POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Évaluation du recyclage de la soude caustique dans un procédé de purification chimique d'un concentré de graphite naturel

GABRIEL-ÉTIENNE MAILLOUX KÉROACK

Département des génies civil, géologique et des mines

Polytechnique Montréal

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie minéral

Août 2025

© Gabriel-Étienne Mailloux Kéroack, 2025.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

Évaluation du recyclage de la soude caustique dans un procédé de purification chimique d'un concentré de graphite naturel

présenté par **Gabriel-Étienne MAILLOUX KÉROACK** en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. Éric ROSA, Ph.D., président

Mme. Lucie COUDERT, Ph.D., membre et directrice de recherche

M. Jean-Francois BOULANGER, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. Claude BAZIN, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. Georgios KOLLIOPOULOS, Ph.D., membre

Dédicace

Pour papa.

Remerciements

Il est important pour moi de remercier les gens qui m'ont entouré tout au long de cette maîtrise. Je veux d'abord remercier M. Jean-François Boulanger et Mme. Lucie Coudert qui ont agi en tant que superviseurs pour mes travaux et qui m'ont permis de m'initier au monde de la recherche. Merci d'avoir partagé avec moi vos expériences et vos connaissances pour me permettre de mener à bien ce projet. Merci de m'avoir aidé à clarifier mes idées lorsque venait le temps de les partager et, surtout, d'avoir continué de croire en moi lorsque je doutais.

Un merci spécial à Amira Merchichi avec qui j'ai eu la chance de travailler sur ce projet et qui a participé à la révision de mon mémoire. Tes conseils, ton écoute et tes encouragements tombaient toujours à point.

Merci au personnel de l'URSTM qui m'a guidé pour l'élaboration des tests et pour les analyses. Merci aussi au personnel du campus d'Amos qui m'a permis d'utiliser les installations qui s'y trouvent.

Je remercie mes collègues étudiants du groupe de recherche de Jean-François. Ce fut un plaisir d'apprendre à vos côtés.

Enfin, je veux remercier ma famille. Merci à ma mère, ma sœur et mes beaux-parents pour l'écoute et les encouragements. Merci à ma fille Odile, ta curiosité et tes questions d'enfants sont toujours là pour me rappeler à quel point il est amusant et beau d'apprendre. Enfin, merci à ma conjointe Camille. Il n'y a pas de mots qui puissent exprimer à quel point je te suis reconnaissant de m'avoir permis de réaliser ce rêve un peu fou. Merci d'avoir toujours été là pour moi tout au long de cette aventure. Je vous aime.

Résumé

Le graphite est un minéral faisant partie de la liste des minéraux critiques et stratégiques du Canada en raison de sa demande croissante liée à son utilisation comme matériel d'anode dans les batteries lithium-ion pour les véhicules électriques. Toutefois, pour cette application spécifique liée au stockage de l'énergie, le graphite doit être de très haute pureté et les procédés de purification actuellement utilisés à l'échelle industrielle pour le graphite naturel utilisent principalement une combinaison d'acides pour solubiliser les impuretés présentes. L'acide hydrofluorique (HF) est utilisé en raison de son efficacité pour l'enlèvement des silicates mais présente des risques importants pour la santé, la sécurité et l'environnement. Des procédés de purification alternatifs sont donc étudiés, dont la purification par fusion alcaline, qui utilise la soude caustique (NaOH) pour convertir les silicates en espèces solubles avant une lixiviation acide. La fusion caustique nécessite un excès important de NaOH pour atteindre un enlèvement suffisant des impuretés et le recyclage de ce réactif, peu abordé dans la littérature, est donc d'intérêt.

Ce mémoire de maîtrise vise à explorer les bénéfices et les conséquences potentielles du recyclage du NaOH dans un procédé de purification du graphite par fusion alcaline suivie d'une lixiviation acide. Une revue de littérature a permis d'identifier une séquence et des paramètres d'opération pour des essais de purification effectués en laboratoire sur un concentré de graphite. Cette revue de littérature a également permis de recueillir de l'information sur les procédés qui utilisent et recyclent le NaOH afin d'établir un parallèle avec ce qui pourrait être applicable au procédé de purification du graphite. Ainsi, il a été possible de procéder à des essais de purification du graphite et de reconditionnement d'une solution caustique. La simulation par bilans de masses a permis d'évaluer l'impact économique potentiel que le recyclage du NaOH pourrait avoir sur le procédé de purification du graphite ainsi que d'estimer le taux d'accumulation potentiel d'impuretés dans le procédé en fonction des paramètres opératoires.

Les essais de purification ont permis d'atteindre des puretés de > 99,95%, niveau de pureté typiquement requis pour une utilisation dans la production de batteries Li-ion. Les rendements d'enlèvement des impuretés obtenus pendant les essais de fusion alcaline – lixiviation HCl sont de 95% à 99,5% pour le Si, > 98,8% pour l'Al, > 99,8% pour le Fe et

de 97% à 99,5% pour le Ca. L'impureté résiduelle la plus importante est le Si (> 68% SiO_2 dans les cendres après calcination). L'analyse des solutions produites et des graphites intermédiaires et finaux a permis de constater que le Si et l'Al sont principalement enlevés lors de l'étape de traitement alcaline, alors que le Fe et le Ca sont solubilisés lors de la lixiviation acide subséquente.

Des essais réalisés avec un dopage en Si sous forme de silicate de sodium ont également été effectués pour simuler l'accumulation des impuretés dans le procédé et en évaluer l'impact potentiel sur la pureté finale atteignable. Les niveaux de dopages testés visaient 50%, 100% et 200% de l'accumulation de base attendue. Le graphite final obtenu avec le dopage en Si le plus faible (50%) a une pureté semblable à ceux des tests sans dopage (> 99,9%). Alors qu'à des taux de dopage en Si de 50%, peu d'effet sur la pureté du graphite est remarqué, à des taux de dopage plus élevés (100% et 200%), le Si semble avoir formé des composés insolubles lors de la fusion alcaline et la pureté du graphite a diminué jusqu'à 99,64%. Le dopage en silicate de sodium n'a pas affecté l'enlèvement global pour les autres impuretés (Al, Fe et Ca).

Des essais d'enlèvement d'impuretés d'une solution de soude caustique à l'aide de chaux ont été réalisés en vue de sa recirculation. L'enlèvement du Si a été amélioré par un ajout plus important de chaux alors qu'une augmentation de la température a entraîné une diminution du rendement de précipitation de cette impureté. Une diminution de 75% de la concentration en Si dans la solution a été atteinte en 60 minutes à un dosage de $Ca(OH)_2$ de 16,75 g/L et une température de 50°C.

Enfin, les simulations effectuées ont permis de constater que le recyclage du NaOH présente un potentiel intéressant d'un point de vue économique. Dans les scénarios évalués, la viabilité économique du recyclage du NaOH est le plus largement influencée par la gestion de l'eau retournée à l'étape de fusion alcaline en raison des coûts énergétiques liés à l'évaporation de l'eau. Le chauffage et l'évaporation de l'eau comptant en moyenne pour 98,5% de l'énergie associée à la solution recyclée. Un modèle haut niveau visant à estimer la fraction de solution qui devrait être traitée avec de la chaux pour contrôler le niveau de Si accumulé dans le système en fonction des paramètres opératoires de l'étape de fusion alcaline a été développé, et suggère qu'un tel circuit de traitement de la solution devrait

traiter environ 16% du volume de solution alcaline en continu pour maintenir les impuretés à un niveau n'affectant pas la qualité du graphite final produit.

Abstract

Graphite is on Canada's critical minerals list with the growing demand for this mineral driven by its use as an anode material in lithium-ion batteries for electric vehicles. However, this specific application for energy storage requires high purity graphite and the purification processes currently used for natural graphite at the industrial scale are mainly based on the combination of acids to dissolve impurities. Hydrofluoric acid (HF) is used due to its efficiency in removing silicates but presents risks for health, safety and the environment. Alternative purification processes are thus studied, one of them being alkaline fusion which uses sodium hydroxide (NaOH) to convert silicate minerals into soluble species prior to an acid leaching step. Caustic fusion requires NaOH to be added in large excess to achieve sufficient removal of targeted impurities. The recycling of this reagent for this process is seldom discussed in the literature and is thus of interest.

This thesis aims to investigate the benefits and potential consequences of recycling NaOH in a graphite purification process based on alkaline fusion followed by an acid leaching. A literature review led to the identification of operating conditions for laboratory scale purification tests of a graphite concentrate. Information on processes that use and recycle NaOH were also collected during this literature review better defining what could be applicable to the graphite purification process. Tests were done conducted for the purification of graphite and for the regeneration of caustic solutions. Simulation by mass balance was used to evaluate the potential economic impact of the recycling of NaOH on the graphite purification process and to estimate the potential accumulation level of impurities in the process based on the operating conditions.

Graphite purities greater than 99.95%, the typical purity required for Li-ion batteries applications, were achieved during several of the purification tests. Impurity removal efficiencies through alkaline fusion – acid leaching (HCl) were 95% to 99.5% for Si, > 98.8% for Al, > 99.8% for Fe and 97% to 99.5% for Ca. Silicon was the main impurity remaining after purification (> 68% SiO_2 in ashes after calcination). Analysis of the alkaline solutions and of the intermediate and final graphite confirmed that Si and Al were removed primarily during the alkaline step, while Fe and Ca were removed during the following acid leaching.

To simulate the accumulation of impurities in the process and to evaluate the potential effects on the final graphite purity, tests were performed where Si levels were spiked by adding sodium silicate. The targeted levels for spiking were 50%, 100% and 200% of the expected accumulation in a continuous system. The final graphite of the test conducted with the lowest spiking (50%) had a similar purity that the graphite purified without any spiking (> 99.9%). Although minimal effect was observed with a 50% spiking in Si, this impurity appears to have formed insoluble compound at the higher levels of spiking (100% and 200%) and the final purity decreased to 99.64%. The addition of sodium silicate did not affect the global removal of the other impurities (Al, Fe and Ca).

Tests to remove impurities from a caustic solution to be recycled by adding lime were also conducted. The removal of Si was improved by increasing the amount of lime added, while an increase in the temperature led to a lower removal of Si. A decrease of 75% of the Si concentration in the solution was achieved after 60 minutes with lime addition levels of 16.75 g/L and at a temperature of 50°C.

The simulations showed that the recycling of NaOH provide an interesting economic upside. In the scenarios that were evaluated, water management and the amount of water returned to the alkaline fusion step had the biggest impact on the economic viability of recycling NaOH because of the energy costs associated to the evaporation of water. On average, heating and evaporating water accounted for 98.5% of the energy associated to the recycled solution stream. A high level model was developed, aimed at estimating the fraction of solution that would need to be treated with lime to control the level of Si accumulated in the system based on the operating condition of the alkaline fusion. This model showed that about 16% of the alkaline solution would need to be treated to keep the impurities at levels that do not affect the quality of the final graphite produced.

Avant-propos

L'objectif principal de ce projet de maîtrise était d'évaluer le potentiel de recyclage de la soude caustique dans un procédé de purification de graphite naturel basé sur la fusion alcaline suivi d'une lixiviation acide. Outre ce mémoire, certains résultats ont été publiés dans un article de conférence :

Mailloux-Keroack, G.-E., Merchichi, A., Coudert, L., Bazin, C., Parent, L., Boulanger, J.-F. (2025). Techno-Economic Evaluation of NaOH Recycling in a Graphite Purification Process. Dans Metallurgy and Materials Society of CIM (Éd.), Proceedings of the 63rd Conference of Metallurgists, COM 2024 (pp. 1507-1516). Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-031-67398-6_242.

La méthodologie développée dans le cadre de ce projet de maîtrise a également mené à la réalisation de travaux additionnels de purification de déchets de brasques ayant conduit à la participation à des conférences (inter-)nationales :

Merchichi, A., Boulanger, J.-F. **Mailloux-Keroack, G.-E**., Traoré, M., Bélanger, E., Gaxotte, T., Coudert, L., Gauthier, H., Birry, L., Lagacé, F. (2025). Purification Process of Recycled Graphite Concentrates from Spent Potlining. COM 2025, Montréal, Canada, Juillet 2025.

Table des matières

DÉDICACE V

REMERCIEMENTS VII

RÉSUMÉ IX

ABSTRACT XIII

AVANT-PROPOS XV

TABLE DES MATIÈRES XVII

LISTE DES TABLEAUX XXI

LISTE DES FIGURES XXIII

LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS XXVII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 3

2.1 Graphite 3

2.1.1 Définition et types de graphite 3

2.1.2 Le graphite naturel 4

2.1.3 Le graphite synthétique 6

2.1.4 Graphite recyclé 6

2.1.5 Applications du graphite 7

2.2 Traitement des minerais de graphite 9

2.2.1 Concentration minéralurgique du graphite 9

2.2.2 Purification du graphite 11

2.3 Soude caustique 21

2.3.1 Mise en contexte 21

2.3.2 Gestion du NaOH dans les procédés industriels 22

2.3.3 Cas d'application : la purification chimique du charbon 24

2.3.4 Cas d'application : le procédé Bayer 26

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES.....31

3.1 Matériel 31

3.1.1 Graphite..... 31

3.1.2 Solutions caustiques recyclées 32

3.2 Essais de purification du graphite et influence des paramètres d'opération..... 32

3.2.1 Essais de purification par fusion alcaline..... 32

3.2.2 Essais de filtration du graphite..... 37

3.2.3 Essais d'enlèvement des impuretés..... 39

3.3 Méthodes analytiques..... 41

3.3.1 Détermination de la teneur en cendres 41

3.3.2 Analyse carbone/soufre (C/S) 43

3.3.3 Analyse chimique par fluorescence X et fusion boratée..... 44

3.3.4 Analyses minéralogiques 45

3.4 Analyses chimiques des lixiviats alcalins par ICP-OES, pH et ORP 47

3.5 Détermination des rendements de solubilisation des impuretés 48

3.6 Simulations du procédé de fusion alcaline..... 48

3.6.1 Logiciel utilisé 48

3.6.2 Configurations simulées..... 49

3.7 Potentiel d'accumulation des impuretés 53

CHAPITRE 4 PURIFICATION DU GRAPHITE PAR FUSION ALCALINE 61

4.1 Caractérisation du concentré de graphite à purifier 61

4.2 Performances du procédé de purification par fusion alcaline..... 65

4.2.1 Effet de la forme de NaOH utilisé sur les performances de fusion alcaline et de lavage à l'eau 65

4.2.2 Effet de la forme de NaOH sur les performances de la lixiviation acide subséquente 68

4.3 Évaluation économique préliminaire du procédé de purification 78

CHAPITRE 5 ARTICLE 1: TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF NAOH RECYCLING IN A GRAPHITE PURIFICATION PROCESS 81

5.1 Introduction 82

5.2 Methodology and Materials 86

5.2.1 Simulation of the washing step and excess NaOH recycling 87

5.2.2 Removal of impurities from caustic solution 90

5.3 Results 92

5.3.1 Simulation Results 92

5.3.2 Impurity Removal Results 95

5.4 Conclusion 98

5.5 References 99

CHAPITRE 6 COMPORTEMENT ET GESTION DES ÉLÉMENTS D'IMPURETÉS LORS DE LA PURIFICATION DU GRAPHITE 101

6.1 Filtrabilité du graphite 101

6.2 Impact de l'accumulation du silicium sur la purification 105

6.2.1 Effet du dopage en Si sur les étapes de fusion alcaline et de lavage à l'eau 105

6.2.2 Effet du dopage en Si sur les étapes de lixiviation acide 113

6.2.3 Bilan des espèces présentes à chaque étape de purification par fusion alcaline 118

6.2.4 Caractérisation des précipités obtenus lors du traitement des solutions de rinçages 120

6.3 Impuretés et mise en œuvre du recyclage 124

CHAPITRE 7 CONCLUSIONS.....135

BIBLIOGRAPHIE.....137

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1 Principales caractéristiques des différents types de graphite naturel (adapté de Robinson Jr et al. (2017)) 5

Tableau 2-2 Classes de produits de graphite et d'applications en fonction de leur pureté et autres critères spécifiques (adapté de Graphite Products (2023)) 8

Tableau 2-3 Prix du graphite selon sa taille et sa pureté (adapté de Park et al. (2025)) ..8

Tableau 2-4 Comparaison des principes et efficacités des procédés de purification du graphite 13

Tableau 2-5 Paramètres et performances de purification de graphite par grillage et fusion alcaline dans la littérature 19

Tableau 2-6 Enlèvement d'impuretés par procédés membranaires de solutions caustiques du procédé de mercerisation 24

Tableau 3-1 Niveaux de dopage en Si expérimentaux utilisés pour évaluer l'effet de l'accumulation des impuretés sur les performances de la fusion alcaline..36

Tableau 3-2 Paramètres des tests de filtration 37

Tableau 3-3 Teneur élémentaire d'éléments d'impuretés dans leurs oxydes respectifs..43

Tableau 3-4 Solides analysés par FRX et informations de préparation 45

Tableau 4-1 Caractérisation chimique du concentré de graphite initial 61

Tableau 4-2 Composition chimique des différents minéraux de gangue ou associés à des impuretés identifiés au MEB 64

Tableau 4-3 Résultats d'analyse du carbone et du soufre des graphites intermédiaires .66

Tableau 4-4 Résultats d'analyses soufre-carbone et fraction de cendres des graphites finaux 69

Tableau 4-5 Teneurs en impuretés présentes dans le graphite avant et après purification 72

Tableau 4-6 Résultats d'analyses ICP-OES des solutions issues des essais de purification 74

Tableau 4-7 Distribution des impuretés enlevées à chaque étape de la filière de purification 76

Tableau 4-8 Quantité et coûts de réactifs utilisés pour la purification du graphite 78

Tableau 6-1 Résistances spécifiques et humidités résiduelles des gâteaux de filtration 102

Tableau 6-2 Résultats d'analyses S/C des graphites intermédiaires 106

Tableau 6-3 Compositions massiques mesurées des graphites intermédiaires par somme des cartographies au MEB.....111

Tableau 6-4 Composition des solutions de lavages des essais de fusion alcaline réalisés avec dopage en Si 113

Tableau 6-5 Concentrations des éléments d'impuretés dans les solutions combinées des lixiviats et lavages de la lixiviation acide.....114

Tableau 6-6 Résultats de la caractérisation chimique des graphites finaux. 115

Tableau 6-7 Niveaux d'impuretés calculés dans les graphites intermédiaires.....118

Tableau 6-8 Conditions opératoires, masse et composition des précipités formés lors du traitement de la solution de rinçage post-fusion alcaline 121

Tableau 6-9 Rendements d'enlèvement du silicium calculés lors du traitement de la solution de rinçage par ajout de $Ca(OH)_2$, selon des calculs basés sur le silicium détecté dans le précipité (base solide) ou dans la solution post-précipitation (base liquide).....122

Tableau 6-10 Paramètres du scénario de base de simulation du bilan de recirculation du Si.....129

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1 Allotropes du carbone (adaptée à partir de Baig et al. (2022)) 4

Figure 2-2 Distribution (%) de la production mondiale de graphite naturel en 2023 selon les données tirées de USGS (2025).....6

Figure 2-3 Étapes conventionnelles utilisées pour la préparation et la purification du graphite naturel en vue de sa valorisation 9

Figure 2-4 Diagramme d'écoulement général d'un procédé de traitement de minerai du graphite.....10

Figure 2-5 Exemple de purification acide (adapté de Guo et al. (2021)).....14

Figure 2-6 Purification thermique du graphite.....15

Figure 2-7 Schéma général de la purification du graphite par fusion alcaline suivi d'une lixiviation acide 18

Figure 2-8 Procédé de purification chimique du charbon avec étapes de régénération des réactifs (adapté de Sriramoju et al., 2021) 26

Figure 2-9 Principales étapes du procédé Bayer (adapté de Power et al., (2011) et de Raahauge et al., (2019)) 27

Figure 3-1 Étapes des essais de purification par fusion alcaline.....34

Figure 3-2 Montage utilisé pour les essais de filtration 38

Figure 3-3 Montage des essais de reconditionnement 40

Figure 3-4 Étapes des essais de reconditionnement 41

Figure 3-5 Page du chiffrier Excel pour la configuration co-courant 50

Figure 3-6 Page du chiffrier Excel pour la configuration contre-courant.....51

Figure 3-7 Configuration des lavages à 2 étapes pour un écoulement contre-courant (a) et co-courant (b) 52

Figure 3-8 Schéma de procédé simplifié pour l'étape de fusion alcaline et de premier lavage 54

Figure 4-1 Observation MEB de différents échantillons de graphite initial et des impuretés 63

Figure 4-2 Niveau d'impuretés mesuré par fluorescence-X (poudres non pressées) dans les graphites intermédiaires 68

Figure 4-3 Teneurs en impuretés mesurées par FRX (poudres non pressées) dans les graphites finaux 70

Figure 4-4 Fraction de cendres et leurs compositions pour le graphite initial et les graphites purifiés 71

Figure 4-5 Comparaison des teneurs en impuretés dans le graphite initial (axe de gauche) et les graphites purifiées (axe de droite) 72

Figure 4-6 Niveau d'enlèvement des impuretés calculé à partir des cendres 73

Figure 4-7 Graphites finaux observés au MEB - essai NaOH solide_1 (a) et NaOH solution_1 (b) 77

Figure 5-1 Simplified diagram of graphite purification by caustic fusion showing recycled caustic stream.....86

Figure 5-2 Configuration of the washing circuits with 2 stages: counter-current (a) and co-current (b).....88

Figure 5-3 Breakdown of the recycling costs for the different washing circuit configuration along with the rate of recovery of excess NaOH (represented by the dots) 92

Figure 5-4 Costs associated to NaOH recycling or not in relation to the NaOH/graphite ratio used for the caustic fusion (wash water addition at 5kg/kg and 32.5% solution in graphite product). 94

Figure 5-5 Effect of the amount of washing water used and the NaOH/graphite ratio on the recycled NaOH solution concentration for the 2 stages co-current configuration 95

Figure 5-6 Concentration of Si in solution (mg/L) over time for tests T8, T9 and T10 97

Figure 6-1 Résultats de t/V (s/mL) pour le deuxième essai de filtration 101

Figure 6-2 Résistance spécifique des gâteaux de filtration et humidité résiduelle en fonction du différentiel de pression appliqué lors de la filtration des pulpes de graphite (les essais avec solution de NaOH sont encerclés).....104

Figure 6-3 Teneurs en impuretés mesurées dans les graphites intermédiaires (post fusion alcaline) mesurées par FRX en fonction du taux de dopage 107

Figure 6-4 Graphite intermédiaire en microscopie électronique à balayage a) 0%, b) 50%, c) 100% et d) 200%. Les structures entourées représentent les zones où les impuretés ont été détectées. 109

Figure 6-5 Intensité du signal pour le Si pendant la cartographie en EDS des graphites intermédiaires a) 0%, b) 50%, c) 100% et d) 200%. 110

Figure 6-6 Images MEB des graphites finaux pour différents niveaux de dopage - a) 50%, b) 100%, grains d'impuretés présents dans le graphite final des essais réalisés avec des dopages de - c) 50% et d) 200% 117

Figure 6-7 Enlèvement des éléments d'impuretés lors de la fusion alcaline (FA) et de la lixiviation acide (LA) à différents niveaux de dopage en Si.....119

Figure 6-8 Spectre DRX et espèces minérales en présence a) essai A et b) essai E 123

Figure 6-9 Schéma simplifié de la circulation des impuretés à la fusion alcaline et au premier lavage avec l'ajout d'un traitement de la solution alcaline recyclée 125

Figure 6-10 Cas 1 : Fraction de solution à traiter (γ) en fonction de l'enlèvement du Si lors du traitement de la solution alcaline par ajout de $Ca(OH)_2$.....130

Figure 6-11 Cas 2 : Fraction de solution à traiter (γ) en fonction de la teneur en Si dans le graphite de départ 131

Figure 6-12 Cas 3 : Fraction de solution à traiter (γ) en fonction du ratio Eau/Graphite 132

Figure 6-13 Cas 4 : Fraction de solution à traiter (γ) requise en fonction du pourcentage d'eau dans le gâteau 133

LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS

DRX	Diffraction des rayons X
FRX	Fluorescence à rayons X
ICP	Inductively coupled plasma
MEB	Microscopie électronique à balayage
MIBC	Methyl Isobutyl Carbinol
OS	Objectif spécifique
XRD	X-ray diffraction
USGS	United States Geological Survey

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Le graphite est un minéral faisant partie de la liste des minéraux critiques et stratégiques de plusieurs juridictions (Québec, Canada, États-Unis, Union Européenne). Ce statut est lié au rôle clé que joue le graphite dans la transition énergétique, principalement dans la fabrication de batteries Li-ion utilisées dans l'électrification des transports. Cette application requiert un graphite de haute pureté qui peut être obtenu par divers procédés de purification. Parmi ces procédés, figure la fusion alcaline suivie d'une lixiviation acide qui semble être une filière de purification prometteuse, mais qui requiert un excès important de soude caustique. Le projet de recherche présenté dans le présent mémoire de maîtrise porte sur la faisabilité de récupération de la soude caustique résiduelle pour la réutiliser dans l'étape de fusion alcaline afin d'améliorer à la fois la viabilité économique de ce procédé et de réduire son impact environnemental. Trois objectifs spécifiques (OS) ont été définis pour répondre à ce besoin :

1) OS1 : Évaluer les mécanismes impliqués dans l'enlèvement des impuretés présentes dans le graphite lors des différentes étapes du procédé du procédé de purification (fusion alcaline puis lixiviation acide).
2) OS 2 : Développer une approche de simulation du recyclage de la soude caustique résiduelle vers l'étape de fusion alcaline pour quantifier l'impact du recyclage de la soude sur les coûts d'opération.
3) OS 3 : Évaluer expérimentalement l'impact potentiel du recyclage de la soude caustique sur la purification du graphite.

Le Chapitre 2 consiste en une revue de littérature portant sur deux thèmes principaux, soit : i) le graphite et son traitement (traitement de minerais et purification) et ii) la soude caustique et son utilisation dans les procédés hydrométallurgiques. Le Chapitre 3 présente le matériel utilisé pour le projet ainsi que les méthodes expérimentales et techniques d'analyses qui ont été employées pour évaluer l'effet du recyclage du NaOH dans le procédé de purification du graphite par fusion alcaline et lixiviation acide. La présentation des résultats est divisée en trois chapitres. En effet, le Chapitre 4 présente les résultats

d'essais de purification d'un concentré de graphite par fusion alcaline suivi d'une lixiviation acide, afin de répondre au premier objectif spécifique (OS 1). Le Chapitre 5, qui répond au deuxième objectif spécifique (OS 2), est présenté sous la forme d'un article de conférence qui a été rédigé dans le cadre de la *Conference of Metallurgist 2024* qui s'est déroulée à Halifax en août 2024. Il présente des travaux de simulation de recyclage de la soude caustique résiduelle en vue d'une évaluation économique, en plus d'aborder l'effet de certains paramètres opératoires sur le coût du recyclage, ainsi que des résultats préliminaires sur l'enlèvement d'impuretés contenues dans les solutions caustiques. Le Chapitre 6 présente les résultats d'essais visant à évaluer la filtrabilité de la pulpe de graphite post-fusion alcaline et l'accumulation des impuretés dans le système. Ensuite, les résultats d'essais de purification du graphite par fusion alcaline avec différents niveaux de dopage en silicium, principale impureté présente, sont décrits afin de mieux comprendre l'impact de l'accumulation potentielle d'impuretés dans la solution caustique sur la pureté du graphite final. Ces éléments sont nécessaires pour répondre au troisième objectif spécifique (OS 3). Enfin, un résumé des principaux résultats obtenus est présenté au Chapitre 7 ainsi que des recommandations de pistes d'amélioration et des questions à approfondir.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce projet de recherche porte sur le potentiel de recyclage des réactifs en hydrométallurgie, plus spécifiquement de la soude caustique dans un procédé de purification du graphite. Puisqu'il s'agit d'un cas très spécifique, il est d'abord important de comprendre ce qu'est le graphite (Section 2.1). Ensuite, il faut savoir qu'il existe différents procédés de purification possibles pour produire du graphite de haute pureté répondant aux besoins du marché, chacun ayant des avantages et des limites (Section 2.2). L'intérêt du recyclage de la soude caustique dans une application de purification du graphite est lié au fait que les quantités utilisées y sont relativement importantes. Les coûts engendrés contribuent grandement aux coûts d'opération du procédé et toute portion de soude non-recyclée doit éventuellement être neutralisée. Ce réactif est employé dans le procédé Bayer pour la production d'alumine à partir de la bauxite en plus d'être de plus en plus présent dans des procédés émergents de purification d'autre minéraux critiques et stratégiques (Section 2.3).

2.1 Graphite

2.1.1 Définition et types de graphite

Le carbone possède différents allotropes, présentés à la Figure 2-1, pouvant être classé en fonction de la configuration orbitale des électrons formant les liaisons entre les atomes de carbone. Le diamant présente une structure tétraédrique résultant de la configuration sp^3 des liaisons entre les atomes de carbone. Le graphite possède, quant à lui, une configuration sp^2 des orbitales, ce qui résulte en une structure trigonale. C'est-à-dire que les atomes de carbone vont chacun être fortement lié à 3 atomes sur un même plan, créant ainsi une série de structures hexagonales. Le quatrième électron de valence sera orienté perpendiculairement au plan et peut passer d'un côté à l'autre de celui-ci. Cet arrangement explique la structure en feuillets et l'anisotropie du graphite (Pierson, 1993b). Cette structure cristalline confère au graphite des propriétés physico-chimiques uniques exploitées dans diverses applications (Robinson Jr et al., 2017). Parmi celles-ci, notons : une grande résistance thermique et chimique, une bonne conductivité thermique et électrique ainsi qu'une forte résistance mécanique dans l'axe des feuillets.

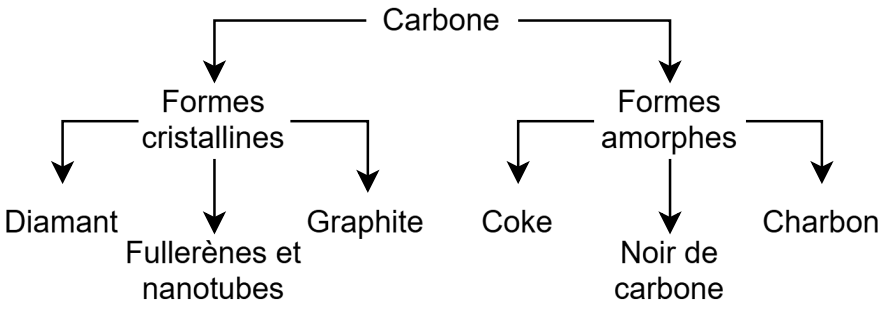


Figure 2-1 Allotropes du carbone (adaptée à partir de Baig et al. (2022))

Le graphite utilisé dans les nombreuses applications commerciales existantes peut être d'origines variées, pouvant être regroupées en trois types principaux : i) le graphite dit naturel, provenant de gisements primaires (mines) ; ii) le graphite synthétique, produit à partir de précurseurs carbonés et iii) le graphite recyclé. Un bref survol de ces trois catégories est présenté aux Sections 2.1.1.1, 2.1.1.2 et 2.1.1.3, avec une emphase sur le graphite naturel, sujet de la présente étude.

2.1.2 Le graphite naturel

Le graphite naturel se retrouve dans divers types de dépôts, classés en trois catégories (Jara & Kim, 2020; Simandl et al., 2015), à savoir: i) le graphite microcristallin, ii) le graphite en veine et iii) le graphite en flocons cristallins. Le Tableau 2-1 résume les principales caractéristiques des trois catégories de graphite naturel. Il est intéressant de remarquer la grande variabilité des teneurs typiques en carbone graphitique des gisements (5–90% Cg) ainsi que des produits (60–99,9% Cg), de même que nombre restreint de pays producteurs à travers le monde.

La contribution des trois catégories de graphite naturel à la production globale de ce minéral critique ou stratégique selon les pays est illustrée à la Figure 2-2. La production de flocons cristallins est largement supérieure (>86%) à celle des deux autres types de graphite naturel. La production de graphite naturel à partir de veines est très faible (seulement 0,20%), principalement en raison de la petite taille des gisements exploités commercialement présents uniquement au Sri Lanka (Robinson Jr et al., 2017).

Tableau 2-1 Principales caractéristiques des différents types de graphite naturel (adapté de Robinson Jr et al. (2017))

Catégorie	**Microcristallin**	**Veines**	**Flocons cristallins**
Type de dépôts	Amorphes	Veines	Flocons disséminés
Cristallinité	Microcristallin	Cristallin	Cristallin
Teneur typique des gisements (% C)	50–90 (peut contenir de la matière carbonée non graphitique)	40–90	5–30
Taille des gisements (Mt*)	0,1–500	Faible, veines exploitées individuellement	0,1–100
Type d'opération minière	À ciel ouvert ou souterraine	Souterraine	Généralement à ciel ouvert
Teneur de produit (% graphite)	60–90	90–99,9	75–97
Utilisations principales	Réfractaires, sidérurgie, peintures, revêtements, batteries	Ballais de carbone, revêtement de freins, lubrifiants	Réfractaires, revêtement de freins, lubrifiants, batteries, graphite expansé
Principaux producteurs	Chine, République de Corée, Mexique, Autriche	Sri Lanka	Chine, Brésil, Inde, Madagascar, Allemagne, Autriche, Norvège, Canada, Zimbabwe

**Mt : million de tonnes métriques*

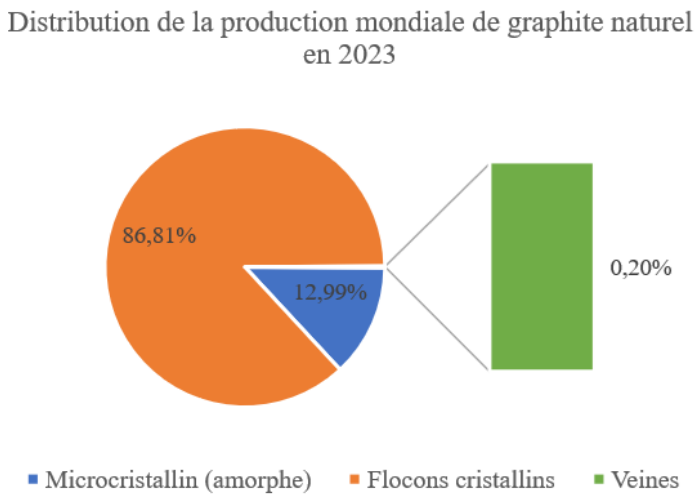


Figure 2-2 Distribution (%) de la production mondiale de graphite naturel en 2023 selon les données tirées de USGS (2025)

2.1.3 Le graphite synthétique

Le graphite synthétique est produit en soumettant des matières riches en carbone comme de la biomasse, des plastiques ou du charbon, à des traitements à très haute température, soit plus de 2 500°C. À ces températures, il y a graphitisation de la matière carbonée, c'est-à-dire que les réseaux formés par les atomes de carbone vont se réorganiser pour prendre la structure cristalline du graphite (Pierson, 1993a). Le graphite synthétique est généralement très pur et est plus largement utilisé que le graphite naturel dans de nombreuses applications (Park et al., 2025). Cependant, sa fabrication a un impact environnemental important en raison de la grande quantité d'énergie requise et son coût est plus élevé que celui du graphite naturel (Park et al., 2025). Pour les applications de batteries, le graphite naturel peut permettre d'avoir un profil de coût plus bas (Adham & Francey, 2023).

2.1.4 Graphite recyclé

Le graphite étant un minéral industriel dont l'utilisation dépend de la pureté et de la forme, les exemples avérés de recyclage à partir de rejets et d'objets en fin de vie sont rares. Il est plus souvent valorisé comme source de carbone pour être brûlé ou comme agent réducteur

en métallurgie (Cheng et al., 2022). Son recyclage à proprement parler pour des applications graphitiques est, de nos jours, peu fréquent à l'échelle industrielle. Toutefois, la demande grandissante pour le graphite amène un intérêt accru pour des voies de recyclage à partir de batteries Li-ion ou d'autres sources industrielles comme les brasques ou les creusets réfractaires (Cheng et al., 2022; Robshaw et al., 2022).

2.1.5 Applications du graphite

Le graphite peut se décliner en plusieurs catégories de produits selon les applications visées et l'origine du graphite. Le Tableau 2-2 présente les différentes classes de graphite avec leurs spécificités et des exemples d'applications. Il est possible d'y remarquer que certaines catégories de graphite ont une large plage de pureté, tandis que pour certaines applications bien spécifiques, des puretés très élevées doivent être obtenues. De manière générale, la catégorie est principalement définie par la nature et les caractéristiques physiques du graphite, alors que le niveau de pureté recherché, lui, dépend de l'application visée.

Le Tableau 2-3 présente les prix du graphite sur le marché selon le type (Park et al., 2025). Il est possible de constater que le prix du graphite varie grandement selon le type et l'application. Les produits à valeur ajoutée nécessitant l'atteinte de niveaux de pureté plus élevés tel que le matériel d'anodes pour les batteries peut en décupler la valeur. À la différence d'autres métaux et minéraux exploités pour lesquels la pureté chimique est le principal critère affectant le prix et l'utilisation, les propriétés physiques du graphite (i.e., taille, forme) ont aussi un impact déterminant sur son prix et ses applications. Dans le cas des flocons de graphite naturel, les plus gros (>500 µm) peuvent avoir un prix largement supérieur à ceux de plus faible tailles (Jara et al., 2019). Les procédés de traitement et de purification doivent donc tenir compte de la forme du graphite produit, de la taille des particules ainsi que de la pureté requise pour le marché visé. En résumé, le marché du graphite, historiquement un minéral industriel, est de plus en plus diversifié et complexe.

Tableau 2-2 Classes de produits de graphite et d'applications en fonction de leur pureté et autres critères spécifiques (adapté de Graphite Products (2023))

Classe de graphite	Pureté requise (%C)	Plage de tailles typique	Exemple de produit ou d'application
Graphite synthétique pour électrodes	>99	-	Électrode de graphite employée dans la production d'acier
Graphite synthétique pour cathodes	>99	-	Cuves d'électrolyse pour la production d'aluminium
Graphite synthétique pour anodes	>99,95	10–20 µm (habituellement)	Anodes pour les batteries Li-ion
Graphite synthétique de spécialité		3–800 µm	Blocs et pièces préformées de graphites
Graphite naturel pour anodes	>99,95	10–20 µm	Anodes pour les batteries Li-ion
Flocons de graphite expansés	94–99,999	1 µm–10 mm	Feuillets ou poudre de graphite expansé pour des applications de systèmes de chauffage et refroidissement, additifs conducteurs, gestion thermique
Graphite expansé	94–99,999	1 µm–1,6 mm	Production de graphite flexible, matériaux ignifuges
Graphite sphéronisé	95–99,9	10–25 µm	Batteries Li-ion
Flocons de graphite	94–99,999	1 µm–1,6 mm	Additif conducteur, matériaux réfractaires, lubrifiants production de graphite expansé
Graphite microcristallin	75–99,999	1 µm–1 mm	Applications en friction

Tableau 2-3 Prix du graphite selon sa taille et sa pureté (adapté de Park et al. (2025))

Type de graphite	Pureté (% C)	Applications	Gamme de prix ($ US/tonne)
Amorphe	60–90	Réfractaire, sidérurgie, peintures	565
Veines	90–99,9	Balai de carbone, freins, lubrifiants	2 500
Flocons	> 95	Matériel d'anodes pour batteries	4 000–6 000
	75–95	Batteries, réfractaire, freins, lubrifiants, graphite expansé	1 200 (limite basse)
Synthétique	99,95	Matériel d'anodes pour batteries	6 000–10 000
		Batteries, balai de carbone, électrode de graphite, barres modératrices pour les réacteurs nucléaires	2 000–4 000 (limite basse)

2.2 Traitement des minerais de graphite

Avant de pouvoir être utilisé dans les diverses applications présentées précédemment, le graphite d'origine naturelle doit être extrait du sol, séparé des autres minéraux et purifié, comme le montre la Figure 2-3. Après une concentration du graphite par des procédés minéralurgiques, des étapes de purification physico-chimiques sont requises pour obtenir un graphite de haute pureté adéquat pour des applications précises telles que les batteries Li-ion (Chehreh Chelgani et al., 2016). Selon ses caractéristiques physiques et chimiques, il peut être possible d'utiliser directement le concentré de graphite produit pour certaines applications ne nécessitant pas du graphite de haute pureté.

2.2.1 Concentration minéralurgique du graphite

Comme pour tous les procédés de traitement de minerais, la première étape consiste à libérer (détacher) le graphite des autres minéraux sans valeur (i.e., gangue) par une étape appelée comminution. Cependant, comme la taille et la forme des particules de graphite ont un impact sur la valeur économique du graphite, des contraintes particulières s'appliquent au graphite, comparativement à d'autres minerais. Ainsi, les méthodes de broyage doivent minimiser la production de particules fines tout en permettant une libération adéquate pour les étapes de traitement subséquentes (Gao et al., 2024). C'est pourquoi les procédés de broyage basés sur la compression et l'attrition seront favorisés, surtout lors des étapes de rebroyage (Scogings & Evans, 2019).

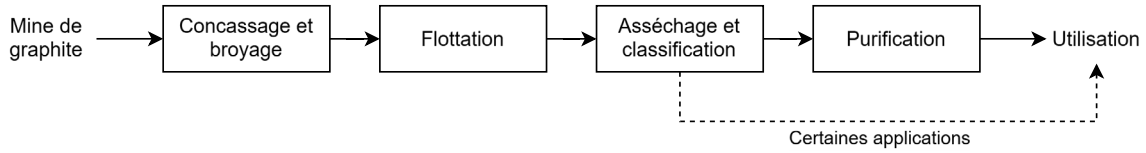


Figure 2-3 Étapes conventionnelles utilisées pour la préparation et la purification du graphite naturel en vue de sa valorisation

Les procédés de traitement de minerai de graphite reposent principalement sur la flottation pour produire un concentré. Bien que le graphite soit naturellement hydrophobe, certains réactifs sont utilisés afin d'augmenter cette propriété et ainsi maximiser la cinétique de

flottation et la récupération. Les réactifs traditionnellement utilisés sont le diesel ou l'huile de pin comme collecteurs et le MIBC comme agent moussant. Dépendamment de la minéralogie de la gangue, il peut être nécessaire d'utiliser des agents dispersants tel que le silicate de sodium ou l'acide lactique (Scogings & Evans, 2019). La configuration des circuits de flottation varie d'un gisement à l'autre selon les minéraux de gangue présents et le degré de libération des particules (Scogings & Evans, 2019). De manière générale, ces circuits comportent une étape d'ébauchage suivie d'une étape d'épuisage. Les concentrés primaires sont nettoyés graduellement par une alternance d'étapes de nettoyage et de rebroyage (Figure 2-4). Les concentrés finaux sont ensuite séchés et classifiés par taille avant d'être commercialisés.

