadri," *Treatise on Process Metallurgy*, pp. 95-109, Boston: Elsevier, 2014.
- [69] L. Blacha, and J. Labaj, "Factors determining the rate of the process of metal bath components evaporation," *Metalurgija/Metallurgy*, vol. 51, no. 4, pp. 529-533, 2012.
- [70] R. Ma, C. Guo, Y. Zhou *et al.*, "Electromigration Induced Break-up Phenomena in Liquid Metal Printed Thin Films," *Journal of Electronic Materials*, vol. 43, no. 11, pp. 4255-4261, 2014.
- [71] P. Kumar, J. Howarth, and I. Dutta, "Electric current induced flow of liquid metals: Mechanism and substrate-surface effects," *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 4, pp. 044915, 2014.
- [72] K. Sumit, K. Praveen, and P. Rudra, "A model for electromigration induced flow in liquid metals," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, no. 39, pp. 39LT02, 2017.
- [73] K. B. David, "ELECTROMIGRATION IN LIQUID METALS," *Russian Chemical Reviews*, vol. 34, no. 3, pp. 219, 1965.
- [74] S. G. Epstein, "Electromigration of a series of solutes in liquid bismuth," *Advances in Physics*, vol. 16, no. 62, pp. 325-332, 1967/04/01, 1967.
- [75] D. Stroud, "Calculations of the average driving force for electromigration in liquid-metal alloys," *Physical Review B*, vol. 13, no. 10, pp. 4221-4226, 05/15/, 1976.
- [76] T. Anthony, "The Electromigration Directions of Liquid Au-Ag Alloy Droplets in Single Crystals of Si," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 128, no. 3, pp. 597-600, 1981.
- [77] L. Savov, S. Tu, and D. Janke, "Methods of Increasing the Rate of Tin Evaporation from Iron-based Melts," *ISIJ International*, vol. 40, no. 7, pp. 654-663, 2000.
- [78] M. Olette, "Physical chemistry of process metallurgy, Part 2, GR St-Pierre, ed," *Interscience, New York, NY*, vol. 1065, 1961.
- [79] R. Holyst, M. Litniewski, and D. Jakubczyk, "A molecular dynamics test of the Hertz-Knudsen equation for evaporating liquids," *Soft Matter*, vol. 11, no. 36, pp. 7201-6, Sep 28, 2015.
- [80] F. W. Anton, J. Dieter, and S. Klaus, "Vergleich experimenteller Ergebnisse und theoretischer Ansätze zur Verdampfung von Begleitelementen aus Stahlschmelzen," *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, vol. 45, no. 8, pp. 509-515, 1974.
- [81] T. Sata, "High temperature vaporization of inorganic materials," *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, vol. 16, no. Special, pp. 137-146, 1983.
- [82] J. Blečić, J. Harrington, and M. O. Bowman, "TEA: a code calculating thermochemical equilibrium abundances," *The Astrophysical Journal Supplement Series*, vol. 225, no. 1, pp. 4, 2016.
- [83] R. J. Fruehan, and P. C. Pistorius, "Chapter 2 - Metallurgical Process Phenomena," *Treatise on Process Metallurgy*, S. Seetharaman, ed., p. 141, Boston: Elsevier, 2014.
- [84] X. Siwen, P. Pierre, and I. B. Maher, "Extended-field electromagnetic model for inductively coupled plasma," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 34, no. 12, pp. 1897, 2001.
- [85] COMSOL, "The CFD Module User's Guide."
- [86] COMSOL, "The Heat Transfer Module User's Guide."
- [87] COMSOL, "The Plasma Module User's Guide," 2015.

