

Québec le recherche orientée en partenariat /
Développement durable du secteur minier - II – 2^e
concours

Rapport de vulgarisation scientifique

2022-OMN-296156

1. TITRE DU PROGRAMME ET CONCOURS

Programme : Projets de recherche orientée en partenariat / Développement durable du secteur minier
– II : Recyclage de réactifs en hydrométallurgie: étude du cas de la soude caustique (NaOH) dans la purification du graphite

2. TITRE VULGARISÉ

Indiquez le titre du projet de recherche (doit être rédigé en français).

Titre du projet - Recyclage de réactifs en hydrométallurgie: étude du cas de la soude caustique (NaOH) dans la purification du graphite

3.1 MONTANT TOTAL DE L'OCTROI OBTENU

266 550 \$

3.2 MONTANT TOTAL DU PROJET (incluant l'octroi obtenu par le FRQNT et la contribution des partenaires)

363 050 \$

Québec le recherche orientée en partenariat / Développement durable du secteur minier - II – 2^e concours

Rapport de vulgarisation scientifique

4. RÉSUMÉ VULGARISÉ (doit être rédigé en français. Maximum 1 page).

Veuillez résumer, de façon vulgarisée, votre projet de recherche : introduction, méthodologie, résultats, conclusion.

Le graphite compte parmi les minéraux identifiés dans le plan québécois de valorisation des minéraux critiques et stratégiques (PQV-MCS). Ce minéral est un composant stratégique qui entre dans la fabrication des batteries lithium-ion requises pour les véhicules électriques au cœur de la stratégie québécoise de mobilité durable. Une fois extrait du sous-sol, les minerais de graphite naturel contiennent de nombreuses impuretés et ont une teneur en carbone graphitique comprise entre 5 et 20% selon les gisements exploités. Après une concentration du graphite par des procédés minéralurgiques, principalement par flottation de ce minéral naturellement hydrophobe, le concentré de graphite obtenu a une teneur en carbone d'environ 90% Cg. Toutefois, l'utilisation de graphite dans ces applications spécifiques liées à la transition énergétique nécessite la production d'un graphite de pureté élevée (teneur en carbone graphitique, Cg, comprise entre 99 et 99,95%), une étape complexe, dispendieuse et dont les impacts environnementaux sont encore peu documentés. Des procédés de purification par lixiviation des impuretés en conditions acides ou alcalines ont été développés. Parmi eux, figure la fusion alcaline en présence de NaOH suivie d'une lixiviation acide (HCl). Bien qu'efficace pour enlever les impuretés présentes dans les concentrés de graphite, la consommation importante en NaOH, un réactif dispendieux, limite l'application de ce procédé de purification à l'échelle industrielle.

Ce projet de recherche appliquée s'intéresse à mieux comprendre les paramètres opératoires influençant les performances de fusion alcaline suivie d'une lixiviation acide d'un concentré de graphite (90% Cg) et de modéliser les procédés en jeu afin d'augmenter le taux de recyclage du NaOH à plus de 80%, tout en minimisant l'empreinte écologique du procédé. Pour atteindre cet objectif, une caractérisation chimique et minéralogique détaillée d'un concentré de graphite provenant du projet Uatnan (anciennement le projet du Lac Guéret) a été réalisée afin d'identifier les impuretés présentes (i.e., nature, spéciation, taille de particules). Par la suite, des essais de purification par fusion alcaline dans un four rotatif suivie d'une lixiviation acide ont été effectués afin d'identifier l'effet des paramètres opératoires (i.e., forme et quantité de NaOH, température) sur l'enlèvement des différentes impuretés présentes. Les principaux résultats indiquent que le ratio graphite/NaOH (entre 1/1 et 1/5) joue un rôle important sur l'efficacité de solubilisation des impuretés lors des étapes de lavage à l'eau puis à l'acide, notamment pour le S et le Si. Le ratio graphite/NaOH de 1/3 représente le meilleur compromis en termes d'enlèvement des impuretés, d'atteinte des valeurs cibles pour le graphite purifié (>99%) et de consommation en réactifs et coûts d'opération associés. Une série d'essais effectuée en présence d'une solution de NaOH (au lieu de NaOH solide) montre l'importance du contact entre le réactif et les impuretés présentes, permettant d'atteindre un meilleur rendement de solubilisation des impuretés, notamment pour le Si qui est l'impureté la plus réfractaire. Ces résultats indiquent également que l'évaporation totale de l'eau lors du recyclage du NaOH n'est pas nécessaire, ce qui permettrait de diminuer les coûts de reconditionnement du NaOH. Les simulations effectuées pour évaluer l'effet de la recirculation du NaOH sur la consommation d'énergie et les coûts d'opération montrent qu'une réutilisation du NaOH en mode co-courant permet de limiter la dilution de la solution de NaOH et par conséquent de diminuer les coûts d'opération. Toutefois, la recirculation de la solution de NaOH dans le procédé de purification par fusion alcaline peut entraîner une accumulation des impuretés solubles, notamment du Si. Les essais préliminaires de traitement de la solution alcaline ont montré que le Si peut efficacement être enlevé (rendement ~ 75%) par précipitation par ajout de chaux à 50°C avec un ratio massique Ca/Si d'environ 6/1. Des essais de fusion alcaline réalisés avec des teneurs en Si variable dans la solution de NaOH utilisé montrent que l'augmentation de la teneur en Si dans le NaOH recyclé n'a pas d'effet majeur sur l'enlèvement des impuretés (i.e., Ca, Fe, S), excepté pour le Si.