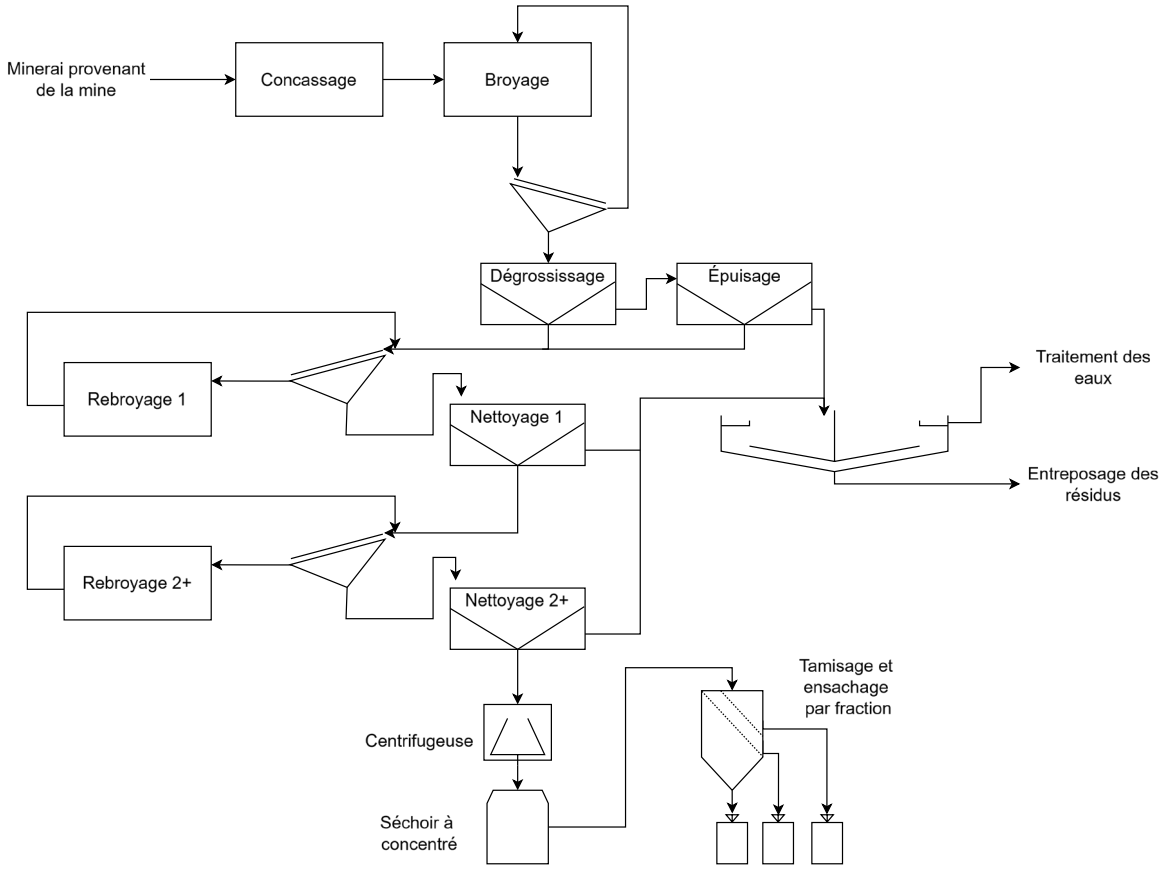


Figure 2-4 Diagramme d'écoulement général d'un procédé de traitement de minerai du graphite

Le traitement des minerais de graphite est relativement simple et vise à atteindre une pureté cible d'environ 90% Cg, tout en conservant des caractéristiques physiques de taille et de forme, maximisant la valeur (Chelgani et al., 2016; Gao et al., 2024; Scogings & Evans, 2019). De manière similaire à ce qui se fait en général dans l'industrie minière, la pureté des concentrés de graphite produits est principalement évaluée via la composition chimique. Selon les minéraux de gangue présents dans les gisements de graphite, des défis liés à la gestion des résidus peuvent être rencontrés. Plus spécifiquement, la présence de minéraux sulfurés peut mener à un risque de génération de drainage minier acide devant être géré adéquatement (Lord, 2021).

2.2.2 Purification du graphite

Tel que présenté précédemment, le degré de pureté que doit avoir le graphite diffère selon l'application visée (Tableau 2-2). À la différence d'autres métaux et minéraux devant subir une étape de purification du concentré, il n'est pas souhaitable que le carbone passe en solution, puisqu'il perdrait alors les propriétés liées à sa forme. Sa purification doit donc se faire par l'enlèvement des impuretés présentes dans le concentré soit directement (vaporisation ou dissolution des impuretés sans traitement préalable) ou indirectement (par l'utilisation de traitements préalables pour transformer les impuretés en espèces plus solubles ou plus volatiles). Les principes et efficacités de certains procédés utilisés pour la purification du graphite sont présentés dans le Tableau 2-4 et discutés dans les Sections 2.2.1.1 à 2.2.1.4.

Purification par lixiviation acide

La purification par lixiviation acide est l'approche la plus communément utilisée pour la production de graphite de haute pureté (Adham & Bowes, 2018). Plusieurs acides inorganiques tels que HCl, HF, H_2SO_4 et HNO_3 peuvent être utilisés, seuls ou en combinaisons, selon les impuretés à enlever (Guo et al., 2021; Jara & Kim, 2020). Cette méthode repose sur la formation de composés solubles par des réactions entre les minéraux contenant les impuretés et les acides. Les réactions chimiques menant à la solubilisation des impuretés présentes lors des procédés de purification acide sont décrites aux Équations 2-1 à 2-5 (Guo et al., 2021).

$$CaCO_{3\,(s)} + 2\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} + CO_{2\,(g)} \quad \text{(Éq. 2-1)}$$

$$Fe_2O_{3\,(s)} + 6\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow 2\,Fe^{3+}_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} \quad \text{(Éq. 2-2)}$$

$$Al_2O_{3\,(s)} + 6\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow 2\,Al^{3+}_{(aq)} + 3\,H_2O_{(l)} \quad \text{(Éq. 2-3)}$$

$$MgO_{\,(s)} + 2\,H^{+}_{(aq)} \rightarrow Mg^{2+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad \text{(Éq. 2-4)}$$

$$SiO_{2\,(s)} + 4\,HF_{(aq)} \rightarrow SiF_{4\,(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} \quad \text{(Éq. 2-5)}$$

Il est à noter que ces réactions sont celles des oxydes simples pour généraliser les réactions d'impuretés qui sont en réalité contenues dans des minéraux plus complexes.

En raison des risques pour l'environnement, la santé et la sécurité que pose le transport, la manutention et l'utilisation de l'acide fluorhydrique (HF), des procédés de purification par lixiviation acide n'utilisant pas directement cet acide ont été développés (Guo et al., 2021). Ces procédés utilisent plutôt une source de fluor (i.e., fluorure de sodium, fluorure d'ammonium) et de l'acide chlorhydrique (HCl). Bien que ces procédés soient considérés comme étant sans HF, ces réactifs peuvent réagir pour former du HF dans le milieu directement. Ainsi, les risques associés à l'utilisation du HF ne sont pas entièrement éliminés, mais se voient tout de même réduits en évitant un transport et une manutention directes. Des enjeux au niveau environnemental et de la santé demeurent toutefois présents pendant le procédé et pour la gestion des rejets. La Figure 2-5 présente un exemple de séquence de purification acide. Le type de pourcentage (massique ou volumique) n'est pas spécifié dans l'article.

Tableau 2-4 Comparaison des principes et efficacités des procédés de purification du graphite

Procédé	**Principe de fonctionnement**	**Réactifs utilisés**	**Pureté du graphite (% Cg)**	**Références**
Purification acide (avec HF)	Dissolution des impuretés. HF requis pour dissoudre les silicates.	HCl; HNO_3; HF; H_2SO_4	99,7–99,98	(Adham & Francey, 2023; Chelgani et al., 2016; Felbinger et al., 2020; Guo et al., 2021)
Purification acide (sans HF)	Dissolution des impuretés. Utilisation d'un réactif fluoré pour dissoudre les silicates.	HCl; NaF	98,7–99,98	(Felbinger et al., 2020; Xie et al., 2016)
Traitement thermique	Enlèvement des impuretés par volatilisation (gazéification) à haute température sous atmosphère inerte.	Températures élevées avec ou sans chlore	> 99,95	(Adham & Bowes, 2018; Adham & Francey, 2023; Felbinger et al., 2020; Jara et al., 2019; K. Shen et al., 2021)
Traitement caustique - Lixiviation acide	Dissolution directe de certaines impuretés et formation de composés solubles par solution caustique. Lixiviation acide pour dissoudre les impuretés résiduelles.	NaOH; HCl; H_2SO_4	98,0–99,98	(Rao & Patnaik, 2004; Felbinger et al., 2020; Guo et al., 2021; Wang et al., 2018)
Fusion alcaline - Lixiviation acide	Formation de composés solubles par réaction avec du NaOH fondu. Lixiviation à l'eau et à l'acide pour dissoudre les impuretés.	NaOH; HCl; H_2SO_4	98,9–99,98	(Chelgani et al., 2016; Felbinger et al., 2020; Guo et al., 2021; Jara &Kim, 2020; Ri et al., 2022; Wang et al., 2016)

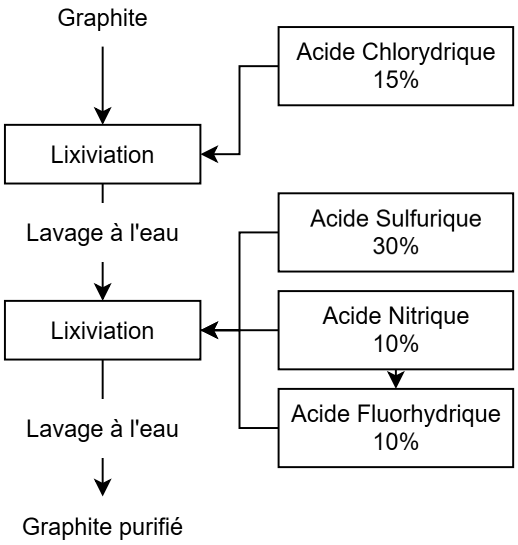


Figure 2-5 Exemple de purification acide (adapté de Guo et al. (2021))

Purification par traitement thermique

Les procédés de purification thermique s'appuient sur la résistance thermique très élevée du graphite. En effet, ce dernier demeurera solide jusqu'à 3 600°C, température à laquelle il commence à se sublimer (Pierson, 1993a). Il est ainsi possible d'enlever un nombre important d'impuretés (silice, oxides métalliques, sulfures) en soumettant le graphite à purifier à des températures suffisamment élevées (Adham & Francey, 2023). Les températures typiques pour la purification thermique sont habituellement de l'ordre de 3 000°C afin de vaporiser la quasi-totalité des impuretés présentes (Adham & Bowes, 2018; Shen et al., 2021). Il est toutefois essentiel que le traitement se fasse sous atmosphère inerte (sans oxygène) afin d'éviter la combustion du graphite ($C + O_2 \rightarrow CO_2$). Les oxydes métalliques peuvent être réduits par le graphite et ainsi mener à la formation de CO et de CO_2 (Shen et al., 2021).

Une des variantes du procédé de purification thermique est la chloruration. Un ajout de chlore permet de former des complexes chlorés avec les impuretés ayant des températures d'évaporation plus basses et ainsi diminuer la quantité d'énergie requise (Adham & Bowes, 2018; Adham & Francey, 2023). L'utilisation de chlore permet également d'atteindre une pureté >99,99% pour une utilisation dans des réacteurs nucléaires en permettant un

meilleur enlèvement des éléments d'impuretés qui peuvent former des carbures (B, Ti, Ta, V, W et Mo) (K. Shen et al., 2021). La Figure 2-6 illustre la purification du graphite par traitement thermique, où l'utilisation du chlore est optionnelle.

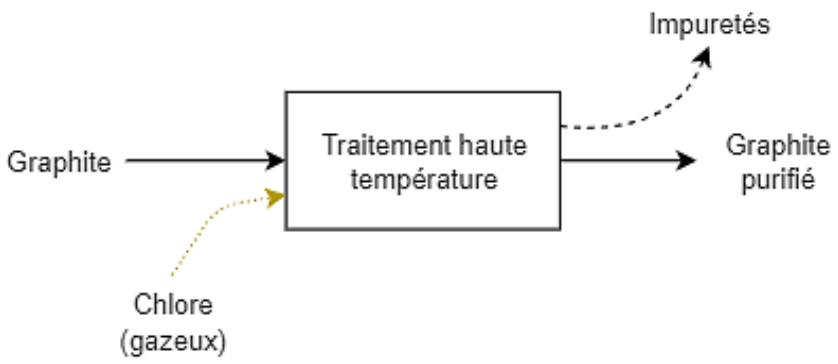


Figure 2-6 Purification thermique du graphite

Purification par traitement caustique – lixiviation acide

Une autre approche pour la purification chimique du graphite est l'utilisation de réactifs alcalins comme la soude caustique (NaOH) afin de convertir des minéraux porteurs d'impuretés insolubles en composés solubles. Une première méthode consiste à utiliser la soude caustique comme agent de lixiviation. Dans ce cas, les impuretés ciblées seront principalement les silicates et aluminosilicates. Ce procédé est semblable au procédé Bayer utilisé pour la purification de l'alumine, à la différence que dans le cas du graphite, le solide est la phase d'intérêt. Étant donné que le quartz (SiO_2), un minéral souvent présent dans le concentré de graphite, présente des cinétiques de réactions différentes avec le NaOH selon qu'il soit présent sous forme de crystobalite (<350°C) ou de tridymite (>350°C), une calcination suivie d'un trempage soudain dans la solution de soude caustique peut permettre d'améliorer les performances de la lixiviation (Rao & Patnaik, 2004). L'utilisation d'une lixiviation acide subséquente s'avère toutefois nécessaire car ce ne sont pas toutes les impuretés qui auront été enlevées par la lixiviation alcaline. Les réactions

chimiques des procédés de purification avec la soude caustique permettant l'enlèvement de certaines impuretés sont présentées aux Équations 2-6 à 2-10 (Guo et al., 2021).

$$Fe^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_3 \quad \text{(Éq. 2-6)}$$

$$Al^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Al(OH)_3 \quad \text{(Éq. 2-7)}$$

$$Ca^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Ca(OH)_2 \quad \text{(Éq. 2-8)}$$

$$Mg^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \quad \text{(Éq. 2-9)}$$

$$SiO_2 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \quad \text{(Éq. 2-10)}$$

À l'exception du silicium, les autres éléments forment des espèces peu solubles. C'est pourquoi les procédés de purification faisant appel à la soude caustique nécessitent une étape de lixiviation acide, les réactions pour cette étape correspondant aux réactions décrites aux Équations 2-1 à 2-4.

La fusion alcaline pour la purification du graphite

Une deuxième méthode appelée fusion alcaline consiste à faire réagir un concentré de graphite à purifier avec de la soude caustique en fusion ($T_{fusion,NaOH}$ = 323°C). Il y aura alors réaction entre les minéraux d'impuretés et la soude caustique pour former de nouveaux composés. En plus de la réaction pour le quartz décrite à l'Équation 2-10, qui demeure la même, les réactions entre le NaOH et d'autres impuretés, souvent représentées sous leurs formes d'oxydes, sont présentées aux Équations 2-11 à 2-16 (Chelgani et al., 2016).

$$FeS + 2\ NaOH + 2\ O_2 \rightarrow FeO + Na_2SO_4 + H_2O \quad \text{(Éq. 2-11)}$$

$$Al_2O_3 + 2\ NaOH \rightarrow 2\ NaAlO_2 + H_2O \quad \text{(Éq. 2-12)}$$

$$Fe_2O_3 + NaOH \rightarrow Fe(OH)_3 + NaOH + H_2O \quad \text{(Éq. 2-13)}$$

$$P_2O_5 + 6\ NaOH \rightarrow 2\ Na_3PO_4 + 3\ H_2O \quad \text{(Éq. 2-14)}$$

$$TiO_2 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2TiO_3 + H_2O \quad \text{(Éq. 2-15)}$$

$$V_2O_5 + 6\ NaOH \rightarrow 2\ Na_3VO_4 + 3\ H_2O \quad \text{(Éq. 2-16)}$$

Après ce traitement, une première lixiviation à l'eau est effectuée pour enlever certaines impuretés maintenant présentes sous forme de composés solubles en solution aqueuse. Cependant, puisque certaines impuretés forment des composés insolubles lors de la lixiviation à l'eau, une étape de lixiviation acide est aussi nécessaire pour les enlever (Ri et al., 2022). Certaines des réactions se produisant entre le HCl et les principales impuretés présentes dans le graphite sont décrites aux Équations 2-17 à 2-22 (Chelgani et al., 2016).

$$Na_2SiO_3 + 2\ HCl \rightarrow H_2SiO_3 + 2\ NaCl \quad \text{(Éq. 2-17)}$$

$$NaAl(OH)_4 + HCl \rightarrow Al(OH)_3 + NaCl + H_2O \quad \text{(Éq. 2-18)}$$

$$CaO + 2\ HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O \quad \text{(Éq. 2-19)}$$

$$MgO + 2\ HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O \quad \text{(Éq. 2-20)}$$

$$Fe^{3+} + 3\ HCl \rightarrow FeCl_3 + 3\ H^+ \quad \text{(Éq. 2-21)}$$

$$MnO + 2\ HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O \quad \text{(Éq. 2-22)}$$

Les composés formés entre le HCl et les silicates ou les aluminates de sodium peuvent précipiter lors de l'étape de lixiviation acide, selon les concentrations présentes en solution. Par exemple, dans le cas du silicate de sodium, il peut y avoir la formation de gel de silice lors d'une acidification avec du HCl (Matinfar & Nychka, 2024).

Ce procédé de purification permet d'atteindre des puretés de 99 à 99,9% Cg (Felbinger et al., 2020; Jara & Kim, 2020; Lu & Forssberg, 2002; Wang et al., 2016) (Figure 2-7). Le nombre d'étapes de fusion caustique – lixiviation HCl nécessaires peut varier en fonction du profil d'impuretés présentes dans le graphite à purifier (Felbinger et al., 2020).

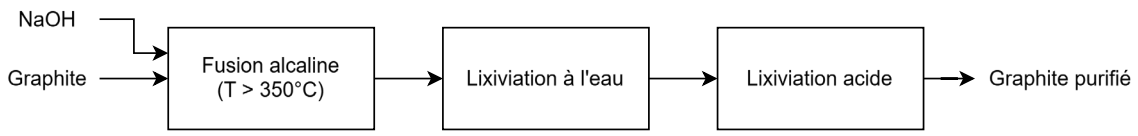


Figure 2-7 Schéma général de la purification du graphite par fusion alcaline suivi d'une lixiviation acide

Les procédés de purification du graphite par l'utilisation de la soude caustique présentent les avantages de nécessiter moins d'énergie que les procédés de purification thermique et d'éviter l'utilisation de HF. Les paramètres opératoires ainsi que les niveaux de puretés avant et après purification disponibles dans la littérature sont présentés au Tableau 2-5. Il est possible d'y remarquer que les acides les plus couramment utilisés sont le HCl et le H_2SO_4. La soude caustique est utilisée tant directement sous forme solide que sous forme de solution dans les différents travaux. Parmi les travaux utilisant la soude caustique en solution, ceux de Vu et al. (2024), Liu et al. (2024) et de Jara & Kim (2020) sont les seuls pour lesquels le graphite et la solution caustique ont été en contact pour une période de temps déterminée. Dans le premier cas, il s'agit d'une lixiviation à température ambiante pendant 12 h alors que dans le deuxième cas, un traitement sous ultrasons d'une durée de 30 minutes est utilisé. Dans le cas de Jara & Kim (2020), il s'agit d'un pétrissage (*kneading*) réalisé pendant la nuit.

Tableau 2-5 Paramètres et performances de purification de graphite par grillage et fusion alcaline dans la littérature

Type de graphite	**Ratio NaOH/Graphite (kg/kg)**	**NaOH solide ou solution**	**Température (°C)**	**Ratio d'eau de lavage (kg/kg)**	**Autres réactifs utilisés pour la purification**	**Pureté initiale (%)**	**Pureté finale (%)**	**Références**
Flocons naturels	Excès moyen à élevé	n.a.	< 500		H_2SO_4	95,6 – 98,9	99,47 – 99,98	Felbinger et al., 2020
Flocons naturels	0 – 0,3	Solution	25 – 550		HCl, HF, H_2SO_4, H_2O_2,	94,71	98,91 – 99,72	Jara & Kim, 2020
Flocons naturels	0,15 – 0,2	Solution	300 – 700	6 – 10	HCl, HF, H_2SO_4	95,1	99,81 – 99,92	Ri et al., 2022
Flocons naturels	0,25 – 1	Solution	150 – 500		HCl, H_2SO_4	87 – 96	> 99	Lu & Forssberg, 2002
Naturel en aiguilles plates	0,2 – 0,4	n.a.	550		HCl	97,5	98,7 – 99,9	Naranpanawa et al., 2023
Flocons	0,3 – 0,7	Solution	150 – 250		H_2SO_4	93,5	99,4	Al-Ani et al., 2020
Flocons naturels	1,2	Solide	550		HCl	85,23	99,93	Zhao et al., 2022
Naturel microcristallin	0,1 – 0,5	Solide	400 – 900		HCl	90,2	99,0	Wang et al., 2016
Flocons naturels	0,3	Solide	500		HCl	95,0	99,9	Li et al., 2019
Flocons naturels	0,7 – 2,0	Solution	350 – 700	1,0 – 3,5	HCl, $NaBO_2$, $K_2S_2O_7$	94,8	> 99,6	Liu et al., 2024
Naturel sphéronisé	1,2	Solution	400		H_2SO_4, HCl	90	> 99	Vu et al., 2024

Pour les autres travaux fait avec de la soude caustique en solution, le graphite et la solution ont seulement été mélangés avant d'être placés au four pour l'étape de grillage ou de fusion alcaline, selon que la température était en-dessous ou au-dessus du point de fusion du NaOH (Al-Ani et al., 2020; Lu & Forssberg, 2002; Ri et al., 2022). Aucun des travaux recensés ne s'intéresse aux impacts potentiels que peuvent avoir la forme du NaOH utilisé (solution ou solide) ou le mode de mélange avant l'étape de fusion alcaline.

La température et la durée du traitement de fusion alcaline peuvent avoir un impact sur l'efficacité de ce dernier à transformer les impuretés présentent en composés solubles. Selon les éléments d'impuretés présents et la forme sous laquelle le NaOH est utilisée, la température de traitement optimale semble varier. Dans les travaux utilisant la soude caustique en solution et dans lesquels l'impact de la température de traitement est évalué, des températures de 200 à 350°C sont considérées comme suffisantes (Al-Ani et al., 2020; Lu & Forssberg, 2002). Ri et al. (2022) et Liu et al. (2024) suggèrent tous deux une température de 500°C et présentent des niveaux de pureté élevés après purification (> 99,6%). Lorsque la soude caustique solide est utilisée, la température doit être supérieure à celle de fusion du NaOH et les plages étudiées sont donc plus élevées, avec des propositions allant jusqu'à 800°C (Wang et al., 2016).

Comme le montre le Tableau 2-5, la quantité de soude caustique utilisée pour la purification du graphite par le procédé de fusion alcaline (ou de grillage alcalin) varie de 0,1 à 2 kg NaOH/kg de graphite. L'utilisation de réactifs supplémentaires lors de l'étape de fusion alcaline est aussi évaluée afin d'améliorer la pureté du graphite final (Liu et al., 2024).

Le recyclage de ce réactif pour réutilisation à même le procédé représente une opportunité d'amélioration intéressante pour maintenir ou même réduire la quantité de NaOH nette requise tout en maintenant un dosage important lors de l'étape de fusion alcaline. Cependant, aucune référence sur cette opportunité appliquée à la purification du graphite n'a été recensée dans la littérature.

Un autre point notable concernant les limites de la purification par fusion alcaline est que la composition minéralogique des concentrés de graphite est rarement documentée dans la littérature, et que seule une composition chimique élémentaire est présentée dans les

études. Une conséquence de cela est que les différentes réactions chimiques présentes dans la littérature portant sur la purification du graphite considèrent les impuretés sous forme de composés simples, tels que des oxydes ou des carbonates. En réalité, ces impuretés sont contenues dans des phases minérales plus ou moins complexes, dont la nature peut avoir un impact important sur l'efficacité d'un procédé de purification, comme c'est déjà connu dans le cas du procédé Bayer (Ostap, 1984). Une meilleure caractérisation minéralogique des concentrés de graphite serait donc importante pour guider la sélection des procédés de purification et pour connaître avec plus de certitude les réactions et les mécanismes de purification en jeu (Felbinger et al., 2020).

2.3 Soude caustique

2.3.1 Mise en contexte

Historiquement, la soude caustique (NaOH) était produite par caustification du carbonate de sodium à l'aide de chaux, selon la réaction présentée à l'Équation 2-23.

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2\ NaOH \qquad \text{(Éq. 2-23)}$$

Les procédés Solvay et Leblanc étaient les principaux utilisés pour produire du carbonate de sodium (Na_2CO_3) synthétique à partir du NaCl (Santini et al., 2009). Aujourd'hui, le procédé industriel principal utilisé pour la production de la soude caustique est le procédé chlore-alcali (O'Brien et al., 2005a). Ce dernier utilise également du NaCl comme matière première, mais repose sur l'électrolyse et l'utilisation de membranes. L'objectif premier du procédé chlore-alcali est souvent la production de chlore et la soude caustique représente davantage un co-produit. Même après le développement du procédé chlore-alcali, les procédés de caustification sont longtemps demeurés les principales sources de soude caustique puisque la demande pour le chlore était faible (O'Brien et al., 2005a). Ce n'est qu'avec la croissance des besoins en chlore pour la production de différents produits chimiques pendant la première guerre mondiale que le procédé chlore-alkali a commencé à dominer la production de soude caustique (O'Brien et al., 2005a).

La soude caustique est une base forte pouvant être utilisée pour la synthèse de divers composés organiques ou inorganiques, ainsi que dans divers procédés industriels. La consommation mondiale de soude caustique est estimé à 80 millions de tonnes en 2024 (*imarc*, 2025). Parmi les procédés industriels utilisant directement la soude caustique, les consommateurs les plus importants sont les pâtes et papiers, la production de savons et de détergents, la production d'alumine et l'industrie textile. Elle peut aussi être employée comme agent neutralisant, de contrôle du pH, pour le traitement des gaz ou comme source de sodium (Whitfield et al., 2017).

2.3.2 Gestion du NaOH dans les procédés industriels

En raison des coûts associés à l'achat de la soude caustique en tant que réactif, mais aussi pour des considérations environnementales, le recyclage des solutions caustiques peut présenter une avenue intéressante. Deux aspects doivent ici être pris en compte pour bien évaluer le potentiel de recyclage d'une solution caustique dans un procédé, soit la concentration et la quantité d'impuretés résiduelles. La qualité dépend du type de procédé dans lequel la soude caustique est utilisé. En raison du peu de littérature sur les solutions caustiques propres à la purification du graphite, il est pertinent de regarder ce qui se fait dans d'autres procédés alcalins. Des procédés similaires (fusion alcaline ou grillage alcalin) ont été étudiés pour le traitement d'autres matières comme le charbon (Wijaya & Zhang, 2011; Aditya et al., 2018; Sriramoju et al., 2017, 2021), le zircon (Cyriac, 2023), le tungstène (Shen et al., 2019; Spooren et al., 2024) et le recyclage de batteries (X. Li et al., 2022). Contrairement au graphite, le recyclage du NaOH est une opportunité qui est étudié pour la purification chimique du charbon (Sriramoju et al., 2017, 2021).

Les réactifs sodiques (i.e., soude caustique, carbonate de sodium) sont utilisés depuis le 19e siècle dans la métallurgie du tungstène. Les conditions d'utilisation de ces réactifs sont également très variées, allant de la lixiviation à diverses températures à l'utilisation de soude caustique en fusion (Shen et al., 2019). Le type de minéral de tungstène a un impact important sur le procédé choisi. La purification de la scheelite ($CaWO_4$) nécessite l'utilisation d'autoclaves (température de 160–240°C et pression de 8–12 bar) ainsi qu'un dosage de NaOH de 2,2 à 2,6 fois plus important que le ratio stœchiométrique (Gong et al., 2019). En comparaison, la wolframite ($(Fe,Mn)WO_4$) peut être lixiviée à pression

atmosphérique avec une solution de soude caustique concentrée (15 mol/L), ou sous pression avec des solutions caustiques plus faibles concentrations (non spécifiée) avec un excès de NaOH ≥ 50% (Shen et al., 2019). Il est mentionné que la gestion des solutions usées et des résidus alcalins obtenus à la suite d'un traitement utilisant la soude caustique peut poser des défis particuliers. Dans les procédés de purification du tungstène, les effluents ont une forte salinité en raison de la nécessité d'utiliser les réactifs alcalins en excès et d'acides forts (HCl, H_2SO_4) lors des étapes suivantes (Shen et al., 2019). La littérature souligne d'ailleurs que le recyclage du NaOH et du Na_2CO_3 dans ces procédés a été étudié, mais que des pertes élevées en tungstène amenaient des coûts importants (Gong et al., 2019; L. Shen et al., 2019).

Dans l'industrie textile, le procédé de mercerisation utilise la soude caustique pour traiter les fibres naturelles afin d'en modifier les propriétés, ce qui permet par exemple une plus grande résistance et une meilleure absorption des teintures (Luchese et al., 2024). Les procédés membranaires sont proposés pour purifier les solutions usées et atteindre une qualité satisfaisante pour une réutilisation (Tunç et al., 2014; Dilaver et al., 2023). Les niveaux d'impuretés y sont mesurés via la demande chimique en oxygène ainsi que par la turbidité ou la couleur. Les rendements d'enlèvement obtenus par l'utilisation de procédés membranaires, correspondant à la rétention, sont présentés dans le Tableau 2-6. Ces études mentionnent également que la concentration du NaOH peut être ajustée par différentes méthodes comme l'évaporation (Tunç et al., 2014) ou l'ajout de soude caustique fraîche concentrée (Dilaver et al., 2023). Bien que ces applications démontrent la faisabilité du recyclage de la soude caustique, les impuretés présentes (colorants, détergents, composés soufrés, solvants, métaux lourds, sels inorganiques et surfactants) (Dilaver et al., 2023) diffèrent de celles présentent dans la purification du graphite.

Tableau 2-6 Enlèvement d'impuretés par procédés membranaires de solutions caustiques du procédé de mercerisation

Matériau de membrane	Rétention de la demande chimique en oxygène (%)	Rétention de la turbidité (%)	Rétention de la couleur (%)	Références
Polymère	61–98	> 99,5	-	(Tunç et al., 2014)
Céramique	72–81	-	> 96	(Dilaver et al., 2023)

2.3.3 Cas d'application : la purification chimique du charbon

Les minéraux d'impuretés présents dans le charbon et qui sont visés par la purification chimique sont principalement les silicates, oxides, carbonates sulfures, sulfates et phosphates (Wijaya & Zhang, 2011). Le HF peut être utilisé pour la purification chimique, mais il ne permet pas d'enlever la pyrite et les enjeux environnementaux liés à son utilisation ont fait que des procédés utilisant des réactifs alcalins (NaOH et $Ca(OH)_2$) ont été étudiés (Wijaya & Zhang, 2011).

Le recyclage et la régénération des solutions caustiques dans la purification chimique du charbon représente un cas se rapprochant de celui de la purification du graphite. Parmi les méthodes utilisées pour regénérer la soude caustique, nous pouvons noter l'utilisation de la chaux ($Ca(OH)_2$). Elle peut être utilisée directement, tel que mentionné dans Wijaya et Zhang (2011), ou suivant une carbonatation préalable de la solution caustique, tel que réalisé par Sriramoju et al. (2021). Dans le cas de la régénération du NaOH par l'utilisation de chaux, la réaction est présentée à l'Équation 2-24 (Wijaya & Zhang, 2011).

$$Na_2SiO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSiO_3 + 2\ NaOH \qquad \text{(Éq. 2-24)}$$

Le procédé global de purification chimique du charbon proposé par Sriramoju et al. (2021) est illustré à la Figure 2-8. Ce dernier repose sur une lixiviation alcaline au NaOH et une lixiviation acide au HCl pour l'enlèvement des impuretés et comprend des étapes de régénération des réactifs.

La régénération du NaOH se fait en deux étapes, soit la carbonatation et la caustification. L'étape de carbonatation consiste à injecter du CO_2 gazeux dans la solution alcaline à traiter afin de l'acidifier et de faire précipiter le silicium et l'aluminium présent en solution et à former du carbonate du sodium d'après les réactions présentées aux Équations 2-25 à 2-30 (Sriramoju et al., 2021).

$$CO_{2\,(g)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_2CO_{3\,(aq)} \quad \text{(Éq. 2-25)}$$

$$H_2CO_{3\,(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO_3^-{}_{(aq)} \quad \text{(Éq. 2-26)}$$

$$HCO_3^-{}_{(aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \quad \text{(Éq. 2-27)}$$

$$OH^-_{(aq)} + CO_{2\,(g)} \rightarrow H_2O_{(l)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \quad \text{(Éq. 2-28)}$$

$$Na_2SiO_{3\,(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow Na_2CO_{3\,(aq)} + SiO_{2\,(s)} + H_2O_{(l)} \quad \text{(Éq. 2-29)}$$

$$2\,NaAlO_{2\,(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} \rightarrow Na_2CO_{3\,(aq)} + Al_2O_{3\,(s)} + H_2O_{(l)} \quad \text{(Éq. 2-30)}$$

Après avoir enlevé les solides précipités de la solution par filtration, celle-ci peut être caustifiée à l'aide de chaux. Il s'agit du même type de réaction que celle présentée à l'Équation 2-23, mais puisque de la chaux vive est utilisée, la réaction est présentée à l'Équation 2-31 (Sriramoju et al., 2021).

$$CaO_{(s)} + H_2O + Na_2CO_{3\,(aq)} \rightarrow CaCO_{3\,(s)} + 2\,NaOH_{(aq)} \quad \text{(Éq. 2-31)}$$

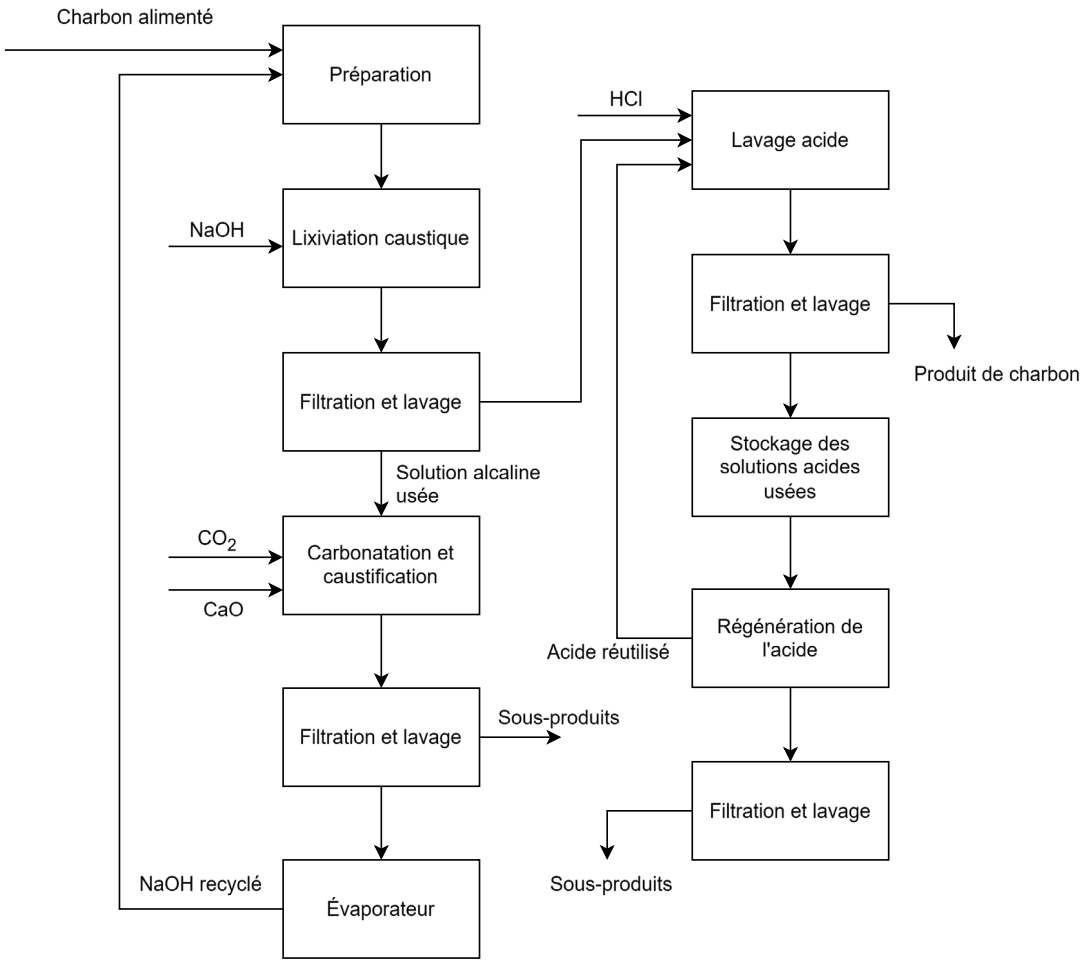


Figure 2-8 Procédé de purification chimique du charbon avec étapes de régénération des réactifs (adapté de Sriramoju et al., 2021)

2.3.4 Cas d'application : le procédé Bayer

La production d'aluminium représente un des principaux consommateurs de NaOH à l'échelle mondiale (Imarc, 2025). Cela s'explique entre autres par l'utilisation du procédé Bayer pour produire de l'alumine à partir de la bauxite. Ce dernier a été développé à la fin du 19e siècle et repose sur la dissolution, à température élevée, des minéraux porteurs d'aluminium présents dans la bauxite par la soude caustique pour former de aluminates de sodium solubles (Wellington & Valcin, 2007). Puisque certaines impuretés peuvent aussi former des composés solubles, un premier refroidissement est fait afin de favoriser la précipitation de ces composés d'impuretés (i.e., sodalite et cancrinite), tout en conservant

une solubilité maximale de l'ion aluminate (Gräfe et al., 2011; Smith, 2009). Suivant une séparation solide/liquide, la liqueur riche en aluminate sera refroidie une nouvelle fois afin de favoriser la précipitation de l'alumine. La Figure 2-9 montre les principales étapes du procédé Bayer, les flux en pointillé correspondant à des solutions. La boucle formée par le procédé Bayer, telle qu'illustrée à la Figure 2-9, correspond essentiellement à la voie prise par la solution caustique. En effet, puisque l'étape de précipitation ne permet pas de récupérer la totalité de l'aluminium présent en solution, cette dernière sera recirculée. Ainsi, les pertes en aluminium et la consommation de soude caustique sont toutes deux minimisées.

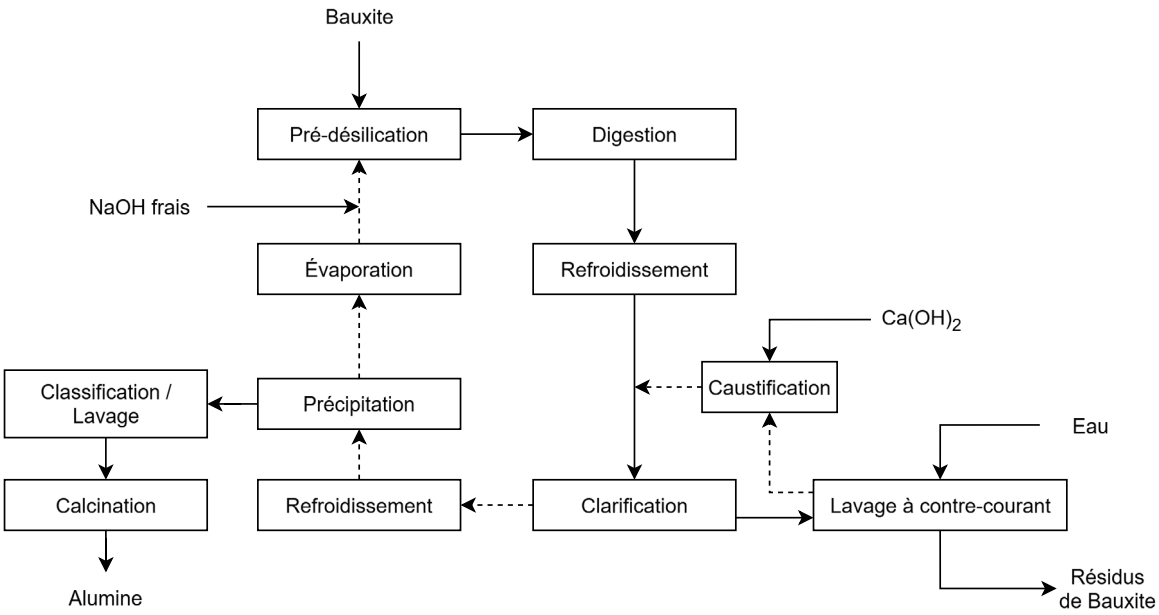


Figure 2-9 Principales étapes du procédé Bayer (adapté de Power et al., (2011) et de Raahauge et al., (2019))

La soude caustique a plusieurs rôles dans le procédé Bayer, principalement comme agent de lixiviation de l'aluminium, via la formation d'aluminate de sodium, et pour la désilication du milieu réactionnel. C'est d'ailleurs ce deuxième rôle qui est responsable de la majorité de la consommation totale de NaOH (Raahauge et al., 2019; Smith, 2009). Cette

consommation peut être séparée en deux composantes, soit la consommation nette liée à la formation de composés sodiques stables ainsi qu'à certaines pertes dans la phase aqueuse contenue dans les résidus.

L'étape de pré-désilication consiste à former une pulpe à pourcentage solide élevé (environ 50%) et à haute température (près de 100°C) (Raahauge et al., 2019) avec la bauxite à traiter et de la soude caustique. Cette pulpe est alors acheminée dans des réservoirs agités avec des râteaux où la silice dite réactive va se dissoudre au contact du NaOH. Les silicates ainsi dissouts sont convertis en produits de désilication et vont précipiter puis être enlevés avec les boues suivant l'étape de digestion de l'alumine. Les réactions mises en jeu, où *X* représente divers anions inorganiques (i.e., sulfates, carbonates, chlorures, aluminates et hydroxydes), sont décrites aux Équations 2-32 et 2-33 (Smith, 2009).

$$3\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 18\ NaOH \leftrightarrow 6\ Na_2SiO_3 + 6\ NaAl(OH)_4 + 3\ H_2O \qquad \text{(Éq. 2-32)}$$

$$6\ Na_2SiO_3 + 6\ NaAl(OH)_4 + Na_2X \leftrightarrow Na_6[Al_6Si_6O_{24}].Na_2X + 12\ NaOH + 6\ H_2 \qquad \text{(Éq. 2-33)}$$

La digestion peut s'effectuer à différentes plages de températures selon la nature des composés d'aluminium présents dans la bauxite. Les conditions opératoires visent à maximiser la formation et la dissolution d'aluminate, mais surtout à minimiser la formation de composés solubles d'impuretés (Smith, 2009). L'étape de caustification vise à minimiser la formation de sodalite insoluble et ainsi maximiser la récupération de l'Al en solution, régénérer du NaOH et former des composés de silicates de calcium insolubles (Smith, 2009). La caustification peut se faire sur un flux de solution en provenance du lavage à contre-courant (tel que représenté sur la Figure 2-9) ou par l'ajout de chaux directement à la pulpe de bauxite avant l'étape de digestion (Wellington & Valcin, 2007). Le procédé Bayer et certains de ses dérivés sont particulièrement intéressants dans le cadre du présent projet en raison de la similitude des espèces à solubiliser, notamment les silicates et les aluminates, et parce que la solution caustique est recirculée dans le procédé Bayer. De plus, la qualité de la bauxite disponible évolue et l'exploitation de nouveaux gisements

contenant des concentrations en silicium ou en soufre amènent des défis aux niveaux de l'enlèvement de ces impuretés (Ge et al., 2015; Z. Liu et al., 2020; Smith, 2009).

Pour ce qui est du procédé Bayer, l'effluent à traiter est fortement lié aux boues produites lors de la lixiviation qui sont ensuite séparées de l'aluminate par épaississage et/ou filtration (appelées boues rouges) (Figure 2-9). Ces boues contiennent une certaine quantité de solution provenant du procédé, mais la chimie sera principalement contrôlée par la composition des solides puisque certaines espèces formées vont avoir un taux de dissolution lent (Gräfe et al., 2011). Le pH des effluents non-traités provenant des boues rouges se situe dans la plage 9,2–12,8. Des essais de lavages séquentiels avec de l'eau ont mené à une perte de masse au niveau des solides, mais ont permis de produire des solutions conservant des valeurs de pH et une chimie constante (Gräfe et al., 2011). Diverses méthodes sont possibles pour la disposition des boues rouges. Historiquement, les boues étaient envoyées dans la mer ou entreposées sous forme de pulpe en surface, formant ainsi des lagons (Power et al., 2011). Cependant, ces deux méthodes peuvent avoir des impacts environnementaux importants. Les méthodes de dispositions sous forme de boues épaissies ou de résidus filtrés sont davantage utilisées maintenant. Cependant, elles présentent le désavantage de recirculer une fraction plus élevée d'impuretés dans la liqueur de procédé (Power et al., 2011).

En résumé, la soude caustique est utilisée dans plusieurs procédés métallurgiques et son recyclage présente des avantages économiques et environnementaux importants. Il apparaît donc particulièrement pertinent et concevable d'appliquer cette approche à la purification de graphite par la voie fusion alcaline – lixiviation acide, où la soude caustique occupe un rôle important.

CHAPITRE 3 MATÉRIEL ET MÉTHODES

3.1 Matériel

3.1.1 Graphite

Le graphite utilisé dans le cadre de ce projet de recherche est un concentré de graphite naturel. Il a été produit dans le cadre d'essais de flottation réalisés à l'échelle pilote par le COREM dans le cadre du développement du projet minier du Lac Guéret. Le projet du Lac Guéret vise l'exploitation d'un gisement de graphite situé à environ 200 km au nord de Baie-Comeau, Québec, ayant appartenu à la compagnie Mason Graphite, et qui appartient maintenant à la compagnie Nouveau Monde Graphite. Dans le cadre du projet du Lac Guéret, des essais de pilotage ont été réalisés en 2018, 80 tonnes de minerai ayant été traitées par flottation avec du kérosène comme collecteur pour produire différents types de concentrés de graphite.