- [88] COMSOL, "The AC/DC Module User's Guide," 2015.
- [89] K. Jacob, and C. Alcock, "Thermodynamics of CuAlO<sub>2</sub> and CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Phase Equilibria in the System Cu<sub>2</sub>O-CuO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 58, no. 5-6, pp. 192-195, 1975.
- [90] "FactSage Thermochemical Database System," <http://www.factsage.com/>.
- [91] R. Suzuki, and K. Ono, "Enhanced Evaporation of Copper by NH<sub>3</sub> Gas Blowing." pp. 491-494.
- [92] "Alexandre Chagnes, Gérard Cote, Christian Ekberg, Mikael Nilsson, Teodora Retegan- WEEE Recycling. Research, Development, and Policies-Elsevier (2016) (1).pdf".
- [93] V. Goodship, and A. Stevels, *Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook*: Elsevier, 2012.
- [94] R. Colin, J. Drowart, and G. Verhaegen, "Mass-spectrometric study of the vaporization of tin oxides. Dissociation energy of SnO," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 61, pp. 1364-1371, 1965.
- [95] R. Benrabbah, "Development of plasma processes for the elaboration and characterization of photovoltaic silicon : deposit of thin layers épitaxiées of silicon by PECVD : measure of the purity of the silicon in the solid state (20°C) and liquid (1414°C) by LIBS," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015.
- [96] P. Christian, "Métallurgie et recyclage du niobium et du tantale," *Techniques de l'ingénieur Métallurgie extractive*, vol. base documentaire : TIB369DUO, no. ref. article : m2365, 2009.
- [97] A. AUDION, and P. PIANTONE, "Avec la collaboration extérieure de la Compagnie Européenne d'Intelligence Stratégique (CIEIS)-Panorama 2011 du marché du tantale," *Rapport Public.(No. BRGM/RP-61343-FR)*. BRGM, 2011.
- [98] M. Ueberschaar, D. Dariusch Jalalpoor, N. Korf *et al.*, "Potentials and barriers for tantalum recovery from waste electric and electronic equipment," *Journal of Industrial Ecology*, vol. 21, no. 3, pp. 700-714, 2017.
- [99] J. Gill, "Basic tantalum capacitor technology," *AVX Technical Information Articles. England: AVX Corporation*, 1996.
- [100] A. Lagrange, "Condensateurs," *Techniques de l'ingénieur. Electronique*, vol. 2, no. E2060, pp. E2060. 1-E2060. 16, 1996.
- [101] K. Mineta, and T. H. Okabe, "Development of a recycling process for tantalum from capacitor scraps," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, no. 2, pp. 318-321, 2005/02/01/, 2005.
- [102] R. Matsuoka, K. Mineta, and T. H. Okabe, "Recycling Process for Tantalum and Some Other Metal Scraps."
- [103] L. Spitzcok von Brisinski, D. Goldmann, and F. Endres, "Recovery of metals from tantalum capacitors with ionic liquids," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 86, no. 1-2, pp. 196-199, 2014.
- [104] K. Mimura, T. Takahashi, and M. Nanjo, "Recovery of Tantalum Metal From Tantalum Capacitor Scrap With Hydrogen Plasma Melting and Refining," *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, vol. 106, no. 4, pp. 187-192, 1990.
- [105] Y. J. Park, and D. J. Fray, "Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, no. 2-3, pp. 1152-1158, 5/30/, 2009.
- [106] H. Juan, W. Haifeng, S. Shulei *et al.*, "Status of Recycling Scrap Printed Circuit Boards by Pyrolysis [J]," *China Resources Comprehensive Utilization*, vol. 6, pp. 018, 2008.
- [107] I. Ogunniyi, and M. Vermaak, "Froth flotation for beneficiation of printed circuit boards comminution fines: An overview," *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, vol. 30, no. 2, pp. 101-121, 2009.

- [108] V. Kogan, "Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing," Google Patents, 2006.
- [109] B.-S. Kim, J.-c. Lee, S.-P. Seo *et al.*, "A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts," *JOM*, vol. 56, no. 12, pp. 55-58, 2004.

---

# Annexes

---



## Annexe A : : Concentrations massiques de différents métaux dans les cartes électroniques.

Concentrations massiques totales (%)							
Métaux	Eco-système (2015) (%)	Park and Fray (2009) (%) [105]	Ewasteguide.info (%)	Hao and Wang (2008) (%) [106]	Ogunniyi & Vermaak (2009) (%) [107]	Kogan (2006) (%) [108]	Kim et al. (2004) (%) [109]
Cu	16,00	16,00	6,90	23,80	23,47	17,85	15,60
Al	2,50	5,00	14,20	4,70	1,33	4,78	
Pb	1,30	2,00	6,30	4,50	0,99	4,19	1,35
Zn	0,85	1,00	2,20	0,75	1,51	2,17	0,16
Ni	0,40	1,00	0,85	3,30	2,35	1,63	0,28
Sn	3,00	3,00	1,00	3,70	1,54	5,28	3,24
Au	0,021	0,025	0,002	0,08	0,06	0,035	0,04
Ag	0,02	0,10	0,20	0,08	0,33	0,13	0,12
Pd	0,004	0,01	-	0,021	0,03	0,03	0,001
Ge	-	-	0,002	-	-	-	-
In	0,01	-	0,002	-	-	-	-
Ta	0,05	-	0,02	-	-	-	-
Ga	0,003	-	0,001	-	-	-	-
Total	24,16	28,14	31,68	40,93	31,61	36,09	20,80