Les retombées de ce projet de recherche incluent, pour le Québec, le développement d'une expertise en transformation hydrométallurgique du graphite et en intégration du développement durable à l'ingénierie, un champ qui contribue à rendre l'exploitation de minéraux stratégiques plus attractive. Le développement d'un simulateur permettant d'identifier les conditions opératoires du procédé de fusion alcaline impactant le plus les coûts d'opération et d'évaluer les paramètres les plus optimaux en termes d'opération et de coûts est une autre retombée majeure de ce projet. De plus, la meilleure compréhension de l'influence des conditions opératoires sur la solubilisation des impuretés représente une avancée pour le partenaire, lui permettant de se distinguer au niveau du développement durable (i.e., optimisation des procédés, recyclage des réactifs), augmentant les chances de succès de son projet. Ce projet de recherche a permis à ce jour la formation d'une stagiaire de 1^{er} cycle, d'un étudiant à la maîtrise et d'une chercheure postdoctorale dans des thématiques d'importance pour le secteur minier et l'exploitation responsable des minéraux critiques et stratégiques essentiels à la transition énergétique de notre société. Les résultats issus de ces travaux ont été présentés sous la forme d'un article de conférence, de présentations orales dans des conférences nationales ainsi que dans un rapport de stage. Il est à noter que l'étudiant à la maîtrise est en train de finaliser la rédaction de son mémoire tandis que la chercheure postdoctorale finalise la rédaction d'un article de synthèse sur la purification du graphite ainsi qu'un article de journal.

5. SYNTHÈSE DES RÉSULTATS ET RETOMBÉES (doit être rédigé en français. Maximum ½ page).

1) Énoncer très brièvement les résultats attribuables directement aux travaux financés. 2) Décrire clairement, s'il y a lieu, toute(s) retombée(s) déjà observée(s) ou confirmée(s) qui découle des travaux, que ce soit sur le plan scientifique, économique, social, environnemental, politique, culturel, artistique ou technologique. 3) Préciser aussi, s'il y a lieu, les nouvelles pistes ou questions de recherche soulevées par les résultats.

Ce projet de recherche appliquée avait pour objectif général de mieux comprendre les paramètres opératoires influençant les performances de fusion alcaline suivie d'une lixiviation acide d'un concentré de graphite et de modéliser les procédés en jeu afin d'augmenter le taux de recyclage du NaOH à plus de 80% tout en minimisant l'empreinte écologique du procédé. Pour ce faire, une caractérisation physico-chimique et minéralogique des concentrés de graphite provenant du gisement Uatnan de Nouveau-Monde Graphite (anciennement gisement du Lac Guéret de Mason Graphite) ainsi que des solutions caustiques issues du traitement par NaOH et lixiviation à l'eau puis à l'acide lors d'essais antérieurs au projet ont été réalisées. Des essais de traitement par fusion alcaline en présence de NaOH ont été réalisés pour évaluer l'effet des paramètres opératoires (i.e., ratio graphite/NaOH, forme de NaOH, température) sur la purification du graphite lors des étapes de lixiviation à l'eau et de lixiviation à l'acide subséquentes. Des simulations ont été effectuées afin de quantifier les impacts de la recirculation du NaOH dans le procédé sur les coûts de traitement selon le mode de recirculation (co-courant vs. contre-courant) et le ratio graphite/NaOH. Des essais préliminaires de purification de la solution de NaOH par ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ont été réalisés dans le but d'évaluer l'effet de l'accumulation potentielle d'impuretés (i.e. Si) sur les performances du procédé de purification par fusion alcaline et lixiviation acide.