Étant donné que les masses d'échantillons disponibles pour la réalisation de ce projet étaient faibles, différents concentrés de granulométrie (<105 µm) et de teneur en graphite (environ 92% Cg) similaire ont été combinés à l'UQAT dans le but de produire une quantité plus importante d'échantillon composite de composition chimique et minéralogique similaire. Cette stratégie nous a permis de faire un plus grand nombre d'essais de purification et de recirculation du NaOH sur un même matériel de départ. La procédure d'homogénéisation et de division de l'échantillon mère en sous-échantillons représentatifs pour les essais de purification en laboratoire utilisée est la méthode des 80 coups.

Une fois le matériel homogénéisé, un sous-échantillon représentatif a été collecté pour des fins de caractérisation chimique et minéralogique. Une caractérisation chimique a été réalisée sur cet échantillon composite pour en déterminer la teneur en cendres ainsi que les impuretés présentes et leurs concentrations. Les méthodes de caractérisation chimique et minéralogique des échantillons de graphite avant et après purification sont détaillées à la Section 3.3.

3.1.2 Solutions caustiques recyclées

En plus des concentrés de graphite, des solutions de lixiviation obtenues lors d'essais de pilotage d'un procédé de purification par fusion alcaline réalisés au COREM en 2020-2021 (Gautier et al., 2022) ont également été reçues dans le cadre de ce projet de maîtrise. Parmi ces solutions, celle correspondant au premier lavage après la fusion alcaline a été sélectionnée pour faire les essais d'enlèvement d'impuretés de la solution. Elle a été sélectionnée parce qu'elle correspond à un flux de solution présentant un potentiel intéressant pour le recyclage et en raison du volume disponible suffisant (15 L) pour être en mesure de faire plusieurs essais.

À l'ouverture de la chaudière, la solution a été agitée à l'aide d'une cuillère en plastique pour remettre toute matière solide en suspension et des échantillons ont été prélevés pour des fins de caractérisation ainsi que pour la réalisation des essais d'enlèvement d'impuretés. La caractérisation de la solution a été faite par ICP-OES (Section 3.4) ainsi que par la mesure du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (pOR).

3.2 Essais de purification du graphite et influence des paramètres d'opération

3.2.1 Essais de purification par fusion alcaline

Les essais de purification par fusion alcaline comportent trois étapes : i) la fusion alcaline, ii) la lixiviation à l'eau et iii) la lixiviation en milieu acide (HCl). Dans un premier temps, l'étape de fusion alcaline consiste à faire réagir le graphite à purifier avec de la soude caustique en fusion. Ensuite, deux étapes de lixiviation à l'eau, communément appelées lavages, sont faites pour solubiliser la soude caustique résiduelle ainsi que les espèces solubles formées lors de la fusion. Enfin, une lixiviation à l'acide chlorhydrique (HCl) est effectuée pour enlever les espèces solubles en milieu acide. L'acide chlorhydrique a été privilégié ici en raison de sa capacité à solubiliser plusieurs espèces, sans risques de production d'espèces insolubles comme le gypse ou les double-sulfates, susceptibles de complexifier l'analyse des résultats. La séquence de purification utilisée est présentée dans la Figure 3-1.

L'étape de fusion alcaline a été effectuée dans des creusets en nickel pur (VWR *Pure Nickel Dish,* #10806-390) afin d'éviter les risques de contamination du graphite par le matériau de construction du creuset. La quantité de NaOH à ajouter a été déterminée en fonction du ratio NaOH/graphite visé et de la masse de graphite utilisée. Les essais ont été réalisés avec des masses de concentré de graphite pesée précisément et variant de 12 à 15 g et un ratio massique NaOH/graphite de 3/1. Le concentré de graphite à purifier et le NaOH (solide ou en solution) ont été mélangés dans les creusets avant de placer ceux-ci au four dans un four à moufle Nabertherm P330 sous atmosphère inerte (c.-à-d. avec injection de N_2) pour éviter l'oxydation du graphite à température élevée pendant l'étape de fusion alcaline (Theodosiou et al., 2017). Le débit d'azote dans le four a été fixé à 8 L/min pendant 5 minutes, puis à 2 L/min pour le reste de l'étape de fusion alcaline. Il est à noter que les creusets contenant le mélange de graphite et de NaOH ont été mis au four une fois que la température cible a été atteinte.

L'étape de lixiviation à l'eau (ou lavage) commence par l'extraction physique du mélange de soude caustique et de graphite solidifié dans le creuset. Pour ce faire, il a été nécessaire de gratter le matériel à l'aide d'une spatule de laboratoire et d'utiliser le volume d'eau déminéralisée correspondant au premier lavage (500 mL) pour récupérer tout le matériel. La pulpe a alors été agitée à 350 rpm pour une période de 60 minutes à température ambiante dans un bécher avant d'être filtrée sous vide (filtres en cellulose, taille des pores : 6 µm). La solution recueillie a été conservée et le solide a été remis dans le bécher avec de l'eau déminéralisée (500 mL) pour un second lavage. Une fois le deuxième lavage complété, la pulpe a de nouveau été filtrée (filtres en cellulose, taille des pores : 6 µm). Tout comme pour le premier lavage, la solution a été conservée. Cette fois, le solide a été placé à l'étuve pour être séché à 60°C pendant une nuit avant de passer à l'étape de lixiviation acide. Le ratio solide/liquide des étapes de lavage à l'eau a été fixé à 3% (p/v).

L'étape de lixiviation acide a été effectuée avec une solution de HCl à 3 M et à un ratio solide/liquide de 1/5 (soit 20%, p/v). La lixiviation acide a été réalisée dans un bécher avec agitation par barreau magnétique à 350 rpm et à une température de 80°C pour une durée de 60 minutes. La pulpe a ensuite été filtrée sous vide (filtres en cellulose, taille des pores : 6 µm). La solution a été conservée et le solide a été remis dans le bécher avec 500 mL d'eau pour un premier rinçage. Le premier rinçage, d'une durée de 30 minutes, a

été réalisé à température ambiante. Une fois le temps écoulé, la pulpe a été filtrée puis le deuxième rinçage a été effectué directement sur le filtre en ajoutant un volume d'eau déminéralisée prédéfini (500 mL). La solution recueillie a ensuite été combinée avec la solution acide préalablement mise de côté et le solide a été placé à l'étuve pour être séché à 60°C pendant une nuit. Les graphites finaux ont été caractérisés par fluorescence-X (poudre non-pressée), par calcination pour déterminer le pourcentage de cendres, par analyse soufre-carbone et par microscopie électronique à balayage (Section 3.3).

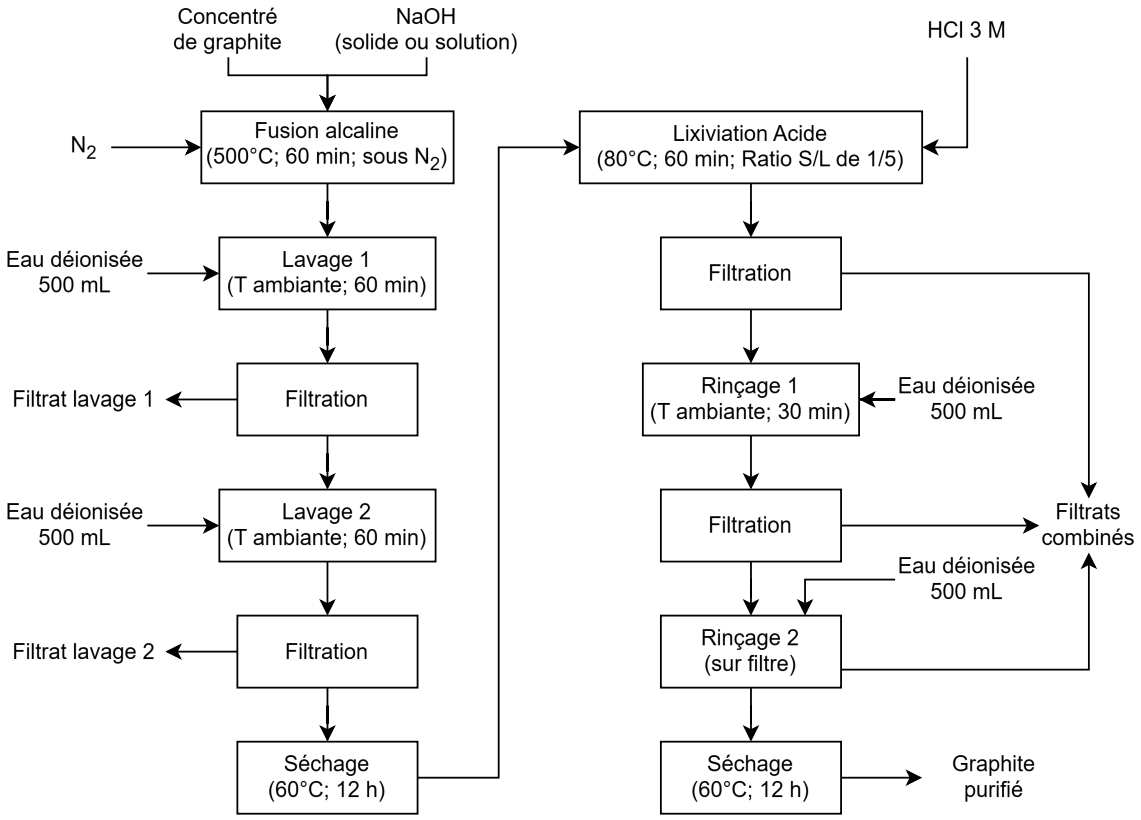


Figure 3-1 Étapes des essais de purification par fusion alcaline

Au cours de ce projet de maîtrise, différentes séries d'essais ont été réalisées pour : i) identifier l'effet de la forme du NaOH utilisé lors de la fusion alcaline (NaOH sous forme de pastille vs. solution de NaOH), ii) évaluer l'impact d'une accumulation de silicium sous forme de silicate de sodium sur la purification du graphite par fusion alcaline.

L'objectif principal de la première série d'essais était d'évaluer l'effet de la forme du NaOH sur l'efficacité de la fusion alcaline sur la pureté du graphite final et d'identifier si l'utilisation de NaOH en solution pour l'étape de fusion alcaline pourrait favoriser un meilleur contact NaOH-particules et faciliter la recirculation du NaOH dans le procédé. Pour cela, quatre essais de purification du graphite par fusion alcaline suivie d'une lixiviation à l'acide chlorhydrique ont été réalisés. Parmi ces essais, trois ont utilisé de la soude caustique solide pour l'étape de fusion alcaline (réalisation de triplicas pour évaluer la reproductibilité du procédé), tandis que le quatrième a employé, une solution aqueuse de soude caustique. Outre la forme de la soude caustique utilisée pour l'étape de fusion alcaline, certains ajustements méthodologiques ont été nécessaires pour minimiser les risques de débordement dans le four dus à l'évaporation de l'eau pendant la fusion alcaline. Tout d'abord, le matériel a été réparti dans quatre creusets pour réduire le volume total dans chacun. Ensuite, les creusets ont été placés dans le four dès le début du chauffage pour permettre une évaporation graduelle de l'eau. Enfin, une plus petite masse totale de graphite a été utilisée pour le test avec la soude caustique en solution (12 g au lieu de 15 g), mais la quantité de soude caustique a été ajustée pour maintenir un ratio massique NaOH/graphite de 3/1. Il est à noter que pour les essais effectués avec du NaOH solide, les creusets contenant le mélange de graphite et de NaOH ont été mis au four une fois que la température cible a été atteinte. Pour ceux réalisés avec le NaOH en solution, ils ont été placés au four dès le début du chauffage pour permettre à l'eau de s'évaporer plus graduellement. Dans ce cas, l'injection d'azote a été débuté lorsque le four a atteint une température de 350°C.

Dans la deuxième série d'essais, l'effet de la quantité d'impureté (i.e., Si) sur les performances du procédé de fusion alcaline a été évalué. Des tests de fusion alcaline ont été réalisés en dopant le système en silicium avant l'étape de fusion alcaline afin d'évaluer l'impact possible d'une suraccumulation de cet élément dans la boucle du procédé. Le silicium a été ajouté sous forme de silicate de sodium, composé qui devrait être formé lors

de la réaction du quartz et d'autres silicates présents dans le graphite à purifier avec la soude caustique pendant la fusion alcaline (Chelgani et al., 2016). Les niveaux de dopages testés ont été établis à partir des paramètres d'opération de départ suivants, meilleurs estimés de conditions moyennes : ratio eau-graphite ($R_{Eau/Gr.}$) de 5/1 (massique), ratio NaOH/graphite ($R_{NaOH/Gr.}$) de 3/1 (massique) et un pourcentage d'eau dans le gâteau de filtration (X_{eau_G}) de 30% (0,3 tonne d'eau par tonne de gâteau de filtration). En plus d'un essai imitant exactement ce degré d'accumulation de Si (appelé 100%, en référence à 100% de l'accumulation théorique), des essais à la moitié (50%) et au double (200%) de cette valeur ont aussi été réalisés afin d'évaluer comment différents degrés d'accumulation peuvent affecter la purification du graphite. Une teneur en SiO_2 dans le graphite de départ de 2% a été utilisée pour calculer la quantité de Si à ajouter sous forme de silicate de sodium pour atteindre les niveaux de dopages souhaités. Les tests de purification par fusion alcaline avec dopage au Na_2SiO_3 ont été réalisés en suivant la même procédure que le test utilisant la soude caustique en solution, à la différence que la quantité calculée de Na_2SiO_3 était dissoute dans la solution de soude caustique avant de la mélanger avec le graphite. Il est à noter que le silicate de sodium s'est complètement dissous dans tous les cas, ce qui indique déjà que l'hypothèse de la solubilité de ce composé dans les solutions caustiques se vérifie. Le Tableau 3-1 présente les masses de graphite initial et de silicate de sodium utilisées pour chacun des tests ainsi que les taux de dopage correspondants.

Tableau 3-1 Niveaux de dopage en Si expérimentaux utilisés pour évaluer l'effet de l'accumulation des impuretés sur les performances de la fusion alcaline

Test	Taux de dopage ciblé (%)	Taux de dopage réel (%)
Dopage 0%	0	0
Dopage 50%	50	42,1
Dopage 100%	100	83,5
Dopage 200%	200	163,4

Les taux de dopage réel légèrement inférieur obtenu (Tableau 3-2) est causé par la concentration en Si plus élevée que prévu dans le graphite de départ utilisé (1,109% Si vs. teneur estimée de 0,935% Si). L'ordre de grandeur demeure toutefois représentatif de ce qui était désiré et permet donc de tirer des conclusions adéquates.

3.2.2 Essais de filtration du graphite

La méthodologie utilisée pour les essais de filtration est inspirée de celles présentées dans Serajuddin et al. 2015) et Iritani (2003). L'objectif de ces essais est de déterminer la résistance spécifique des gâteaux (α) générés lors de la filtration de pulpes de graphite ainsi que d'évaluer l'impact sur le taux d'humidité des gâteaux de filtration lorsque le liquide est une solution caustique concentrée. Quatre essais ont été réalisés avec des pulpes de graphite et d'eau seulement, et deux autres avec des pulpes contenant de la soude caustique. Différentes pressions négatives (vacuum) ont été testées afin de vérifier l'impact de ce paramètre sur la vitesse de filtration et la teneur résiduelle en eau dans le gâteau de filtration. La composition des pulpes ainsi que les pressions de chaque essai sont présentées au Tableau 3-2.

Tableau 3-2 Paramètres des tests de filtration

Essai	Masse de graphite (g)	Volume d'eau (mL)	Masse de NaOH (g)	ΔP (bar)
1	14.8	150	0	-0.14
2	15.1	150	0	-0.14
3	14.9	150	0	-0.22
4	15.2	150	0	-0.36
5	10.1	60	29.7	-0.40
6	9.9	60	29.8	-0.26

Les essais 1 à 4 utilisaient un rapport solide/liquide différent de celui des essais 5 et 6, l'objectif étant de simuler une pulpe correspondant à celle du premier lavage (ratio eau/graphite de 5/1) suivant une fusion alcaline (ratio NaOH/graphite de 3 – solution de NaOH à une concentration de 37,5% - p/p). Les essais ont été effectués à différentes pressions variant de -0.14 à -0.36 bar en utilisant le montage utilisé présentée à la Figure 3-2. Le volume d'eau supérieur à celui correspondant au ratio visé de 5/1 est dû à l'ajout d'eau nécessaire pour récupérer totalement la pulpe lors du transfert vers le filtre.

Figure 3-2 Montage utilisé pour les essais de filtration

Les essais de filtration ont été réalisés en introduisant une masse définie de graphite en pulpe avec un volume défini d'eau (Tableau 3-2) de manière à obtenir un volume total de pulpe varient de 60 à 150 mL pouvant être ajouté d'un seul coup dans le système de filtration de type Buchner (filtres en cellulose, taille des pores : 6 µm). La pression de vide a été réglée à l'aide d'une valve d'ajustement présente sur la pompe (Gast DOA-P704-AA) et n'a pas été modifiée pendant les essais. Pendant la filtration, l'évolution du niveau de filtrat recueilli dans le cylindre gradué en fonction du temps a été enregistrée à l'aide d'une

caméra. Le volume de filtrat recueilli en fonction du temps a été mesuré à l'aide des vidéos pris pendant la filtration. Des graphiques présentant *(t-ts)/(V-Vs)* (s/ml) en fonction du volume *V* (mL) ont été tracés avec ces données pour les essais effectués, selon la pratique identifiée dans la littérature (Iritani, 2003; Serajuddin et al., 2015).

La portion linéaire du graphique est identifiée et l'équation de régression linéaire générée. Il est alors possible d'utiliser une forme intégrée de la loi de Darcy valide à pression constante (Serajuddin et al., 2015) selon l'Équation 3-1.

$$\frac{\mu \alpha c}{2\Delta P A^2} V^2 + \frac{\mu R_m}{A \Delta P} V - t = 0 \qquad \text{(Éq. 3-1)}$$

Où μ est la viscosité du filtrat (Pa s), α est la résistance spécifique du gâteau de filtration (m kg^{-1}), *c* est la concentration en solide de la pulpe (kg m^{-3}), A est l'aire de filtration (m^2), ΔP est le différentiel de pression (kPa) et R_m est la résistance du média de filtration (m^{-1}).

Lorsqu'il n'y a plus eu de liquide visible à la surface du gâteau, le vide a été maintenu pour une durée de 30 secondes. Après ce temps, la filtration a été arrêtée et le volume final de filtrat collecté a été noté. Le gâteau humide a été récupéré et pesé avant d'être placé à l'étuve pour un minimum de 24 heures à 60°C. La masse du gâteau sec a ensuite été mesurée à la sortie de l'étuve afin de calculer le taux d'humidité du gâteau filtré.

3.2.3 Essais d'enlèvement des impuretés

En raison des similitudes observées entre les solutions caustiques générées lors du procédé de purification par fusion alcaline et celles présentes dans le procédé Bayer, les méthodes d'enlèvement et de régénération employées dans le procédé Bayer ont servi de point de départ (Barakat et al., 2005; Mwase & Safarian, 2022; Xu et al., 2020). Les paramètres de températures et du dosage de chaux sont ceux pour lesquels l'impact est évalué. Tout d'abord, la solution caustique usée à traiter a été chauffée jusqu'à la température cible (allant de 50 à 80°C) dans un bécher en PTFE (Teflon®) d'une capacité de 250 mL afin d'éviter le risque de contamination en silicium en cas de dissolution partielle d'un bécher en verre ou en borosilicate par les solutions fortement alcalines. Une fois la température

atteinte, de la chaux hydratée en poudre ($Ca(OH)_2$) a été ajoutée à la solution et le mélange a été agité à 200 tr/min pendant 60 minutes. Afin de recueillir de l'information à propos de la cinétique de réaction, des échantillons ont été prélevés à des temps préétablis. Le montage expérimental est présenté à la Figure 3-3 et le détail des étapes de prélèvement d'échantillons de solutions est présenté la Figure 3-4.

Figure 3-3 Montage des essais de reconditionnement

Une fois la durée prévue du test (60 minutes) atteinte, l'agitation a été interrompue et le mélange a été filtré à l'aide d'un Büchner connecté à une pompe à vide (filtres en cellulose, taille des pores : 2,5 µm). Les solutions ont été conservée dans des bouteilles de polyéthylène haute densité. Les échantillons prélevés ont été dilués à un ratio de 1/100 avec de l'acide nitrique (HNO_3 2%) et analysés par ICP-OES pour déterminer les teneurs en impuretés présentes.

Le solide a ensuite été placé à l'étuve pour séchage à 60°C pendant une nuit. Les solides obtenus ont été soumis aux méthodes d'analyses et de caractérisation suivantes : i) fusion boratée + fluorescence X (FRX) et analyses soufre/carbone (S/C) pour déterminer leur

composition chimique et ii) diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB) pour déterminer leur composition minéralogique.

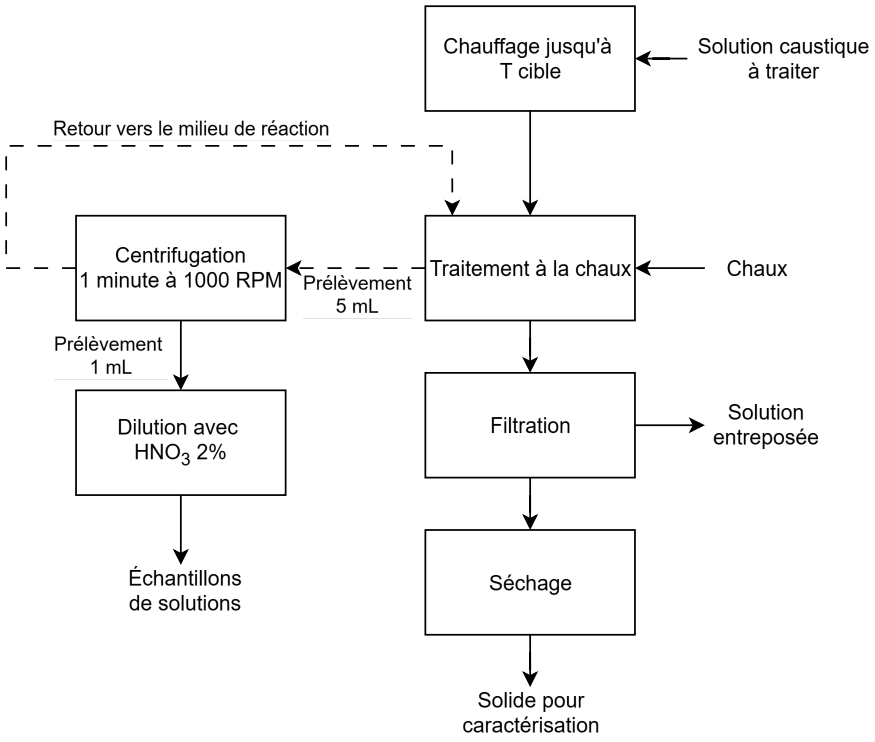


Figure 3-4 Étapes des essais de reconditionnement

3.3 Méthodes analytiques

3.3.1 Détermination de la teneur en cendres

La fraction de cendres a été déterminée à partir des méthodes ASTM C561 et C562 modifiées en raison de la faible masse de matériel disponible, puisque la méthode ASTM stipule qu'une masse initiale de 25 à 50 g doit être utilisée. La méthode consiste à d'abord sécher le graphite pour une durée minimale de 16 heures à une température de 110°C (procédure ASTM C562). Le graphite est pesé à chaque deux heures et est considéré comme sec lorsque la différence relative de masse entre deux pesées successives est inférieure à 2 mg.

Le graphite est ensuite placé dans un creuset en céramique et la masse combinée notée, avant d'être placé dans un four à moufle (Nabertherm P330 dans ce cas-ci). La température est augmentée suivant un profil de température atteignant 500°C en 1 heure et 750°C en 2 heures. Le matériel est maintenu à cette température et mélangé toutes les 30 minutes à l'aide d'un fil d'acier inoxydable pour favoriser l'oxydation du graphite. Une fois qu'il n'y a plus de graphite visible (grains noirs), la température du four est augmentée à 950°C et maintenue pour un minimum de 60 minutes. Après ce temps, le four est arrêté et le matériel est laissé à l'intérieur pour refroidir pendant la nuit. Le lendemain matin, les creusets sont récupérés et placés dans un dessiccateur jusqu'à ce que les échantillons atteignent la température ambiante. Les creusets contenant les cendres résiduelles sont alors pesés et le pourcentage de cendres est déterminé à l'aide de l'Équation 3-2.

$$\%\,cendres = \frac{(m_{creuset+cendres} - m_{creuset\ vide})}{(m_{creuset+graphite} - m_{creuset\ vide})} \times 100 \qquad \text{(Éq. 3-2)}$$

Comme les cendres produites par cette méthode ne contiennent pas les éléments volatiles (i.e., C, S) « perdus », il n'est pas possible de déterminer leurs teneurs à partir des cendres, comme l'explique la Section 3.3.3. Toutefois, la caractérisation des cendres obtenues par fluorescence X (FRX) après une étape de préparation par fusion boratée permet de déterminer les teneurs en impuretés non volatiles présentes dans le graphite avant ou après purification par fusion alcaline et lixiviation acide (Section 3.3.4). Puisque les teneurs rapportées lors de l'analyse par FRX des perles préparées en fusion boraté sont sous forme d'oxydes, il faut d'abord convertir celles-ci en teneurs élémentaires en multipliant par la teneur élémentaire dans l'oxyde. Les teneurs élémentaires correspondantes utilisées pour les différents oxydes sont présentées dans le Tableau 3-3 et ont été calculées à partir des masses molaires.

Tableau 3-3 Teneur élémentaire d'éléments d'impuretés dans leurs oxydes respectifs

Élément d'impureté	Oxyde correspondant	Teneur élémentaire dans l'oxyde
Al	Al_2O_3	0,5293
Ca	CaO	0,7147
Fe	Fe_2O_3	0,6994
Si	SiO_2	0,4674

Une fois la conversion en teneurs élémentaires effectuée, il suffit de multiplier cette valeur par le pourcentage de cendres calculé à l'aide de l'Équation 3-2 pour obtenir les teneurs des impuretés non volatiles présentent dans le graphite.

3.3.2 Analyse carbone/soufre (C/S)

L'analyse de la teneur en carbone et en soufre dans le graphite avant ou après purification peut se faire à l'aide d'un appareil d'analyse dédié, à savoir une fournaise à induction Eltra CS2000. Le principe de fonctionnement de cet appareil est de mesurer les teneurs en carbone et en soufre, transformés en CO_2 et en SO_2 suite à leur oxydation à 1 360°C, à l'aide de détecteurs infra-rouges qui mesurent leur concentration dans le gaz. L'intensité du signal détecté est proportionnelle à la quantité d'élément présent. La quantité d'élément est alors déterminée en comparant la valeur du signal à une courbe de calibration et la teneur est finalement calculée en tenant compte de la masse de matériel qui a été placé dans la coupelle d'analyse.

L'analyse de graphite de haute pureté dans ce type d'appareil a posé certains défis en raison de la saturation du détecteur pour le carbone. De plus, la réaction d'oxydation dans la chambre de combustion génère des éclaboussures hors de la coupelle, résultant en fluctuations pour un même matériel. La méthode usuelle requiert d'ajouter 1 volume de tungstène et 1 volume de fer avec 130 mg de matériel à analyser pour favoriser une combustion rapide et complète de l'échantillon. Dans le cas de ce projet de recherche, la méthode a été ajustée pour utiliser une quantité moins importante de graphite (30 mg) ainsi qu'une masse plus élevée de tungstène (2 volumes plutôt que 1). Ces ajustements ont permis d'améliorer la reproductibilité des mesures et d'atteindre une précision de ± 1% pour le carbone, tout en préservant la précision pour le soufre. L'analyse C/S permet de

complémenter l'analyse des échantillons de graphite par calcination, puisque pour un graphite très pur, une teneur élevée en carbone devrait s'accompagner d'un faible taux de cendres. Les analyses C/S ont été faites en duplicata et si les deux mesures présentaient un écart important (± 2%), une troisième mesure était effectuée.

Toutefois, bien que la précision de ±1% C pour la mesure par analyseur S/C ne soit pas suffisante pour caractériser la pureté des graphites de haute pureté dans ce projet, elle est adéquate pour évaluer rapidement, à titre comparatif, si une étape de traitement a eu un impact important ou non sur la pureté du graphite. La méthode reconnue pour une détermination précise de la teneur en C dans un graphite de haute pureté est celle de la détermination du pourcentage de cendres, mais elle ne permet pas de distinguer la perte de masse associée au carbone de celle associée au soufre.

3.3.3 Analyse chimique par fluorescence X et fusion boratée

L'analyse chimique par FRX permet d'analyser rapidement la composition chimique d'échantillons solides ou liquides. Cette technique nécessite généralement des standards de calibration correspondant aux matériaux qui seront analysés pour assurer une précision maximale (Dietrich LeVier, 2019). Les échantillons solides peuvent être analysés directement en poudre pour une analyse semi-quantitative ou suivant une préparation plus rigoureuse pour une analyse quantitative. Les deux méthodes de préparation des solides sont le pressage et la fusion boratée.

Le pressage requiert généralement de mélanger l'échantillon solide à analyser (taille des particules inférieure à 50 µm) avec un agent liant, puis de presser le mélange en une pastille circulaire à l'aide d'une presse hydraulique. Cette méthode est idéale lorsque de faibles concentrations doivent être mesurées, mais elle a le désavantage de présenter des variabilités en fonction de la nature minéralogique de l'échantillon, ce que permet d'éviter la fusion boratée. La méthode de préparation par fusion boratée consiste à mélanger l'échantillon solide à analyser avec un fondant à base de tétraborate ou de métaborate de lithium dans un creuset à base d'un alliage platine-or. Lors de la fusion, le mélange est chauffé à 1 100°C et le solide à analyser est dissout dans le fondant en formant des oxydes (borates). Une fois le cycle de fusion complété, le mélange est versé dans un moule, en platine lui aussi, puis refroidi pour former une pastille de verre dont la composition

chimique est uniforme. Cette méthode de préparation permet une meilleure précision lors de l'analyse par FRX par rapport à l'analyse du solide en poudre directement en diminuant l'effet de matrice (i.e., variabilité minéralogique). Cependant, l'ajout de fondant représente une dilution de l'échantillon qui augmente la limite de détection.

La fluorescence aux rayons X consiste à exposer l'échantillon pressé ou soumis à une fusion boratée à un faisceau primaire de rayons X qui entraîne une excitation des électrons. Des rayons X secondaires, spécifiques à chaque élément de l'échantillon, sont émis lors du retour des éléments à leur état électronique fondamental et détectés séparément par le détecteur sur la base de la longueur d'onde. L'intensité de chaque longueur d'onde est proportionnelle à la concentration de son élément caractéristique dans l'échantillon.

Les solides analysés par FRX dans le cadre du projet et le type de préparation utilisée pour chacun sont résumés au Tableau 3-4. L'appareil d'analyse par FRX utilisé est le *Epsilon 1* (Malvern-Panalytical) et la méthode suivie est la méthode *Omnian* (semi-quantitative, sans standard). L'appareil de fusion boratée utilisé est le *Claisse TheOx Advanced* (Malvern-Panalytical), avec 6 positions de fusion.

Tableau 3-4 Solides analysés par FRX et informations de préparation

Matériel	**Préparation**	**Type de fondant**	**Masse de fondant (g)**	**Masse d'échantillon (g)**
Graphites	Poudre non pressée	n.a.	n.a.	n.a.
Cendres	Fusion boratée	Tétraborate et métaborate de lithium (2/3 – 1/3)	9	0,001 à 0,4
Précipités	Fusion boratée	Tétraborate et métaborate de lithium (2/3 – 1/3)	10	0,5

3.3.4 Analyses minéralogiques

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode de caractérisation minéralogique basée sur les interférences constructives et destructives de rayons X provoquées par les

interactions avec un échantillon. Un détecteur va mesurer l'intensité des rayons X diffractés sur une plage d'angle. La position et l'intensité des pics observés sur le spectre de diffraction sont déterminées par la structure cristalline présente dans l'échantillon. Puisque chaque minéral possède une structure cristalline qui lui est propre, il existe également un spectre de diffraction des rayons X propre à chacun. Des bases de données rassemblant ces informations signatures pour plusieurs minéraux sont disponibles (Aylmore, 2019). L'analyse par DRX se fait sur du matériel sec qui a été pulvérisé. Une petite quantité de matériel est alors placé dans le porte-échantillon avant d'être introduit dans l'appareil pour procéder à l'acquisition du spectre. L'appareil DRX utilisé dans le cadre de ce projet de maîtrise est le modèle D8 de Bruker. L'appareil fonctionne dans les conditions suivantes : 40 Kv et 40 mA ; radiation CuKα entre 4 et 70° avec un pas de 0,02° selon l'angle 2θ ; temps par étape : 0,5 s ; pente de divergence fixe, angle 0,30° ; rotation de l'échantillon : 1 tr/sec. À la suite de l'acquisition d'un spectre de diffraction, les logiciels d'interprétation typiquement fournis avec les appareils vont comparer les pics (position et intensité) avec ceux de références dans une base de données. Ainsi, les phases cristallines permettant la meilleure correspondance seront identifiées comme étant celle présente dans l'échantillon en cours de caractérisation. L'identification des minéraux a été réalisée à l'aide du logiciel DiffracPlus EVA (V 9.0, release 2003, DIFFRAC plus), tandis que la quantification des phases minérales a été effectuée à l'aide du logiciel Topas (V 2.1 DIFFRAC plus) selon la méthode de Rietveld.

La capacité à distinguer les minéraux présents dans un échantillon fait de la DRX une méthode complémentaire très puissante aux méthodes d'analyses de la composition chimique. Cependant, la limite de détection des phases cristallines en présence est de l'ordre de 1%, ce qui limite l'utilité de cette méthode lorsque les phases d'intérêts sont en très faibles concentrations. De plus, puisque les interactions des rayons X avec l'échantillon sont au niveau de la structure cristalline, les composés présents sous forme de phases amorphes ne peuvent être identifiées par cette méthode (Aylmore, 2019).

Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à projeter un faisceau d'électrons sur l'échantillon à caractériser. Suite à l'interaction entre le faisceau intrant et l'échantillon,

il y aura émission d'électrons rétrodiffusés, secondaires et de rayons X (Lamothe, 2004). Dans le présent projet, la caractérisation des échantillons a été faite par contraste de composition (numéro atomique) et par spectrométrie d'énergie dispersive (EDS) sur un appareil Hitachi TM4000. Le contraste de composition est obtenu à l'aide de la détection des électrons rétrodiffusés. Les éléments dont le numéro atomique est plus élevé apparaîtront plus clair que ceux de numéros atomiques inférieurs. L'analyse par EDS détecte les rayons X émis et le spectre obtenu permet d'évaluer la composition chimique de la zone ciblée par le faisceau intrant.

Pour l'observation par MEB, les échantillons peuvent être préparés en sections polies ou non. La préparation en section polie offre l'avantage de réduire les effets liés à la topographie de l'échantillon. En minéralogie, il est fréquent de préparer les poudres en les mélangeant dans une résine contenant du noir de carbone pour faire les sections polies. Cette méthode de préparation n'était pas possible pour la matière à l'étude dans ce projet puisqu'il s'agit de graphite et que l'utilisation d'une résine avec noir de carbone ne permettrait pas de faire la distinction entre la matrice de résine et le graphite. Pour cette raison, le graphite était observé sans polissage en étant maintenu en place sur le porte-échantillon à l'aide d'un disque autocollant.

3.4 Analyses chimiques des lixiviats alcalins par ICP-OES, pH et ORP

L'analyse par spectroscopie d'émission optique en plasma induit (*Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy* en anglais ou ICP-OES) consiste à injecter un échantillon liquide contenant les éléments dissouts à analyser dans un plasma d'argon. Les éléments sont alors excités thermiquement et émettent un rayonnement à des longueurs d'ondes caractéristiques. Une relation proportionnelle existe entre la concentration d'un élément et l'intensité de l'émission (Dietrich LeVier, 2019). L'appareil utilisé est le modèle 5800-Vertical Dual View de la compagnie Agilent. Des solutions étalons ont été utilisées à chaque série d'analyse pour calibrer l'appareil et ainsi établir le lien entre des concentrations de référence pour les différents éléments et les intensités lumineuses mesurées à des longueurs d'onde définies. Avant d'être analysées, les solutions doivent être diluées pour que les concentrations soient à l'intérieur de la plage de calibration. Puisqu'il est préférable que les solutions soient acides pour analyse en ICP-OES, les

solutions alcalines ont été acidifiées avant analyse à l'aide d'acide nitrique 2%, et le niveau d'acidité vérifié avec un papier pH.

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures de pH et d'ORP est le Hanna HI5522-01. Avant de procéder à la prise de mesures, un étalonnage est réalisé avec des solutions de calibration (3 solutions pour le pH et une pour le pOR).

3.5 Détermination des rendements de solubilisation des impuretés

L'analyse des solutions de lixiviation des différents tests réalisés permet de calculer la quantité d'éléments d'impuretés dissous et ainsi de confirmer le rendement d'enlèvement des impuretés. Les résultats d'analyses et les volumes de solutions récoltés permettent de calculer la quantité d'éléments d'impuretés dissous. En utilisant les teneurs en impuretés dans le graphite initial obtenues à partir de l'analyse des cendres après calcination et la masse de graphite utilisée dans chacun des essais, il est possible de calculer la quantité d'impuretés présente initialement dans le système. Il est important de noter que la masse de graphite utilisée pour les étapes de lixiviation acide ne correspond pas à la totalité du graphite récupéré après les lavages. Les quantités d'impuretés en solution calculées pour l'étape de lixiviation acide sont donc ajustées pour calculer le taux d'enlèvement global par cette méthode.

3.6 Simulations du procédé de fusion alcaline

3.6.1 Logiciel utilisé

Le chiffrier Excel a été utilisé avec le mode de calcul itératif activé pour la simulation par bilans de matières. Le mode de calcul itératif est une fonctionnalité permettant de résoudre des situations de références circulaires entres des cellules, ce qui est nécessaire notamment pour la simulation des cas de lavage à contre-courant où des flux recirculent. Une macro simple automatisant les étapes de modifications des différents paramètres et l'exportation des résultats a été programmée. Les pages du chiffrier Excel utilisés les deux configurations simulées sont présenté aux Figures 3-5 et 3-6.

3.6.2 Configurations simulées

Les configurations simulées varient entre elles sur deux éléments principaux, soit le nombre d'étapes de lavage (1, 2 ou 3) ainsi que le sens d'écoulement de la solution de lavage (contre-courant ou co-courant). Les schémas présentés à la Figure 3-7 montrent les configurations à deux étapes pour les écoulements à contre-courant (a) et à co-courant (b). Une différence notable entre les deux configurations est la division du volume d'eau de lavage entre les étapes dans la configuration à co-courant. Les paramètres d'opération variés pour chaque configuration simulée sont :

- Le ratio eau de lavage total/graphite (5 à 15 kg/kg graphite)
- Le ratio NaOH/graphite (0,2 à 1,2 kg/kg graphite)
- Le pourcentage de solution contenu dans le gâteau de filtration (32,5 à 57,5% p/p).

Les simulations s'appuient sur la conservation de la matière et les bilans de masses. Les hypothèses faites pour le calcul des bilans sont les suivantes :

- Les solutions sont parfaitement homogènes. Cette hypothèse est nécessaire pour simplifier le calcul de la distribution des espèces en solution aux étapes de séparation solide-liquide.
- La récupération des solides est totale lors des étapes de séparation solide-liquide.
- La quantité de soude caustique ayant réagi lors de l'étape de fusion alcaline est connue et l'excès est demeuré sous forme de soude caustique.