## Annexe B : Exemples de procédés pyrométallurgiques de recyclage de DEEE [16].

Table 3  
A summary of typical pyrometallurgical methods for recovery of metals from electronic waste

Techniques	Metals Recovered	Main process features	Main results	Refs.
Noranda process at Quebec, Canada	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ni	Feeding to copper smelter with copper concentration (14% of the total throughput); Upgrading in converter and anode furnaces; Electrorefining for metal recovery	High recovery for both copper and precious metals.	[32]
Boliden Rönnskär Smelter, Sweden	Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn, Pb	Feeding to Kaldor reactor with lead concentrates (totally 100,000 tonnes every year); Upgrading in copper converter and refining; Precious metals refining for recovery	High recovery of copper and precious metals.	[18,33]
Test at Rönnskär Smelter	Copper and precious metals	PC scrap feeding to Zinc Fuming process (1:1 mixture with crushed revert slag); Plastics was tested as reducing agent and fuel; Copper and precious metals following the copper collector to be recovered to the copper smelter.	Almost complete recovery of copper and precious metals in the Zinc Fuming process.	[35]
Umicore's precious metal refining process at Hoboken, Belgium	Base metals, precious metals, Platinum group metals and Selenium, Tellurium, Indium	IsaSmelt, copper leaching & electro-winning and precious metal refinery for Precious Metals Operation (PMO);  E-waste cover up to 10% of the feed (250,000 tonnes of different wastes per annual); Plastics partially substitute the coke as reducing agent and fuel in IsaSmelt. Base Metals Operations process by-products from the PMO, including Lead blast furnace, lead refinery and special metals plant. Offgas emission control system is installed at the IsaSmelt furnace.	Recovering both base metals, precious metals and special metals such as Sb, Bi, Sn, Se, Te, In.	[10,37,40]
Full scale trial at Umicore's smelter	Metals in electronic scrap	Plastics-rich materials from WEEE were tested to replace coke as a reducing agent and energy source for the IsaSmelt.	The smelter operation and metal recovery are not negatively affected by using 6% WEEE plastics and 1% of coke to replace 4.5% coke.	[38]
Dunn's patent for gold refining	Gold	Gold scrap reacted with chlorine at 300 °C to 700 °C; Hydrochloric acid washing to dissolve the impurity-metal chlorides; Ammonium hydroxide and nitric acid washing respectively to dissolve the silver chloride; Samples should contain more than 80% of gold.	Gold with 99.9% purity was recovered from gold scraps.	[41]
Day's patent for refractory ceramic precious metals scraps	Precious metals such as platinum and palladium	The scrap was charged to a plasma arc furnace at a temperature of at least 1400 °C; A molten metallic phase containing precious metals and collector metal was produced; Ceramic residues went into a slag phase; Silver and copper are suitable collector metals in the process.	For an electronic scrap, platinum and palladium were recovered with recovery of 80.3% and 94.2%, respectively.	[42]
Aleksandrovich's Patent for recovery of PGM and gold from electronic scraps	PGM and gold	Fusing together of scraps based on chalcogenides of base metals with carbon reducer; After the settling and cooling of melted materials, solidification and separation of solidified product are carried out by formed phase boundaries.	PGM and gold were recovered.	[44]

## Annexe C : Exemples de procédés hydrométallurgiques de recyclage de DEEE [16].

Table 9

New developments on the recovery of metals from electronic waste by hydrometallurgical techniques

