

# Recyclage des cartes électroniques de téléphones portables par voie hydrométallurgique : application à la récupération du cuivre et de l'étain.

Journées scientifiques du GDR Prométhée

L'Hôte Marianne<sup>1</sup>, Meux Eric<sup>1</sup>, Leclerc Nathalie<sup>1</sup>, Diliberto Sébastien<sup>1</sup>,  
Michel Stéphanie<sup>1</sup>, Pierrat Philippe<sup>2</sup>, Muhr Hervé<sup>3</sup>

Jeudi 23 mai 2024, IFPEN Rueil-Malmaison

# Sommaire

Contexte

Désassemblage des téléphones

Broyage des cartes électroniques

Caractérisation des broyats

Synoptique du procédé

Etape de lixiviation

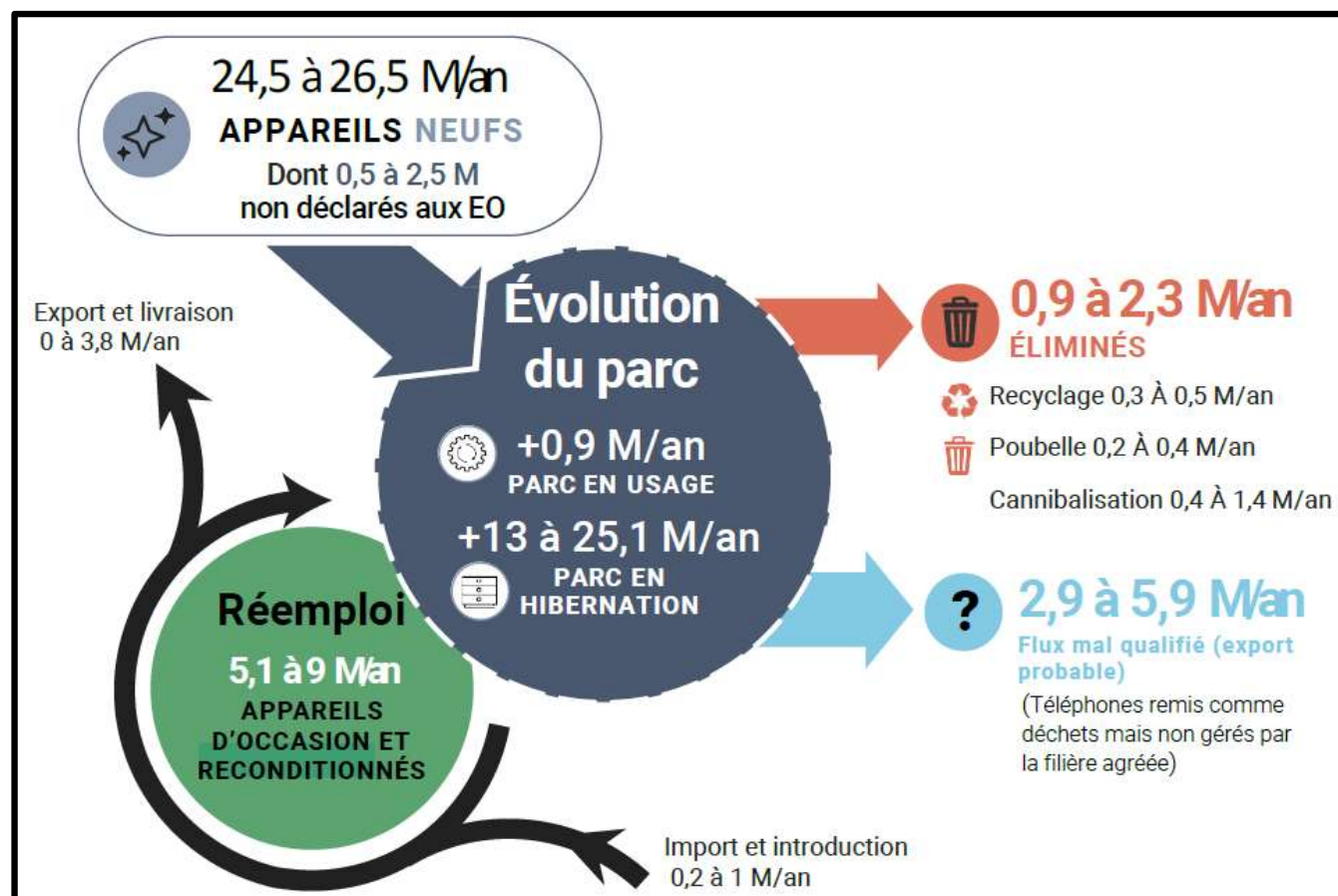
Précipitation de l'étain

Conclusion

Perspectives

## Projet THYMO (Traitement HYdrom tallurgique des téléphones MObiles)

Plus de 120 millions de téléphones dans les tiroirs des Français !



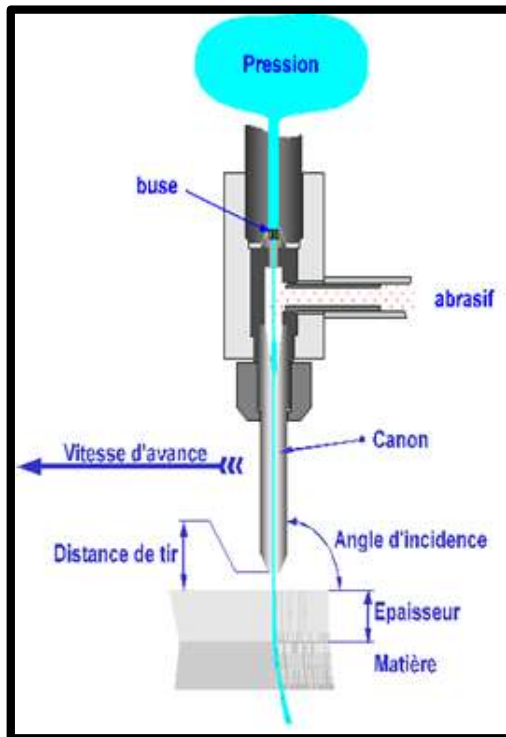
Collecte d'environ **19000 téléphones portables** pour le projet THYMO

Flux et parcs de téléphones portables en France en 2018. [1]