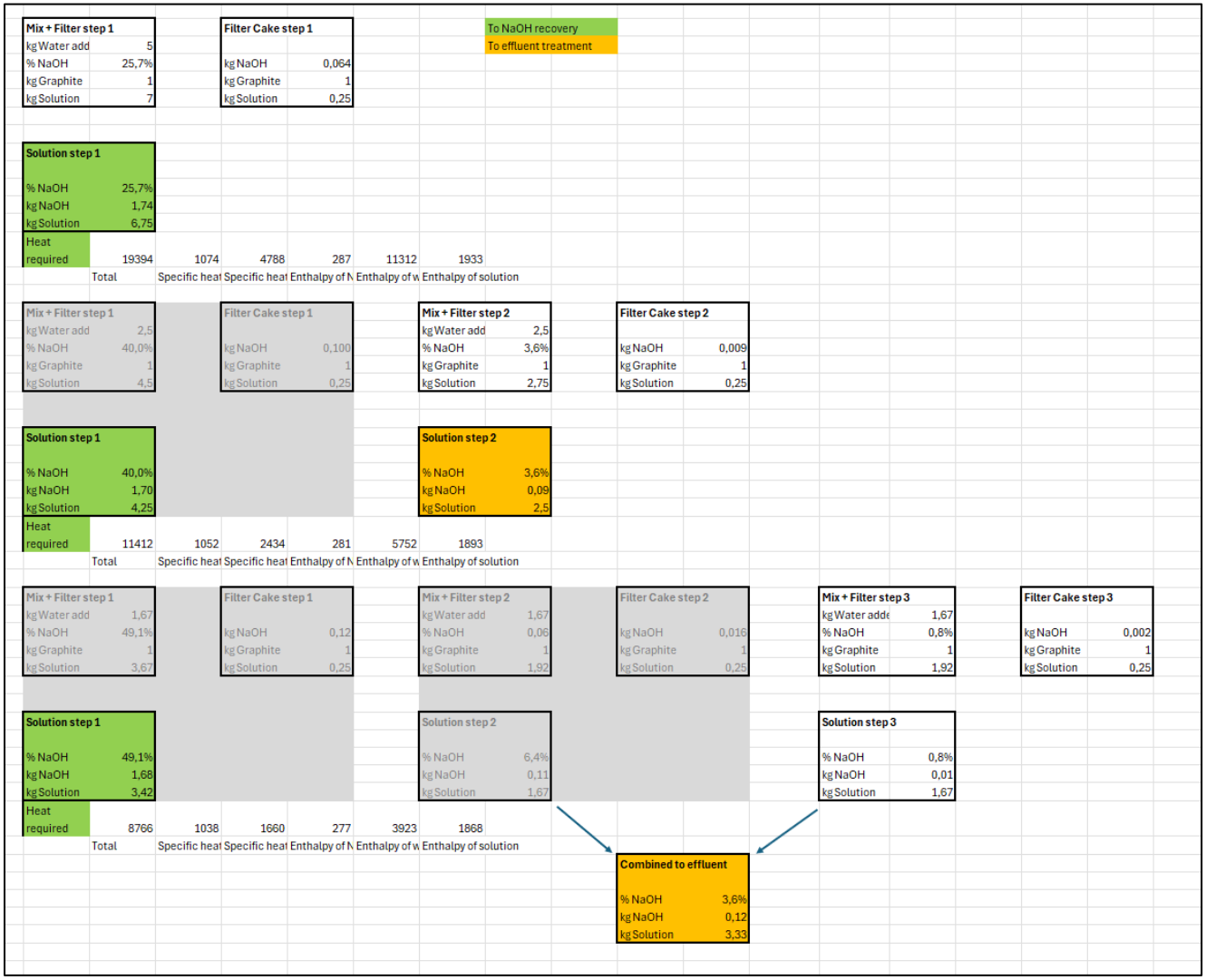


Figure 3-5 Page du chiffrier Excel pour la configuration co-courant

Mix + Filter step 1	
% NaOH	27,4%
kg Graphite	1
kg Solution	6,801

Filter Cake step 1	
kg NaOH	0,069
kg Graphite	1
kg Solution	0,25

Mix + Filter step 2	
kg Water add	5
% NaOH	1,3%
kg Graphite	1
kg Solution	5,25

Filter Cake step 2	
kg NaOH	0,003
kg Graphite	1
kg Solution	0,25

Solution step 1	
% NaOH	27,4%
kg NaOH	1,798
kg Solution	6,55

Solution step 2	
% NaOH	1,3%
kg NaOH	0,07
kg Solution	5

Heat required	18674	1112	4540	297	10726	2001
	Total	Specific heat	Specific heat	Enthalpy of N	Enthalpy of w	Enthalpy of solution

Mix + Filter step 1	
% NaOH	27,5%
kg Graphite	1
kg Solution	6,80

Filter Cake step 1	
kg NaOH	0,07
kg Graphite	1
kg Solution	0,25

Mix + Filter step 2	
% NaOH	1,4%
kg Graphite	1
kg Solution	5,25

Filter Cake step 2	
kg NaOH	0,003
kg Graphite	1
kg Solution	0,25

Mix + Filter step 3	
kg Water add	5,00
% NaOH	0,1%
kg Graphite	1
kg Solution	5,25

Filter Cake step 3	
kg NaOH	0,000
kg Graphite	1
kg Solution	0,25

Solution step 1	
% NaOH	27,5%
kg NaOH	1,801
kg Solution	6,55

Solution step 2	
% NaOH	1,4%
kg NaOH	0,07
kg Solution	5,00

Solution step 3	
% NaOH	0,1%
kg NaOH	0,00
kg Solution	5,00

Heat required	18670	1114	4537	297	10719	2004
	Total	Specific heat	Specific heat	Enthalpy of N	Enthalpy of w	Enthalpy of solution

Mix + Filter step 1	
% NaOH	55,4%
kg Graphite	1
kg Solution	3,47

Filter Cake step 1	
kg NaOH	0,14
kg Graphite	1
kg Solution	0,25

Mix + Filter step 2	
kg Water add	1,6666667
% NaOH	7,2%
kg Graphite	1
kg Solution	1,92

Filter Cake step 2	
kg NaOH	0,018
kg Graphite	1
kg Solution	0,25

Mix + Filter step 3	
kg Water add	3,33
% NaOH	0,5%
kg Graphite	1
kg Solution	3,58

Filter Cake step 3	
kg NaOH	0,001
kg Graphite	1
kg Solution	0,25

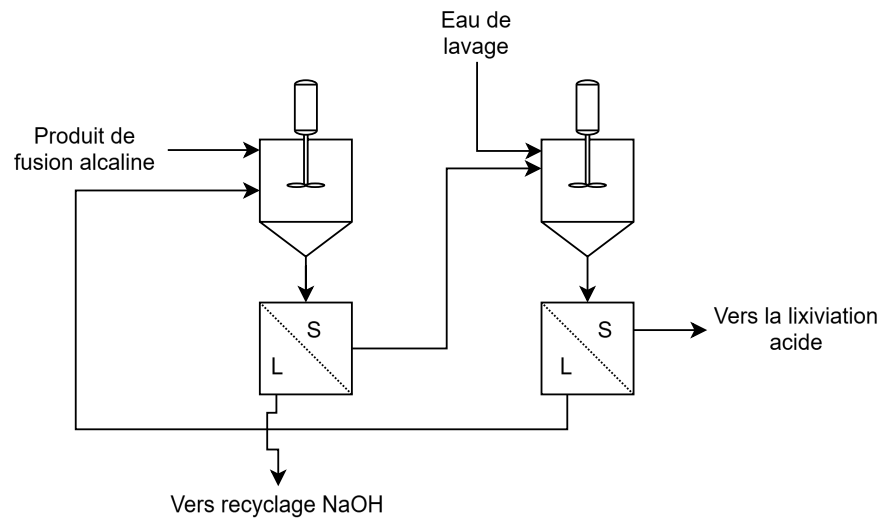
Solution step 1	
% NaOH	55,4%
kg NaOH	1,783
kg Solution	3,22

Solution step 2	
% NaOH	7,2%
kg NaOH	0,12
kg Solution	1,6666667

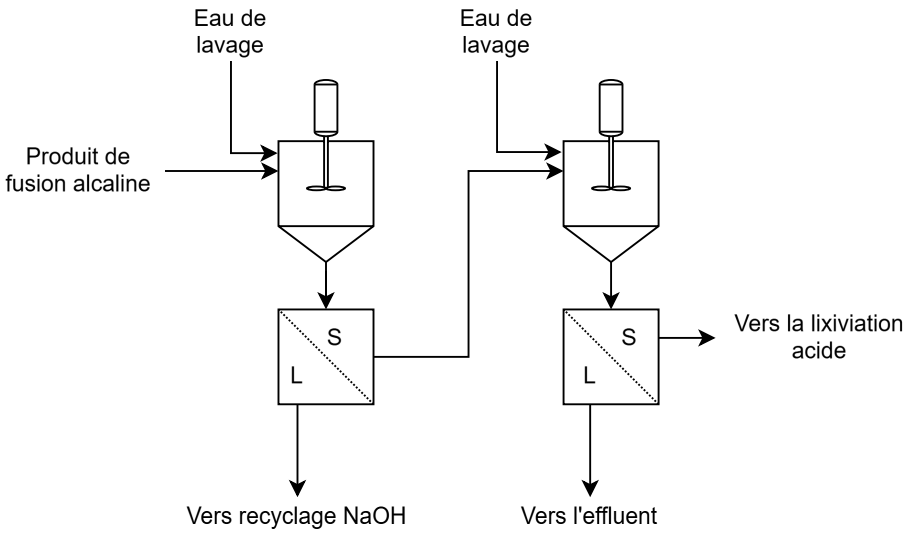
Solution step 3	
% NaOH	0,5%
kg NaOH	0,02
kg Solution	3,33

Heat required	7989	1103	1370	294	3237	1984
	Total	Specific heat	Specific heat	Enthalpy of N	Enthalpy of w	Enthalpy of solution

Figure 3-6 Page du chiffrier Excel pour la configuration contre-courant



a)



b)

Figure 3-7 Configuration des lavages à 2 étapes pour un écoulement contre-courant (a) et co-courant (b)

Les simulations visent à comparer l'impact économique potentiel des paramètres d'opérations identifiés et ce pour des configurations de lavages différentes.

3.7 Potentiel d'accumulation des impuretés

La recirculation d'une solution chargée avec des impuretés dans un procédé peut mener à une accumulation de ces dernières dans le système et potentiellement en affecter la performance. Une méthode possible pour contrôler le taux d'accumulation est d'effectuer une saignée (purge, *bleed* en anglais) sur un flux chargé en impuretés.

Le recyclage de la solution caustique produite lors du premier lavage, tel que présenté dans le Chapitre 5, peut entraîner une accumulation des impuretés solubles. La mise en place d'une saignée sur ce flux recyclé pourrait permettre de réduire la quantité d'éléments réintroduits dans la fusion alcaline. Puisque la filtration ne permet pas de séparer parfaitement les phases liquide et solide, on peut considérer qu'il y a déjà une saignée qui se fait naturellement à cette étape, puisque de la solution est nécessairement entraînée avec le gâteau de filtration. La Figure 3-8 met en relation les premières étapes du procédé de purification, soit l'étape de fusion alcaline et le premier lavage nécessaires pour être en mesure d'établir les équations des bilans de matière et de calculer le taux d'accumulation d'impuretés. Une des simplifications faites est à l'effet que toute l'eau est évaporée à même le réacteur de fusion alcaline, alors que dans un cas réel, une opération unitaire d'évaporation pourrait être considérée. Aussi, il est considéré que la quantité de soude caustique ayant réagi avec les impuretés est négligeable.

Dans le schéma présenté en Figure 3-8, il est possible de remarquer trois nœuds, soit celui de la fusion alcaline (FA), celui du lavage à l'eau (LE) et celui de la filtration. Les équations générales représentant le bilan de matière (élémentaire par exemple) autour de ces nœuds sont présentés aux Équations 3-3 à 3-5 et à l'Équation 3-6 pour le circuit global.

$$A + B + F = V + C \qquad \text{(Éq. 3-3)}$$

$$C + D = E \qquad \text{(Éq. 3-4)}$$

$$E = F + G \qquad \text{(Éq. 3-5)}$$

$$A + B + D = V + G \qquad \text{(Éq. 3-6)}$$

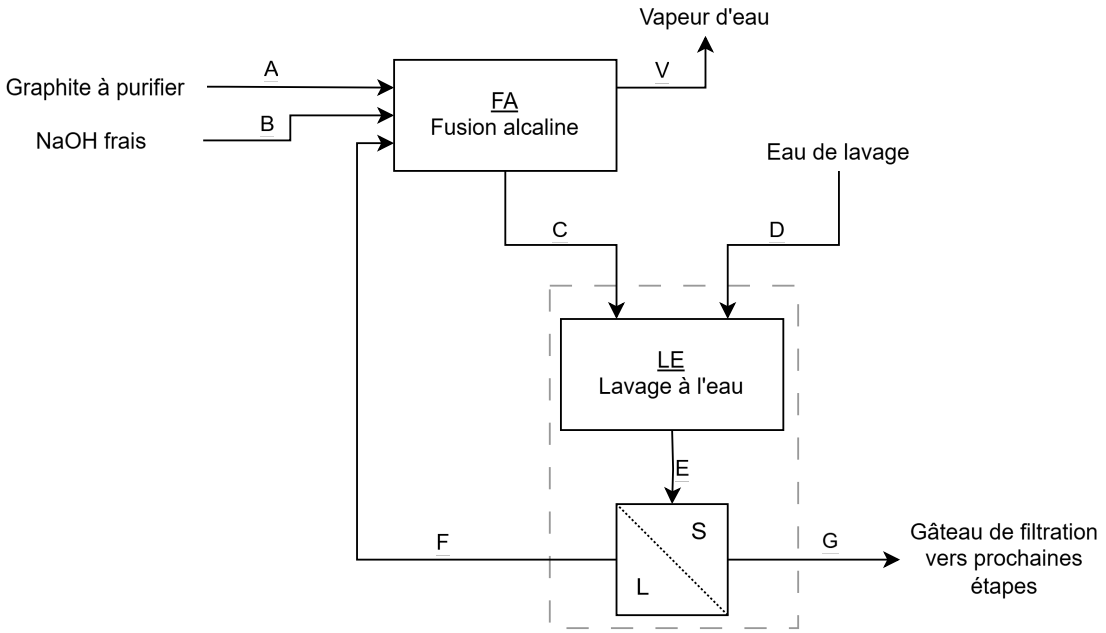


Figure 3-8 Schéma de procédé simplifié pour l'étape de fusion alcaline et de premier lavage

Dans le cas qui nous intéresse, il est possible de diviser la composition du système en quatre, soit l'eau, le solide insoluble (sol) qui représente le graphite, le NaOH et les impuretés solubles (imp). Chacun des flux peut alors être exprimé en tant que la somme de ses composantes (Équations 3-7 à 3-14). La somme des masses relatives des composantes *X* pour chacun des flux est égale à 100%.

$$A = (X_{sol_A} + X_{imp_A})A \qquad \text{(Éq. 3-7)}$$

$$B = X_{NaOH_B}B \qquad \text{(Éq. 3-8)}$$

$$C = (X_{sol_C} + X_{imp_C} + X_{NaOH_C})C \qquad \text{(Éq. 3-9)}$$

$$D = X_{eau_D}D \qquad \text{(Éq. 3-10)}$$

$$E = (X_{sol_E} + X_{imp_E} + X_{NaOH_E} + X_{eau_E})E \qquad \text{(Éq. 3-11)}$$

$$F = (X_{imp_F} + X_{NaOH_F} + X_{eau_F})F \qquad \text{(Éq. 3-12)}$$

$$G = \left(X_{sol_G} + X_{imp_G} + X_{NaOH_G} + X_{eau_G}\right)G \qquad \text{(Éq. 3-13)}$$

$$V = X_{eau_V}V \qquad \text{(Éq. 3-14)}$$

Les équations de bilan pour les composantes individuelles peuvent être établies pour chacune selon le principe de la conservation de la matière selon les Équations 3-15 à 3-21.

$$X_{sol_A}A_{(s)} = X_{sol_C}C_{(s)} = X_{sol_E}E_{(s)} = X_{sol_G}G_{(s)} \qquad \text{(Éq. 3-15)}$$

$$X_{eau_D}D_{(l)} = X_{eau_E}E_{(l)} = X_{eau_F}F_{(l)} + X_{eau_G}G_{(l)} \qquad \text{(Éq. 3-16)}$$

$$X_{eau_F}F_{(l)} = X_{eau_V}V_{(g)} \qquad \text{(Éq. 3-17)}$$

$$X_{NaOH_B}B_{(s)} + X_{NaOH_F}F_{(aq)} = X_{NaOH_C}C_{(s)} = X_{NaOH_E}E_{(aq)} \qquad \text{(Éq. 3-18)}$$

$$X_{NaOH_E}E_{(aq)} = X_{NaOH_F}F_{(aq)} + X_{NaOH_G}G_{(aq)} \qquad \text{(Éq. 3-19)}$$

$$X_{imp_A}A_{(s)} + X_{imp_F}F_{(aq)} = X_{imp_C}C_{(s)} = X_{imp_E}E_{(aq)} \qquad \text{(Éq. 3-20)}$$

$$X_{imp_E}E_{(aq)} = X_{imp_F}F_{(aq)} + X_{imp_G}G_{(aq)} \qquad \text{(Éq. 3-21)}$$

Les Équations 3-20 et 3-21 permettent de remarquer que le bilan des impuretés solubles est à l'équilibre lorsque la quantité contenue dans le gâteau de filtration $X_{imp_G}G_{(aq)}$ est équivalente à celle contenu dans le graphite à purifier $X_{imp_G}A_{(s)}$. Seule la phase porteuse de ces impuretés diffère (aqueuse vs. solide). En reconnaissant que la masse de solide insoluble (graphite) dans ces deux flux doit elle aussi être égale, il est possible d'exprimer le flux G tel que décrit à l'Équation 3-22.

$$G = A + X_{NaOH_G}G + X_{eau_G}G \qquad \text{(Éq. 3-22)}$$

En réorganisant cette équation pour isoler G, qui représente la masse totale de gâteau de filtration, nous obtenons l'Équation 3-23.

$$G = \frac{A}{1 - \left(X_{NaOH_G} + X_{eau_G}\right)} \qquad \text{(Éq. 3-23)}$$

Puisque le contenu en eau (X_{eau_G}) est ce qui est mesuré lorsque l'humidité d'un gâteau de filtration est déterminée, cette valeur peut être considérée comme étant connue. En posant l'hypothèse que les solutions sont homogènes, il est raisonnable d'en déduire que les proportions d'eau, de NaOH et d'impuretés solubles seront constantes pour les flux E, F et G. Il est ainsi possible d'exprimer la somme ($X_{NaOH_G} + X_{eau_G}$) de la façon décrite à l'Équation 3-26).

$$\frac{X_{eau_G}}{\left(X_{NaOH_G} + X_{eau_G}\right)} = \frac{X_{eau_E}}{\left(X_{NaOH_E} + X_{eau_E}\right)} \qquad \text{(Éq. 3-24)}$$

d'où $X_{eau_G} = \frac{X_{eau_E}}{\left(X_{NaOH_E} + X_{eau_E}\right)} * \left(X_{NaOH_G} + X_{eau_G}\right)$ (Éq. 3-25)

$$\left(X_{NaOH_G} + X_{eau_G}\right) = X_{eau_G}\left(\frac{X_{NaOH_E} + X_{eau_E}}{X_{eau_E}}\right) \qquad \text{(Éq. 3-26)}$$

Les fractions d'eau et de NaOH dans le flux E ne sont pas connues en soit, mais puisque les quantités de ces dernières sont des paramètres connus du système, il est préférable d'exprimer l'Équation 3-26 selon l'Équation 3-28.

$$\left(X_{NaOH_G} + X_{eau_G}\right) = X_{eau_G}\left(\frac{X_{NaOH_E} + X_{eau_E}}{X_{eau_E}}\right) * \frac{E}{E} \qquad \text{(Éq. 3-27)}$$

$$\left(X_{NaOH_G} + X_{eau_G}\right) = X_{eau_G}\left(\frac{X_{eau_E}E + X_{NaOH_E}E}{X_{eau_E}E}\right) \qquad \text{(Éq. 3-28)}$$

Étant donné que les paramètres connus, il devient alors possible de substituer $\left(X_{NaOH_G} + X_{eau_G}\right)$ dans l'Équation 3-23 pour le calcul de G pour obtenir l'Équation 3-29.

$$G = \frac{A}{1 - X_{eau_G}\left(\frac{X_{eau_E}E + X_{NaOH_E}E}{X_{eau_E}E}\right)} \qquad \text{(Éq. 3-29)}$$

Dans le système qui nous intéresse, $X_{eau_E}E$ correspond au flux D puisque ce dernier ne contient que de l'eau. Or, ce dernier correspond à l'eau utilisée pour la mise en solution du mélange de graphite et de NaOH provenant de la fusion alcaline. Cette quantité d'eau peut être exprimée, selon l'Équation 3-30, à partir du ratio Eau/Graphite ($R_{Eau/Gr.}$) qui est un paramètre connu du système.

$$X_{eau_E}E = D = R_{Eau/Gr.}A \qquad \text{(Éq. 3-30)}$$

Pour le NaOH, $X_{NaOH_E}E$ correspond au NaOH contenu dans le produit de fusion alcaline (flux C). Comme pour l'eau, la quantité totale de NaOH présente lors de l'étape de fusion alcaline est un paramètre connu du système puisqu'il s'agit d'un ratio par rapport au graphite à purifier (flux A). Cette quantité peut donc être exprimée selon l'Équation 3-31.

$$X_{NaOH_E}E = X_{NaOH_C}C = R_{NaOH/Gr.}A \qquad \text{(Éq. 3-31)}$$

En intégrant les Équations 3-30 et 3-31 dans l'Équation 3-29, il est possible d'exprimer G uniquement à partir de paramètres fixés du système (Équation 3-33).

$$G = \frac{A}{1 - X_{eau_G}\left(\frac{R_{Eau}/_{Gr.}A + R_{NaOH}/_{Gr.}A}{R_{Eau}/_{Gr.}A}\right)} \qquad \text{(Éq. 3-32)}$$

$$G = \frac{A}{1 - X_{eau_G}\left(\frac{R_{Eau}/_{Gr.} + R_{NaOH}/_{Gr.}}{R_{Eau}/_{Gr.}}\right)} \qquad \text{(Éq. 3-33)}$$

Tel que mentionné précédemment, le bilan des impuretés solubles est à l'équilibre lorsque la quantité de celles-ci entraînée dans la solution contenue dans le gâteau de filtration est égale à la quantité contenue dans le graphite alimenté. L'Équation 3-33 montre que la quantité de gâteau de filtration *G* sera proportionnelle à la quantité de graphite alimentée *A*. Comme les quantités d'eau et de NaOH sont aussi proportionnelles à celle de graphite alimentée (Équations 3-30 et 3-31), la quantité de solution recirculée le sera aussi. Il devient alors intéressant de définir la quantité d'impuretés solubles dans le flux recirculé comme étant un ratio d'accumulation $Taux_{rel_max}$ (Équation 3-34).

$$Taux_{rel_max} = \frac{X_{imp_F}F_{(aq)}}{X_{imp_A}A_{(s)}} = \frac{X_{imp_F}F_{(aq)}}{X_{imp_G}G_{(aq)}} \qquad \text{(Éq. 3-34)}$$

Puisque les solutions sont considérées comme homogènes, la distribution de l'eau, du NaOH et des impuretés solubles sera la même entre le filtrat et le gâteau de filtration. Ainsi, il est possible de poser que le ratio des quantités dans les flux F et G sera le même (Équation 3-35).

$$Taux_{rel_max} = \frac{X_{imp_F}F_{(aq)}}{X_{imp_G}G_{(aq)}} = \frac{X_{eau_F}F_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}} = \frac{X_{NaOH_F}F_{(aq)}}{X_{NaOH_G}G_{(aq)}} \qquad \text{(Éq. 3-35)}$$

En utilisant le bilan d'eau autour de la filtration (deux termes de droite de l'Équation 3-16) comme référence et en divisant par $X_{eau_G}G$ de chaque côté de l'égalité, il est possible d'exprimer ce ratio à partir de la quantité d'eau contenue dans les flux G et E (Équations 3-36 à 3-38).

$$\frac{X_{eau_E}E_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}} = \frac{X_{eau_F}F_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}} + \frac{X_{eau_G}G_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}} \qquad \text{(Éq. 3-36)}$$

Ou

$$\frac{X_{eau_E}E_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}} = \frac{X_{eau_F}F_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}} + 1 \qquad \text{(Éq. 3-37)}$$

Ou

$$\frac{X_{eau_E}E_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}} - 1 = \frac{X_{eau_F}F_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}} \qquad \text{(Éq. 3-38)}$$

En substituant G par l'Équation 3-33 et $X_{eau_E}E$ par l'Équation 3-30 dans l'Équation 3-38, il devient alors possible d'établir l'Équation 3-39 pour représenter le ratio d'accumulation.

$$\frac{X_{eau_F}F_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}} = \frac{R_{Eau/Gr.}A}{X_{eau_G}\left(\frac{A}{1 - X_{eau_G}\left(\frac{R_{Eau/Gr.} + R_{NaOH/Gr.}}{R_{Eau/Gr.}}\right)}\right)} - 1 \qquad \text{(Éq. 3-39)}$$

En réorganisant l'Équation 3-39 et en substituant $\frac{X_{eau_F}F_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}}$ par $Taux_{rel_max}$ d'après l'égalité de l'Équation 3-35, nous obtenons l'Équation 3-41.

$$Taux_{rel_max} = \frac{R_{Eau/_{Gr.}} A}{X_{eau_G} A \left(\frac{1}{1 - X_{eau_G} \left(\frac{R_{Eau/_{Gr.}} + R_{NaOH/_{Gr.}}}{R_{Eau/_{Gr.}}} \right)} \right)} - 1 \qquad \text{(Éq. 3-40)}$$

$$Taux_{rel_max} = \frac{R_{Eau/_{Gr.}} \left(1 - X_{eau_G} \left(\frac{R_{Eau/_{Gr.}} + R_{NaOH/_{Gr.}}}{R_{Eau/_{Gr.}}} \right) \right)}{X_{eau_G}} - 1 \qquad \text{(Éq. 3-41)}$$

L'Équation 3-41 permet ainsi de calculer la quantité maximale relative d'une impureté donnée contenue dans le flux recirculé par rapport à la quantité contenue dans le matériel de départ en fonction des paramètres d'opération $R_{Eau/Gr.}$, $R_{NaOH/Gr.}$ et le pourcentage d'eau contenu dans le gâteau (X_{eau_G}). Évidemment, cela implique que la limite de solubilité des impuretés ne soit pas atteinte. Autrement, la quantité maximale contenue dans le flux recirculé sera déterminée par la limite de solubilité (K_s). Ainsi, la quantité maximale relative calculée avec les équations présentées sera nécessairement la plus élevée et représente une estimation prudente de l'accumulation potentielle, car si la limite de solubilité est atteinte, la quantité d'impureté en solution sera inférieure.

L'Équation 3-41 présente aussi l'avantage de plus facilement estimer l'impact des paramètres qui la compose sur le taux d'accumulation potentiel des impuretés solubles.

CHAPITRE 4 PURIFICATION DU GRAPHITE PAR FUSION ALCALINE

4.1 Caractérisation du concentré de graphite à purifier

Plusieurs échantillons de concentrés de graphite (présenté à la Section 3.1.1) ont été mélangés afin d'obtenir une quantité de matériel suffisante pour effectuer différents tests et comparer les résultats. La composition chimique de ce mélange a été évaluée par FRX (poudre non-pressée), par analyse S/C ainsi que par calcination pour déterminer le pourcentage de cendres (et les teneurs en impuretés). Les teneurs en impuretés ont été déterminées en se basant sur la teneur en oxydes mesurée par FRX et le pourcentage de cendres obtenu après la calcination d'un échantillon de graphite de départ, soit 5,58% massique. Les résultats de ces caractérisations chimiques sont résumés dans le Tableau 4-1. Les concentrés de graphite obtenus contiennent environ 92,1% de C, 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%).

Tableau 4-1 Caractérisation chimique du concentré de graphite initial

	Eltra/calcination	FRX (poudre)	FRX (perle sur cendres)
C (%)	92,10	n.a.	n.a.
S (%)	0,57	2,07	n.a.
Si (%)	n.a.	2,25	1,11
Al (%)	n.a.	0,56	0,22
Fe (%)	n.a.	12,35	1,19
Ca (%)	n.a.	0,58	0,11
Teneur en cendres	n.a.	n.a.	5,58

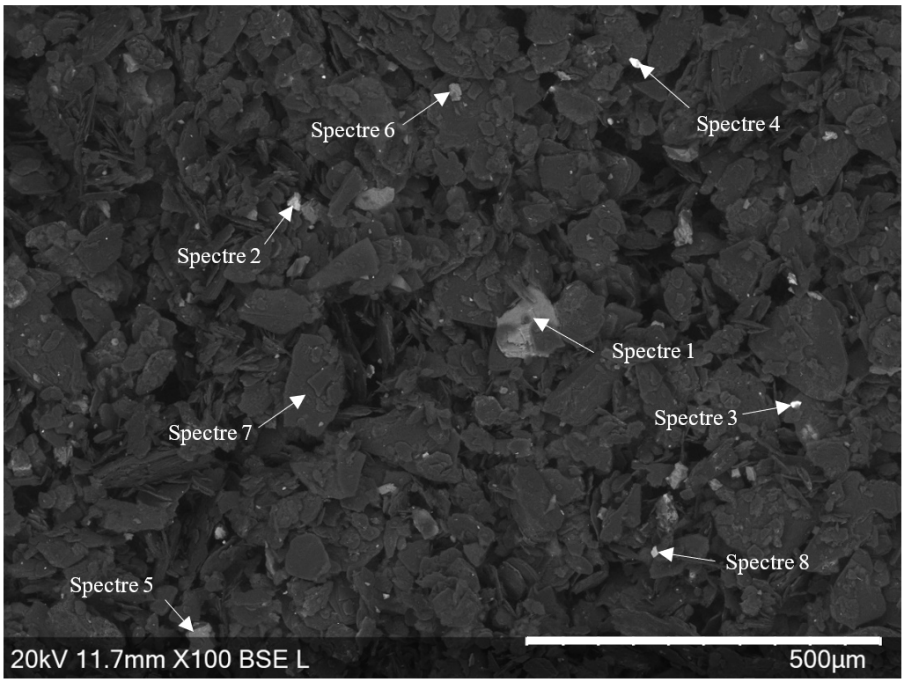
n.a. : non applicable ou non détecté

Les teneurs en C mesurées par analyseur C/S (92%) sont généralement en accord avec les quantités de cendres mesurées (5,6%) et la présence d'éléments volatils tels que le S (0,57%).

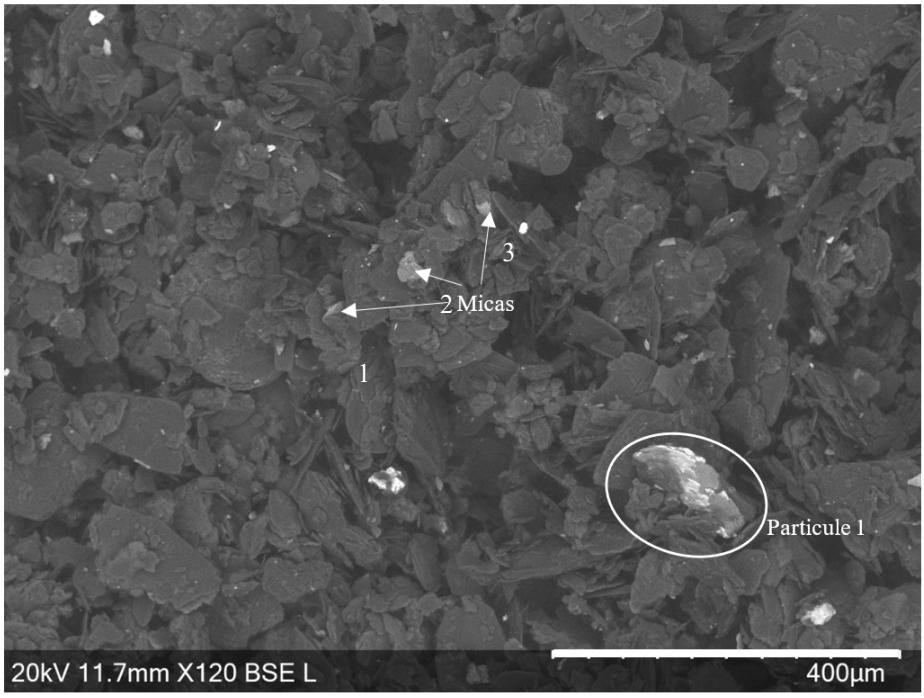
L'écart obtenu pour la détermination des teneurs en impuretés entre les différentes méthodes d'analyse (FRX sur poudre vs sur perle boratée) démontre l'impact que celles-ci peuvent avoir sur les mesures et souligne l'importance de choisir les méthodes appropriées. L'analyse de poudre non pressée par FRX est semi-quantitative (Section 3.3.3) et l'analyse du graphite de cette façon est la méthode la moins précise, mais elle permet tout de même d'identifier la présence de contaminants dans des échantillons. La comparaison des résultats des deux méthodes montre que la FRX sur poudre entraîne une légère surestimation des impuretés présentes, comparativement à la FRX sur perle qui donne des résultats plus précis, notamment pour le Fe. Malgré la faible masse de cendres récupérée, les résultats des analyses réalisées sur la perle produite par fusion boratée sont considérés comme plus précis que ceux des analyses sur les poudres. Les teneurs obtenues pour le Si et le Fe dans le graphite à partir des résultats d'analyses de la perle de fusion boraté (1,11% pour le Si et 1,19% pour le Fe) correspondent à l'ordre de grandeur attendue qui est d'environ 2% SiO_2 (0,935% Si) et de 1,5% pour le Fe. Dans le cas du Fe, la valeur obtenue par la FRX (12,07%) est largement supérieure à l'ordre de grandeur attendu. Il n'a pas été possible d'identifier la cause de cet écart.

Des images MEB du graphite initial sont présentées à la Figure 4-1. Il est possible d'y remarquer que la taille des impuretés varie, mais que les grains sont généralement petits (10-50 µm). Ceci suggère que les étapes préalables de traitement du minerai ont permis d'enlever la majorité des minéraux indésirables et que les impuretés résiduelles présentes dans le concentré de graphite sont possiblement dues à un entraînement particulaire des particules très fines ou à leur association avec des grains de graphites (i.e., présence de grains mixtes, résultant d'une libération incomplète).

L'analyse des points indiqués dans la Figure 4-1 nous informe sur la composition chimique des impuretés présentes (Tableau 4-2).



a.



b.

Figure 4-1 Observation MEB de différents échantillons de graphite initial et des impuretés

Tableau 4-2 Composition chimique des différents minéraux de gangue ou associés à des impuretés identifiés au MEB

Identification du point	**C (%)**	**O (%)**	**Mg (%)**	**Al (%)**	**Si (%)**	**S (%)**	**Ca (%)**	**V (%)**	**Mn (%)**	**Fe (%)**	**Mo (%)**	**K (%)**
Spectre 1	70,3	16,5	1,16	1,02	1,77	0,54	2,37	1,14	0,59	4,65	-	-
Spectre 2	57,6	1,07	-	0,12	0,28	3,97	-	-	-	37,0	-	-
Spectre 3	77,3	1,51	-	-	0,12	8,52	-	-	-	0,47	12,1	-
Spectre 4	79,3	1,20	-	-	-	7,70	-	-	-	0,66	11,1	-
Spectre 5	88,1	5,46	-	0,17	2,33	0,55	-	-	-	3,43	-	-
Spectre 6	91,3	5,05	-	0,33	0,72	0,60	0,35	-	-	1,64	-	-
Spectre 7	90,9	5,58	-	0,26	0,53	0,67	-	-	-	2,09	-	-
Spectre 8	74,2	1,51	-	-	0,18	9,85	-	-	-	0,81	13,4	-
Micas 1	68,4	18,5	0,57	3,27	5,07	0,57	0,58	-	0,10	1,03	-	1,92
Micas 2	39,1	43,7	-	2,53	10,5	0,12	2,66	-	-	1,13	-	0,18
Micas 3	44,6	38,5	0,68	2,73	3,59	0,58	2,81	0,55	0,21	5,73	-	0,05
Particule 1	39,6	39,9	6,74	2,73	5,32	0,76	-	-	0,52	4,42	-	-
	44,5	24,6	0,54	0,33	0,56	9,38	-	-	-	20,0	-	-
	43,1	32,8	1,06	4,30	4,87	2,96	4,50	-	0,34	6,02	-	-

Tous les spectres présentent une forte teneur en carbone, ce qui est normal puisqu'il s'agit de graphite, rendant difficile la détermination de la présence de carbonate ou s'il s'agit de graphite recouvert d'une couche très fine d'impuretés. Le spectre 1 révèle une composition suggérant la présence de micas. Les proportions relatives de Si, Al et Mg s'en approchant (i.e., 1,77% Si, 1,02% Al et 1,16% Mg) (Figure 4-1a). Les particules ayant un contraste plus blanc sont identifiés comme étant des sulfures de Fe (spectre 2) et de Mo (spectres 3, 4 et 8). Par contre, les spectres 5 à 7 sont plus difficiles à interpréter en raison du haut niveau de carbone détecté. L'identification précise des espèces présentes sur les spectres 5 à 7 est complexifiée par l'interférence du carbone présent en proportion très importante (> 88%). Les particules porteuses d'impuretés identifiées sur une autre section de l'échantillon mettent en évidence la présence de particules mixtes de silicates et de sulfures. Trois spectres ont été acquis sur la particule 1 (Figure 4-1b), montrant une composition évolutive : l'un correspond à des silicates, un autre à des sulfures et le troisième à une composition mixte. Des sulfures ont également été détectés par l'acquisition des spectres sur les particules ayant un contraste plus blanc, tandis que les zones de contraste plus faible suggèrent la présence de micas.

L'analyse par DRX n'a pas permis d'obtenir d'informations supplémentaires, seul le signal correspondant au graphite ayant pu être identifié sur le spectre. Bien que le MEB soit en mesure de nous informer sur la nature de certaines des phases minérales porteuses d'impuretés, il serait intéressant d'utiliser des techniques d'analyses complémentaires tel que l'analyse thermogravimétrique pour l'identification des minéraux et phases présentes dans de futurs travaux.

4.2 Performances du procédé de purification par fusion alcaline

4.2.1 Effet de la forme de NaOH utilisé sur les performances de fusion alcaline et de lavage à l'eau

Des essais de fusion alcaline ont été réalisés en modifiant le mode d'introduction du NaOH nécessaire à la conversion des impuretés en espèces solubles lors de l'étape de fusion alcaline. Cette série d'essais visait à évaluer l'effet de l'utilisation du NaOH en solution (en comparaison avec la méthode conventionnelle d'utilisation de NaOH solide), notamment pour limiter les coûts énergétiques requis pour l'évaporation de l'eau lors de la

recirculation de ce réactif dans le procédé de purification du graphite. Les résultats d'analyse de la teneur en soufre et en carbone des graphites intermédiaires sont présentés dans le Tableau 4-3. Les teneurs en soufre mesurées sont inférieures à la limite de détection de la méthode quelque que soit le mode d'ajout du NaOH, indiquant que la fusion alcaline a permis d'enlever efficacement cette impureté (rendement d'enlèvement > 98%). Les teneurs en C des essais faits avec du NaOH solide semblent un peu supérieures à celle de l'essai fait avec le NaOH en solution. L'écart est < 1% entre les modes d'introduction du NaOH. En rappel, la détermination de la teneur en carbone de haute pureté à l'analyseur de S/C est complexe en raison du risque de saturation du détecteur. Les teneurs en impuretés présentes dans le graphite avant et après purification par fusion alcaline ont été déterminées et sont présentées à la Figure 4-3. En raison de la faible quantité de matière disponible et afin d'avoir suffisamment de matériau pour l'étape de lixiviation acide subséquente, les niveaux d'impuretés dans les graphites intermédiaires ont été mesurés par FRX à partir du graphite en poudre. La valeur indiquée pour les essais avec du NaOH solide correspond à la moyenne des trois tests, avec une barre d'erreur représentant l'écart-type. La valeur pour le graphite de départ est la moyenne de deux analyses réalisées sur deux échantillons du composite préparé et la barre d'erreur représente l'écart type.

Tableau 4-3 Résultats d'analyse du carbone et du soufre des graphites intermédiaires

Essai	C (%)	S (%)
NaOH solide_1	95,90	<0,009
NaOH solide_2	96,14	<0,009
NaOH solide_3	95,81	<0,009
NaOH solution_1	95,28	<0,009

Concernant la détermination des teneurs en impuretés, l'étape de la fusion alcaline présente les différences les plus marquées entre les essais réalisés avec de la soude caustique solide et celui réalisé avec une solution de NaOH. Tel qu'attendu d'après la revue de littérature, l'impureté la plus présente dans le graphite après la fusion alcaline est le fer. Les rendements d'enlèvement des impuretés à cette étape de fusion alcaline sont > 65% pour le Si et > 76% pour l'Al. Dans le cas du Fe, le rendement est négatif (entre -20 et -6%). Étant donné la perte de masse qui résulte de la dissolution d'impureté suite à l'étape de fusion alcaline et son lavage ainsi que du faible enlèvement attendu pour le Fe à cette étape, un rendement négatif était attendu. Le rendement d'enlèvement moins négatif pour le Fe pour l'essai fait avec le NaOH en solution laisse croire que la diminution de masse est plus faible que dans les essais fait avec le NaOH solide. Cela pourrait également être explication possible à la plus faible teneur en C présenté précédemment. Il n'est cependant pas possible d'identifier ce qui pourrait en être la cause potentielle et met évidence la nécessité d'utiliser la calcination et l'analyse des cendres pour plus de précision. La réalisation d'un test statistique sur les résultats montre toutefois que les teneurs résiduelles en impuretés dans le graphite intermédiaire sont significativement inférieures pour le Si, l'Al et le Fe lorsque la fusion alcaline est réalisée avec de la soude caustique en solution. Cette amélioration potentielle des performances d'enlèvement des différentes impuretés lors de l'utilisation de la solution de NaOH pourrait s'expliquer par un meilleur contact entre le réactif et les particules de graphite, et ce dès le début du traitement. Bien que moins étudiée dans la littérature, l'utilisation d'une solution de NaOH au lieu de pastilles pourrait représenter plusieurs avantages d'un point de vue opérationnelle, facilitant la recirculation de ce réactif dans le procédé, en limitant les besoins d'évaporation des solutions obtenues après purification ainsi que la consommation énergétique associée.

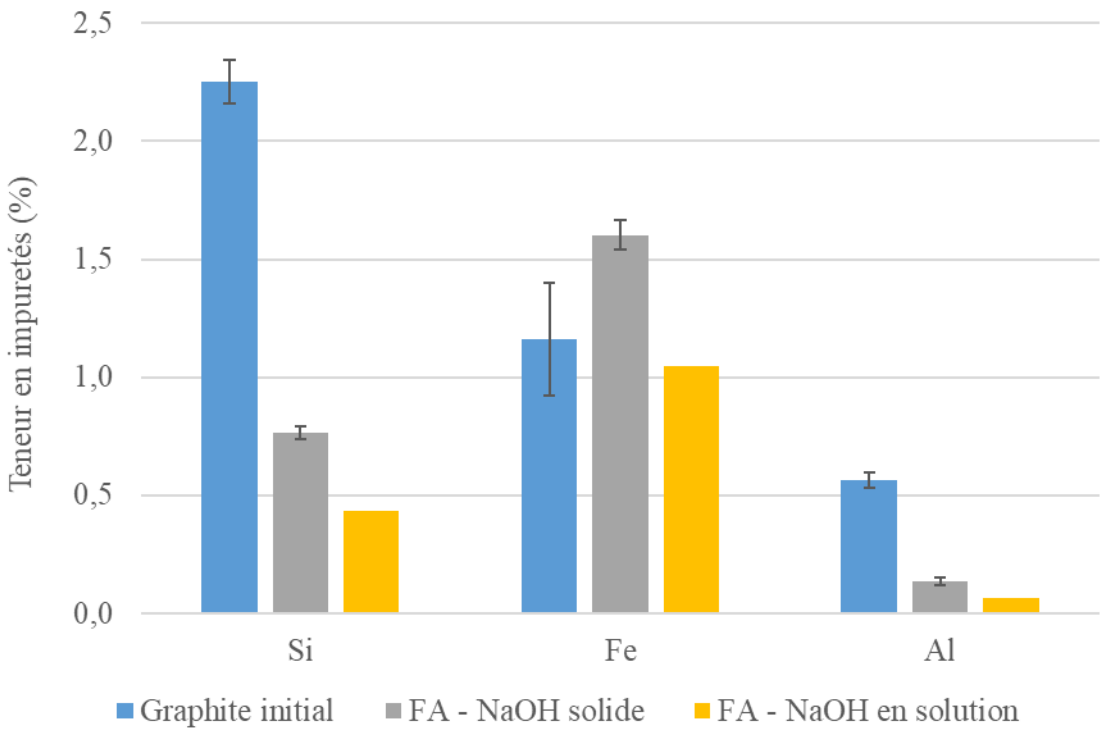


Figure 4-2 Niveau d'impuretés mesuré par fluorescence-X (poudres non pressées) dans les graphites intermédiaires

4.2.2 Effet de la forme de NaOH sur les performances de la lixiviation acide subséquente

Les teneurs en carbone et en soufre mesurées sur les graphites finaux obtenus après lixiviation acide des matériaux soumis à une fusion alcaline avec NaOH solide ou liquide sont présentés dans le Tableau 4-4. Bien qu'une augmentation de la teneur en C par rapport aux graphites intermédiaires (moyenne de 95,8% C) soit constatée, la détermination précise de la pureté des graphites finaux n'est pas possible par cette méthode. Toutefois, ces résultats sont similaires à la pureté pouvant être atteinte par fusion alcaline (> 99,47%), mais en utilisant une seule étape (Felbinger et al., 2020). Une caractérisation des impuretés présentes dans les cendres de calcination a été effectuée afin de mieux comprendre l'effet de la forme de NaOH sur les performances de la fusion alcaline. Dans le cas du graphite pour lequel la fusion alcaline a été réalisée avec de la soude caustique en solution, la masse mesurée après la calcination était inférieure à celle du creuset vide avant la calcination.

Cela a donc résulté en un pourcentage de cendres négatif (-0,05%), ce qui est incohérent. Toutefois, une petite quantité de cendres était présente et a été récoltée pour produire une perle de fusion boratée (1,2 mg). Cette masse a été utilisée pour calculer le pourcentage de cendres. La valeur obtenue est de 0,02% et peut être considérée comme valide puisque la totalité des cendres a pu être récupérée (pas de résidus collés dans le creuset). La quantité de cendres produite lors de la calcination sur le graphite issu de l'essai avec l'utilisation de NaOH en solution est plus faible que celles obtenues lors de l'utilisation de NaOH solide (0,08-0,23%), indiquant une pureté plus élevée du graphite final (99,98% pour NaOH en solution vs. 99,92-99,77% pour NaOH solide). Il est à noter que les graphites finaux obtenus correspondent à ce qui est requis la production de différents matériaux d'anodes dans les batteries Li-ion et autres (Tableaux 2-2 et 2-3). Cependant, il est recommandé d'analyser le graphite avec des méthodes offrant une meilleure précision (Plukienė et al., 2018), ainsi que d'effectuer des tests de caractérisation de ses propriétés électrochimiques (Vu et al., 2024).

Tableau 4-4 Résultats d'analyses soufre-carbone et fraction de cendres des graphites finaux

Essai	C (%)	S (%)	Fraction de cendres (%)
NaOH solide_1	>99,5	<0,009	0,08
NaOH solide_2	>99,5	<0,009	0,09
NaOH solide_3	>99,5	<0,009	0,23
NaOH solution_1	99,17	<0,009	0,02

La caractérisation par FRX des poudres non pressées des graphites finaux obtenus après lixiviation acide est présentée à la Figure 4-4. Les résultats montrent la même tendance que pour les graphites intermédiaires, soit des teneurs en impuretés plus faibles

(significativement pour le Si et l'Al) dans le graphite dont la fusion alcaline a été réalisée avec de la soude caustique en solution, comparativement aux essais où la soude caustique solide est utilisée.