Metals recovered	Main process features	Main product	Year	Refs.
Au	Computer chips were treated in nitric acid to dissolve base metals; the residue was leached with aqua regia; ferrous sulfate precipitation was used for gold recovery.	Gold flakes	2007	[65]
Au and Ag	E-waste with size $-0.5$ mm was treated with combination of KI and $I_2$ or NaCl and bleaching powder; solvent extraction was used for gold and silver recovery.	Au and Ag	2007	[163]
Ni	Leaching of nickel from waste multi-layer ceramic capacitors was performed by using 1 M $HNO_3$ at $90^\circ C$ , 90 min reaction time, and 5 g/L pulp density.	Ni in solution	2007	[161]
Au (98%), Pd (96%), Pt (92%), Ag (84%)	$H_2SO_4$ and $MgCl_2$ for dissolution of base metals; HCl and bromide-ions was used to dissolve precious metals; cementation of gold by zinc powder.	Au and PGMs powders	2006	[159]
Cu (98%)	Copper was dissolved by Sulphuric acid or aqua regia; electrowinning was performed for copper recovery.	Cu	2006	[20]
Cu, Ag (93%), Pd (99%), Au (95%)	Sulfuric acid leaching of copper, chloride leaching of palladium, thiourea or cyanide leaching of gold and silver, activated carbon adsorption of gold, silver and palladium.	AgCl, Cu, Pd, Au	2005	[54]
92% for Au, Ag, Pd	HCl or $H_2SO_4$ for dissolution of base metals, leaching of silver and palladium by, leaching of gold and palladium by HCl and $NaClO_3$ ; precipitation of Au by $FeCl_2$	Gold sponge	2005	[158]
Au	E-scrap was treated with a leaching solution based on NaCl, $CuCO_3$ , and HCl.	Gold residue	2004	[164]
Sn, Pb	Solder was dissolved with a solution comprising Ti(IV) and an acid. Tin and lead were recovered by electrowinning.	Sn and Pb	2003	[165]
Cu, Pb, and Sn	$HNO_3$ leaching of PCBs, electrodeposition recovery of base metals.	Cu, Pb and Sn	2002	[160]
Au	Thermal treatment, $HNO_3$ leaching and aqua regia leaching for gold dissolution, solvent extraction of gold by diethyl malonate, ferrous sulfate solution was used for gold precipitation.	Metallic gold	1997	[66]
Au	Treatment with an alkali solution in an autoclave at $80-190^\circ C$ to remove aluminum, treatment with a sulfuric acid solution in another autoclave under surplus oxygen pressure for removing non-ferrous metals	Enriched concentrate of precious metal	1993	[166]
Au and Ni	Leaching of base metals by sulfuric acid and oxidant (ferric sulfate) and aqua regia leaching of precious metals	Ni and Au in solution	1992	[167]



## Annexe D : Calcul de la surface et du volume d'un échantillon.

La forme de l'échantillon est considérée comme un ellipsoïde de révolution dont l'axe de rotation n'est pas le grand axe. De plus on néglige l'expansion thermique des échantillons fondus. Cette forme géométrique est représentée sur la Figure A-1 : Ellipsoïde de révolution aplati (oblate) A-1.

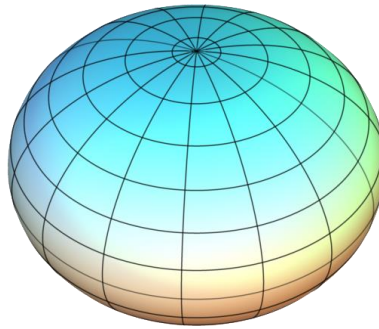


Figure A-1 : Ellipsoïde de révolution aplati (oblate)

Le calcul de la surface d'échange se fait par la mesure du petit axe (axe rotation) et la mesure du grand axe. Cette mesure nous permet de déterminer le rayon polaire  $p$  (demi-axe de rotation) et le rayon équatorial  $q$ . Ainsi on détermine le volume  $V$  par :