# Désassemblage des téléphones



## Procédé automatisé au CRITT-TJFU



Cadence industrielle théorique: jusqu'à 400 téléphones à la minute



# Broyage des cartes électroniques



Cartes provenant du  
CRITT TJFU



Déchetage  
à 8 mm



Tri magnétique  
Courant de Foucault

Table à secousses

Séparation  
densimétrique

Séparation  
granulométrique  
< 500 µm



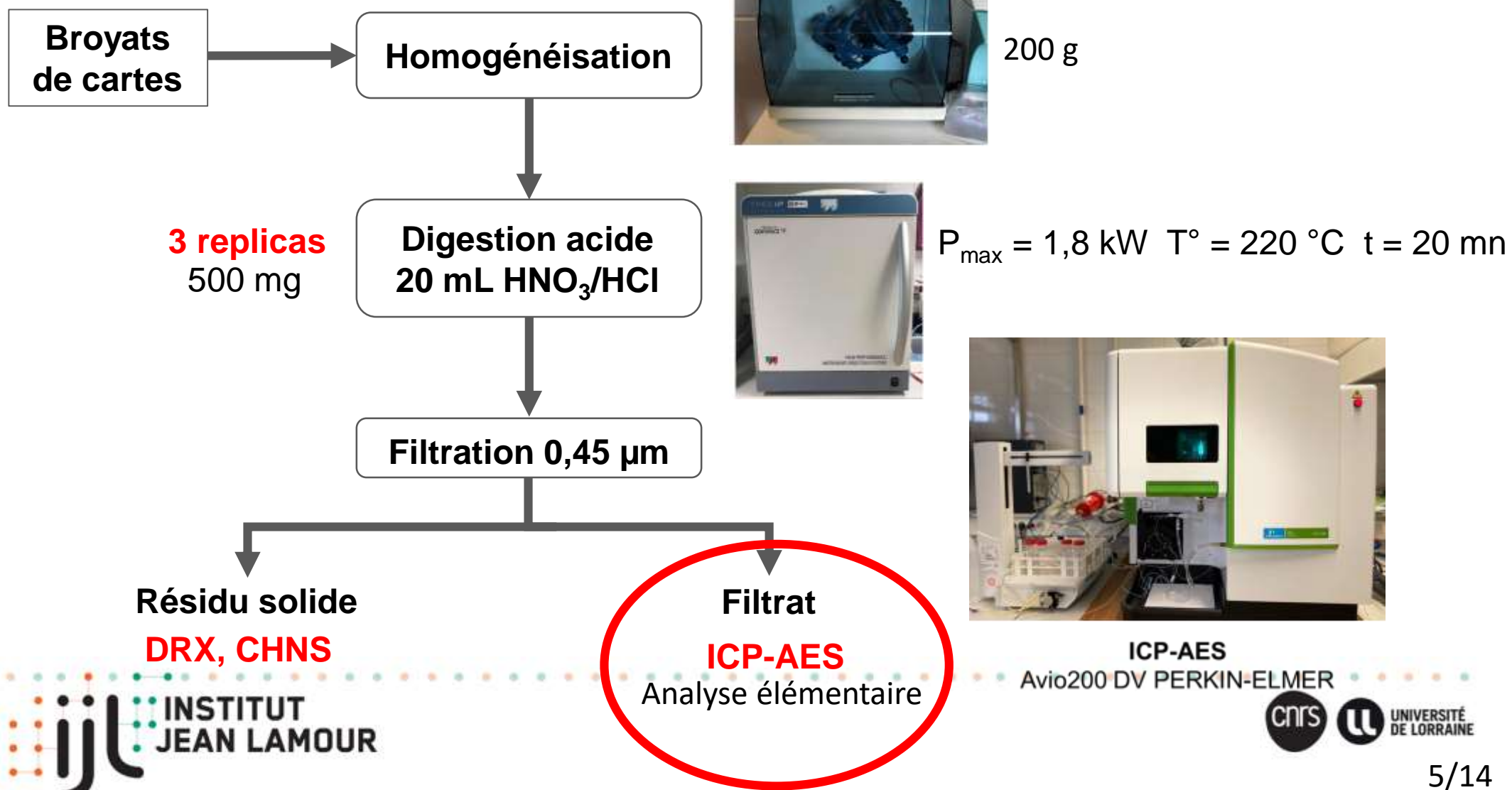
Broyage (broyeur  
à couteaux)