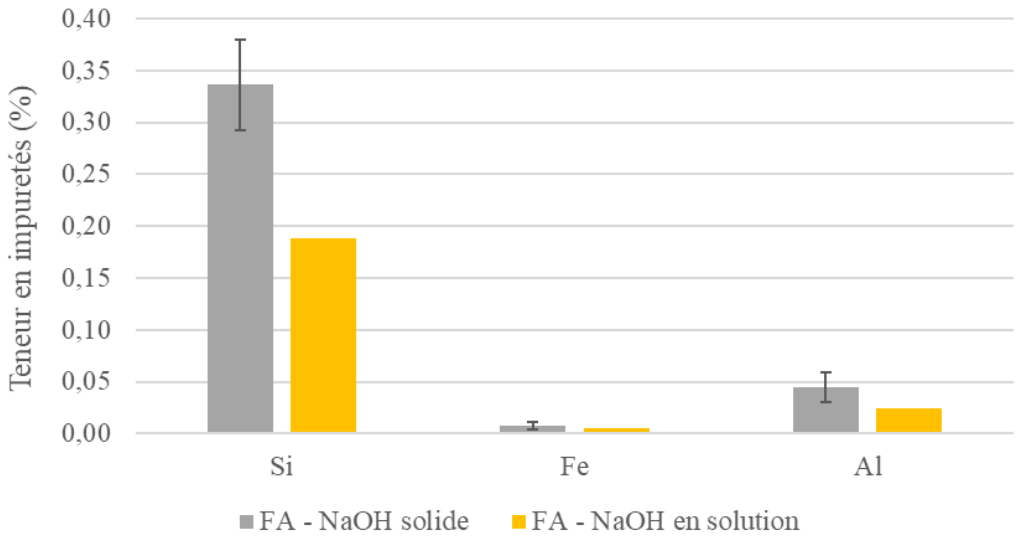


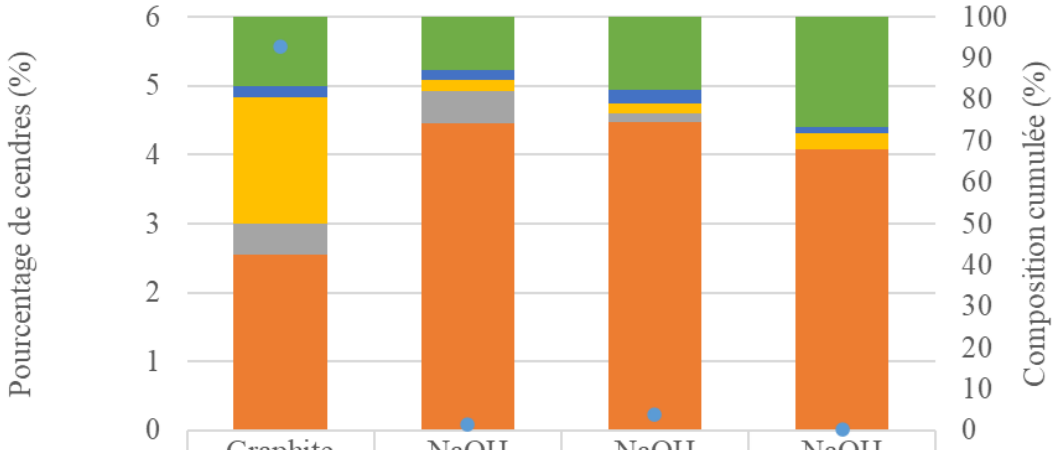
Figure 4-3 Teneurs en impuretés mesurées par FRX (poudres non pressées) dans les graphites finaux

Sauf pour l'essai NaOH solide_2, où aucune cendre n'a pu être récupérée, les cendres ont été dissoutes pour former dans une perle de fusion boratée dont l'analyse par FRX a permis d'obtenir leur composition chimique (Figure 4-5).

La comparaison de la composition de ces cendres avec celles du graphite initial présentée à la Figure 4-4 permet de constater que l'impureté résiduelle la plus importante dans les cendres après la fusion alcaline et la lixiviation acide et également la plus réfractaire au procédé de purification est le silicium. En effet, alors que le SiO_2 ne représente que 43% de la composition chimique des cendres issues du graphite initiale, cette proportion augmente de manière importante dans les graphite finaux (68-75%). Puisque ce dernier est principalement enlevé avant l'étape de lixiviation acide, cela suggère qu'une bonne efficacité des étapes de fusion alcaline et de lavages à l'eau est importante pour atteindre la pureté désirée du graphite final. Il est possible de constater que la proportion de Si

présent dans le graphite traité par une solution de NaOH est plus faible que lorsque le NaOH solide est utilisé lors de la fusion alcaline, indiquant l'importance de favoriser les échanges graphite/réactif lors du procédé de purification pour enlever cette impureté plus réfractaire au procédé.

Les résultats d'analyses par FRX des perles de fusion boratée et le pourcentage de cendres peuvent être utilisés pour calculer les teneurs des impuretés contenues dans le graphite purifié. Ces valeurs sont présentées au Tableau 4-5 et à la Figure 4-5. Elles peuvent être utilisées pour calculer les rendements d'enlèvement de ces éléments d'impuretés présentés à la Figure 4-6.



	Graphite initial	NaOH solide_1	NaOH solide_3	NaOH solution_1
Autre	16,69	12,84	17,57	26,72
CaO	2,78	2,28	3,42	1,43
Fe_2O_3	30,48	2,82	2,27	3,87
Al_2O_3	7,54	7,71	2,08	0,00
SiO_2	42,53	74,36	74,66	67,98
% Cendres	5,58	0,08	0,23	0,02

Figure 4-4 Fraction de cendres et leurs compositions pour le graphite initial et les graphites purifiés

Tableau 4-5 Teneurs en impuretés présentes dans le graphite avant et après purification

Essai	Fraction de cendres (%)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ca (%)
Graphite initial	5,58	1,109	0,223	1,189	0,111
NaOH solide_1	0,08	0,027	0,003	0,002	0,001
NaOH solide_2	0,09	0,032*	0,002*	0,002*	0,002*
NaOH solide_3	0,23	0,079	0,002	0,004	0,006
NaOH solution_1	0,02	0,006	0,000	0,001	0,000

*Teneurs calculées à partir du pourcentage de cendres de cet essai et de la composition moyenne des cendres des essais NaOH solide_1 et NaOH solide_3.

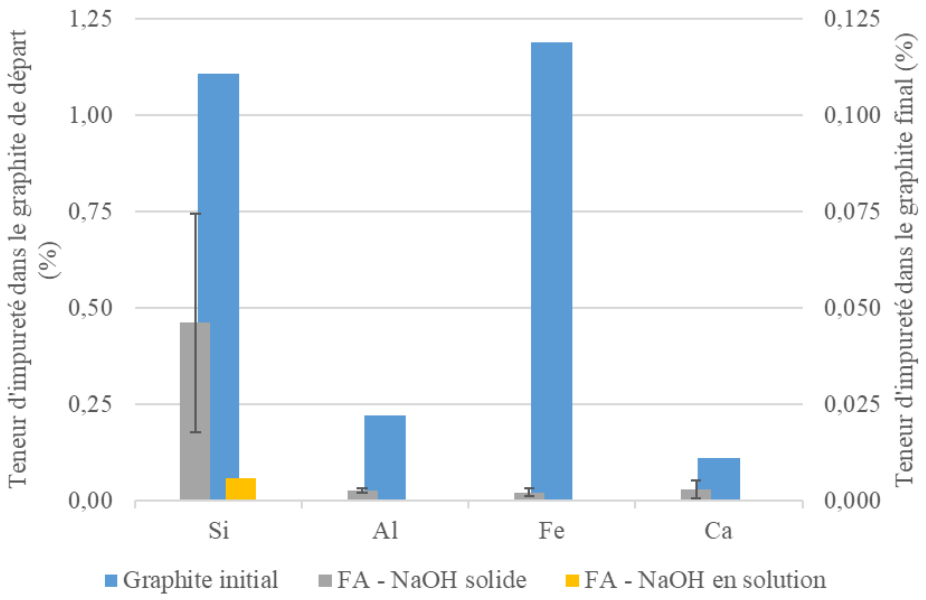


Figure 4-5 Comparaison des teneurs en impuretés dans le graphite initial (axe de gauche) et les graphites purifiées (axe de droite)

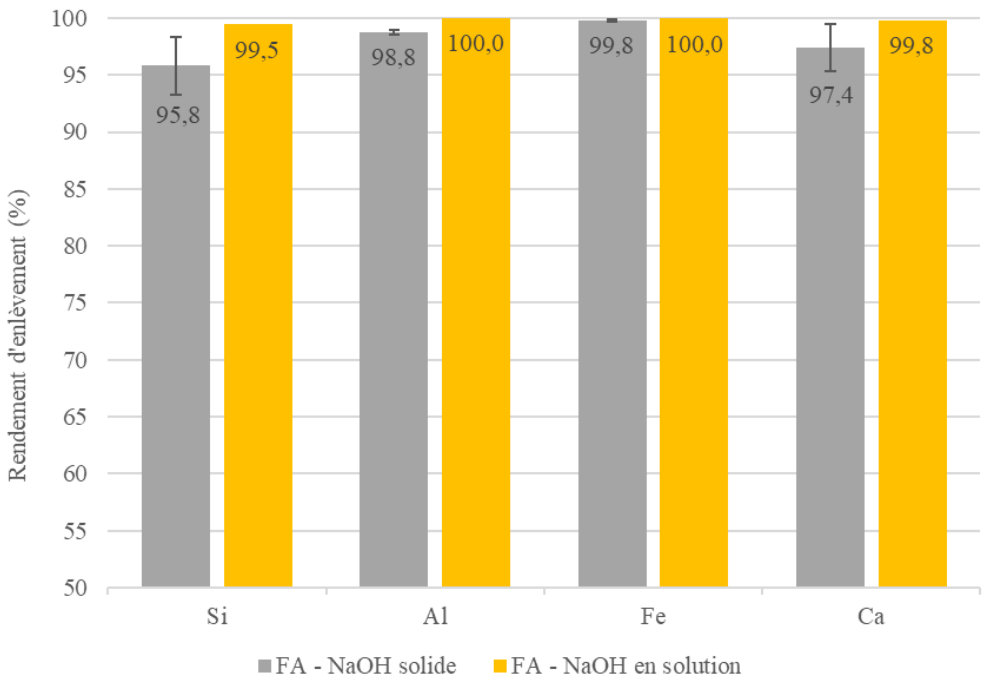


Figure 4-6 Niveau d'enlèvement des impuretés calculé à partir des cendres

Le Tableau 4-5 et la Figure 4-5 montre que le graphite dont l'étape de fusion alcaline a été réalisée avec de la soude caustique en solution présente des concentrations en Al et en Ca négligeables. Les ajustements méthodologiques concernant l'utilisation de la solution de NaOH lors la fusion alcaline détaillés dans la Section 4.2.1 pourraient en partie expliquer ces résultats. Cependant, une hypothèse complémentaire peut être posée. Puisque l'Al et le Ca se trouvent principalement dans des aluminosilicates dans le concentré de graphite initial (Section 4.1), il est possible que l'utilisation d'une solution caustique ait favorisé leur conversion en une phase soluble, expliquant ainsi l'augmentation des rendements de solubilisation de ces deux éléments, tel que précédemment documenté dans le cadre du procédé Bayer (Gräfe et al., 2011; Smith, 2009). Ces réactions pourraient aussi avoir exposé davantage les silicates plus réfractaires, facilitant ainsi une conversion plus complète par la soude caustique liquide une fois ce stade atteint. Cela pourrait expliquer les rendements d'enlèvement plus importants obtenus pour le Si lors de cet essai tel que le présenté à la Figure 4-6. La Figure 4-6 permet également de remarquer que dans le cas du Fe, le rendement d'enlèvement observé est près de 100% pour tous les essais. Cela était

attendu puisque cet élément est majoritairement solubilisé lors de l'étape de lixiviation acide, étape qui ne différait pas entre les tests réalisés. Pour l'Al et le Ca, des rendements d'enlèvements légèrement supérieurs ont été observés pour l'essai fait avec le NaOH en solution. Les résultats obtenus suggèrent que les différences observées dans la qualité des graphites finaux, notamment les teneurs résiduelles en Si, en Al et en Ca, sont principalement liées à l'étape de fusion alcaline et à la conversion de minéraux insolubles en phases solubles lors de ce traitement alcalin à température élevée.

Le Tableau 4-6 présente les résultats d'analyses des solutions de lixiviation obtenues après lavage à l'eau et lixiviation acide permettant de mieux comprendre quelle étape du procédé de purification (fusion alcaline + lavage à l'eau vs lixiviation acide) influence les efficacités d'enlèvement des différentes impuretés et ainsi d'identifier quel critère opératoire est à ajuster en fonction de la composition initiale du graphite à purifier.

Tableau 4-6 Résultats d'analyses ICP-OES des solutions issues des essais de purification

Essai	Étape	Volume de solution (mL)	Si (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)
NaOH solide_1	FA* – Lavage 1+2	1 135	121	31,2	2,78	1,97
	Lix. Acide	1 111	4,00	0,99	113	9,75
NaOH solide_2	FA – Lavage 1+2	1 060	131	34,5	2,64	2,26
	Lix. Acide	1 048	3,34	0,99	119	10,4
NaOH solide_3	FA – Lavage 1+2	1 045	132	34,8	2,57	2,08
	Lix. Acide	1 062	3,93	1,01	119	10,1
NaOH solution_1	FA – Lavage 1	475	243	66,1	3,41	11,0
	FA – Lavage 2	540	7,66	1,76	0,11	2,78
	Lix. Acide	1 020	6,04	0,92	116	11,7

* FA : fusion alcaline, Lix. : lixiviation

Les résultats montrent que le Si est la principale impureté solubilisée lors de l'étape de lavage à l'eau suivie par l'Al, tandis que le Fe et le Ca sont majoritairement mis en solution lors de la lixiviation acide. La composition chimique des lixiviats permet également de calculer la quantité d'impuretés encore présente dans le concentré de graphite, et ce à chaque étape du procédé de purification. Il est alors intéressant de comparer les teneurs résiduelles en impuretés présentes dans le concentré de graphite à chaque étape du procédé, et ce pour les différentes conditions opératoires testées (NaOH solide vs solution de NaOH). Le Tableau 4-7 présente la distribution (non réconciliée) des impuretés du graphite de départ dans les lixiviats ainsi que dans les graphites finaux.

Il est à noter que la masse indiquée pour la lixiviation acide correspond à la masse utilisée pour cette étape et a servi à ramener les fractions de l'étape de lixiviation acide et du graphite final en relation avec le graphite de départ. Les valeurs indiquées pour les graphites intermédiaires (en italiques) correspondent à la moyenne des quantités d'impuretés calculées dans les graphites intermédiaires. Les valeurs de distribution présentée au Tableau 4-7 sont généralement cohérente le Fe. Pour les essais fait avec le NaOH solide, on retrouve entre 87 et 90% du Si, alors que dans le cas de l'essai fait avec le NaOH en solution, on retrouve un peu plus de 94%. Pour l'aluminium, les valeurs calculées pour l'étape de fusion alcaline étaient supérieures à 100%, ce qui n'est pas possible, mais cela indique que l'enlèvement de cette impureté lors de cette étape est important. Pour cette raison, la proportion résiduelle dans le graphite intermédiaire présentée correspond à la somme de ce qui a été retrouvé dans le lixiviat acide et le graphite final. La teneur en Al dans le graphite de départ est faible (0,22%) et un faible écart dans le calcul d'une quantité peut mener à des incohérences lors du calcul de la distribution. Pour le Ca, les valeurs sont cohérentes pour les essais fait avec le NaOH solide, mais pour l'essai fait avec le NaOH en solution, on retrouve près de 50% plus de Ca dans les produits que dans le graphite de départ. Cet écart semble provenir de la quantité de Ca retrouvé dans les solutions de lavage. Il est possible qu'une faible quantité de Ca est été introduit lors de la préparation de la solution de NaOH utilisée pour la fusion alcaline. Tout comme pour l'Al, la teneur en Ca du graphite de départ est très faible (0,11%). Des incohérences peuvent donc être causées par des écarts dans le calcul des quantités.

Tableau 4-7 Distribution des impuretés enlevées à chaque étape de la filière de purification

Essai	Étape	Masse (g)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ca (%)
NaOH solide_1	Alimentation	15,1003	100	100	100	100
	Fusion Alcaline	-	81,9	> 95	1,76	13,4
	Graphite inter.	13,8269	11,9	5,82	97,2	88,2
	Lixiviation Acide	10,097	3,64	4,58	96,1	88,7
	Graphite final	9,4812	2,12	1,24	0,11	0,99
NaOH solide_2	Alimentation	15,0918	100	100	100	100
	Fusion Alcaline	-	83,1	> 95	1,56	14,3
	Graphite inter.	13,8927	11,1	4,93	97,3	88,3
	Lixiviation Acide	10,0853	2,88	4,26	95,9	89,5
	Graphite final	9,3090	1,80	0,67	0,09	1,06
NaOH solide_3	Alimentation	15,0800	100	100	100	100
	Fusion Alcaline	-	82,3	> 95	1,49	13,0
	Graphite inter.	13,7059	13,5	5,03	97,3	89,4
	Lixiviation Acide	10,0611	3,40	4,35	95,8	87,7
	Graphite final	9,1879	4,32	0,68	0,18	3,03
NaOH solution_1	Alimentation	12,0737	100	100	100	100
	Fusion Alcaline	-	89,2	> 95	1,17	50,4
	Graphite inter.	10,0183	8,18	3,87	95,1	74,2
	Lixiviation Acide	9,0400	5,10	3,87	91,4	98,5
	Graphite final	8,5996	0,43	0,000	0,03	0,14

Enfin, la Figure 4-6 présente des images MEB des graphites finaux provenant des tests NaOH solide_1 et NaOH solution_1.

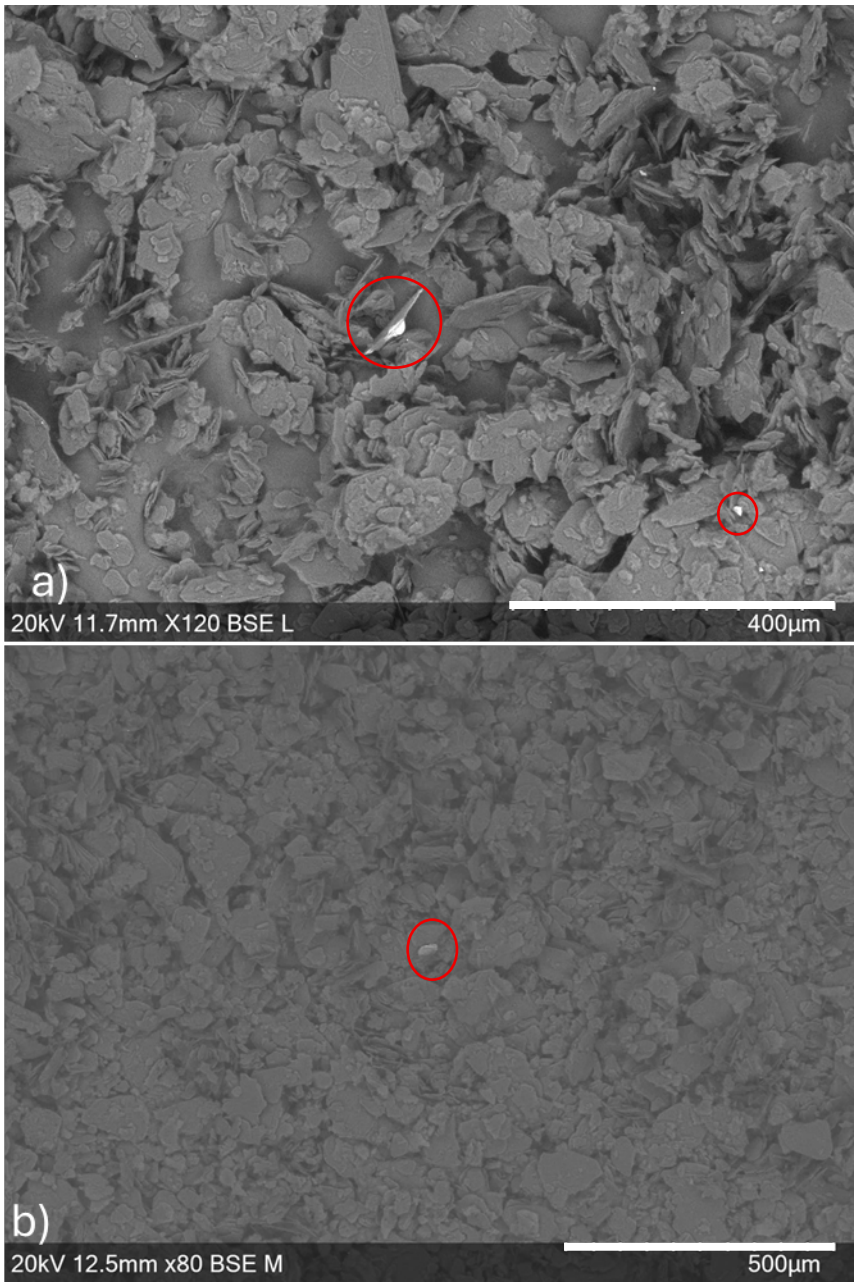


Figure 4-7 Graphites finaux observés au MEB - essai NaOH solide_1 (a) et NaOH solution_1 (b)

Les graphites finaux sont d'apparence similaire. Il est toutefois possible d'identifier quelques grains d'impuretés par leur apparence plus pâle, notamment pour l'échantillon NaOH solide_1. Le niveau de libération élevé de ces grains suggère qu'ils n'ont que peu ou pas réagi pendant la fusion alcaline. Il est possible que cela soit due à un contact

déficient entre les réactifs lors de la fusion alcaline puisqu'il n'était pas possible d'agiter le mélange.

La purification du graphite par une étape de fusion alcaline suivie d'une lixiviation à l'acide chlorhydrique a permis d'enlever les impuretés présentes et d'atteindre un degré de pureté très élevé. Des essais de confirmation et l'analyse des graphites finaux réalisés par des laboratoires spécialisés seraient nécessaires pour confirmer que le niveau de pureté souhaité peut être atteint de manière constante. Des essais de caractérisation des propriétés électriques seraient également à envisager.

4.3 Évaluation économique préliminaire du procédé de purification

L'utilisation de soude caustique en solution semble avoir eu un effet positif sur l'enlèvement des impuretés présentes dans le concentré de graphite à l'étude. Cependant, la quantité de soude caustique requise pour atteindre le niveau de pureté visé reste élevée. Il est donc intéressant d'évaluer le coût de l'utilisation de ce réactif.

Les ratios de réactifs utilisés expérimentalement sont rappelés dans le Tableau 4-8, ainsi que les quantités requises et les coûts unitaires (Turgeon et al., 2019).

Tableau 4-8 Quantité et coûts de réactifs utilisés pour la purification du graphite

Réactif	Ratios utilisés (kg/kg)	Tonnes de réactifs (équivalent 100%)	Coûts ($/t de réactif)	Coûts ($/t de graphite purifié)
NaOH (100%)	3	3	800 (NaOH sec)	2 400
HCl (3 M)	5	0,48	130 (HCl 30%)	200

Le coût des réactifs nécessaires à la purification du graphite sont ainsi estimés à 2 600 CAD$ par tonne de graphite. En utilisant un taux de change de 1,4 (USD/CAD), le coût de réactifs est de l'ordre de 1 785 USD/t de graphite. En comparant ce coût avec la valeur du graphite en flocons purifié qui se situe entre 2 500 et 3 000 USD/t (Tableau 2-3), il apparaît que le coût total des réactifs demeure inférieur à la valeur du graphite purifié

mais comme aucun autre coût d'opération n'est encore considéré, la rentabilité du procédé pourrait être difficile à atteindre. Il apparaît d'autant plus évident qu'une recirculation du NaOH serait un point important à aborder afin d'améliorer la viabilité économique d'un tel procédé.

En plus des coûts associés aux réactifs pour la purification, il est important de considérer la gestion des solutions générées. Une approche simple se base sur le fait que les solutions caustiques et acides peuvent être neutralisées ensemble pour former des sels. La réaction de neutralisation des réactifs utilisés lors de purification du graphite est décrite à l'Équation 4-1.

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \qquad \text{(Éq. 4-1)}$$

Puisque la réaction de neutralisation est équimolaire, il est possible d'utiliser les masses molaires de chacun des réactifs pour calculer le ratio massique requis pour la neutralisation. Ce ratio est de 0,91125 (HCl/NaOH). Ainsi, pour neutraliser tout le NaOH ajouté dans le procédé, il faut l'équivalent de 2,7 tonnes de HCl 100% pour neutraliser les 3 tonnes de NaOH requises pour purifier une tonne de graphite. Or le HCl utilisé pour le procédé ne représente que l'équivalent de 0,48 tonne. Il serait donc nécessaire d'ajouter 2,22 tonnes en surplus, soit l'équivalent de près de 4,6 fois la quantité de HCl utilisé pour la purification, seulement pour effectuer la neutralisation, ce qui représente un coût supplémentaire de 1 480 CAD$/t de graphite, à ajouter aux 2 600 CAD$/t évoqués ci-dessus, pour un total de 4 080 CAD$/t (2 914 USD/t). Il apparaît encore une fois que la recirculation de NaOH, qui permettrait de diminuer cette quantité, est une voie pertinente à considérer.

Enfin, il est aussi possible, pour un tel scénario, d'estimer la quantité de NaCl produite par la réaction de neutralisation à partir des masses molaires. Ainsi, pour chaque tonne de graphite purifié, il y aurait génération de 4,4 tonnes de NaCl. Il existe diverses options de traitement pour les effluents avec une forte salinité. Ces options reposent principalement sur la séparation membranaire ou sur la concentration par évaporation (Guo et al., 2023). Le NaCl généré pourrait également être considéré comme matière première pour produire

du NaOH et du HCl par le procédé chloralkali. Dans ce cas, il serait nécessaire de valider que les impuretés potentiellement présentes avec le NaCl n'affecteront pas trop négativement l'efficacité du procédé de production de NaOH et de HCl à partir d'une solution riche en NaCl. Une approche similaire est mentionnée pour la régénération du HCl utilisé dans le traitement des terres rares (Bedrossian & Connell, 2014). L'utilisation de saumure de procédé de désalinisation d'eau de mer a été évaluée et pourrait servir de point de départ pour évaluer la faisabilité d'une telle approche (Du et al., 2018).

En résumé, bien que le procédé de purification par fusion alcaline - lixiviation HCl permette d'atteindre les puretés visées, il est évident que les consommations en réactifs demeurent élevées et que le recyclage de NaOH apparaît comme une voie importante à explorer pour améliorer sa performance économique.

CHAPITRE 5 ARTICLE 1: TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF NAOH RECYCLING IN A GRAPHITE PURIFICATION PROCESS

Ce chapitre est constitué d'un article de Mailloux-Keroack, G-E, Merchichi, A, Coudert, L, Bazin, C, Parent, L et Boulanger, J-F. Il a été rédigé et présenté dans le cadre de la conférence « Conference of Metallurgists » qui a eu lieu à Halifax du 19 au 22 août 2024. Il porte sur des travaux de simulations préliminaires qui ont été effectués dans le but d'évaluer si le recyclage de la soude caustique pouvait être justifié d'un point de vue économique. Les résultats de tests d'enlèvement d'impuretés en vue de la régénération des solutions caustiques y sont aussi présentés.

Techno-Economic Evaluation of NaOH Recycling in a Graphite Purification Process

G-E Mailloux-Keroack*[1], A Merchichi[1], L Coudert[1], C Bazin[2], L. Parent[3], J-F Boulanger[1]

[1] Research Institute on Mines and the Environnment (RIME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Rouyn-Noranda, Qc, J9X 5E4, Canada
[2] Université Laval, Québec, Qc, G1V 0A6, Canada
[3] Sefar BDH, Saguenay, Qc, G7H 5B1, Canada
gabrieletienne.mailloux-keroack@uqat.ca

Abstract. High purity graphite demand for applications such as battery production is increasing rapidly. Different processes can be used to improve the purity of the graphite concentrate from the usual ~90% graphitic carbon grade (Cg) to the targeted 99.95% purity. While the caustic fusion route has the advantage of not requiring the use of HF or Cl_2 and entails lower temperatures than thermal or thermo-chemical purification processes, it suffers from the need for significant quantities of NaOH. The recycling of NaOH in this application is thus strategic for economic and environmental reasons. Examples of NaOH recycling exist in alumina production but its implementation for the purification of graphite poses other type of challenges,

because of the presence of different impurities. As the recycling of NaOH solution implies its concentration by evaporation of water after solution purification, questions thus arise about these aspects of the process and their economic implications. Using simulation and experimental results, this paper examines the chemical feasibility of recycling NaOH for a caustic fusion purification of graphite and the economic aspects of the washing circuit. Results from the computer simulations of the washing step show that water management is critical for the economic viability of the process. Experimental results show that impurities (i.e. Al, Si) can be efficiently removed (50- 75%) from the NaOH solution by the addition of $Ca(OH)_2$, thus supporting the chemical feasibility of the process.

Keywords: Caustic Fusion, Graphite Purification, Hydrometallurgy, Sodium Hydroxide Recycling, Water Management.

5.1 Introduction

Graphite, a naturally occurring carbon allotrope, is widely used in various industries due to its high thermal and electrical conductivity, its lubricating properties and more recently its ability to act as stable anode material. However, natural graphite often contains impurities such as sulfur, silicon, and other elements present as minerals, which can affect its properties and industrial applications. Graphite purification aims to remove these impurities, improving the conductivity and stability of graphite in applications such as batteries, fuel cells, and electronic devices (Jara et al., 2019; Jäger et al., 2021; Gosh, 2024).

Various purification methods have been proposed for graphite, each presenting unique advantages and limitations. One common method is chemical purification, which involves treating the graphite with various strong acids, including hydrofluoric acid (HF), to remove impurities. While this process is effective at removing a wide range of contaminants, including acid-refractory silicates, the use of HF presents safety and environmental risks (Guo et al., 2024). Another method is thermal purification, which involves heating the graphite to high temperatures (2800–3000°C) (Adham et al., 2023) in a controlled environment to drive off impurities (Jara et al., 2019; Felbinger et al., 2020; Wang et al.,

2016; Xie et al., 2016). Caustic fusion is yet another approach used for graphite purification where caustic soda (NaOH) is used to transform silicates and sulfide minerals into soluble compounds. When combined with a strong acid leaching step, caustic fusion has been shown to be capable of achieving the required 99.95% Cg grade typically required in anode material fabrication (Felbinger et al., 2020).

Among the above purification methods, HF and fluoride-acid routes have previously been identified as the lowest cost approaches, although detailed calculations were not provided (Felbinger et al., 2020). The next cheapest option was identified to be the caustic fusion also called caustic bake (Felbinger et al., 2020), followed by the aqueous caustic leaching route, with the costs of both options being largely driven by the consumption of reagents and energy. The current paper is aimed at studying and improving the understanding of the caustic fusion route for graphite purification and associated operating costs.

After a brief description of the general process, this paper first provides an overview of some operating conditions reported for caustic fusion purification of graphite, emphasizing NaOH utilization. A simulation approach is then used to assess the impact of conditions and graphite washing configurations on the costs of the process, in the presence and absence of NaOH recycling. Lastly, the results of some preliminary caustic reconditioning tests are presented to document the removal of impurities from the caustic to be recycled and validate the technical feasibility of NaOH recycling in a graphite purification process.

Since 2002, the caustic fusion process has been discussed widely as a potential route for the purification of graphite (Lu et Forssberg, 2002). It involves the treatment of impure graphite with molten NaOH which reacts with impurity bearing minerals, leading to the formation of water or acid-soluble compounds according to Reactions 5-1 to 5-3 (Hadley, 1961; Zhao et al., 2022; Shahbazi et al., 2023).

$$SiO_2 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O \qquad \text{(Éq. 5-1)}$$

$$4\ FeS_2 + 20\ NaOH \rightarrow 4\ NaFeO_2 + 8\ Na_2S + 10\ H_2O + O_2 \qquad \text{(Éq. 5-2)}$$

$$MgCa(CO_3)_2 + 4\ NaOH \rightarrow Mg(OH)_2 + Ca(OH)_2 + 2Na_2CO_3 \qquad \text{(Éq. 5-3)}$$

The above products can be removed through a water washing or an acid leaching step of the resulting graphite/caustic mixture. In some cases, multiple caustic fusion steps are required to attain the desired level of purity (Felbinger et al., 2020).

In studies regarding graphite purification via caustic fusion, several operating parameters can be adjusted to optimize the process i.e. to achieve the desired grade at a minimum cost, namely: the temperature and duration of the caustic fusion, the ratio of pure NaOH to graphite and the amount of washing water used. Table 5-1 summarizes some of the reported conditions used for caustic fusion applied to natural graphite purification. The ratios of NaOH/graphite tested vary (from 0/1 to 3/1). However, many studies focused on ratios between 0.2/1 and 0.5/1 to balance efficiency and cost. The amount of washing water is seldomly addressed in the literature, some studies indicating that they wash "to neutrality", without specifying the amount of water nor its temperature (Wang et al., 2016). While NaOH recycling is central in the Bayer process used to produce high purity alumina for aluminum production (Smith, 2009), none of the studies dealing with the use of NaOH for graphite purification discussed the aspect of recycling NaOH.

Table 5-1 Caustic fusion studies and main operating parameters

Graphite type	**NaOH/graphite ratio (kg/kg)**	**Caustic fusion temp. (°C)**	**Caustic wash water (kg/kg)**	**Cg final (%)**	**References**
Natural flake	Medium to high excess	< 500	N/A	99.98	(Felbinger et al., 2020)
Natural flake	0–0.3	300–700	6-13.3	99.82	(Ri et al., 2022)
Natural flake	0.3	500	N/A	99.9	(Li et al., 2019)
Natural microcrystalline	0.1–0.5	400–900	N/A	99.0	(Wang et al., 2016)
Spent carbon anode	3–7	500–900	N/A	99.10	(Yang et al., 2020)
Spent cathode carbon	N/A	550	N/A	N/A	(Yuan et al., 2022a)
Spent cathode carbon	0.75–2	350–600	N/A	N/A	(Yuan et al., 2022b)

With reagent consumption being an important contributor to caustic fusion operating costs, quantifying the theoretical NaOH requirement is important to assess its utilization and the potential for reagent recycling. Reactions 5-1 to 5-3, allow calculation of the theoretical NaOH consumption for minerals typically found in graphite concentrates, assuming complete transformation of the mineral impurities. Table 5-2 presents the calculated consumption for a simplified 88% Cg concentrate, in which the various impurity mineral concentrations are assumed equal.

Table 5-2 Theoretical reagent demand for caustic fusion of a typical graphite concentrate

Mineral	**Formula**	**Fraction in concentrate (w/w)**	**kg NaOH consumed/kg of concentrate**
Graphite	C	0.88	0
Quartz	SiO_2	0.04	0.053
Pyrite	FeS_2	0.04	0.111
Dolomite	$MgCa(CO_3)_2$	0.04	0.035
Total		1.00	0.199

This calculation shows that the minimum NaOH addition, assuming 100% utilization rate, is 0.199 kg NaOH/kg graphite for an approximate NaOH/graphite ratio of 0.2/1 to allow complete reaction. For a given concentration, pyrite has a NaOH demand exceeding double that of quartz and triple that of dolomite. This stresses the importance of adequate mineralogical analysis to properly assess reagent requirement.

Using a 95.1% C concentrate, Ri *et al.*, found an optimal value of 0.2 kg NaOH/kg graphite, with little improvement in grade when going beyond this value (Ri et al., 2022). Using an estimated mineralogical composition based on the chemistry and X-Ray diffraction (XRD) results of their material, a theoretical demand of 0.06 kg NaOH/kg graphite is obtained, implying that the optimal NaOH dosage still represents more than three times the theoretical demand. This leaves ample room for optimization and suggests that NaOH recycling could result in significant NaOH savings.

5.2 Methodology and Materials

The overall process of graphite purification by caustic fusion serves as the basis of the work of this paper (Fig. 5-1). The graphite used for the testwork and simulation study has been extracted from a potential graphite orebody called the Lac Guéret Graphite Project, now a part of the Uatnan project owned by Nouveau-Monde Graphite (formerly owned by Mason Graphite) and located 285 km north of Baie-Comeau town in the Quebec province (Cassof et al., 2018).

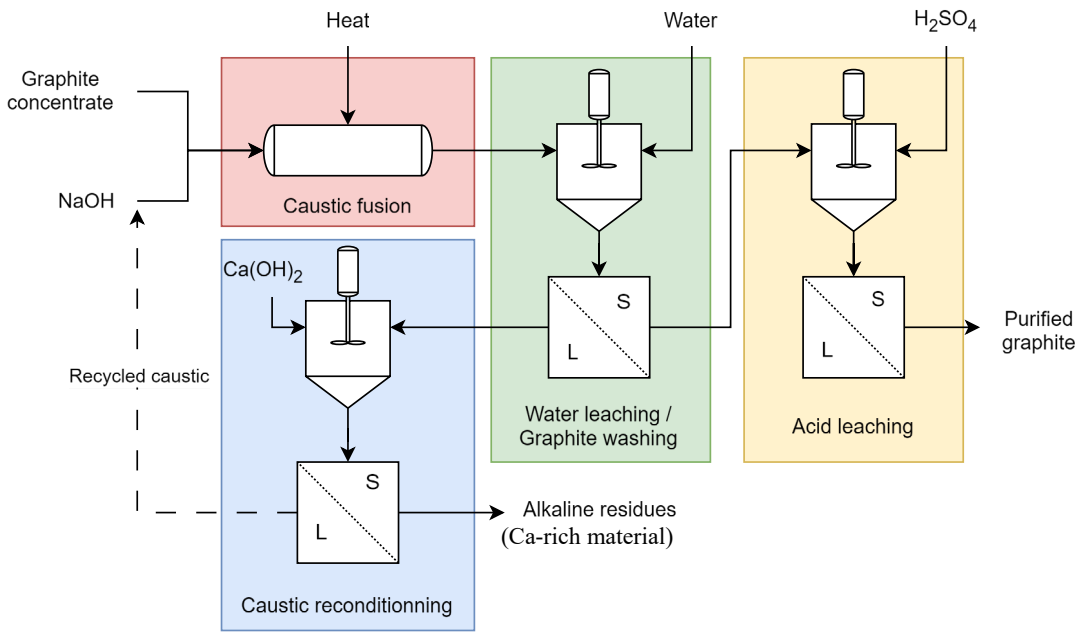


Figure 5-1 Simplified diagram of graphite purification by caustic fusion showing recycled caustic stream

An 80-tonne representative ore sample was extracted and processed by COREM through conventional grinding and flotation to produce graphite concentrate which was used to evaluate the potential applicability of caustic fusion to purify the graphite. Internal reports show that COREM conducted a large number of caustic fusion tests on the graphite concentrate with caustic/graphite ratios ranging from 0.5/1 to 3/1 followed by water washing, producing the solution which was used here to assess the chemical feasibility of

recycling the caustic. The water leaching/graphite washing circuit shown in Fig. 5-1 is the object of the simulation study below, with the caustic reconditioning process tested thereafter.

5.2.1 Simulation of the washing step and excess NaOH recycling

Different arrangements of the washing circuit of the NaOH/graphite compound were considered to evaluate the potential impact on the costs of NaOH recycling in the purification of natural graphite by caustic fusion. Counter-current and co-current configurations (Fig. 5-2) were simulated. The number of stages for each configuration was also varied in the simulator. For the co-current configurations, the total amount of water was divided equally between all the stages.

Three parameters were investigated in the simulations as shown in Table 5-3. The ranges tested for the ratio of NaOH/graphite in the caustic fusion, expressed in kg NaOH/kg of concentrate, and the total amount of water used for graphite washing were based on information from the literature (see Table 5-3). The amount of solution retained in the graphite after solid-liquid separation is based on laboratory results.

Table 5-3 Simulated variable parameters range

Parameter	Range	Increment	Number of points
Ratio NaOH/Graphite (kg/kg)	0.2 – 1.2	0.1	11
Total washing water used (kg/kg graphite)	5 – 15	1	11
Solution retained in cake (% w/w)	32.5 – 57.5	2.5%	11

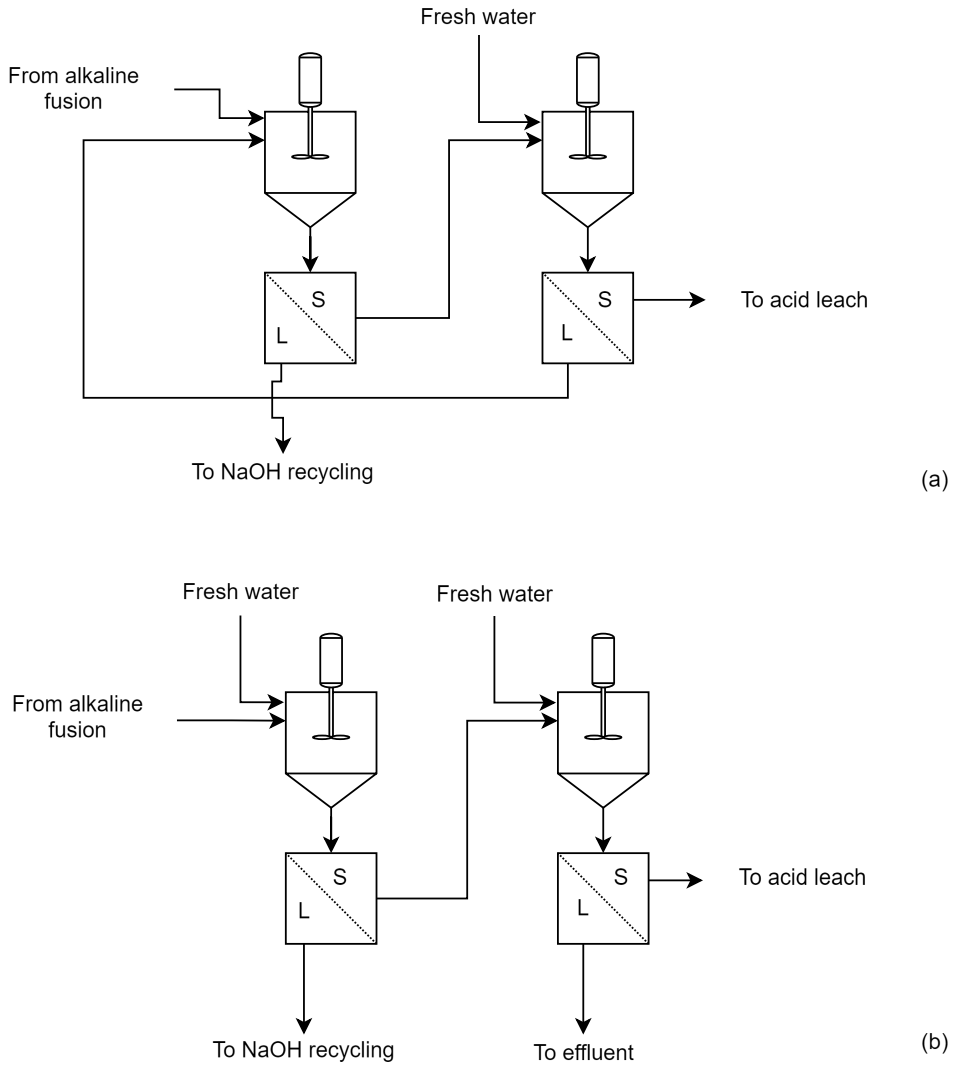


Figure 5-2 Configuration of the washing circuits with 2 stages: counter-current (a) and co-current (b)

The simulation is based on mass balance of NaOH, water and graphite. A key assumption made is that sodium hydroxide will dissolve completely in a homogenous solution and that this is unaffected by the soluble compounds that formed during the caustic fusion step. The variables considered to assess the economic impact of recycling the caustic solution are the energy, the fresh NaOH needed to maintain the targeted NaOH/graphite ratio in the caustic fusion and the H_2SO_4 required to neutralize the residual NaOH in the graphite filter cake.

The fresh NaOH was considered to be in the form of a 50% (w/w) solution. Table 5-4 gives the consumable prices used in the simulation.

Table 5-4 Price used for economic calculations.

Cost item	Price	Reference
NaOH	800 ($/t dry)	[20]
H_2SO_4	130 ($/t)	[21]
Energy	0.06 $/kWh	[21]

The current study aims to evaluate the impact of recycling the NaOH involved in the caustic fusion step, which entails some energy use. This energy was broken down into five components:

- Specific heating of NaOH (in solid and liquid phase)
- Specific heating of water (in liquid and vapor phase)
- Enthalpy of phase change for the melting of NaOH
- Enthalpy of phase change for the evaporation of water
- Enthalpy of the NaOH solution which corresponds to the energy released when dissolving NaOH in water.

The inlet temperature of the alkaline fusion reactor is set at 50°C with the NaOH and water to be heated up to the reaction temperature, which is set to 500°C in the simulations. (O'Brien et al., 2005b).

Table Table 5-5 details the thermodynamic constants used for the simulations. While it is known that the boiling point of NaOH solutions increases significantly at high concentration, an evaporation temperature of 100°C was chosen to simplify calculations (O'Brien et al., 2005b).