$$V = \frac{4}{3} \pi p q^2$$

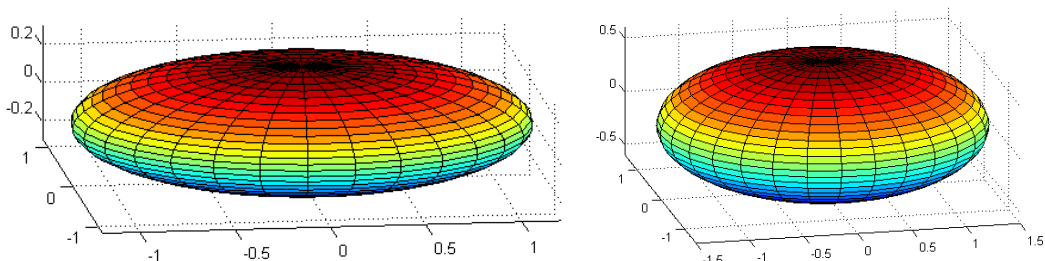
Pour le calcul de l'aire  $A$  d'un ellipsoïde de révolution aplati il faut calculer le paramètre  $e$  appelé excentricité :

$$A = 2\pi q^2 + \frac{\pi p^2}{e} \ln \left( \frac{1+e}{1-e} \right)$$

Avec :

$$e = \frac{\sqrt{q^2 - p^2}}{q}$$

On considère pour le calcul du facteur  $A/V$  que la réaction intervient sur la face exposée au plasma c'est à dire à la moitié de la surface totale. La Figure A-2 montre l'exemple de la géométrie d'un échantillon de CuSn26%. de 20g (gauche) et de 10g (droite)



207 Figure A-2 : Géométries simulées à partir des mesures effectuées sur échantillon CuSn26% m. de 20 g (à gauche) et 10 g (à droite).



## Résumé

La révolution technologique des dernières décennies a profondément changé la société et les appareils électroniques sont maintenant largement utilisés à travers le monde. La production en ressources primaires peine parfois à répondre à la demande croissante en appareils électroniques, et à faire preuve de réactivité industrielle. De nouveaux procédés de recyclages sont donc nécessaires pour résoudre ce risque d'approvisionnement. Ce projet doctoral a pour objectif d'étudier les potentialités offertes par le milieu plasma afin d'extraire sélectivement des éléments critiques contenus dans une matrice métallique issue de déchets électroniques. Ainsi, une étude expérimentale a été menée sur des matrices de compositions types « cartes de circuits imprimés » pour montrer l'apport du plasma pour des opérations élémentaires d'extraction pyrométallurgiques. En parallèle, une étude théorique via des outils de simulation a permis d'augmenter le niveau de compréhension en vue d'optimiser le procédé. En combinant ces deux approches, il a été possible de traiter des matrices binaires CuSn26% sous atmosphère oxydante pour en extraire le Sn avec une grande sélectivité (>90%). Un mécanisme d'extraction permettant de calculer des paramètres cinétiques a également été proposé. De l'indium a également pu être extrait à partir de matrices CuSn26% + In (150 ppm.) et récupéré avec un facteur d'enrichissement de concentration allant de 30 à 400. Enfin, des condensateurs au tantale ont été pyrolysés et ont subi des traitements thermochimiques par le plasma afin de récupérer, en voie sèche, le tantale à de grandes puretés (>99%).

## Mots Clés

Recyclage, Plasma, DEEE, extraction sélective, dépôt, modélisation

## Abstract

The technological revolution of recent decades has profoundly reshaped society and electronic devices are now widely used throughout the world. The production of primary resources sometimes strives to meet the growing demand for electronic devices, and to demonstrate industrial responsiveness. New recycling processes are therefore needed to address this supply risk. The aim of this doctoral project is to study the potential offered by the plasma medium in order to selectively extract critical elements contained in a metal matrix made from electronic waste. Thus, an experimental study was conducted on matrices of typical "printed circuit board" compositions to show the contribution of plasma for elementary pyrometallurgical extraction operations. In parallel, a theoretical study using simulation tools increased the level of understanding in order to optimize the process. By combining these two approaches, it was possible to process CuSn26wt% binary matrices under oxidizing atmosphere to extract Sn with high selectivity (>90%). An extraction mechanism to calculate kinetic parameters has also been proposed. Indium could also be extracted from CuSn26wt% + In matrices (150 ppm.) and recovered with a concentration enrichment factor ranging from 30 to 400. Finally, tantalum capacitors were pyrolyzed and thermochemically treated by the plasma in order to recover tantalum at high purity (>99%) in a dry process.

## Keywords

Recycling, Plasma, WEEE, selective extraction, deposition, modelling