**Fraction légère** : résine époxy, fibre de verre, aluminium

**Fraction lourde** : métaux, céramiques ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

# Caractérisation des broyats

## Protocole



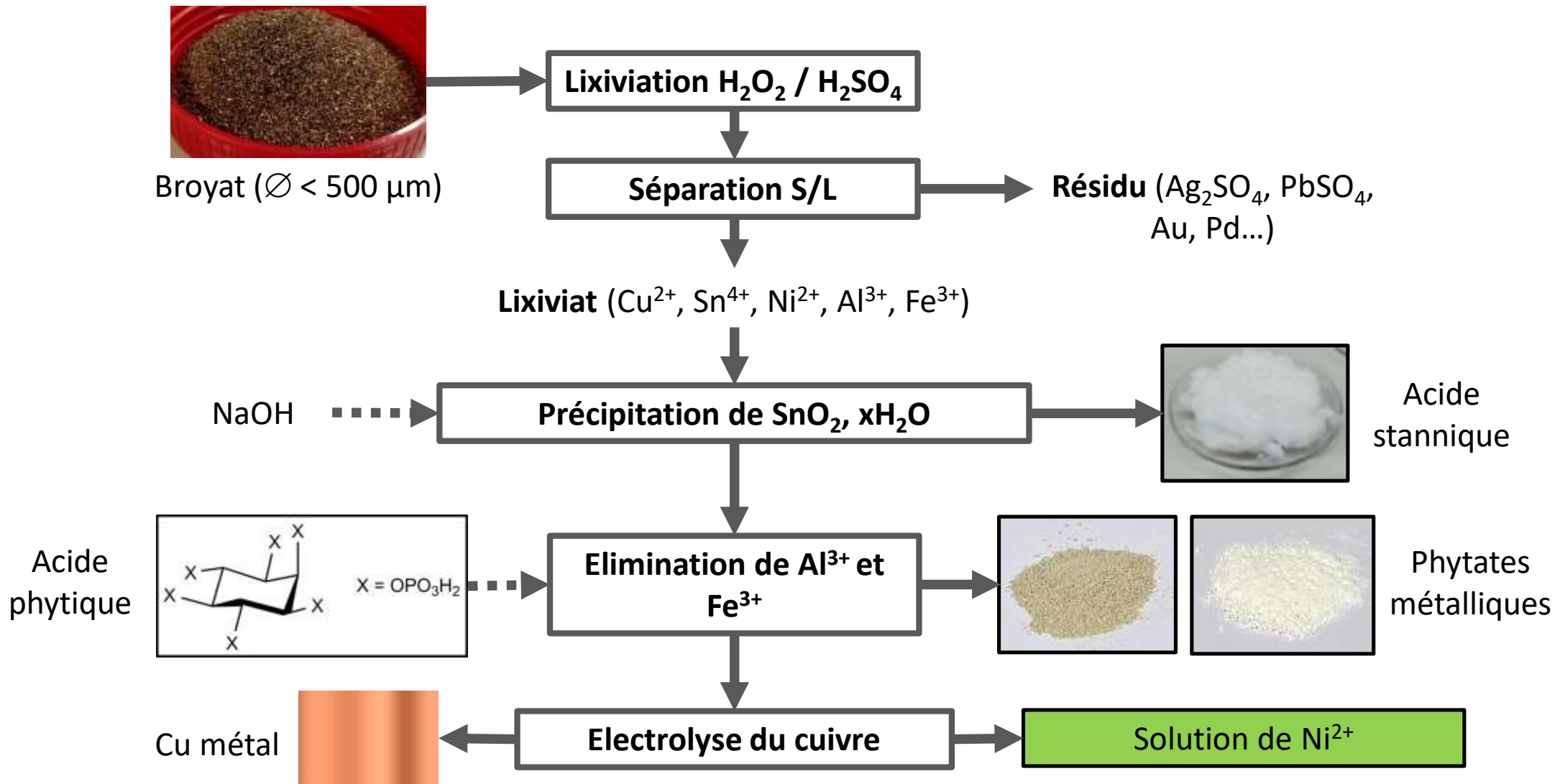
# Caractérisation des broyats

## Composition des broyats utilisés (< 500 µm – fraction fine)

Métaux	Teneur massique (%)
Cu	52-60
Sn	7-15
Ni	2-4
Al	0,7-1,2
Fe	1,4-1,8
Zn	0,2-0,6
Pb	< 0,1
Ag	0,03-0,05
Au	0,1-0,15
Pd	N.D.

Intervalles de composition des broyats utilisés.

# Synoptique du procédé proposé

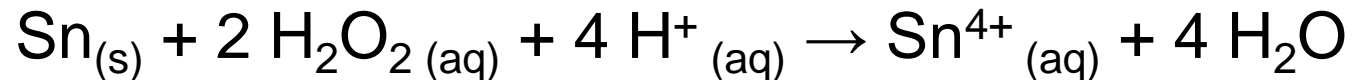
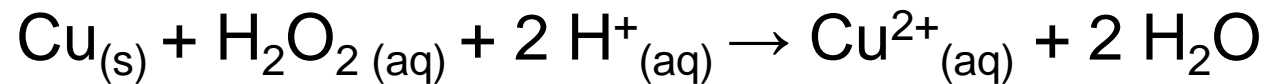




# Etape de lixiviation

## Réactifs utilisés

$\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$  (respectueux de l'Homme et de l'environnement)



## Contraintes

- Limiter la dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (température, catalyse par certaines espèces)
- Éviter la précipitation de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Éviter précipitation prématurée de  $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