Table 5-**5** Values of thermodynamic constants used in the energy calculations (from Haynes, 2014)

Parameter	NaOH	Water	Units
Molar mass	39.997	18.015	g/mol
Cp (solid)	59.5	-	J/mol·K
Cp (liquid)	48.0	75.3	J/mol·K
Cp (gas)	-	33.6	J/mol·K
Melting point	323	-	°C
Evaporation temperature	-	100	°C
Enthalpy of fusion	6.6	-	kJ/mol
Enthalpy of evaporation	-	40.65	kJ/mol
Enthalpy of solution	44.51	-	kJ/mol

The calculation did not include the energy associated with heating the graphite and to heat losses caused by process inefficiencies. These aspects were omitted as they were considered equivalent whether NaOH is being recycled or not. No pre-concentration of the NaOH solution or energy recovery, such as preheating solution using steam, was considered in the simulations, meaning the energy consumption estimates are conservative and leave room for improvement.

5.2.2 Removal of impurities from caustic solution

It is essential that the recycling of caustic does not negatively impact the main goal of the graphite purification circuit which is to produce high purity graphite (99.95% Cg). One of the concerns that could be raised in relation to using recycled NaOH is the potential accumulation of impurities such as Si, Fe and Al in the process which could negatively affect the overall performance. To investigate the feasibility of reconditioning caustic solutions, samples of caustic solutions collected during pilot-scale experiments of natural graphite purification by caustic fusion were supplied by COREM to be used in the current project. First, the caustic solutions were sampled and their chemical composition evaluated by inductively-coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, Agilent 5800-

Vertical Dual View). Table 5-6 presents the concentration for selected impurities in the caustic solution used for the impurity removal tests.

Table 5-6 Concentration of select impurities in the solution used for the test

Al (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)	Si (mg/L)
131	14.3	16.9	345	55081	1349

Given the similarities between the solution under investigation and Bayer liquor, hydrated lime ($Ca(OH)_2$) was identified as a good candidate to precipitate the impurities as it is already being used in desilication of caustic solutions (Moreno et al., 2022; Mwase & Safarian, 2022; Xu et al., 2020). Temperatures ranging from 40 to 105°C are reported in the literature (Mwase & Safarian, 2022; Xu et al., 2020). In the present study, the tests were carried out by adding $Ca(OH)_2$ to 200 mL of solution under agitation at temperatures between 50 and 80°C. All the tests lasted 1 hour, with 5 mL samples being collected at specific times to measure the concentration of impurities over time. These samples were collected and centrifuged to separate the suspended solids from the solution. After centrifugation, 1 mL of clear solution was collected and diluted with 2% nitric acid for analysis by ICP-OES. The remaining fraction of the 5 mL were sent back to the reactor. The reactor consisted of a beaker with a magnetic agitator on a hot plate. To avoid potential contamination by Si from glass beaker, PTFE (Teflon) beakers were used as it is resistant to attack by hot caustic solution.

5.3 Results

5.3.1 Simulation Results

The breakdown of the average costs associated with NaOH recycling, in $/t (metric) of graphite concentrate, over the simulated range for the different washing circuit configuration are shown in Fig. 5-3 along with the rate of recycling of excess NaOH.

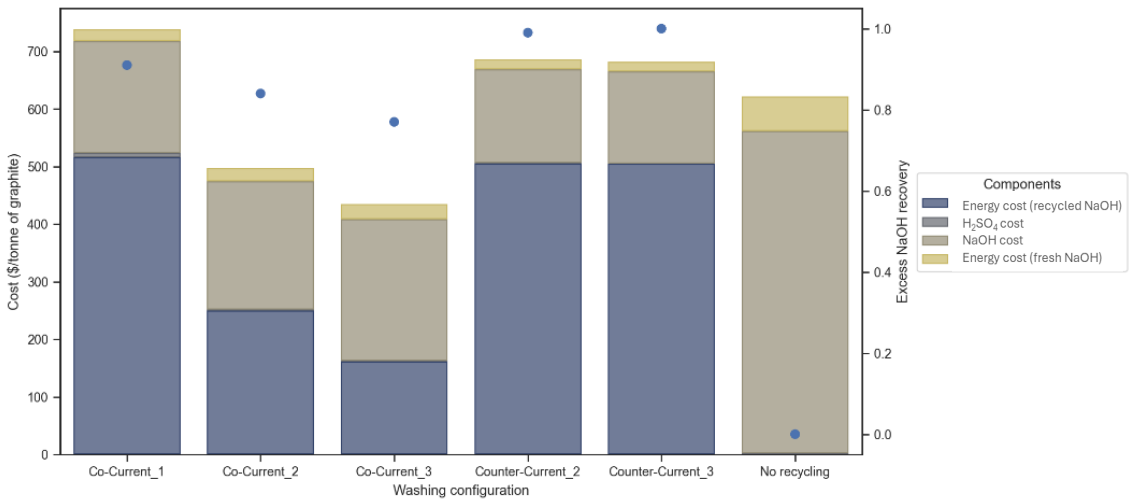


Figure 5-3 Breakdown of the recycling costs for the different washing circuit configuration along with the rate of recovery of excess NaOH (represented by the dots)

The above results first show that the recycling of the excess NaOH solution can be economically attractive for the conditions considered here. The main cost drivers associated with the recycling for the different washing circuit configurations are the energy required to reconcentrate the recycled solution and the fresh NaOH addition. The energy to concentrate fresh NaOH is less than 6% of the recycling costs whereas the acid consumed by the neutralization of residual NaOH in the graphite cake is less than 1%. The breakdown of the energy consumption for the reconcentration of the recycled solution, on average, is as follow: 98.5% for water (29.3% for heating and 69.2% for evaporation), 1% for the solution enthalpy and only about 0.5% for the actual heating and melting of NaOH.

The co-current configuration results highlight the drastic impact on the cost of having less water going to the solution being recycled. Interestingly, the co-current configuration with three stages shows a higher cost for fresh NaOH than for energy. Thus, there is a balance between the cost of NaOH recovery and the cost of fresh NaOH. One strategy which emerges from this analysis is that the water addition should be minimized in the first co-current washing stage. Limitations to this strategy would be the operability and efficiency of rinsing and solid-liquid separation at high NaOH concentrations, which should be validated through laboratory testing.

In the counter-current configuration, most of the water used will end up in the recycled solution (similar to a single stage of washing). Therefore, the amount of water used for the washing graphite will have the highest impact on recycling costs. Since the same amount of water must be evaporated for both counter-current configurations and because excess NaOH recovery is already at 99% with a two stages counter-current arrangement, adding a third stage provides little economic benefits with costs of 687 vs 682 $/t of graphite for counter-current washing circuit arrangements with two and three stages, respectively.

The impact of the NaOH/graphite ratio is also essential to consider as it affects the cost, even in absence of recycling. Figure 5-4 shows the average costs associated to NaOH consumption if excess NaOH is recycled or not, for both co-current and counter-current configurations (two stages each). For this analysis, the wash water addition and the fraction of solution in the cake were fixed at 5 kg/kg and 32.5% respectively.

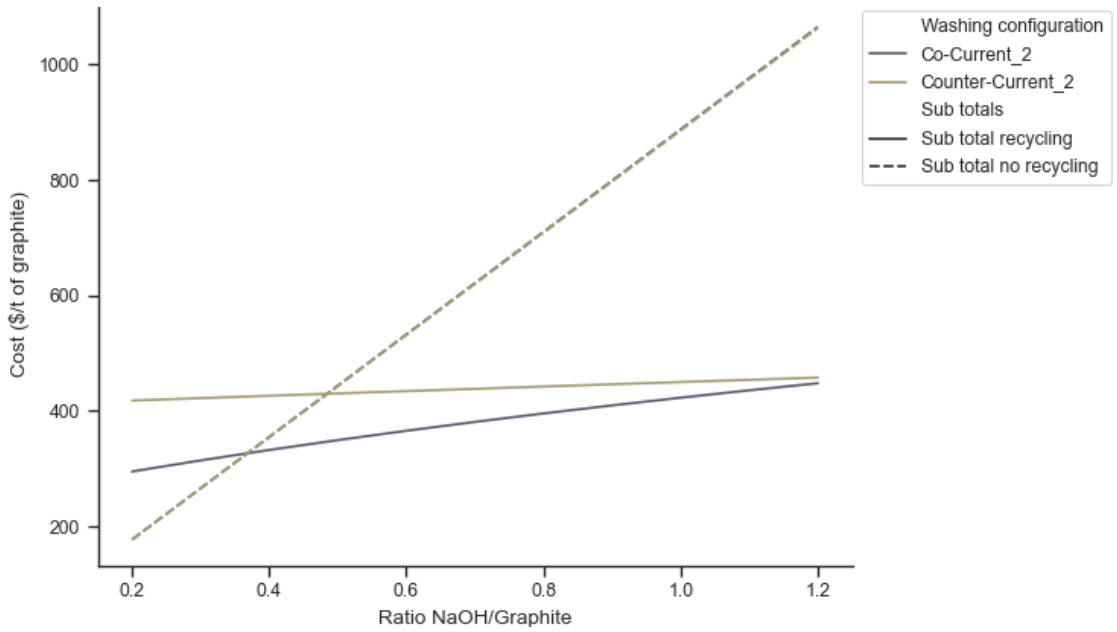


Figure 5-4 Costs associated to NaOH recycling or not in relation to the NaOH/graphite ratio used for the caustic fusion (wash water addition at 5kg/kg and 32.5% solution in graphite product).

The main element to note from Fig. 5-4 is the presence of a specific NaOH/graphite ratio, for both washing configurations, beyond which recycling NaOH becomes economically viable. This ratio is lower for a co-current washing configuration (0.37 kg NaOH/kg) than for a counter-current configuration, thus making the co-current configuration more economically viable over the range of NaOH/graphite ratio simulated. However, the trends suggest that at a NaOH/graphite ratio of 1.3 kg NaOH/kg, the counter-current configuration could become more advantageous as the higher recovery of NaOH has a greater impact on the costs under the same conditions of water addition and of solution content in the cake.

Figure 5-5 illustrates how the NaOH/graphite ratio and the amount of water used affect the recycled NaOH solution concentration for the two stage co-current configuration. Taken individually, both a higher ratio of NaOH/graphite and a decrease of the wash water leads to increases in NaOH concentration of the solution. The results also show that these two parameters will interact and affect the NaOH concentration in a non-linear manner. This highlights the power of simulation in optimizing the water addition profile for a system

such as the one considered in the current study as it can have an important impact on recycling potential.

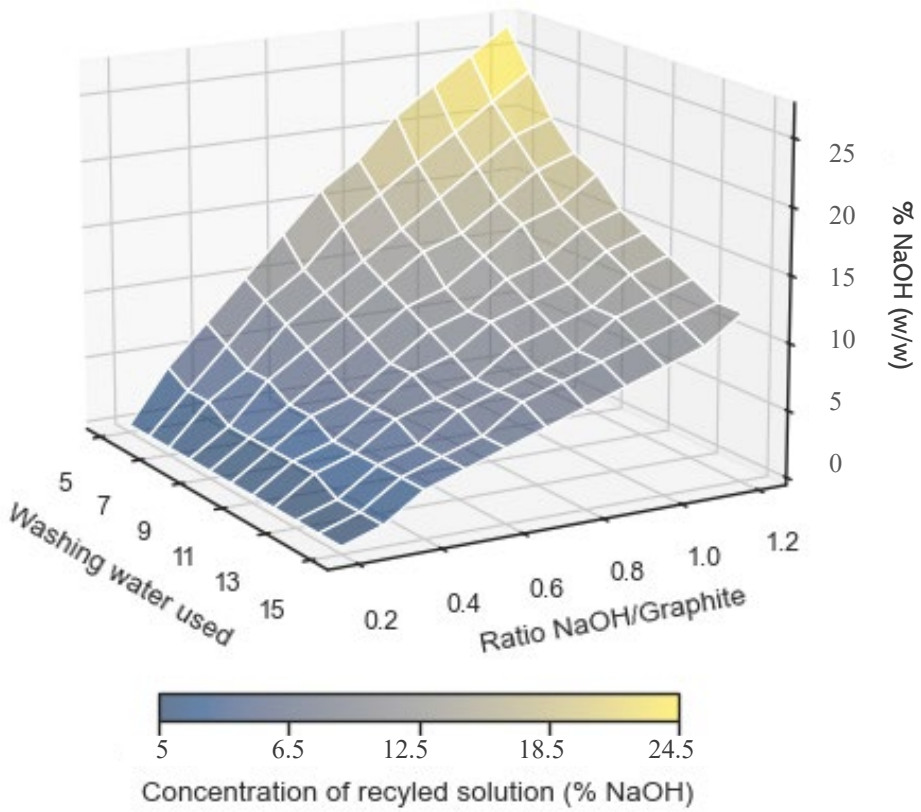


Figure 5-5 Effect of the amount of washing water used and the NaOH/graphite ratio on the recycled NaOH solution concentration for the 2 stages co-current configuration

5.3.2 Impurity Removal Results

Silicon is an important element being targeted by caustic fusion in graphite purification, as it is present in the form of various refractory silicates. Hence, this analysis centers around this element, although other contaminants were also measured. The conditions for each of the exploratory tests are detailed in Table 5-7. Moreover, tests 9 and 10 used a different NaOH solution sub-sample with a lower initial Si content than the one used for test 8.

Table 5-7 Impurity removal tests conditions

Test #	T8	T9	T10
Temperature (°C)	80	50	70
$Ca(OH)_2$ added (g)	1.1	3.4	3.4
Initial Si concentration (mg/L)	2030	1349	1401
Ca/Si addition ratio (mg/mg)	1.5	6.7	6.5
NaOH concentration (% - Na based)	10.4	9.6	9.8

The concentration profile for Si in the caustic solution over time for the three tests is presented in Fig. 5-6. For the two tests where the Ca/Si addition ratio was high, a larger diminution in the concentration of Si in the solution was observed after one hour. The reaction kinetics were also faster, but because the equilibrium was not reached for any of the tests, it is not possible to conclude on the potential difference on the final Si content. 60 minutes after lime addition, the Si removal efficiencies reached 32.5%, 74.8% and 63.6% for tests T8, T9 and T10 respectively, which validates that addition of $Ca(OH)_2$ is an effective way to precipitate Si in a solid phase, much like in the alumina purification process (Mwase & Safarian, 2022; Xu et al., 2020).

The effect of lime addition on other impurities and on NaOH concentration are summarized in Table 5-8. Increasing $Ca(OH)_2$ additions were also found to be beneficial for the removal of Al from the caustic solution. Although there was an increase in the Ca concentration after the reaction, absolute values remain below 100 mg/L. Only K stood out as there is little to no removal from the caustic solution after lime addition.

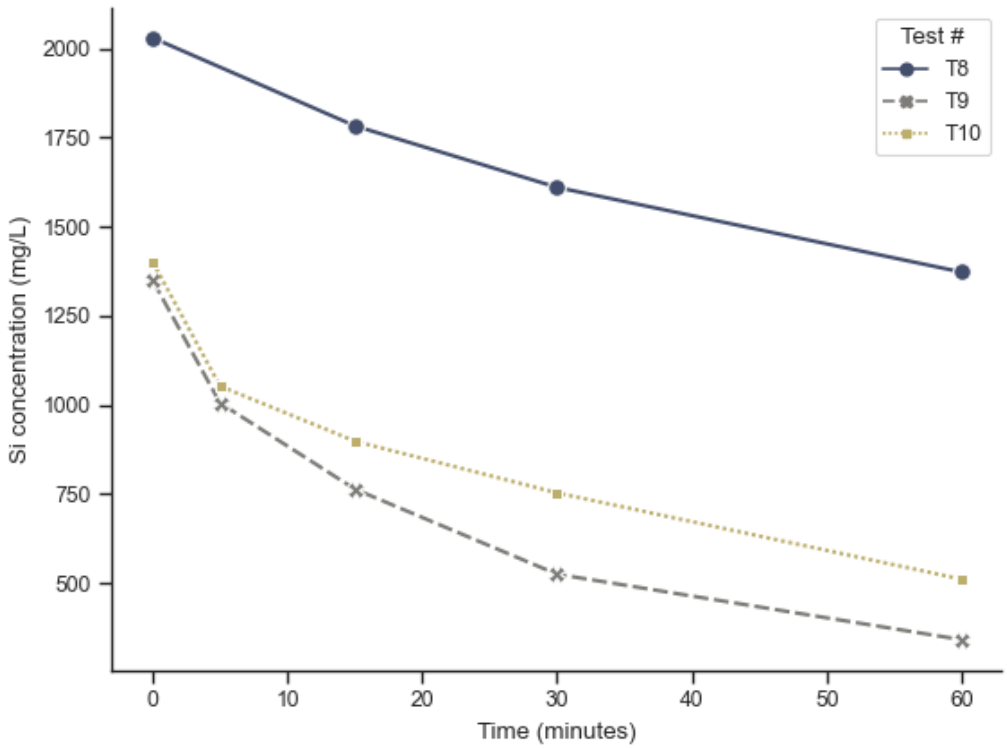


Figure 5-6 Concentration of Si in solution (mg/L) over time for tests T8, T9 and T10

Table 5-**8** Concentration of selected impurities (mg/L) and Na (g/L) in solution before and after reaction with lime

Test #		Al	Ca	K	Si	Na
T8	Initial	149	30.0	418	2030	59.7
	Final	127	47.0	389	1370	57.3
T9	Initial	131	14.3	345	1350	55.1
	Final	70.8	32.3	328	340	52.2
T10	Initial	133	20.2	356	1400	56.6
	Final	91.2	48.0	359	510	56.0

Lastly, the reduction in Na concentration in the solution after the addition of $Ca(OH)_2$ is minimal, suggesting minimal co-precipitation in the solid phase. Further characterization of these solutions will establish the various forms of Na present in an effort to confirm the potential of the recycled solution to be used in the caustic fusion. Another important aspect to validate is how high the concentrations of impurities can be allowed to rise in the recycled NaOH before affecting the quality of the purified graphite.

Overall, these exploratory tests show that the concentration of most elements can be lowered in a recycled NaOH solution through the addition of $Ca(OH)_2$, which validates the technical feasibility of this part of NaOH recycling.

5.4 Conclusion

This study utilized simulation and laboratory tests to validate the economic interest behind the recycling of NaOH in the application of caustic fusion for the purification of natural graphite. More specifically, the study highlights that for a typical 90% purity graphite concentrate, NaOH recycling becomes economically viable for NaOH/graphite ratios above 0.37 kg/kg. As the recycling cost is largely driven by the energy demand for water separation, the priority is to minimize the dilution of NaOH, which favors using a co-current circuit at minimal wash water addition and maximizing the solid-liquid separation efficiency. Preliminary experiments showed that $Ca(OH)_2$ could be used to remove Si from the caustic solution produced in the graphite purification process. Lastly, this study also shows the usefulness of simulations to better understand and quantify the impact of certain parameters when conceiving new processes.

Acknowledgments. This work was conducted as part of FRQNT project No. 296156, part of the Sustainable Development of the Mining Sector program, with a contribution from the Canada Research Chairs Program and the Éléments08 center of excellence on strategic metals.

5.5 References

1. Jara AD, Betemariam A, Woldetinsae G, Kim JY (2019) Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. Int J Min Sci Technol 29:671–689. https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.04.003
2. Jäger H, Frohs W, Hauke T (2021) Introduction: The Future of Carbon Materials – The Industrial Perspective. In: Jäger H, Frohs W (eds) Industrial Carbon and Graphite Materials, Volume I, 1st ed. Wiley, pp 1–20
3. Ghosh AK (2024) Literature quest and survey on graphite beneficiation through flotation. Renew Sustain Energy Rev 189:113980. https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113980
4. Guo HF, Chao B, Zhao ZQ, Nan D (2021) Research on purification technology of ultra large flake graphite based on alkali-acid method. Mater Sci Forum 1036:104–113. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1036.104
5. Adham K, Francey S (2023) A comparison of production routes for natural versus synthetic graphites destined for battery material. In: Metallurgy and Materials Society of the Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum (CIM) (ed) Proceedings of the 62nd Conference of Metallurgists, COM 2023. Springer Nature Switzerland, Cham, pp 397–403
6. Wang H, Feng Q, Tang X, Liu K (2016) Preparation of high-purity graphite from a fine microcrystalline graphite concentrate: Effect of alkali roasting pre-treatment and acid leaching process. Sep Sci Technol 51:2465–2472. https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1206933
7. Xie W, Wang Z, Kuang J, Xu H, Yi S, Deng Y, Cao T, Guo Z (2016) Fixed carbon content and reaction mechanism of natural microcrystalline graphite purified by hydrochloric acid and sodium fluoride. Int J Miner Process 155:45–54. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.08.002
8. Felbinger T, Graf C, Haus R (2020) Advanced process technology for spherical graphite. In: Proceedings of the 59th Conference of Metallurgists, COM 2020: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
9. Lu XJ, Forssberg E (2002) Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. Miner Eng 15:755–757. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00172-3
10. Hadley DW (1961) Alkali reactivity of carbonate rocks— expansion and dedolomitization. Portland Cement Association, Skokie, Illinois
11. Zhao S, Cheng S, Xing B, Ma M, Shi C, Cheng G, Meng W, Zhang C (2022) High efficiency purification of natural flake graphite by flotation combined with alkali-melting acid leaching: application in energy storage. J Mater Res Technol 21:4212–4223. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.001
12. Shahbazi M, Abdollahi H, Shafaei SZ, Pourkarimi Z, Jannesar Malakooti S, Rahimi M, Ebrahimi E (2023) Desulfurization of Tabas coal using chemical (Meyers, Molten caustic leaching) and biological (bioleaching) methods. Int J Min Geo-Eng 57:141–148. https://doi.org/10.22059/ijmge.2022.345748.594981
13. Smith P (2009) The processing of high silica bauxites - Review of existing and potential processes. Hydrometallurgy 98:162–176. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.015
14. Ri H, Ri K, Kim K, Ri K, Yu J, Pak K, Choe D, Kang S, Hong S (2022) Effective purification of graphite via low pulp density flotation-low temperature alkali roasting-acid leaching route: From laboratory-scale to pilot-scale. Miner Eng 188:107852. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107852
15. Li J, Hou S, Su J, Li K, Wei L, Ma L, Shen W, Kang F, Huang Z (2019) Beneficiation of ultra-large flake graphite and the preparation of flexible graphite sheets from it. New Carbon Mater 34:205–210. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60012-0
16. Yang K, Gong P, Xin X, Tian Z, Lai Y (2020) Purifying spent carbon anode (SCA) from aluminum reduction industry by alkali fusion method to apply for Li-ion batteries anodes: From waste to resource. J Taiwan Inst Chem Eng 116:121–127. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.034
17. Yuan J, Li H, Ding S (2022) Leaching kinetics of aluminum from alkali-fused spent cathode carbon using hydrochloric acid and sodium fluoride. Processes 10:849. https://doi.org/10.3390/pr10050849
18. Yuan J, Ding S, Li H (2022) Purification of spent cathode carbon from aluminum electrolysis cells by alkali fusion-acid leaching process. J Mater Cycles Waste Manag 24:2608–2619. https://doi.org/10.1007/s10163-022-01508-4

19. Cassoff J, Grandillo A, Piciacchia L, Fortier S, Duplessis C, Rachidi M (2018) Feasibility study update of the Lac Guéret graphite project. NI 43-101 Technical Report, Mason Graphite

20. Turgeon K, Boulanger J-F, Bazin C, Goode JR (2019) Simulation of a 10 REE product SX separation plant and estimation of the capital and operating costs. Université Laval, Produced for: Natural Resources of Canada

21. Bedrossian S, Connell M (2014) An overview of hydrochloric acid regeneration in rare earth processing. In: COM 2014 - Conference of Metallurgists Proceedings. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum

22. O'Brien T, Bommaraju TV, Hine F (2005) Handbook of chlor-alkali technology. Springer, New York

23. Haynes WM (2014) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th ed. CRC Press, Boca Raton

24. Xu Y, Li J, Chen C, Lan Y, Wang L (2020) Desilication and recycling of alkali-silicate solution for low-grade high-silica bauxite utilization. JOM 72:2705–2712. https://doi.org/10.1007/s11837-019-03934-6

25. Mwase JM, Safarian J (2022) Desilication of sodium aluminate solutions from the alkaline leaching of calcium-aluminate slags. Processes 10:1769. https://doi.org/10.3390/pr10091769

26. Moreno RA, Falconi IBA, Gonçalves TAM, Seno Júnior R, Espinosa DCR, Tenório JAS (2022) Sodium recovery from crystallization waste of Bayer liquor in alumina beneficiation. Can J Chem Eng 100:S225–S235. https://doi.org/10.1002/cjce.24126

CHAPITRE 6 COMPORTEMENT ET GESTION DES ÉLÉMENTS D'IMPURETÉS LORS DE LA PURIFICATION DU GRAPHITE

Pour évaluer la gestion des éléments d'impuretés lors de la purification du graphite, il est essentiel de s'intéresser aux facteurs qui influencent leur distribution à travers le procédé, surtout dans la solution de NaOH post-lixiviation alcaline. C'est pourquoi la filtrabilité du graphite (Section 6.1) ainsi que le potentiel théorique d'accumulation (Section 6.2) sont d'abord explorés, avant de discuter de l'impact de leur accumulation (Section 6.3) et des conséquences sur la mise en œuvre du recyclage de NaOH.

6.1 Filtrabilité du graphite

Des essais de filtration du graphite ont été effectués selon la procédure décrite à la Section 3.2.2 dans le but de déterminer la résistance spécifique en filtration du gâteau de graphite. La Figure 6-1 présente le graphique produit pour l'essai 2.

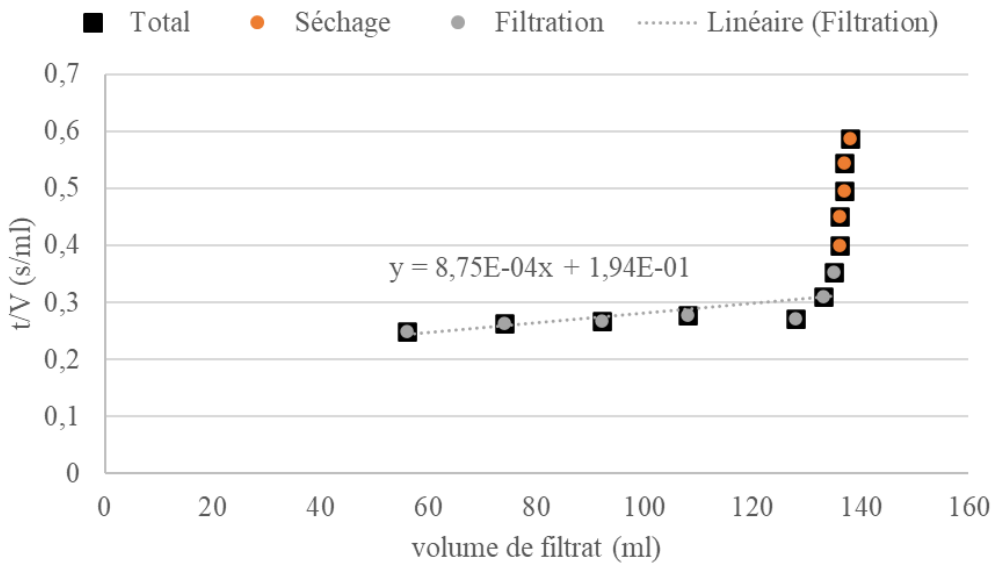


Figure 6-1 Résultats de t/V (s/mL) pour le deuxième essai de filtration

En raison de l'inflexion importante des courbes obtenues, et dans le but d'interpréter les données de la façon la plus constante possible, il est nécessaire de définir le point où le régime de filtration à pression constante s'arrête et où on quitte la linéarité, identifié par les points en gris à la Figure 6-1. L'équation de la régression présentée sur la Figure 6-1 correspond à une forme de l'Équation 3-1 dans laquelle *t/V* est isolé. La pente de la régression linéaire permet alors de calculer α à partir de l'Équation 6-1 (Serajuddin et al., 2015).

$$Pente = \frac{\mu \alpha c}{2 \Delta P A^2} \qquad \text{(Éq. 6-1)}$$

Le Tableau 6-1 présente les résistances spécifiques obtenues pour chacun des essais ainsi que les taux d'humidité des gâteaux. Pour l'essai 6, il y a eu rupture du filtre au moment où les dernières traces de solution disparaissaient à la surface du gâteau; il n'y a donc pas eu de phase de séchage pour cet essai, ce qui pourrait avoir augmenté la teneur finale en humidité.

Tableau 6-1 Résistances spécifiques et humidités résiduelles des gâteaux de filtration

Essai	Résistance spécifique du gâteau (*10^9 $m\ kg^{-1}$)	Humidité du gâteau (%)
1	3,92	46,1
2	3,52	46,7
3	5,81	36,8
4	8,02	27,3
5	6,64	31,5
6	7,13	32,2

Ces résultats sont représentés de façon graphique en fonction du différentiel de pression appliqué sur la Figure 6-2. Les points des essais 5 et 6 qui ont été effectués avec de la soude caustique sont mis en évidence à l'aide des ellipses noires. Tel qu'attendu, le taux d'humidité final des gâteaux diminue lorsque le différentiel de pression appliqué lors de la filtration augmente. Ainsi, des taux d'humidités finaux compris entre 47 et 27% ont été observées, sans qu'un effet manifeste de la présence de NaOH ne soit remarqué. Quant à la résistance du gâteau à la filtration, l'effet est inverse est observé, à savoir que cette dernière augmente avec l'augmentation de la pression. Ces observations sont en adéquation avec la littérature (Serajuddin et al., 2015), notamment pour des tests de filtration réalisés sur du kaolin (Iritani, 2003). Cet effet antagoniste de la pression sur le taux d'humidité du gâteau final et la résistance spécifique peut être expliqué par la consolidation plus importante du gâteau de filtration à des différentiels de pression plus importants, résultant en un ratio de vide plus faible et donc une circulation plus difficile du filtrat (Iritani, 2003).

Pour les pulpes avec NaOH, les résistances observées sont dans le même ordre de grandeur que celles mesurées pour des pulpes préparées avec de l'eau. Cependant, l'essai 5 présente une résistance plus faible ($6{,}64*10^9$ m/kg) que celle attendue pour un différentiel de pression similaire pour une pulpe préparé avec de l'eau ($>8*10^9$ m/kg). Ce comportement légèrement différent peut s'expliquer par la viscosité plus élevée du fluide dans la pulpe avec NaOH. Toutefois, il est important de noter que les valeurs de résistances mesurées en présence d'eau ou de NaOH demeurent du même ordre de grandeur. Les particules de graphite présentes dans un liquide plus visqueux ont une vitesse de sédimentation plus faible, ce qui peut affecter la vitesse de formation et de consolidation du gâteau. Bien que la viscosité soit considérée dans le calcul de la résistance du gâteau de filtration, elle l'est principalement du point de vue de l'écoulement du fluide. Le comportement de filtration de pulpe de graphite de différentes compositions représente un sujet qu'il serait intéressant d'étudier plus en détail.

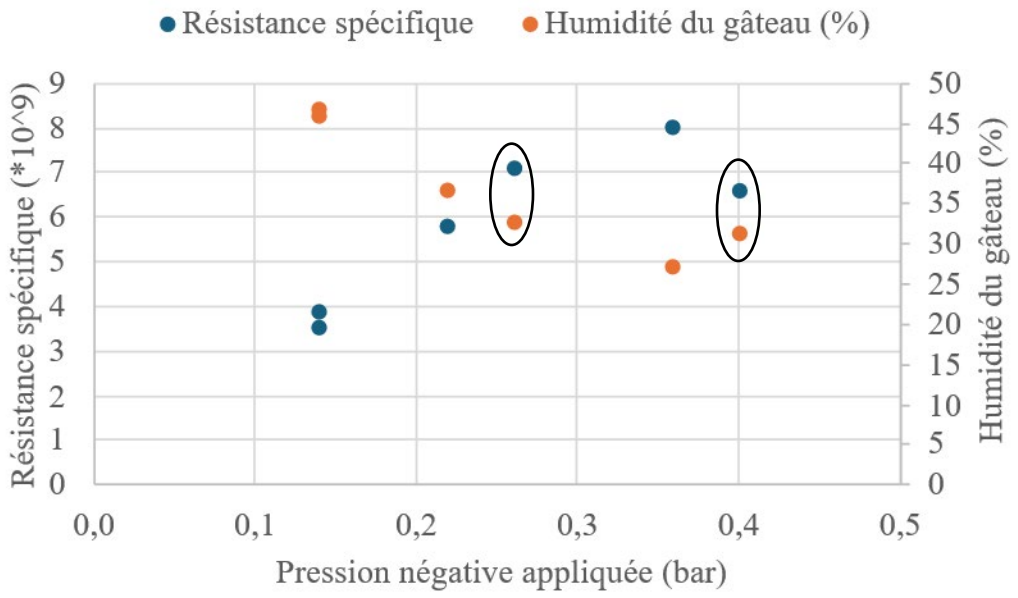


Figure 6-2 Résistance spécifique des gâteaux de filtration et humidité résiduelle en fonction du différentiel de pression appliqué lors de la filtration des pulpes de graphite (les essais avec solution de NaOH sont encerclés)

Enfin, il est à noter que les concentrations en solide des pulpes utilisées lors de ces essais étaient inférieures à celles présentées dans la littérature (environ 10% p/p pour ces essais afin d'être représentatif des solutions de graphite lors de la purification vs. 40% p/p pour la littérature). Ainsi, les temps de filtration étaient plus courts et donc potentiellement plus sensibles aux erreurs de mesures. L'interprétation quantitative des résultats doit donc se faire avec précaution et nécessiterait que d'autres essais soient réalisés pour un dimensionnement adéquat des équipements de filtration. Toutefois, ces essais confirment que des taux d'humidité de 35% (p/p) sont tout à fait atteignables lors de la filtration des solutions de NaOH assez concentrées, alors que cette valeur peut diminuer jusqu'à 25% (p/p) lors d'étapes subséquentes utilisant des solutions plus diluées (par exemple lors d'un lavage de gâteau).

6.2 Impact de l'accumulation du silicium sur la purification

Tel que mentionné au Chapitre 4, le silicium est l'élément d'impureté résiduel le plus abondant dans le graphite purifié et au vu de son abondance relative par rapports aux autres espèces ciblées lors de l'étape alcaline (principalement l'aluminium), son accumulation dans le système est celle présentant le plus grand risque de devenir problématique.

En utilisant ces valeurs dans l'Équation 3-41, un taux d'accumulation de 7,667 est obtenu pour une impureté parfaitement solubilisée, relatif à la quantité initialement présente dans le graphite alimenté. En d'autres mots, si une tonne d'un graphite contenant 2% SiO_2 (0,93% Si) est ajouté dans le procédé aux conditions ci-dessus, il est à prévoir que la quantité totale de Si qui entrera dans le procédé de fusion alcaline sera équivalente à 8,667 fois celle provenant du graphite frais seul, soit environ 80kg de Si (9 kg de Si provenant du graphite et 71 kg de Si provenant de la solution caustique recirculée).

Les tests de purification par fusion alcaline avec dopage au Na_2SiO_3 ont été réalisés en suivant la même procédure que le test utilisant la soude caustique en solution, à la différence que la quantité calculée de Na_2SiO_3 était dissoute dans la solution de soude caustique avant de la mélanger avec le graphite.

6.2.1 Effet du dopage en Si sur les étapes de fusion alcaline et de lavage à l'eau

Tel que présenté dans le Chapitre 4, le Si est principalement enlevé du graphite à purifier lors des lavages à l'eau suivant l'étape de fusion alcaline. Ainsi, il est attendu qu'un dopage en silicium puisse principalement avoir un impact sur le graphite intermédiaire (avant la lixiviation acide). Les graphites intermédiaires ont donc été caractérisés par plusieurs méthodes, soit la FRX sur poudre non-pressée, l'analyse S/C, par MEB et DRX. Comme les résultats d'analyses des graphites intermédiaires par FRX ont été évalués par une méthode avec calibration interne (par opposition à une calibration avec des standards), ils sont principalement utilisés pour comparer entre eux les graphites de façon qualitative.

La Figure 6-3 montre les teneurs évaluées par cette méthode en fonction des taux de dopage réels. Une progression de la teneur en Si contenu dans le graphite intermédiaire apparaît au fur et à mesure que le taux de dopage augmente. Les résultats ne suggèrent pas que le dopage en Si ait eu un impact aussi important sur les autres éléments d'impuretés, bien qu'un effet mineur sur le Ca ne puisse pas être exclu. Les résultats d'analyse C/S, présentés au Tableau 6-2 montrent que les teneurs en carbone sont similaires pour les essais avec et sans dopage en Si, en considérant une précision de l'analyse de l'ordre de ±1% C. Aucune tendance évidente à la baisse des teneurs finales en Cg n'apparaît, ce qui aurait pu être attendu considérant l'augmentation de la teneur en Si de 0 à 200%. Ceci témoigne d'ailleurs du manque de précision de la méthode C/S par infrarouge pour la détermination de la teneur en carbone et explique pourquoi des méthodes indirectes, c.-à-d. par détection des impuretés, sont généralement préconisées dans la littérature. Les teneurs en soufre, pour leur part, demeurent toutes sous la limite de détection, quel que soit la quantité de Si ajoutée.

Tableau 6-2 Résultats d'analyses S/C des graphites intermédiaires

Essai	C (%)	S (%)
Dopage 0%	95,28	<0,009
Dopage 50%	96,42	<0,009
Dopage 100%	97,09	<0,009
Dopage 200%	95,90	<0,009

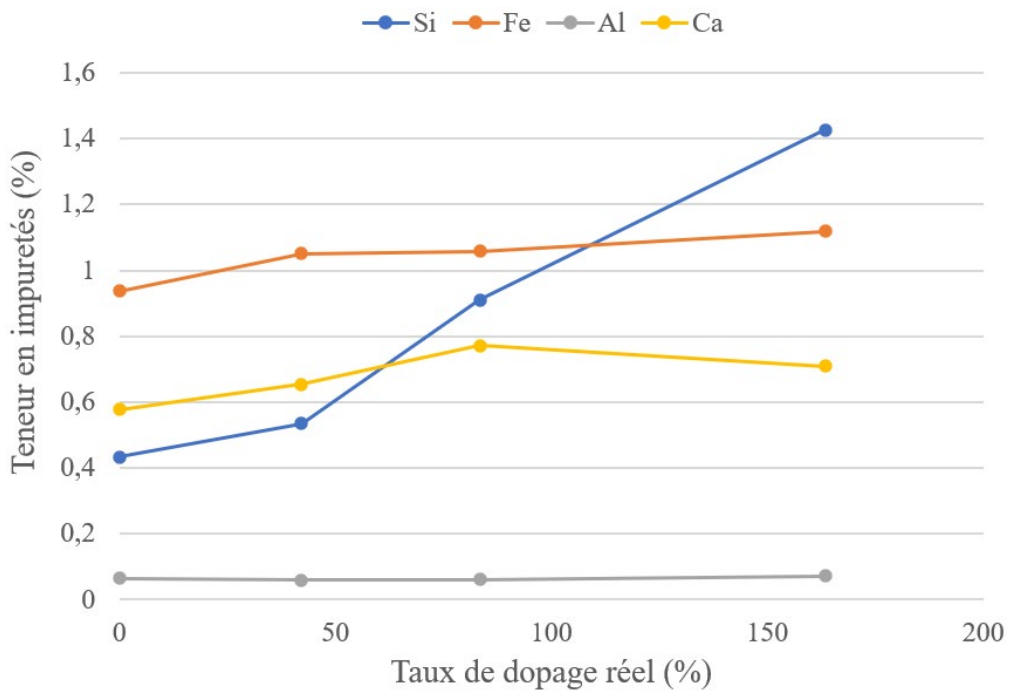


Figure 6-3 Teneurs en impuretés mesurées dans les graphites intermédiaires (post fusion alcaline) mesurées par FRX en fonction du taux de dopage

L'observation des graphites intermédiaires au MEB (Figure 6-4) indique une certaine évolution de la forme sous laquelle les impuretés peuvent être observées. Alors que le graphite intermédiaire du test réalisé sans dopage en Si présente des structures porteuses de Fe de formes allongées (indiquées par des flèches sur Figure 6-4a), caractéristiques d'oxydes de fer, ces structures sont moins évidentes dans les graphites intermédiaires provenant des essais avec dopage en Si. L'image MEB du graphite intermédiaire pour le test dont le taux de dopage correspond à 50% met en évidence des points de taille très petite contrastant sur l'ensemble de l'image (Figure 6-4b). Une analyse d'un point dans la zone encerclée permet de déterminer qu'il s'agit principalement d'oxydes, dont des oxydes de fer. Certaines structures allongées similaires à celles présentes dans la Figure 6-4a sont visibles, mais leurs contours sont moins nets. Le point très contrasté indiqué par la flèche dans la Figure 6-4b correspond à une contamination en Ni attribuable aux creusets utilisés pour la fusion alcaline. Bien que ce Ni provienne des creusets utilisés pour la fusion alcaline, il représente tout de même une impureté à enlever du graphite afin d'atteindre la

cible de 99,95% Cg dans le graphite final dans le cadre des essais réalisés. Le graphite intermédiaire du test dont le dopage correspond à 100% du taux d'accumulation maximal est présenté sur la Figure 6-4c. Des oxydes de Fe, présentant des structures d'apparence floconneuse à leur surface et contenant du Si et du Ca, sont présents dans la zone encerclée. Des structures porteuses de Si et de Ca, ressemblant à des agglomérats, sont observées et peuvent résulter d'une précipitation plus importante sur les oxydes de Fe, qui peuvent avoir agi comme des sites de nucléation (De Yoreo & Vekilov, 2003). Il est possible que les structures observées correspondent à des composés de Ca-Fe-Si tels que ceux étudiés pour agir comme agent de désilication (Hong et al., 2018; Hong, Luo, Liu, et al., 2019; Hong, Luo, Mumford, et al., 2019). Concernant le graphite intermédiaire obtenu en présence d'un dosage de Si de 200% (Figure 6-4d), il est plus difficile d'identifier des structures définies d'impuretés comme dans les autres graphites puisque les grains d'impuretés ont des contours beaucoup plus irréguliers. Les composés d'impuretés similaires à ceux observables sur la Figure 6-4c sur la surface des oxydes de Fe est très présente. Des zones plus larges de chaque graphite intermédiaire ont également été cartographiées et les analyses cumulatives sont présentées dans le Tableau 6-3. Il est possible d'y remarquer que la teneur en silicium augmente avec l'augmentation du taux de dopage alors que le celle du carbone diminue, ce qui est cohérent avec les analyses FRX. Il est intéressant de noter que le sodium augmente dès le plus faible taux de dopage (+50%), mais que ce dernier demeure similaire par la suite. Le signal du Si détecté lors des cartographies des graphites intermédiaires (Figure 6-5) montre une présence diffuse. Pour l'essai avec le plus haut taux de dopage de 200% (Figure 6-5d), il semble y avoir des zones où le Si se concentre.