Les résultats de caractérisation indiquent que les concentrés de graphite utilisés dans ce projet contiennent environ 92,1% de Cg, tandis que les principales impuretés présentes sont le Si (1,1–2,3%), le Fe (1,2–12%), le S (0,57%) et dans une moindre mesure l'Al (0,22–0,56%) et le Ca (0,11–0,58%). Les teneurs en impuretés mesurées sont trop importantes pour permettre une valorisation de ce graphite dans des applications spécifiques liées à la production de batteries Li-ion qui nécessitent des puretés supérieures à 99% et parfois même à 99,95%. La caractérisation minéralogique au MEB-EDS a mis en évidence la présence de fines particules d'impuretés (10–50 µm) partiellement à totalement libérées et principalement composées de mica ainsi que de sulfures de Fe et de Mo, ce qui est cohérent avec les résultats de caractérisation chimique du graphite et des impuretés mesurées dans les solutions alcalines (131 mg/L Al, 14 mg/L Ca, 17 mg/L Fe, 1 349 mg/L). Les essais de traitement par fusion alcaline montrent que le ratio graphite/NaOH améliore légèrement la pureté du graphite (95 vs. 97,5%), notamment pour les ratios compris entre 1/1 et 1/3. Les principales impuretés affectées par le ratio graphite/NaOH sont le S et le Si. Pour des ratio supérieurs (allant jusqu'à 1/5), l'effet positif de l'augmentation de la quantité de NaOH sur l'enlèvement du Si se poursuit, alors que pour les autres impuretés, il semble négligeable. Des essais réalisés en présence de NaOH en solution (au lieu de NaOH solide dans le procédé conventionnel) montre une amélioration des rendements d'enlèvement des différentes impuretés après 1 h à 500°C et pour un ratio graphite/NaOH de 1/3. Cette amélioration qui s'explique notamment par un meilleur contact entre le réactif et les impuretés présentes dans le graphite s'avère cruciale car elle montre que l'évaporation de toute l'eau lors de la recirculation du NaOH, étape très consommatrice en énergie selon les simulations réalisées, pourrait être évitée et qu'une évaporation partielle de l'eau pour concentrer la solution en NaOH serait suffisante. Des essais préliminaires ont été réalisés dans le cadre du stage de L. Mousnier en utilisant un mélange eutectique (NaOH/KOH) pour évaluer le potentiel de diminuer la température de traitement lors de l'étape de fusion alcaline. Les essais concernant l'effet de la température sur la performance de la cinétique de fusion alcaline en présence de NaOH seul sont en cours (résultats en attente). Les résultats des différentes simulations réalisées pour évaluer l'effet de la recirculation de la solution de NaOH sur la consommation en énergie et en réactif (i.e., évaluer la perte de NaOH dans le gâteau de filtration) montrent que la gestion de la solution alcaline est cruciale pour la viabilité économique du procédé de purification du graphite. La recirculation du NaOH dans une configuration en mode co-courant permet de diminuer les dilutions des solutions de NaOH et par conséquent les besoins énergétiques pour le concentrer avant de le réutiliser dans le procédé de fusion alcaline. La recirculation du NaOH devient nécessaire dès que le besoin en réactif dépasse le ratio graphite/NaOH de 1/0,37, ce qui est très inférieur au ratio actuellement utilisé (1/3). Toutefois, la recirculation de la solution de NaOH dans le procédé de purification par fusion alcaline peut entraîner une accumulation des impuretés solubles, notamment du Si. Les essais préliminaires de traitement de la solution alcaline par $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ont montré que le Si peut efficacement être enlevé (rendement ~ 75%) à 50°C avec un ratio massique Ca/Si d'environ 6/1. Des essais de fusion alcaline réalisés avec des teneurs en Si variable dans la solution de NaOH utilisés montrent que l'augmentation de la teneur en Si dans le NaOH recyclé n'a pas d'effet majeur sur l'enlèvement des impuretés (i.e., Ca, Fe, S), excepté pour le Si lui-même. Les teneurs en C mesurées dans les graphites purifiés varient entre 99,6 et 99,95% selon la quantité de Si présente dans le NaOH.

Les résultats présentés supportent ainsi la possibilité de recycler la soude caustique dans un procédé de purification du graphite. Des questions importantes demeurent toutefois, tel que l'impact de l'accumulation d'autres espèces d'impuretés ainsi que l'optimisation du recyclage de la solution caustique recirculée. Les points de départ suggérés pour cette optimisation sont la fraction de solution entraînée avec le solide lors de la séparation solide-liquide ainsi que l'utilisation de procédés de préconcentration de la solution. Aussi, le développement d'un simulateur intégrant à la fois la fusion alcaline et l'étape de lixiviation acide serait une autre avenue qui mériterait d'être poursuivie.

Québec le recherche orientée en partenariat /
Développement durable du secteur minier - II – 2^e
concours

Rapport de vulgarisation scientifique

6. ÉTUDIANTS ET ÉTUDIANTES, POSTDOCTORANTS ET POSTDOCTORANTES IMPLIQUÉ(E)S DANS LE PROJET

A) Indiquez le nombre d'étudiant(e)s et de stagiaires postdoctoraux / postdoctorales impliqué(e)s dans la réalisation du projet de recherche par cycle d'études.

Collège / Université	1 ^{er} cycle	Maîtrise	Doctorat	Postdoctorat
1	0	1	0	1