# Etape de lixiviation

## Optimisation – plan d'expériences

Plan fractionnaire  $2^{4-1}$  puis central composite

5g de broyats par expériences

4 facteurs étudiés :

- F1 : stœchiométrie en  $H_2O_2$
- F2 : temps de lixiviation (min)
- F3 : rapport liquide/solide (mL/g)
- F4 : stœchiométrie en  $H^+$

Facteur \ Niveau	F1	F2	F3	F4
-1,41	0,92	23	7,95	/
-1	1,1	60	10	2
0	1,55	150	15	4
+1	2	240	20	6
+1,41	2,18	577	22,05	/

Codage des facteurs étudiés

Réponses : taux de lixiviation de Cu et Sn

Paramètres constants :  $T=20^{\circ}C$  (cryostat), agitation 400 tours/minute

# Etape de lixiviation

## Conditions optimales

Nb mole  $\text{H}_2\text{O}_2$  / Nb mole métaux = 2

Durée de lixiviation = 4h

Rapport L/S = 14 mL/g

Nb mole  $\text{H}^+$  / Nb mole métaux = 6

## Test des conditions optimales sur 3 lixiviations

Taux de lixiviation du cuivre :  $82 \pm 2,5 \%$     Taux de lixiviation de l'étain :  $97,7 \pm 1,1 \%$

## Composition du lixiviat obtenu

Métaux	Cu	Sn	Ni	Al	Fe	Zn
Concentration (mol/L)	$4,94 \cdot 10^{-1}$	$6,16 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$
Concentration (g/L)	31,39	7,31	$6,93 \cdot 10^{-1}$	$4,88 \cdot 10^{-2}$	$1,79 \cdot 10^{-1}$	$2,63 \cdot 10^{-1}$

# Précipitation de l'étain

Lixiviation  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{SO}_4$

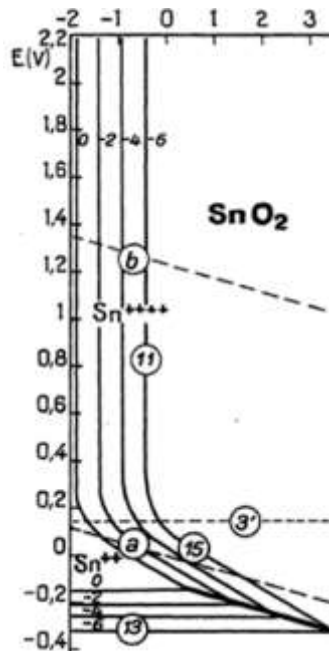
Séparation S/L

Lixiviat ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ )

NaOH

Précipitation de  $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(*)}$

Acide stannique



Problème :

Précipitation spontanée pour  $[\text{H}^+] > 1 \text{ mol/L}$

Objectif :