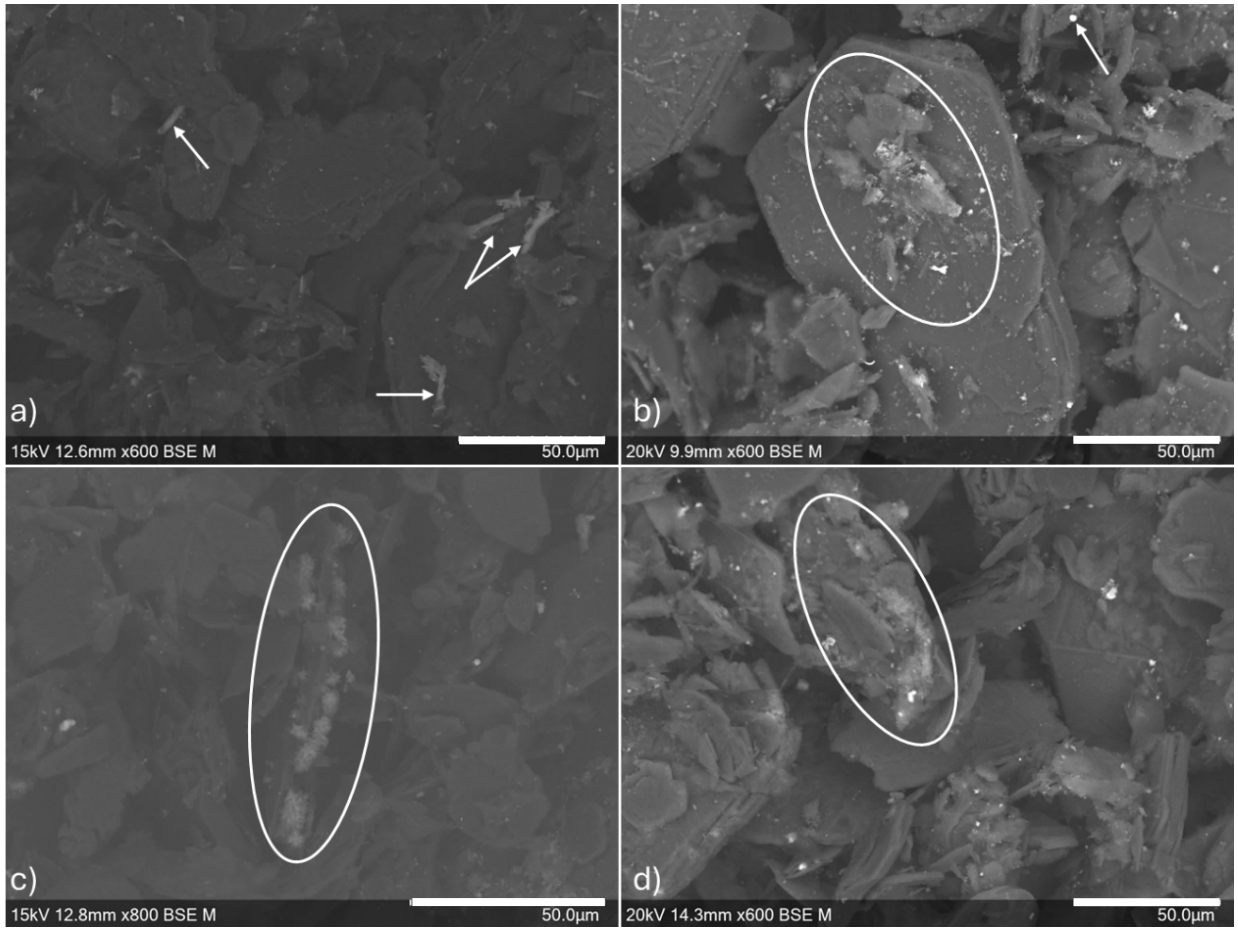


Figure 6-4 Graphite intermédiaire en microscopie électronique à balayage a) 0%, b) 50%, c) 100% et d) 200%. Les structures entourées représentent les zones où les impuretés ont été détectées.

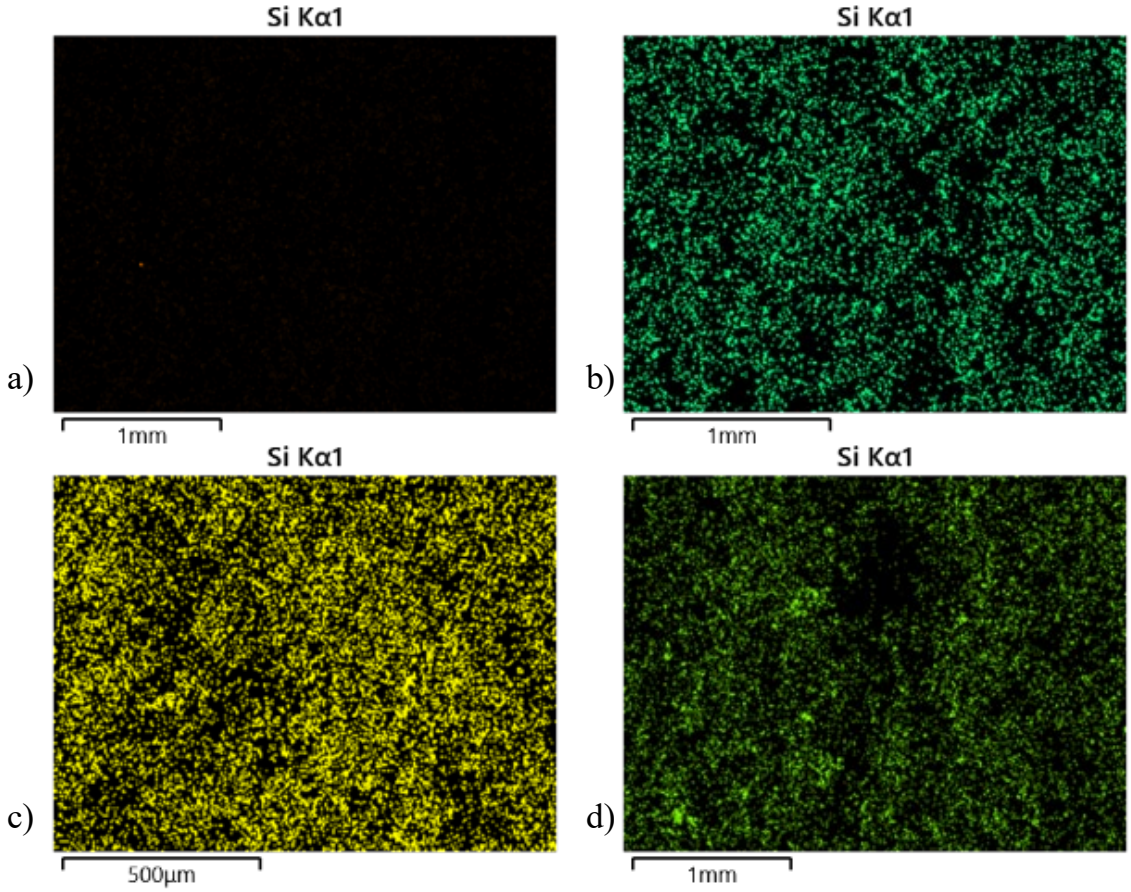


Figure 6-5 Intensité du signal pour le Si pendant la cartographie en EDS des graphites intermédiaires a) 0%, b) 50%, c) 100% et d) 200%.

L'analyse par DRX n'a pas permis d'identifier d'autres phases que le graphite en raison du signal de ce dernier qui masquait les autres. De plus, il est probable que les composés d'impuretés formés soient amorphes, ce qui complique davantage leur détection en DRX. Il n'est donc pas possible de confirmer sous quelle forme se retrouvent les différentes phases porteuses d'impuretés, notamment le Si. Il demeure donc possible que le Si puisse être sous la forme de Na_2SiO_3 ou de composés de Ca-Fe-Si (Siramanont et al., 2021), tel qu'indiqué précédemment dans les graphites intermédiaires.

Tableau 6-3 Compositions massiques mesurées des graphites intermédiaires par somme des cartographies au MEB

Élément	Dopage 0%	Dopage 50%	Dopage 100%	Dopage 200%
C (%)	90,20	89,64	89,47	89,00
O (%)	5,96	6,25	6,16	7,21
Na (%)	0,09	0,24	0,21	0,27
Mg (%)	0,18	0,16	0,17	0,17
Al (%)	n.d.*	0,04	0,04	0,05
Si (%)	0,10	0,12	0,32	0,41
Ca (%)	0,14	0,21	0,29	0,21
Mn (%)	0,10	0,08	0,11	0,10
Fe (%)	2,85	2,64	2,86	2,17
Ni (%)	0,37	0,62	0,37	0,41

* n.d. : non détecté, l'aluminium n'a pas été détecté dans cet échantillon

Les solutions de lavage ont été analysées par ICP-AES et les concentrations en impuretés mesurées dans les solutions des lavages 1 et 2 sont présentés dans le Tableau 6-4. Comme attendu, le fait d'ajouter du Na_2SiO_3 au système avant la fusion alcaline mène à une augmentation de la teneur en Si dans les solutions de lavage. Aussi, l'augmentation observable dans les solutions de deuxième lavage reflète la présence de solution de lavage résiduelle dans le gâteau après filtration et l'imperfection attendue du lavage à l'eau. On remarque que, de manière générale, la quantité de Si présente dans la solution de 2ième lavage augmente proportionnellement au taux de dopage, ce qui permet d'infirmer que c'est la concentration en Si du liquide résiduel (présent dans le gâteau) qui est en jeu, et non la présence de formes insolubles de Si qui auraient été formées. Afin d'augmenter

l'efficacité de ces opérations, il pourrait être bénéfique d'effectuer la deuxième étape de lavage en procédant par rinçage sur le filtre. Contrairement à la procédure utilisée dans laquelle la solution résiduelle dans le gâteau n'est diluée qu'une seule fois, ceci permettrait de remplacer progressivement la solution résiduelle dans le gâteau par de l'eau non contaminée en Si en continu. Cette approche est d'ailleurs disponible à l'échelle industrielle avec l'utilisation de filtre à plaques horizontales (Meadows, 2019). Des essais pour estimer le volume d'eau de lavage du gâteau requis pour atteindre une fraction d'espèce soluble résiduelle (Meadows, 2019) seraient importants à intégrer dans de futurs travaux.

Concernant l'Al, sa concentration dans les solutions collectées lors de la première étape de lavage ne semble pas avoir été impactée par le dopage en Si. Toutefois, l'impact du dosage en Si, notamment pour l'essai à 200% de dopage, est plus important sur les concentrations en Al mesurées lors du deuxième lavage. Pour le Fe, les concentrations mesurées dans les solutions de lavages 1 et 2 augmentent au fur et à mesure que le niveau de dopage en Si augmente. Ceci peut s'expliquer par une interaction entre le Si en solution et le Fe, affectant la nature et la structure des composés de Fe-Si en présence (Kamaratou et al., 2024; Pokrovski et al., 2003). De plus, les composés de Ca-Fe-Si mentionnés précédemment et pouvant s'être formés pourraient également avoir une influence sur la solubilité du Fe et du Ca (Siramanont et al., 2021). Il est en effet possible de remarquer que la concentration en Ca diminue avec l'augmentation du dopage de Si. Le Ca est la seule impureté dont la concentration dans les solutions de lavage diminue avec l'augmentation de la quantité de Si dopée, ce qui pourrait être lié à la capacité du Ca à se lier au Si, tel que discutée à la Section 4.2.2. Des travaux additionnels sont cependant nécessaires pour confirmer ces observations et les expliquer avec plus de certitude.

Tableau 6-4 Composition des solutions de lavages des essais de fusion alcaline réalisés avec dopage en Si

Essai	Étape	Volume de solution (mL)	Si (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)
Dopage 0%	Lavage 1	475	243	66,1	3,41	11,0
	Lavage 2	540	7,66	1,76	0,11	2,78
Dopage 50%	Lavage 1	477	1 020	64,8	11,8	7,76
	Lavage 2	560	23,8	1,93	0,19	3,26
Dopage 100%	Lavage 1	500	1 770	64,4	27,1	5,75
	Lavage 2	515	45,8	1,95	0,23	1,66
Dopage 200%	Lavage 1	480	3 530	65,6	34,6	5,46
	Lavage 2	550	84,9	2,62	0,72	1,17

6.2.2 Effet du dopage en Si sur les étapes de lixiviation acide

Bien que l'accumulation en Si affecte surtout les étapes liées à la fusion alcaline, il est important de vérifier si l'augmentation de la teneur en Si observée dans le graphite intermédiaire peut affecter l'étape de lixiviation acide.

Les concentrations en Si, Al, Fe et Ca mesurées dans les solutions de lixiviation acide, analysées par ICP-OES, sont présentées au Tableau 6-5. Il est possible de remarquer que pour les essais dont les dopages en Si sont plus élevés, la concentration en Si des solutions de lixiviation est légèrement plus élevée (6,08 mg/L de Si sans dopage vs. 8,98 mg/L de Si pour dopage à 200%). Cela indique que les espèces porteuses de Si présentes dans le graphite intermédiaire ont une certaine solubilité en milieu acide. Cependant, il existe un risque de formation d'un gel de silice lors de la réaction des silicates avec l'acide chlorhydrique (Joni et al., 2020; Matinfar & Nychka, 2024). Toutefois, les concentrations en Si dans les lixiviats acides ne semblent pas augmenter de manière

proportionnelle à la quantité de Si dopée. Il apparaît donc possible que des composés insolubles aient été formés et n'aient pu être lixiviés en milieu acide.

Tableau 6-5 Concentrations des éléments d'impuretés dans les solutions combinées des lixiviats et lavages de la lixiviation acide

Essai	Volume de solution (mL)	Si (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)
Dopage 0%	1 020	6,04	0,92	116	11,7
Dopage 50%	1 026	5,58	0,90	102	11,3
Dopage 100%	1 011	6,65	0,82	98,6	13,6
Dopage 200%	1 018	8,98	1,31	108	13,2

Concernant le Fe, compte tenu que l'étape de fusion alcaline semble en avoir enlevé une quantité plus importante lors des tests réalisés avec le dopage en Si élevé de 200%, il est logique que sa concentration soit inférieure lors de la lixiviation acide. Le pH peut avoir été affecté par l'ajout de silicate de sodium au système. Le pH est déjà élevé en raison de la quantité importante de NaOH utilisée pour la fusion alcaline. À ces valeurs de pH élevées, la solubilité du Fe peut augmenter avec une hausse de pH. En plus de l'impact que le pH peut avoir sur la solubilité du Fe, il est possible que l'augmentation du niveau de silicates ait affecté l'oxydation du Fe(II) en Fe(III), affectant ainsi la précipitation de phase stable de Fe (Kinsela et al., 2016). La solubilité du Fe(III) demeure toutefois faible (< 1 ppm à des pH > 14), ce qui signifie qu'une accumulation de cet élément ne devrait pas amener une contamination de la soude recirculée et du graphite, d'autant que ce dernier subira une étape de nettoyage acide où le fer devrait être solubilisé (Menting, 1994). Pour le Ca, l'effet est l'inverse, c'est-à-dire qu'il y a eu une diminution de la teneur en Ca mesurée dans les solutions des lavages précédent la lixiviation acide avec l'augmentation de la quantité de Si dopée. Il est donc possible qu'il y ait plus de Ca résiduel dans les graphites intermédiaires. Puisque le Ca peut être lixivié efficacement par l'acide chlorhydrique (Tsaousi et al., 2023), il est donc normal de le retrouver dans les solutions de lixiviation acide. Le dopage au Na_2SiO_3 avant

l'étape de fusion alcaline semble donc avoir eu un impact sur la présence des espèces dont l'enlèvement se fait principalement lors de la lixiviation acide, mais pas sur leur solubilité.

Les graphites finaux ont été analysés par les mêmes méthodes que les graphites intermédiaires en plus d'en faire la calcination pour déterminer la fraction de cendres. Des perles de fusion boratées ont aussi été produites à partir des cendres recueillies après la calcination pour en déterminer la composition chimique. Le Tableau 6-6 présente les teneurs résiduelles en S et en C ainsi que la fraction de cendres obtenue et les teneurs en impuretés dans les graphites finaux. Les fractions de cendres indiquées pour les graphites finaux des essais à 0% et 50% dopage ont été calculées à partir de la masse de cendre qui a pu être recueillie pour faire les perles de fusion boratée. Dans les deux cas, la masse après calcination était inférieure à la masse de départ des creusets vides, ce qui donnait des fractions de cendres négatives. Dans l'essai réalisé avec un dopage de 100%, des cendres sont restées collées dans le creuset et la perle de fusion boratée ne contenait donc pas la totalité des cendres. Dans ce cas, il est assumé que les cendres demeurées collées ont la même composition que celles ayant pu être récupérées.

Tableau 6-6 Résultats de la caractérisation chimique des graphites finaux.

Essai	Carbone (%)	Soufre (%)	Fraction de cendres (%)	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ca (%)
Dopage 0%	99,17	< 0,009	0,02*	0,006	n.d.	< 0,001	< 0,001
Dopage 50%	>99,5	0,017	0,02*	0,007	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Dopage 100%	>99,5	< 0,009	0,15	0,053	< 0,001	0,009	0,0017
Dopage 200%	97,67	0,020	0,36	0,144	n.d.	0,004	0,0014

*La masse après calcination étant inférieure à la masse du creuset vide avant calcination, la valeur indiquée correspond donc au pourcentage de cendres calculé à partir de la masse de cendres récupérée.

Les résultats de teneur en C obtenu par l'analyse S/C, de même que les faibles teneurs en impuretés, permettent déjà de constater que l'étape de lixiviation acide améliore de manière importante la

pureté par rapport aux graphites intermédiaires (97,67–102% pour graphites finaux vs. 95,28–97,09% pour les graphites intermédiaires).

Les résultats présentés au Tableau 6-8 permettent également de constater que le graphite final obtenu lors de l'essai réalisé avec un dopage de 50% présente une pureté similaire à celle de celui de l'essai effectué sans dopage (0,02% cendres dans les deux cas, et 0,007% Si vs. 0,006% Si). L'accroissement de la fraction de cendres observé pour des dopages en Si supérieurs à 50% indique que la pureté des graphites finaux diminue avec l'augmentation du taux de dopage et que le Si est l'impureté résiduelle principale retrouvée dans tous les graphites finaux. Les concentrations résiduelles en Fe et en Ca supérieures obtenues lors des essais réalisés avec des dopages de 100% (0,009% pour Fe et 0,0017% pour Ca) et 200% (0,004% pour Fe et 0,0014% pour Ca) pourraient traduire la présence de composés Ca-Fe-Si qui se forment lors de la fusion alcaline et que ces derniers ne soient pas complètement solubilisés lors de la lixiviation acide. Les teneurs en Al sont très faibles pour tous les graphites finaux, peu importe le niveau de dopage. Il apparaît donc que dans les conditions appliquées, une accumulation de Si équivalente à un dopage de 50% dans le système n'a pas d'effet important sur la purification du concentré de graphite utilisé, mais qu'à des niveaux de dopage plus élevés (100% et 200%), l'effet sur la pureté du graphite final devient marqué et affecte la pureté du produit final (< 99,5%). Ainsi, il apparaît que les problèmes liés à l'accumulation d'impuretés n'obéissent pas à de simples règles de proportionnalité, mais qu'il existe plutôt un seuil à partir duquel l'effet apparaît et en-dessous duquel les opérations ne seraient pas affectées.

La faible abondance de composés autres que le graphite lors de l'observation des échantillons de graphites finaux au MEB (Figure 6-6) permet de constater que les phases porteuses des impuretés qui étaient présentes dans le graphite intermédiaire sont bien solubilisées lors de la lixiviation acide. Aussi, les graphites finaux obtenus aux différents niveaux de dopage apparaissent similaires et il est possible de trouver des impuretés à des teneurs faibles (quelques particules seulement) mais identiques aux phases minérales initialement présentes dans le graphite, ce qui laisse présager aucun mécanisme de contamination et ce, même à des niveaux de dopage élevés.

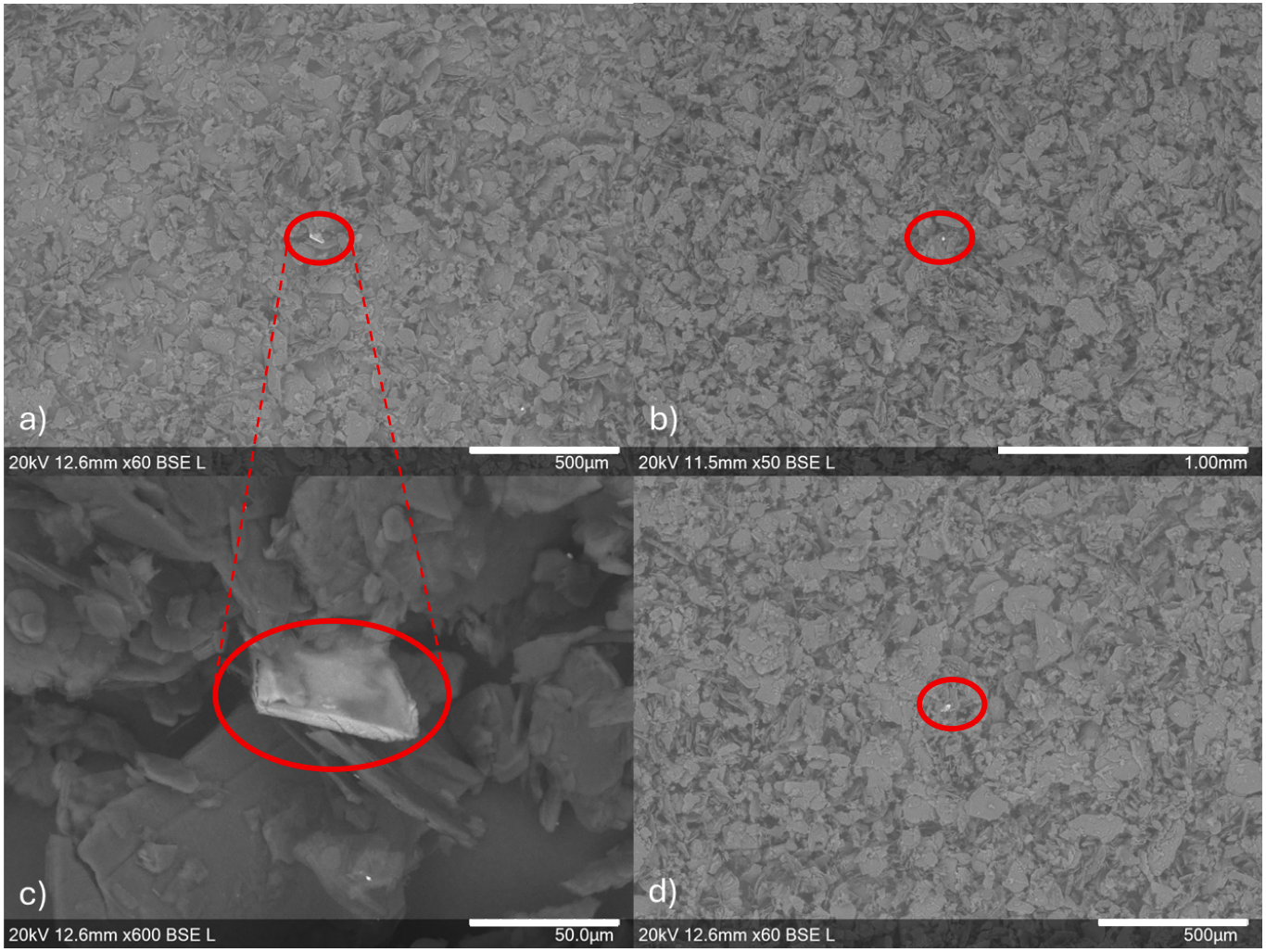


Figure 6-6 Images MEB des graphites finaux pour différents niveaux de dopage - a) 50%, b) 100%, grains d'impuretés présents dans le graphite final des essais réalisés avec des dopages de - c) 50% et d) 200%

Enfin, dans le graphite final du test effectué avec un taux de dopage de 50% (Figure 6-6c), un grain d'impureté visiblement bien libéré ne semble pas avoir réagi au cours du traitement de purification. Quatre spectres ont été pris sur le grain d'impureté et il a été possible d'y détecter principalement Si, Mg, Fe et Al, soit des impuretés qui aurait dû être enlevé lors du traitement ce qui supporte l'hypothèse amenée au Chapitre 4 à l'effet que les manipulations (possiblement du court-circuitage) n'ont pas permis d'assurer un contact entre les réactifs et l'entièreté des particules lors de l'étape de fusion alcaline. En d'autres termes, il est possible que des particules « échappent » à la fusion alcaline en se collant aux parois du creuset de nickel ou en raison d'un contact inefficace avec le NaOH.

6.2.3 Bilan des espèces présentes à chaque étape de purification par fusion alcaline

Puisque la quantité de graphite intermédiaire disponible après en avoir prélevé pour effectuer l'étape de lixiviation acide est insuffisante pour effectuer déterminer le taux de cendres par calcination, il n'est pas possible d'évaluer la composition du graphite intermédiaire par l'analyse des cendres. La composition de ce graphite intermédiaire peut cependant être estimée à l'aide des compositions des graphites initiaux et finaux ainsi que des solutions de lavage (pH alcalins) et de lixiviation acide (Tableau 6-7). Il est possible d'y remarquer que la teneur en Al ne semble pas affectée par le dopage en Si utilisée tandis que celles du Si et du Ca augmentent de manière non proportionnelle avec l'augmentation de la quantité de Si dopée.

Tableau 6-7 Niveaux d'impuretés calculés dans les graphites intermédiaires

Essai	Si (%)	Al (%)	Fe (%)	Ca (%)
Dopage 0%	0,07	0,01	1,42	0,07
Dopage 50%	0,07	0,01	1,24	0,07
Dopage 100%	0,13	0,01	1,14	0,08
Dopage 200%	0,24	0,01	1,10	0,09

Pour le Fe, les teneurs résiduelles dans les graphites intermédiaires sont inférieures dans les essais réalisés avec dopage en comparaison avec l'essai sans dopage. Cela concorde avec l'observation faite précédemment quant à l'augmentation de la concentration en fer dans les solutions de lavages de l'étape de fusion alcaline avec l'augmentation de la quantité de Si dopée.

Avec ces données, les rendements d'enlèvement obtenus pour chacune des étapes sont illustrés à la Figure 6-7. Il apparaît d'abord que les tests faits avec les niveaux de dopages les plus importants (100 et 200%) mènent à des rendements d'enlèvement moins élevés pour le Si. La faible différence de rendements d'enlèvement du Si avec dopage lors de l'étape de lixiviation acide montre que cette impureté devrait préférablement être enlevée lors de l'étape de fusion alcaline et des lavages à l'eau. En effet, la lixiviation acide au HCl ne semble pas être efficace pour enlever des quantités importantes de Si résiduel dans le graphite intermédiaire, possiblement en raison de la formation de composés de silicium insolubles à de telles conditions (p. ex., gel de silice) (Joni et al., 2020; Matinfar & Nychka, 2024).

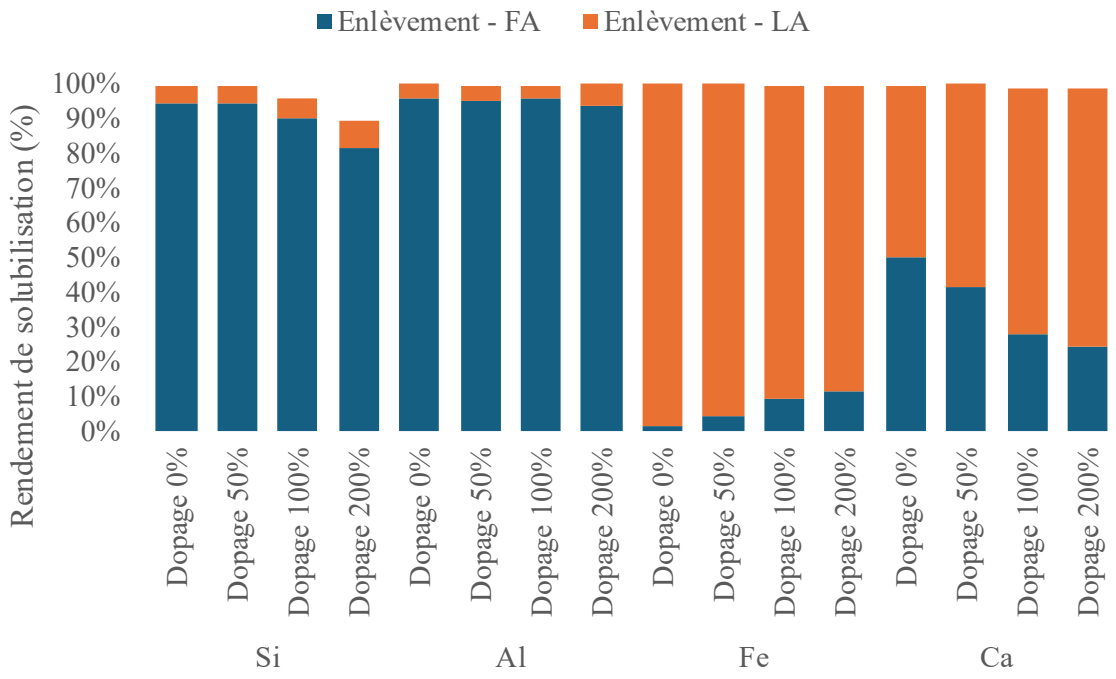


Figure 6-7 Enlèvement des éléments d'impuretés lors de la fusion alcaline (FA) et de la lixiviation acide (LA) à différents niveaux de dopage en Si

Pour sa part, l'Al est principalement enlevé lors de l'étape de fusion alcaline et le dopage n'a pas eu d'impact significatif sur la pureté finale obtenue. Quant au Fe, bien qu'il soit principalement enlevé lors de l'étape de lixiviation acide, il est possible de constater que son enlèvement pendant la fusion alcaline augmente avec le niveau de dopage. Dans le cas du Ca, au fur et à mesure que le taux de dopage augmente, la proportion enlevée de cet élément lors de l'étape alcaline diminue de manière progressive. La possible formation de phases insolubles comprenant à la fois du Ca et du Si (et possiblement de faibles quantités d'Al) pourrait expliquer de telles observations. Bien qu'aucune phase n'ait été observée confirmant cette possibilité, il serait intéressant de pousser plus loin les investigations afin d'établir si un lien existe entre le silicium, le calcium et l'impact des taux de dopage au silicate de sodium.

6.2.4 Caractérisation des précipités obtenus lors du traitement des solutions de rinçages

Les conditions opératoires ainsi que la composition chimique des précipités obtenus lors des essais d'enlèvement des impuretés présentes dans les solutions caustiques à recycler par ajout de chaux sont présentées au Tableau 6-8. Les résultats montrent que les précipités sont majoritairement formés de Ca (22,9–34,5%), accompagné d'une quantité mineure de C (4–6%), de Si (5–7%) et d'Al (1–2%). Les teneurs en S mesurées dans les précipités sont faibles (< 0,3%). Puisque l'élément ciblé était le Si, il est intéressant de calculer les rendements d'enlèvement correspondant à ce qui est retrouvé dans les précipités par rapport à ce qu'il y avait dans les solutions initiales pour chacun des tests.

Tableau 6-8 Conditions opératoires, masse et composition des précipités formés lors du traitement de la solution de rinçage post-fusion alcaline

Essai	Température (°C)	Chaux ajoutée (g)	Masse de précipité (g)	C (%)	S (%)	Al (%)	Ca (%)	Si (%)
A	75–80	1,14	2,1924	4,54	0,28	1,85	22,9	6,99
B	75–80	1,12	1,9648	5,76	0,25	1,05	25,4	5,03
C	75–80	1,14	2,0152	6,14	0,19	1,14	24,8	5,45
D	45–50	3,35	5,3602	4,07	0,20	0,62	31,1	5,81
E	65–70	3,40	4,9242	4,52	0,12	0,63	34,5	5,20

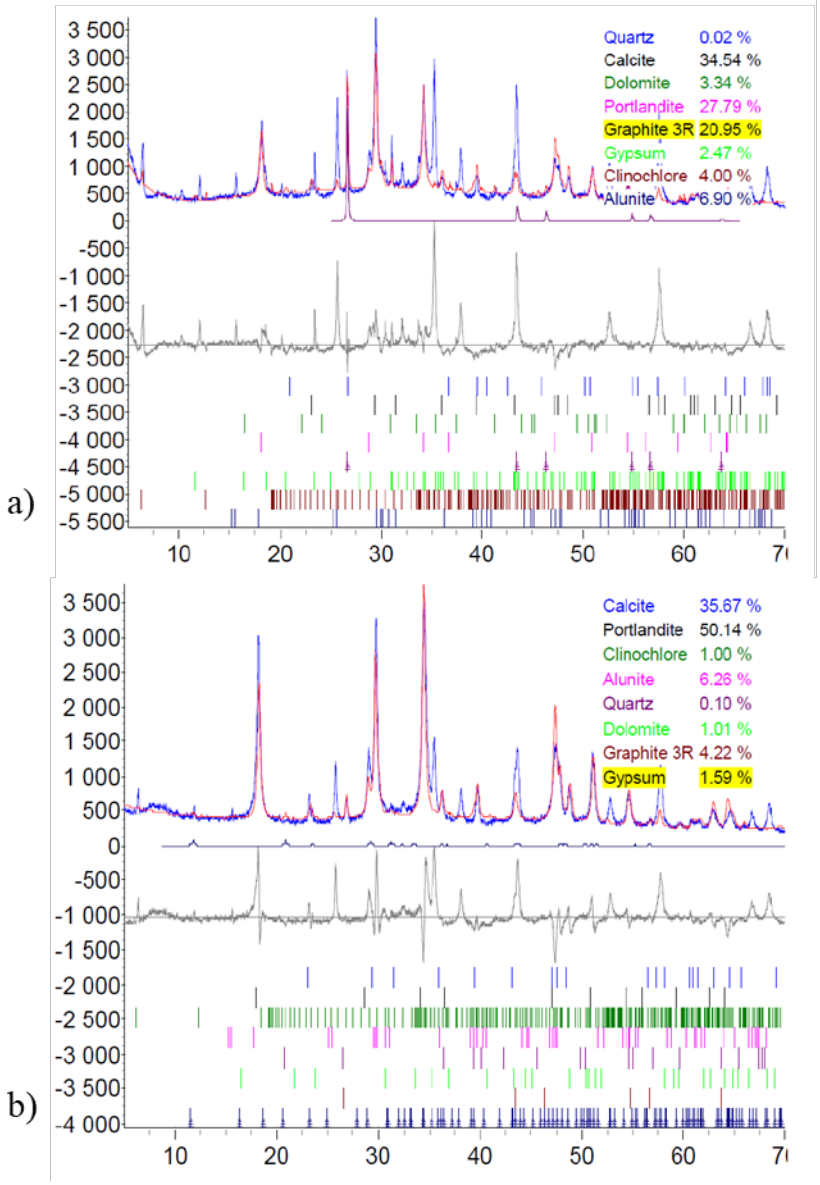
Le Tableau 6-9 présente les rendements d'enlèvement calculés de deux façons, soit à partir : i) de la teneur dans le précipité (base solide) et ii) de la concentration dans la solution à la fin des essais. Les rendements d'enlèvement calculés sont similaires pour les deux méthodes. Ils suggèrent qu'un ajout de chaux plus important (essais D et E) est bénéfique pour l'enlèvement du Si de la solution. Bien que ceci amène une teneur en Ca plus élevée dans le produit final, indiquant probablement une consommation en $Ca(OH)_2$ inférieure. L'augmentation de la température semble avoir un effet négatif sur l'enlèvement des impuretés (essai E vs. essai D), mais des tests supplémentaires sont recommandés pour le confirmer, d'autant que cela diffère des observations faites dans la littérature (Mwase & Safarian, 2022; Xu et al., 2020) où des températures plus élevées ont amélioré l'enlèvement du Si. Il est possible que la différence dans la composition des solutions, surtout au niveau de l'Al, mène à la formation d'espèces différentes lors de l'enlèvement du Si. L'enlèvement plus élevé pour le Si observé dans l'essai A par rapport aux essais B et C est difficile à expliquer, les tests ayants été réalisés dans les mêmes conditions, sur une même durée et la même journée.

Tableau 6-9 Rendements d'enlèvement du silicium calculés lors du traitement de la solution de rinçage par ajout de $Ca(OH)_2$, selon des calculs basés sur le silicium détecté dans le précipité (base solide) ou dans la solution post-précipitation (base liquide)

Essai	Si - base solide (%)	Si - base liquide (%)
A	34	47
B	24	28
C	27	32
D	76	75
E	60	64

Deux des précipités (essais A et E) ont été analysés par DRX afin d'identifier certaines phases minérales présentes. L'allure générale des spectres, dont un exemple est présenté à la Figure 6-8, suggère cependant une forte présence de phases amorphes. Le spectre du précipité pour lequel l'ajout de chaux a été le plus important (essai E) a présenté une plus forte intensité des pics cristallins caractéristiques pour la chaux ($Ca(OH)_2$ identifié comme étant de la portlandite). L'aspect amorphe pourrait s'expliquer par le fait que le mécanisme d'enlèvement des impuretés

par la chaux passe par la précipitation à la surface des particules de chaux, plutôt que par une dissolution de la chaux suivie d'une précipitation de nouvelles particules. Ce phénomène a d'ailleurs été documenté dans le cadre du procédé Bayer (Xu et al., 2020). Ainsi, les rendements d'enlèvement élevés observés lors des ajouts de chaux plus importants s'expliqueraient en partie par une plus grande disponibilité de surface pour réagir. Il est aussi intéressant de noter que les particules sédimentent de plus en plus rapidement au fur et à mesure que les essais progressent.



Famille-Minéral	%
Quartz	0,02
Calcite	34,54
Dolomite	3,34
Portlandite	27,79
Graphite	20,95
Gypsum	2,47
Clinochlore	4
Alunite	6,9

Famille-Minéral	%
Calcite	35,67
Portlandite	50,14
Clinochlore	1
Alunite	6,26
Quartz	0,1
Dolomite	1,01
Graphite	4,22
Gypsum	1,59

Figure 6-8 Spectre DRX et espèces minérales en présence a) essai A et b) essai E

En résumé, les essais de dopage en Si lors de la fusion alcaline et de traitement des solutions de rinçage réalisés permettent de voir qu'un excès de Si peut nuire au procédé de purification du graphite par fusion alcaline-lixiviation HCl. Toutefois, la précipitation à la chaux permet de traiter les solutions alcalines afin d'en réduire la teneur en silicium, permettant ainsi d'envisager d'opérer le procédé en boucle fermée et de limiter l'atteinte des teneurs critiques en Si (< 100% de dopage en Si) dans le NaOH utilisé pour la fusion alcaline.

6.3 Impuretés et mise en œuvre du recyclage

La dernière section de ce chapitre présente les différentes composantes des essais de purification du graphite par fusion alcaline en recyclant le NaOH lors du premier lavage en mode co-courant (soit avec de l'eau fraîche pour toutes les étapes de lavages) à l'aide de l'approche de simulation proposée afin de prédire l'effet des différents paramètres et de faire émerger des observations pertinentes quant aux conditions d'opération possibles. Les résultats de purification avec dopage en Si suggèrent qu'une accumulation modérée dans le système (dopage à 50%) n'a pas eu d'effet important sur la pureté du graphite final produit, contrairement aux taux de dopage de 100% et 200%. Tel que présenté au début de la Section 6.3, pour les conditions opératoires utilisées, le cas d'un taux de dopage de 100% correspond à une accumulation équivalente à 7,67 fois la quantité d'impuretés solubles contenues dans le graphite de départ, alors qu'un taux de dopage de 50% représente une accumulation de 3,83 fois la quantité d'impuretés solubles dans le graphite de départ.

Pour le silicium, il a été démontré que l'accumulation dans le système doit être inférieure à celle correspondant au scénario où l'unique sortie pour les impuretés solubles est dans la solution contenue dans le gâteau de filtration (c.-à-d. le scénario 100%). Dans ces conditions, il devient alors nécessaire de mettre en place un deuxième flux de sortie pour les impuretés solubles. Une étape de traitement de la solution caustique recyclée avec de la chaux pourrait alors être utilisée pour réduire la quantité résiduelle de Si en solution et ainsi en réduire son accumulation dans le système (Figure 6-9 reprenant la Figure 3-8 avec l'ajout du traitement de la solution de rinçage ou solution caustique par ajout de $Ca(OH)_2$).

Le système présenté en Figure 6-9 intègre une deuxième sortie d'impuretés par le flux *K*. Cette deuxième sortie fait en sorte que ce n'est plus la totalité de la recirculation qui équivaut à l'accumulation, mais seulement le flux *L*. Des facteurs pour la portion de la recirculation qui est

traitée (γ) ainsi que pour le rendement d'enlèvement des impuretés (β) dans le traitement de la solution caustique sont ainsi définis afin de résoudre le système. Les facteurs γ et β sont des pourcentages adimensionnels, tout comme les diverses teneurs X_i. Les divers flux sont considérés comme étant massique. Les Équations 6-2 à 6-4 correspondent aux bilans de masse autour des nœuds du fractionnement de la recirculation (Y) et du traitement de la solution (TS).

$$F = H + I \qquad \text{(Éq. 6-2)}$$

$$I = \gamma F = F - H \qquad \text{(Éq. 6-3)}$$

$$J = I + R - K \qquad \text{(Éq. 6-4)}$$

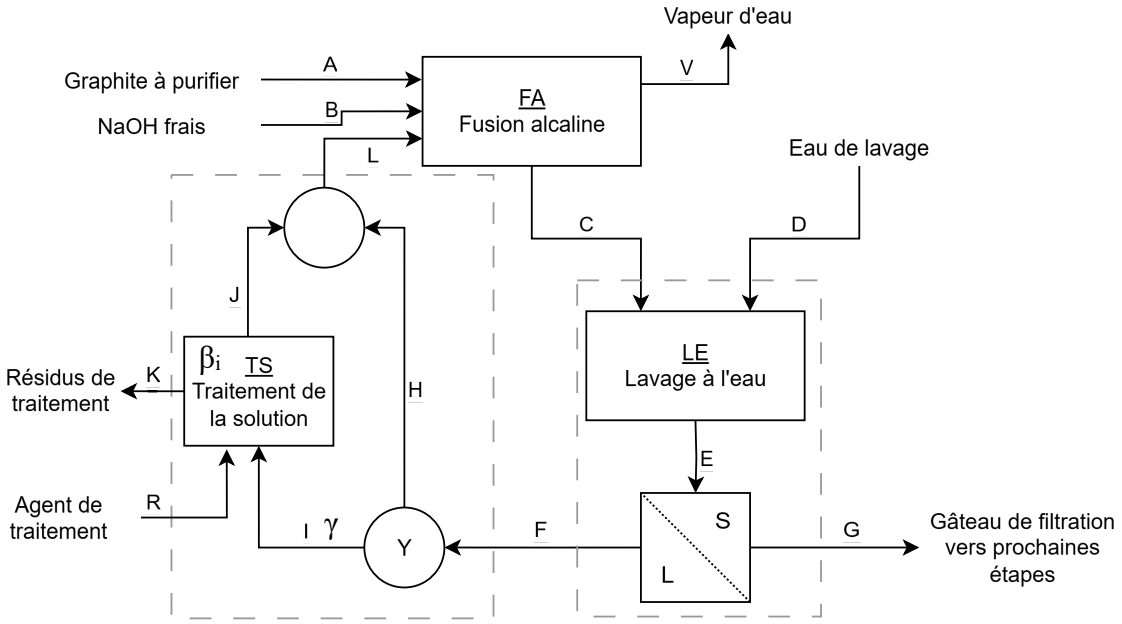


Figure 6-9 Schéma simplifié de la circulation des impuretés à la fusion alcaline et au premier lavage avec l'ajout d'un traitement de la solution alcaline recyclée

En intégrant un facteur de rendement d'enlèvement β_i pour une impureté i donnée, dont la concentration massique dans un flux K est donnée par X_i, il est possible de définir la quantité de

cette impureté se retrouvant dans le flux K et ainsi d'établir les bilans d'espèces à l'aide des Équations 6-5 et 6-6.

$$X_{i_K}K = \beta_i X_{imp_I} I \qquad \text{(Éq. 6-5)}$$

$$ou\ X_{i_K}K = \beta_i \gamma X_{i_F} F \qquad \text{(Éq. 6-6)}$$

La quantité d'impureté dans le flux L peut alors être définie comme étant $X_{i_L}L$ (Équation 6-7).

$$X_{i_L}L = X_{i_F}F(1 - \beta_i \gamma) \qquad \text{(Éq. 6-7)}$$

Il est maintenant possible d'exprimer le bilan d'une impureté i donnée autour des opérations de fusion alcaline, de lixiviation acide et de séparation solide/liquide selon l'Équation 6-8.

$$X_{i_L}L + X_{i_A}A = X_{i_F}F + X_{i_G}G \qquad \text{(Éq. 6-8)}$$

En substituant $X_{i_F}F$ par son expression donnée par l'Équation 6-7 dans l'Équation 6-8, nous obtenons les Équation 6-9 à 6-12.

$$X_{i_L}L + X_{i_A}A = \frac{X_{i_L}L}{(1 - \beta_i \gamma)} + X_{i_G}G \qquad \text{(Éq. 6-9)}$$

$$X_{i_A}A - X_{i_G}G = \frac{X_{i_L}L}{(1 - \beta_i \gamma)} - X_{i_L}L \qquad \text{(Éq. 6-10)}$$

$$X_{i_A}A - X_{i_G}G = X_{i_L}L\left(\frac{1}{1 - \beta_i \gamma} - 1\right) \qquad \text{(Éq. 6-11)}$$

$$X_{i_L}L = \frac{X_{i_A}A - X_{i_G}G}{\left(\frac{1}{1-\beta_i\gamma} - 1\right)} \qquad \text{(Éq. 6-12)}$$

Il est plus pratique d'exprimer la quantité de solution retirée du système en l'exprimant en tant qu'une fraction de la solution totale alimentant la filtration. Cela équivaut donc à l'inverse du ratio exprimé par l'Équation 3-37, soit $\frac{X_{eau_G}G_{(l)}}{X_{eau_E}E_{(l)}}$.