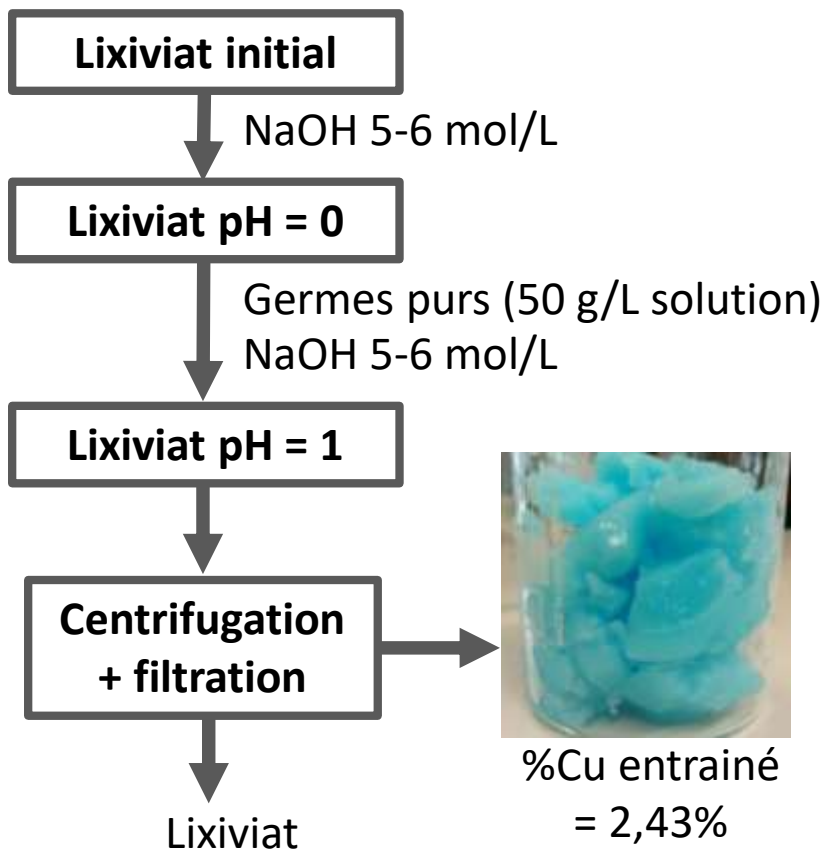
Précipiter l'acide stannique sélectivement sans entrainer  $\text{Fe}^{3+}$  (précipitation de  $\text{FeOOH}$ )

Extrait du diagramme de Pourbaix de l'étain

\* Déterminé par ATG

# Précipitation de l'étain

## En présence de germes



[Cu] =  $3,76 \cdot 10^{-1}$  mol/L ou 24 g/L

[Sn] =  $6,57 \cdot 10^{-5}$  mol/L ou 8 mg/L

Lavage du précipité par repulpage: 1 mL de  $H_2SO_4$  0,1 M par gramme de précipité

Lavage 1



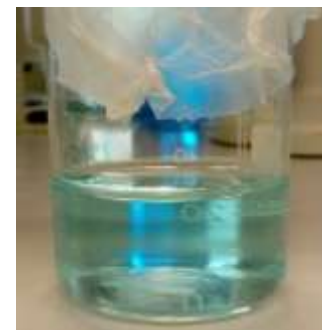
[Cu] =  $1,72 \cdot 10^{-1}$  mol/L  
%Cu entraîné = 1,77 %

Lavage 2



[Cu] =  $7,96 \cdot 10^{-2}$  mol/L  
%Cu entraîné = 1,4 %

Lavage 3



[Cu] =  $4,94 \cdot 10^{-2}$  mol/L  
**%Cu entraîné = 1,14 %**



# Conclusion

- **Lixiviation du cuivre et de l'étain réalisable au stade laboratoire à l'aide du mélange  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$** 
  - Rendement de lixiviation Cu: **82%** et Sn: **98%**
  - Présence dans le lixiviat d'autres cations:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Ni}^{2+}$
  - Thermostatisation indispensable pour limiter dismutation de  $\text{H}_2\text{O}_2$
- **Précipitation sélective de l'étain**
  - Précipitation **quantitative** de  $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ->  $[\text{Sn}^{4+}]_{\text{résiduel}} < 10 \text{ mg/L}$
  - Retard à la précipitation important
    - > Rajout de  $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  indispensable
  - Entraînement d'environ 1% du cuivre dans le précipité

# Perspectives à court terme

## Lixiviation $\text{H}_2\text{SO}_4 / \text{H}_2\text{O}_2$

- Lixiviation en cascade (en cours, rendement proche 100%)
- Test sur un réacteur pilote de 25L chez GeoRessources -> + 210 téléphones
- Alternative : électro-lixiviation et électro-déposition (en cours, stage M2)

## Précipitation de l'acide stannique

Optimisation de la précipitation et du lavage (en cours)

## Purification du lixiviat

Précipitation des phytates de fer et d'aluminium au LRGP (en cours, stage M2)

# Perspectives à moyen terme (3ème année)



Merci de votre attention !

# Caractérisation du précipité $\text{SnO}_2, x\text{H}_2\text{O}$

- DRX impossible car précipités amorphes
- Spectroscopie Mössbauer → étain tétravalent uniquement