Puisque $\frac{X_{eau_F}F_{(l)}}{X_{eau_G}G_{(l)}}$ correspond à $Taux_{rel_max}$ (Équations 3-34), l'Équations 3-37 peut être réarranger pour obtenir l'Équation 6-13.

$$\frac{X_{eau_G}G_{(l)}}{X_{eau_E}E_{(l)}} = \frac{1}{Taux_{rel_max} + 1} \qquad \text{(Éq. 6-13)}$$

En définissant $\frac{X_{eau_G}G_{(l)}}{X_{eau_E}E_{(l)}}$ comme étant un taux de saignée d'une impureté φ et en substituant $Taux_{rel_max}$ par son expression défini par l'Équation 3-41 dans l'Équation 6-13, il est alors possible de définir φ à l'aide des Équations 6-14 et 6-15.

$$\varphi = \frac{1}{\frac{R_{Eau/Gr.}\left(1 - X_{eau_G}\left(\frac{R_{Eau/Gr.} + R_{NaOH/Gr.}}{R_{Eau/Gr.}}\right)\right)}{X_{eau_G}} - 1 + 1} \qquad \text{(Éq. 6-14)}$$

$$\varphi = \frac{X_{eau_G}}{R_{Eau/Gr.}\left(1 - X_{eau_G}\left(\frac{R_{Eau/Gr.} + R_{NaOH/Gr.}}{R_{Eau/Gr.}}\right)\right)} \qquad \text{(Éq. 6-15)}$$

Il est alors possible d'exprimer les impuretés enlevées dans le gâteau de filtration à l'aide de ce facteur φ (Équation 6-16).

$$X_{i_G}G = \varphi\left(X_{i_L}L + X_{i_A}A\right) \qquad \text{(Éq. 6-16)}$$

En substituant le terme $X_{i_G}G$ dans l'Équation 6-12, il devient alors possible d'obtenir une équation définissant la relation entre la quantité d'impuretés dans le flux de retour L et les facteurs α, β_i et γ (Équation 6-21).

$$X_{i_L}L = \frac{X_{i_A}A - \varphi\left(X_{i_L}L + X_{i_A}A\right)}{\left(\frac{1}{1-\beta_i\gamma} - 1\right)} \qquad \text{(Éq. 6-17)}$$

$$X_{i_L}L = \frac{X_{i_A}A - \varphi X_{i_L}L + -\varphi X_{i_A}A}{\left(\frac{1}{1-\beta_i\gamma} - 1\right)} \qquad \text{(Éq. 6-18)}$$

$$X_{i_L}L\left(\frac{1}{1-\beta_i\gamma} - 1\right) + \varphi X_{i_L}L = X_{i_A}A - \varphi X_{i_A}A \qquad \text{(Éq. 6-19)}$$

$$X_{i_L}L\left(\left(\frac{1}{1-\beta_i\gamma} - 1\right) + \varphi\right) = (1-\varphi)X_{i_A}A \qquad \text{(Éq. 6-20)}$$

$$X_{i_L}L = \frac{1-\varphi}{\left(\frac{1}{1-\beta_i\gamma} - 1\right) + \varphi}X_{i_A}A \qquad \text{(Éq. 6-21)}$$

Puisque φ est obtenu à partir des paramètres opératoires du lavage et de la filtration (Équation 6-15) et que β_i peut être évalué expérimentalement, l'Équation 6-21 permet de calculer la proportion de solution recirculée devant être traitée (γ) pour atteindre une quantité donnée d'impureté recirculée dans le système.

Afin d'illustrer comment ce système d'équations peut être utilisé à des fins de simulation, quatre cas de figures ont été préparés, afin de valider l'impact de divers paramètres sur la performance du système.

Ces scénarios sont :

i. Variation du rendement d'enlèvement du Si lors du traitement de la solution alcaline par ajout de $Ca(OH)_2$

ii. Variation de la teneur en Si dans le graphite initial

iii. Variation de la quantité d'eau de lavage utilisée lors du premier lavage

iv. Variation du pourcentage d'eau dans le gâteau de filtration

Les paramètres de base pour ces scénarios sont présentés dans le Tableau 6-10. La valeur maximale ciblée de Si accumulé est exprimée en gramme de Si accumulé par gramme de graphite de départ et correspond à une accumulation de 3,83 fois la masse de Si présente dans un graphite contenant 2% de quartz (0,93% Si), soit l'accumulation correspondant à l'essai avec un niveau de dopage de 50%.

En utilisant les Équations 6-15 et 6-21 ainsi que les paramètres du cas de base, il est possible de trouver, que pour maintenir le taux de recirculation du Si au même niveau que pour l'essai de dopage à 50%, la proportion de solution recirculée devant être traitée (γ) est de 21,1%. Les fractions de solution devant être traitées pour les cas d'études en fonction de la variation du paramètre sont représentés graphiquement aux Figures 6-10 à 6-13.

Tableau 6-10 Paramètres du scénario de base de simulation du bilan de recirculation du Si

Paramètres	Valeur de base
Si dans le graphite initial (%)	0,93
Si accumulé max. (g accumulé/g Graphite)	0,036
$R_{Eau/Gr.}$	5
$R_{NaOH/Gr.}$	3
X_{eau_G} (%)	30
Rendement d'enlèvement β_{Si} (%)	65

Le premier cas d'étude, illustré à la Figure 6-10, montre que la fraction de solution devant être traitée pour maintenir l'accumulation de Si au niveau spécifié augmente de façon de plus en plus importante au fur et à mesure que l'enlèvement lors du traitement de la solution alcaline (β_{Si}) devient plus faible.

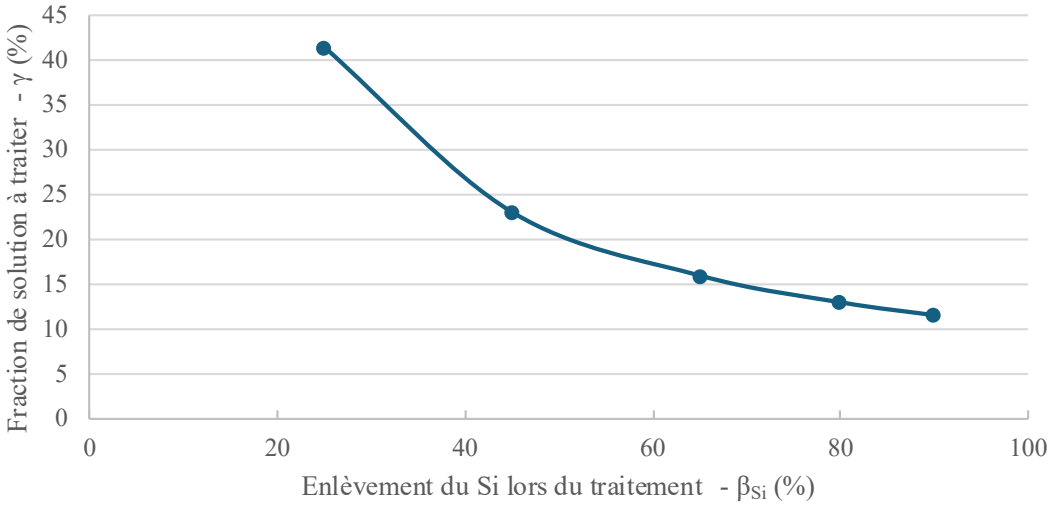


Figure 6-10 Cas 1 : Fraction de solution à traiter (γ) en fonction de l'enlèvement du Si lors du traitement de la solution alcaline par ajout de $Ca(OH)_2$

Il est également possible de constater qu'à des niveaux d'enlèvement plus élevés, la fraction de solution devant être traitée ne diminue pas beaucoup, ce qui correspond au fait que la quantité de Si dans le graphite devient graduellement par rapport à la quantité recirculée. Ceci confirme que l'atteinte de taux d'enlèvement très élevés (> 90%) n'est probablement pas requise. Ces observations sont pertinentes pour trouver un équilibre au niveau du système de traitement de la solution.

La deuxième étude de cas, illustrée à la Figure 6-11, montre que la relation entre la fraction de solution alcaline riche en impuretés devant être traitée et la teneur en Si dans le graphite de départ est pratiquement linéaire. À de faibles teneurs en Si (< 0,4% Si), le traitement de la solution caustique pourrait ne pas être requis, car la saignée par la filtration serait suffisante. Cependant, plus la teneur en Si dans le graphite de départ est élevé, plus le système de traitement de la solution

alcaline devrait avoir une capacité importante. Il est toutefois important de noter que l'impact d'une accumulation en Si sur du graphite contenant des teneurs de départ différente n'a pas été testé et qu'il est possible que l'accumulation acceptable dans le système puisse être différente, sans compter que la forme minérale sous laquelle se présente le Si pourra aussi avoir un impact important.

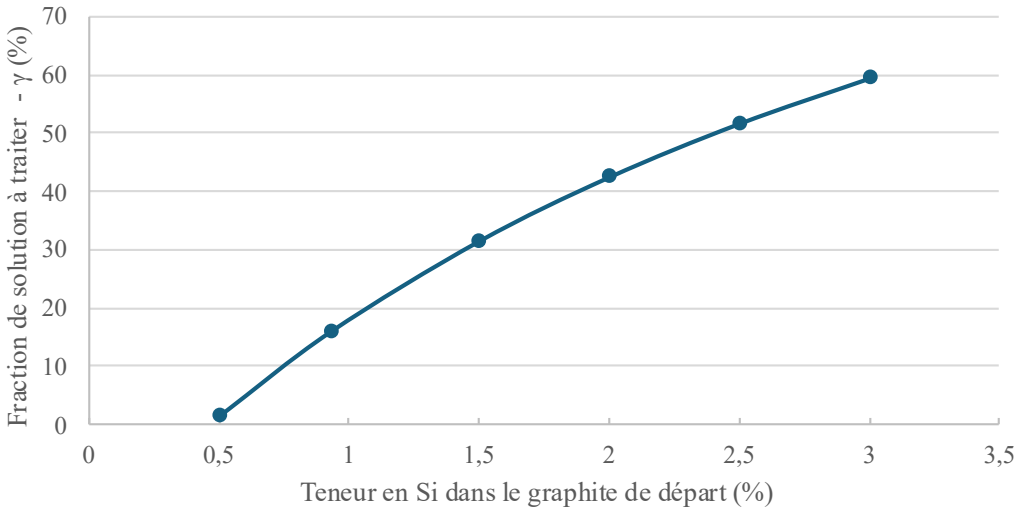


Figure 6-11 Cas 2 : Fraction de solution à traiter (γ) en fonction de la teneur en Si dans le graphite de départ

La troisième étude de cas, illustrée à la Figure 6-12, montre que la fraction de solution devant être traitée atteint un plateau à des ratios Eau/Graphite plus élevé (> 15%). Cela peut laisser croire que l'augmentation de la quantité d'eau lors du premier lavage aura peu d'impact sur le système d'enlèvement, mais ce n'est pas le cas. Bien que la fraction de solution devant être traitée se stabilise, la capacité volumique du système de traitement devra être augmentée à mesure que le ratio Eau/Graphite augmentera. Par exemple, pour un ratio Eau/Graphite de 10/1 (10 m^3 d'eau par tonne de graphite), la fraction de solution devant être traitée est de 30%, alors que pour un ratio Eau/Graphite de 15/1, cette fraction est de 33%. En estimant que le volume de solution est égal à la quantité d'eau utilisée, il faudrait toutefois traiter 3 m^3 de solution pour le ratio Eau/Graphite de 10/1 contre 5 m^3 pour le ratio Eau/Graphite de 15/1, soit une augmentation relative de 67% de la

capacité volumique requise pour le système de traitement de la solution alcaline par $Ca(OH)_2$. Cette augmentation, en plus d'avoir un impact significatif sur les coûts de construction, entraîne une augmentation des coûts liés à l'évaporation de l'eau du flux à recirculer et du réactif chimique utilisé (i.e., $Ca(OH)_2$). Afin de minimiser les coûts potentiellement élevés associés à l'énergie requise pour évaporer l'eau contenue dans la solution recirculée pendant l'étape de fusion alcaline, il pourrait être intéressant de considérer la préconcentration de cette solution. Cette préconcentration peut être effectuée à l'aide d'évaporateurs. Ces derniers peuvent être à simple ou double effets et opérer à pression atmosphérique ou à pression négative. Opérer en pression négative peut améliorer l'efficacité de ce type d'équipement (Elmas, 2017; Prajapati & Trivedi, 2023). Les procédés membranaires utilisés pour enlever certaines impuretés contenues dans les solutions caustiques peuvent également être utilisés pour la préconcentration (Dilaver et al., 2023; Tunç et al., 2014), tout comme les procédés d'osmose inverse (Suchy, 2006).

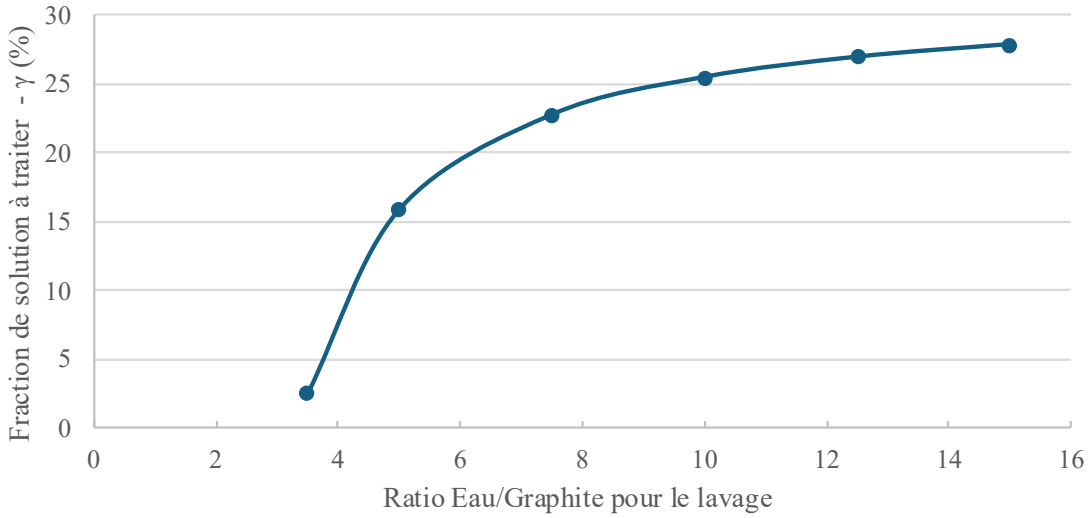


Figure 6-12 Cas 3 : Fraction de solution à traiter (γ) en fonction du ratio Eau/Graphite

La quatrième étude de cas, illustré à la Figure 6-13, montre qu'à partir d'un certain pourcentage d'eau dans le gâteau de filtration (environ 42% aux conditions choisies), la fraction de solution à traiter devient nulle. Cette observation est importante car elle mène à se questionner sur la conception du procédé en tant que tel. Bien que contre-intuitif, il pourrait par exemple être plus

intéressant de viser un pourcentage d'eau plus élevé lors de la séparation solide/liquide, même si cela réduit la récupération de solution caustique résiduelle. En effet, cette augmentation du pourcentage d'eau dans le gâteau pourrait diminuer la nécessité d'implanter un système de traitement de la solution pour en retirer le Si, ce qui pourrait diminuer les coûts de construction. Toutefois, il serait attendu que les coûts unitaires en acide dans l'étape subséquente seraient plus élevés. L'intégration d'une étape de rinçage du gâteau avant la lixiviation acide pourrait également s'avérer nécessaire pour réduire les risques de formation de gel de silice. Ces points ramènent l'importance des points développés au Chapitre 5 par rapport à l'effet positif de la minimisation de la quantité d'eau recirculée sur l'économique du recyclage de la solution caustique.

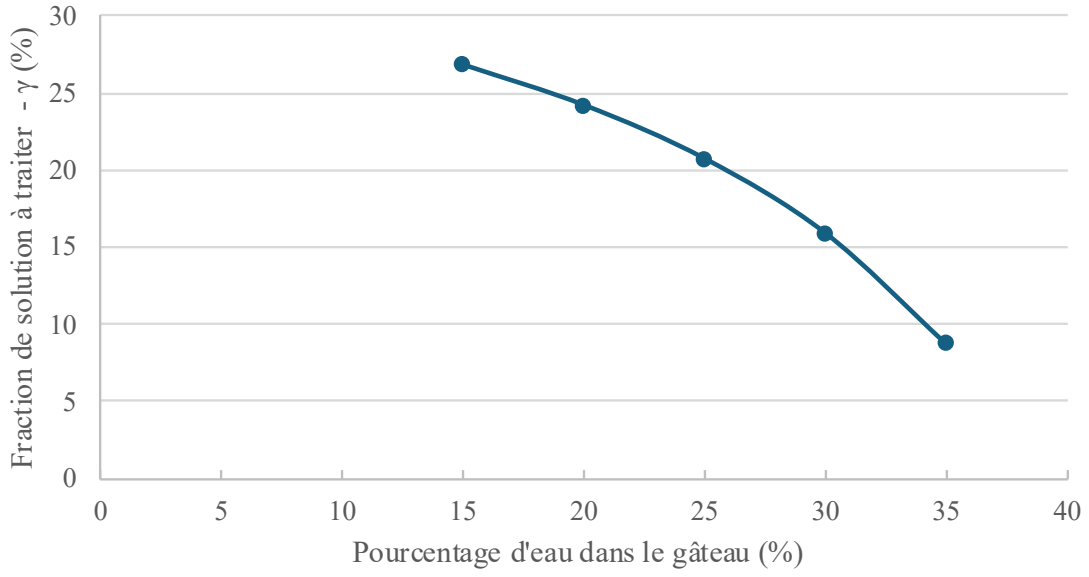


Figure 6-13 Cas 4 : Fraction de solution à traiter (γ) requise en fonction du pourcentage d'eau dans le gâteau

Les différentes études de cas présentées montrent que l'utilisation d'une simulation en apparence simple peut appuyer le développement d'un procédé. À la lumière des résultats obtenus pour des différentes études de cas, il est recommandé de valider l'impact d'une accumulation en Si par la recirculation de lots de NaOH vers la fusion alcaline sur plusieurs cycles, notamment lors du

traitement de graphite initial en contenant une plus forte concentration, afin de confirmer si le taux d’accumulation tolérable reste le même ou s’il change.

CHAPITRE 7 CONCLUSIONS

Ce projet de recherche a pour but d'étudier puis de simuler l'effet des paramètres opératoires sur les performances du procédé de purification d'un concentré de graphite par fusion caustique et lixiviation acide. Dans un premier temps, il était nécessaire de confirmer la possibilité d'atteindre le niveau de pureté requis ainsi que les conditions nécessaires. Dans un deuxième temps, la possibilité de recycler et réutiliser la soude caustique résiduelle de façon économique devait être évalué. Enfin, puisque le recyclage de la solution caustique dans le procédé peut mener à une accumulation des impuretés dans le système, il était nécessaire de tester l'effet de ce phénomène sur la pureté du graphite après traitement.

Le Chapitre 4 a présenté les résultats d'essais de purification par fusion alcaline suivie d'une lixiviation au HCl. La faible teneur en cendres (<0,05%) atteinte lors de certains essais suggère que le niveau de pureté pourrait correspondre à celui visé pour le graphite utilisé dans la fabrication de batteries pour véhicules électriques. Des analyses avec des méthodes plus précises ainsi qu'une caractérisation électrochimique pourraient permettre de confirmer la capacité du traitement proposé à produire un graphite répondant aux critères de cette application. Il a d'ailleurs été possible de montrer que l'ajout de la soude caustique sous forme de solution avant la fusion alcaline pouvait avoir un impact bénéfique (fractions de cendres de 0,02% dans le graphite final lorsque la soude est ajoutée sous forme d'une solution aqueuse vs. 0,08 à 0,23% lorsque la soude était ajoutée sous forme solide). Les résultats ont également confirmé que parmi les principales impuretés, le soufre, l'aluminium et le silicium sont principalement enlevés lors de l'étape alcaline, alors que le fer et le calcium le sont lors de l'étape acide. Les résultats de ce chapitre permettent donc de répondre au premier objectif spécifique qui était de comprendre comment chacune des étapes affecte l'enlèvement des impuretés.

L'article qui compose le chapitre cinq a présenté les résultats de simulation du recyclage de la soude caustique à l'étape de la fusion alcaline. Il y est montré que le facteur principal influençant les coûts d'opération du recyclage de NaOH est l'énergie requise pour l'évaporation de l'eau, et que c'est au-delà d'un ratio NaOH/graphite de 0,4 que le gain en soude caustique fraîche est suffisamment important pour rendre le recyclage de solution caustique économique. Ceci répond au deuxième objectif spécifique qui était de simuler le recyclage de la soude caustique pour en évaluer le potentiel économique. Des résultats d'enlèvement d'impuretés d'une solution caustique

produite lors de la purification de graphite sont également présentés dans l'article et montrent que la chaux permet de diminuer de 45% la quantité d'aluminium et de 75% celle de silicium en solution, bien que la cinétique de cette réaction soit plutôt lente (> 60 minutes) et tend à approcher un taux d'enlèvement de manière asymptotique.

Les essais de filtrations présentés au Chapitre 6 permettent de valider la plage de taux d'humidité envisageables lors de la filtration du graphite après le lavage de la fusion alcaline. Un taux d'humidité de 31% a été obtenu avec une filtration sous vide et un différentiel de pression de -0,4 bar. Une approche par bilan de matière a été dressé afin de définir les équations permettant de calculer le taux d'accumulation maximal théorique des impuretés solubles dans le système en fonction des conditions opératoires définies. Ces équations ont été utilisées pour calculer le taux d'accumulation correspondant à un ensemble de conditions spécifiques et ensuite procéder à des essais de purification en dopant le système avec du silicate de sodium. Ces essais ont montré qu'à un niveau de dopage d'environ 50% du taux d'accumulation théorique, il a été possible d'atteindre un graphite d'une pureté similaire à celui d'un essai sans dopage, mais qu'au-dessus de ces niveaux, des impacts sur la pureté du produit final sont probables. Enfin, une stratégie de recyclage de la solution caustique permettant le contrôle de l'accumulation des impuretés (qui pourrait être un simple ajout de chaux) a été simulée, révélant que l'impact des paramètres comme l'humidité du gâteau ou la teneur en Si initiale est complexe, leurs relations avec la fraction de solution à traiter étant toutes non-linéaires. Le chapitre 6 répond ainsi au troisième objectif spécifique du projet qui était d'évaluer expérimentalement l'impact potentiel de l'accumulation d'impuretés dû au recyclage de la soude caustique sur la purification d'un concentré de graphite

Les résultats présentés supportent ainsi la possibilité de recycler la soude caustique dans un procédé de purification du graphite. Des zones d'ombre demeurent toutefois à explorer, telles que l'impact de l'accumulation d'autres espèces d'impuretés ainsi que l'optimisation du recyclage de la solution caustique recirculée. Les points à prioriser pour cette optimisation sont la diminution de 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 caustique. 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.

Bibliographie

Adham, K., & Bowes, G. (2018). Natural Graphite Purification Through Chlorination in Fluidized Bed Reactor. Dans B. R. Davis, M. S. Moats, S. Wang, D. Gregurek, J. Kapusta, T. P. Battle, M. E. Schlesinger, G. R. Alvear Flores, E. Jak, G. Goodall, M. L. Free, E. Asselin, A. Chagnes, D. Dreisinger, M. Jeffrey, J. Lee, G. Miller, J. Petersen, V. S. T. Ciminelli, … T. Bhambhani (Éds.), *Extraction 2018* (p. 2505-2512). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_211

Adham, K., & Francey, S. (2023). A comparison of production routes for natural versus synthetic graphites destined for battery material. Dans Metallurgy and Materials Society of the Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum (CIM) (Éd.), *Proceedings of the 62nd Conference of Metallurgists, COM 2023* (p. 397-403). Springer Nature Switzerland. https://doi.org/10.1007/978-3-031-38141-6_50

Aditya, A., Suresh, A., Sriramoju, S. K., Dash, P. S., Pati, S., & Padmanabhan, N. P. H. (2018). Optimization study of sodium hydroxide consumption in the coal demineralization process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *39*(4), 250-257. https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1415208

Al-Ani, T., Leinonen, S., Ahtola, T., & Salvador, D. (2020). High-Grade Flake Graphite Deposits in Metamorphic Schist Belt, Central Finland—Mineralogy and Beneficiation of Graphite for Lithium-Ion Battery Applications. *Minerals*, *10*(8), 680. https://doi.org/10.3390/min10080680

Aylmore, M. G. (2019). Automated Mineralogy. Dans S. K. Kawatra & C. Young (Éds.), *SME mineral processing & extractive metallurgy handbook* (Vol. 1, p. 43-68). Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Inc.

Baig, S., Ahmed, M., Batool, A., Bashir, A., Mumtaz, S., Ikram, M., Saeed, M., Shahzad, K., Farooq, M. U., Maqsood, A., Ikram, M., Baig, S., Ahmed, M., Batool, A., Bashir, A., Mumtaz, S., Ikram, M., Saeed, M., Shahzad, K., … Ikram, M. (2022). Introductory Chapter : Brief Scientific Description to Carbon Allotropes – Technological Perspective. Dans *Graphene—A Wonder Material for Scientists and Engineers*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.107940

Barakat, M. A., El-Sheikh, S. M., & Farghly, F. E. (2005). Regeneration of spent alkali from aluminum washing. *Separation and Purification Technology*, *46*(3), 214-218. Scopus. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.05.010

Bedrossian, S., & Connell, M. (2014). An overview of hydrochloric acid regeneration in rare earth processing. *COM 2014 - Conference of Metallurgists Proceedings*. COM 2014 - Conference of Metallurgists.

Bhima Rao, R., & Patnaik, N. (2004). Preparation of high pure graphite by alkali digestion method. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, *33*(5), 257-260. https://doi.org/10.1111/j.1600-0692.2004.00697.x

Chehreh Chelgani, S., Rudolph, M., Kratzsch, R., Sandmann, D., & Gutzmer, J. (2016). A Review of Graphite Beneficiation Techniques. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *37*(1), 58-68. https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1115992

Cheng, Q., Marchetti, B., Chen, X., Xu, S., & Zhou, X.-D. (2022). Separation, purification, regeneration and utilization of graphite recovered from spent lithium-ion batteries—A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(2), 107312. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107312

Cyriac, B. (2023). Zirconia : Synthesis and Characterization. Dans U. M. Basheer Al-Naib (Éd.), *Zirconia—New Advances, Structure, Fabrication and Applications*. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.111737

De Yoreo, J. J., & Vekilov, P. G. (2003). Principles of Crystal Nucleation and Growth. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *54*(1), 57-93. https://doi.org/10.2113/0540057

Dietrich LeVier, M. (2019). Analytical Testing. Dans S. K. Kawatra & C. Young (Éds.), *SME mineral processing & extractive metallurgy handbook* (Vol. 1, p. 19-42). Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Inc.

Dilaver, M., Soydemir, G., Dursun, M., Murat Hocaoğlu, S., Keskinler, B., Ağtaş, M., Koyuncu, İ., & Alp, K. (2023). Highly alkali caustic discharges recovery using tubular and disc type of ceramic membranes and its applicability as a near zero liquid discharge opportunity in the textile industry. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *11*(6), 111351. https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111351

Du, F., Warsinger, D. M., Urmi, T. I., Thiel, G. P., Kumar, A., & Lienhard V, J. H. (2018). Sodium Hydroxide Production from Seawater Desalination Brine : Process Design and Energy Efficiency. *Environmental Science & Technology*, *52*(10), 5949-5958. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01195

Elmas, E. T. (2017). Evaporation Plant for Recycling of Caustic Soda. *International Journal of Engineering Technologies IJET*, *3*(3), 176-185. https://doi.org/10.19072/ijet.331578

Felbinger, T., Graf, C., & Haus, R. (2020). Advanced process technology for spherical graphite. *Proceedings of the 59th Conference of Metallurgists, COM 2020: The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.* Conference of Metallurgists.

Gao, J., Bu, X., Dong, L., Qiu, Y., Xie, G., & Chehreh Chelgani, S. (2024). Natural Graphite Froth Flotation-An Overview. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *46*(2), 306-323. https://doi.org/10.1080/08827508.2024.2305384

Gautier, M., Laflamme, P., & Garant, M. (2022). *Production et optimisation des paramètres de la purification du graphite Mason Graphite (Programme PARIDM)* (Non Public T2494). COREM.

Ge, L., Gong, X., Wang, Z., Zhao, L., Wang, Y., & Wang, M. (2015). Sulfur removal from bauxite water slurry (BWS) electrolysis intensified by ultrasonic. *Ultrasonics Sonochemistry*, *26*, 142-148. Scopus. https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.03.010

Gong, D., Zhou, K., Peng, C., Li, J., & Chen, W. (2019). Sequential extraction of tungsten from scheelite through roasting and alkaline leaching. *Minerals Engineering*, *132*, 238-244. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.12.017

Gräfe, M., Power, G., & Klauber, C. (2011). Bauxite residue issues : III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*, *108*(1-2), 60-79. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.004

Graphite Products. (2023, avril 27). EPD International. https://ecga.net/wp-content/uploads/2023/05/pcr2023-02-Graphite-products-v1-0-1.pdf

Guo, H. F., Chao, B., Zhao, Z. Q., & Nan, D. (2021). Research on purification technology of ultra large flake graphite based on alkali-acid method. *Materials Science Forum*, *1036*, 104-113. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1036.104

Guo, L., Xie, Y., Sun, W., Xu, Y., & Sun, Y. (2023). Research Progress of High-Salinity Wastewater Treatment Technology. *Water*, *15*(4), 684. https://doi.org/10.3390/w15040684

Haynes, W. M. (Éd.). (2014). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95th éd.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b17118

Hong, T., Luo, J., Liu, M., Zheng, S., & Zhang, Y. (2019). Desilication of concentrated alkali solution by novel desilication reagent calcium hydroferrocarbonate : Part II. Desilication reaction and kinetics. *Hydrometallurgy*, *184*, 123-131. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.12.010

Hong, T., Luo, J., Mumford, K. A., Stevens, G. W., & Zheng, S. (2019). Desilication of concentrated alkali solution by novel desilication reagent calcium hydroferrocarbonate : Part III. Standard thermodynamics investigation of desilication reaction using hydroferrite desilication reagents. *Hydrometallurgy*, *187*, 212-220. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.011

Hong, T., Zhang, Y., Liu, M., Zheng, S., & Zhang, Y. (2018). Desilication of concentrated alkali solution by novel desilication reagent calcium hydroferrocarbonate : Part I. Synthesis of desilication reagent. *Hydrometallurgy*, *182*, 21-26. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.014

Imarc. (2025). Caustic Soda Market Size, Share, Trends and Forecast by Product Type, Manufacturing Process, Grade, Application, and Region, 2025-2033. https://www.imarcgroup.com/caustic-soda-market

Iritani, E. (2003). Properties of Filter Cake in Cake Filtration and Membrane Filtration. *KONA Powder and Particle Journal*, *21*(0), 19-39. https://doi.org/10.14356/kona.2003007

Jara, A. D., Betemariam, A., Woldetinsae, G., & Kim, J. Y. (2019). Purification, application and current market trend of natural graphite : A review. *International Journal of Mining Science and Technology*, *29*(5), 671-689. https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.04.003

Jara, A. D., & Kim, J. Y. (2020). Chemical purification processes of the natural crystalline flake graphite for Li-ion Battery anodes. *Materials Today Communications*, *25*, 101437. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101437

Joni, I. M., Rukiah, & Panatarani, C. (2020). *Synthesis of silica particles by precipitation method of sodium silicate : Effect of temperature, pH and mixing technique*. 080018. https://doi.org/10.1063/5.0003074

Kamaratou, M., Spinthaki, A., Disci, D., & Demadis, K. D. (2024). Ferric silicate precipitates relevant to geothermal systems : Delineation of their complex formation. *Geothermics*, *123*, 103118. https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2024.103118

Kinsela, A. S., Jones, A. M., Bligh, M. W., Pham, A. N., Collins, R. N., Harrison, J. J., Wilsher, K. L., Payne, T. E., & Waite, T. D. (2016). Influence of Dissolved Silicate on Rates of Fe(II) Oxidation. *Environmental Science & Technology*, *50*(21), 11663-11671. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03015

Lamothe, M. (2004). Le microscope électronique à balayage. Dans Association de traitement thermique et de traitement de surface (Éd.), *Métallographie et techniques d'analyse* (p. 89-101). Dunod.

Li, J., Hou, S., Su, J., Li, K., Wei, L., Ma, L., Shen, W., Kang, F., & Huang, Z. (2019). Beneficiation of ultra-large flake graphite and the preparation of flexible graphite sheets from it. *New Carbon Materials*, *34*(2), 205-210. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60012-0

Li, X., Zhou, F., Gao, S., Zhao, J., Wang, D., & Yin, H. (2022). NaOH-assisted low-temperature roasting to recover spent LiFePO4 batteries. *Waste Management*, *153*, 347-354. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.09.026

Liu, H., Yin, J., Zhao, J., Wen, Q., Li, J., Wang, Z., Li, Z., Lei, Y., & Wang, G. (2024). Experimental Investigation on the Purification of Natural Flake Graphite with Auxiliary Alkali-Acid Method. *JOM*, *76*(5), 2586-2594. https://doi.org/10.1007/s11837-024-06493-7

Liu, Z., Yan, H., Ma, W., Xie, K., Xu, B., & Zheng, L. (2020). Digestion behavior and removal of sulfur in high-sulfur bauxite during bayer process. *Minerals Engineering*, *149*, 106237. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106237

Lord, V. (2021). *Étude du comportement hydrogéochimique des rejets d'une mine de graphite* (public) [Polytechnique Montréal]. https://publications.polymtl.ca/6627/

Lu, X. J., & Forssberg, E. (2002). Preparation of high-purity and low-sulphur graphite from Woxna fine graphite concentrate by alkali roasting. *Minerals Engineering*, *15*(10), 755-757. https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00172-3

Luchese, C. L., Engel, J. B., & Tessaro, I. C. (2024). A Review on the Mercerization of Natural Fibers : Parameters and Effects. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *41*(3), 571-587. https://doi.org/10.1007/s11814-024-00112-6

Matinfar, M., & Nychka, J. A. (2024). Process Mapping of the Sol–Gel Transition in Acid-Initiated Sodium Silicate Solutions. *Gels*, *10*(10), 673. https://doi.org/10.3390/gels10100673

Meadows, D. G. (2019). Filtration. Dans S. K. Kawatra & C. Young (Éds.), *SME mineral processing & extractive metallurgy handbook* (Vol. 1, p. 1081-1106). Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Inc.

Menting, V. L. (1994). *Solubility Studies of Iron(III) Oxides and Hydroxides* [Portland State University]. https://doi.org/10.15760/etd.6729

Moreno, R. A., Falconi, I. B. A., Gonçalves, T. A. M., Seno Júnior, R., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2022). Sodium recovery from crystallization waste of Bayer liquor in alumina beneficiation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *100*(S1), S225-S235. https://doi.org/10.1002/cjce.24126

Mwase, J. M., & Safarian, J. (2022). Desilication of sodium aluminate solutions from the alkaline leaching of calcium-aluminate slags. *Processes*, *10*(9), Article 9. https://doi.org/10.3390/pr10091769

Naranpanawa, H. M. H. D. K., Amaraweera, T. H. N. G., Balasooriya, N. W. B., Attanayake, A. N. B., & Wijayasinghe, H. W. M. A. C. (2023). Development of vein graphite by optimizing the NaOH concentration in alkali roasting-acid leaching process for the anode application in rechargeable Li-ion batteries. *Ionics*, *29*(1), 129-144. https://doi.org/10.1007/s11581-022-04819-6

O'Brien, T., Bommaraju, T. V., & Hine, F. (2005a). History of the Chlor-Alkali Industry. Dans *Handbook of chlor-alkali technology* (p. 17-36). Springer.

O'Brien, T., Bommaraju, T. V., & Hine, F. (2005b). Product Handling. Dans *Handbook of chlor-alkali technology* (p. 765-1011). Springer.

Ostap, S. (1984). Effect Of Bauxite Mineralogy On Its Processing Characteristics. *Bauxite*, 651-671.

Park, J., Cho, S.-J., Shin, S., Kim, R., Shin, D., & Shin, Y. (2025). Overview of graphite supply chain and its challenges. *Geosciences Journal*. https://doi.org/10.1007/s12303-025-00027-2

Pierson, H. O. (1993a). Chapter 4 : Synthetic Carbon and Graphite : Carbonization and Graphitization. Dans *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : Properties, processing, and applications* (p. 70-86). Noyes Publications.

Pierson, H. O. (1993b). *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes : Properties, processing, and applications*. Noyes Publications.

Plukienė, R., Lagzdina, E., Juodis, L., Plukis, A., Puzas, A., Gvozdaitė, R., Remeikis, V., Révay, Z., Kučera, J., Ancius, D., & Ridikas, D. (2018). Investigation of Impurities of RBMK Graphite by Different Methods. *Radiocarbon*, *60*(6), 1861-1870. https://doi.org/10.1017/RDC.2018.93

Pokrovski, G. S., Schott, J., Farges, F., & Hazemann, J.-L. (2003). Iron (III)-silica interactions in aqueous solution : Insights from X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*(19), 3559-3573. https://doi.org/10.1016/s0016-7037(03)00160-1

Power, G., Gräfe, M., & Klauber, C. (2011). Bauxite residue issues : I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*, *108*(1-2), 33-45. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.006

Prajapati, D., & Trivedi, R. (2023). Design of flash vessel for caustic recovery plant. *Materials Today: Proceedings*, S2214785323010507. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.008

Raahauge, B. E., Evans, K., Bach, M., Thomas, D., & ter Weer, P.-H. (2019). Alumina. Dans S. K. Kawatra & C. Young (Éds.), *SME mineral processing & extractive metallurgy handbook* (Vol. 2, p. 1511-1536). Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Inc.

Ri, H., Ri, K., Kim, K., Ri, K., Yu, J., Pak, K., Choe, D., Kang, S., & Hong, S. (2022). Effective purification of graphite via low pulp density flotation-low temperature alkali roasting-acid leaching route : From laboratory-scale to pilot-scale. *Minerals Engineering*, *188*, 107852. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107852

Robinson Jr, G. R., Hammarstrom, J. M., & Olson, D. W. (2017). Graphite. Dans *Professional Paper* (1802-J). U.S. Geological Survey. https://doi.org/10.3133/pp1802J

Robshaw, T. J., Atkinson, D., Howse, J. R., Ogden, M. D., & Cumming, D. J. (2022). Recycling graphite from waste aluminium smelter Spent Pot Lining into lithium-ion battery electrode feedstock. *Cleaner Production Letters*, *2*, 100004. https://doi.org/10.1016/j.clpl.2022.100004

Santini, K., Fastert, T., & Harris, R. (2009). Soda Ash. Dans J. E. Kogel, *Industrial minerals & rocks : Commodities, markets, and uses* (7th ed., p. 859-878). Society for Mining, Metallurgy, and Exploration.

Scogings, A., & Evans, D. (2019). Graphite. Dans S. K. Kawatra & C. Young (Éds.), *SME mineral processing & extractive metallurgy handbook* (Vol. 2, p. 1735-1742). Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Inc.

Serajuddin, Md., Anand Rao, K., & Sreenivas, T. (2015). Modelling and simulation of vacuum filtration of ore slurry : A case study on limestone-hosted Indian uranium ore. *Canadian Metallurgical Quarterly*, *54*(4), 406-414. https://doi.org/10.1080/00084433.2015.1104058

Shen, K., Chen, X., Shen, W., Huang, Z.-H., Liu, B., & Kang, F. (2021). Thermal and gas purification of natural graphite for nuclear applications. *Carbon*, *173*, 769-781. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.062

Shen, L., Li, X., Lindberg, D., & Taskinen, P. (2019). Tungsten extractive metallurgy : A review of processes and their challenges for sustainability. *Minerals Engineering*, *142*, 105934. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105934

Simandl, G. J., Paradis, S., & Akam, C. (2015). *Graphite deposit types, their origin, and economic significance*.

Siramanont, J., Walder, B. J., Emsley, L., & Bowen, P. (2021). Iron incorporation in synthetic precipitated calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, *142*, 106365. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106365

Smith, P. (2009). The processing of high silica bauxites—Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy*, *98*(1-2), 162-176. Scopus. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.015

Spooren, J., Wouters, W., Michielsen, B., Seftel, E. M., & Koelewijn, S.-F. (2024). Microwave-assisted alkaline fusion followed by water-leaching for the selective extraction of the refractory metals tungsten, niobium and tantalum from low-grade ores and tailings. *Minerals Engineering*, *217*, 108963. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108963

Sriramoju, S. K., Dash, P. S., Suresh, A., & Ray, T. (2021). Integrated process for coal chemical demineralization and spent caustic regeneration- A pilot scale study. *Journal of Cleaner Production*, *327*, 129497. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129497

Sriramoju, S. K., Suresh, A., Lingam, R. K., & Dash, P. S. (2017). Mechanism of a Coal Chemical-Leaching Process and Recovery of Spent Chemicals : A Pilot-Scale Study. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, *37*(6), 293-302. https://doi.org/10.1080/19392699.2016.1179637

Suchy, M. (2006). *Caustic Treatment of the Pulp : Caustic Recovery by Reverse Osmosis* [Western Michigan University]. https://scholarworks.wmich.edu/masters_theses/4965

Theodosiou, A., Jones, A. N., & Marsden, B. J. (2017). Thermal oxidation of nuclear graphite : A large scale waste treatment option. *PLOS ONE*, *12*(8), e0182860. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0182860

Tsaousi, G. M., Toli, A., Bempelou, A., Kotsanis, D., Vafeias, M., Balomenos, E., & Panias, D. (2023). Control of Silica Gel Formation in the Acidic Leaching of Calcium Aluminate Slags with Aqueous HCl for Al Extraction. *Sustainability*, *15*(21), 15462. https://doi.org/10.3390/su152115462

Tunç, M. S., Yılmaz, L., Yetiş, Ü., & Çulfaz-Emecen, P. Z. (2014). Purification and Concentration of Caustic Mercerization Wastewater by Membrane Processes and Evaporation for Reuse. *Separation Science and Technology*, *49*(13), 1968-1977. https://doi.org/10.1080/01496395.2014.914039

Turgeon, K., Boulanger, J.-F., Bazin, C., & Goode, J. R. (2019). *Simulation of a 10 REE product SX separation plant and estimation of the capital and operating costs* (Canadian Rare Earth Element R&D Initiative, p. 1-77). Université Laval.

USGS. (2025). *Advance Data Release of the 2023 Annual Tables* (USGS) [Dataset]. https://d9-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/s3fs-public/media/files/myb1-2023-Graph-ERT.xlsx

Vu, T. T., La, D. D., Le, L. V., Pham, T. K., Nguyen, M. A., Nguyen, T. H., Dang, T. D., Um, M.-J., Chung, W., & Nguyen, D. D. (2024). Purification of Spherical Graphite as Anode for Li-Ion Battery : A Comparative Study on the Purifying Approaches. *Micromachines*, *15*(7), 827. https://doi.org/10.3390/mi15070827

Wang, H., Feng, Q., Tang, X., & Liu, K. (2016). Preparation of high-purity graphite from a fine microcrystalline graphite concentrate : Effect of alkali roasting pre-treatment and acid leaching process. *Separation Science and Technology*, *51*(14), 2465-2472. https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1206933

Wellington, M., & Valcin, F. (2007). Impact of Bayer Process Liquor Impurities on Causticization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *46*(15), 5094-5099. https://doi.org/10.1021/ie070012u

Whitfield, R., Brown, F., & Wood, L. (2017). *The Economic Benefits of Sodium Hydroxide Chemistry in Specialty Applications in the United States and Canada*.

Wijaya, N., & Zhang, L. (2011). A Critical Review of Coal Demineralization and Its Implication on Understanding the Speciation of Organically Bound Metals and Submicrometer Mineral Grains in Coal. *Energy & Fuels*, *25*(1), 1-16. https://doi.org/10.1021/ef1008192

Xie, W., Wang, Z., Kuang, J., Xu, H., Yi, S., Deng, Y., Cao, T., & Guo, Z. (2016). Fixed carbon content and reaction mechanism of natural microcrystalline graphite purified by hydrochloric acid and sodium fluoride. *International Journal of Mineral Processing*, *155*, 45-54. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2016.08.002

Xu, Y., Li, J., Chen, C., Lan, Y., & Wang, L. (2020). Desilication and recycling of alkali-silicate solution for low-grade high-silica bauxite utilization. *JOM*, *72*(7), 2705-2712. https://doi.org/10.1007/s11837-019-03934-6

Zhao, S., Cheng, S., Xing, B., Ma, M., Shi, C., Cheng, G., Meng, W., & Zhang, C. (2022). High efficiency purification of natural flake graphite by flotation combined with alkali-melting acid leaching : Application in energy storage. *Journal of Materials Research and Technology*, *21*, 4212-4223. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.001