

THÈSE

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS

Présentée et soutenue le 13 octobre 2017

par **Anne-Laure THADEE**

pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Génie des Procédés

Etude des saumures naturelles et industrielles :
approche expérimentale et par modélisation
de l'extraction du lithium par évaporation

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

- Mme. Karine BALLERAT-BUSSEROLLES
- M. Lionel MERCURY

IR-CNRS Docteur-HDR / Université Blaise Pascale-ICCF
Professeur / Université d'Orléans

EXAMINATEURS

- M. Arnault LASSIN
- Mme. Anna CHROSTOWSKA

Docteur / BRGM
Professeur/Université de Pau

DIRECTEURS

- M. Pierre CÉZAC
- M. Jean-Paul SERIN

Professeur / Université de Pau et de Pays de l'Adour
Professeur / Université de Pau et de Pays de l'Adour

INVITE

- M. Sylvain GUIGNOT

Docteur BRGM



Contenu

Liste des figures.....	5
Liste des tableaux.....	7
Introduction.....	11
1. Bibliographie.....	15
1.1 Usage et demande en sels de lithium	15
1.2 Les ressources en lithium	18
A. Sources de lithium	18
B. Formation des saumures lithinifères.....	20
C. Répartition des ressources en lithium.....	22
D. Composition des saumures majeures	23
1.3 Les procédés de production des sels de lithium	26
A. Procédés de production de sels de lithium à partir de saumures.....	27
B. Comparaison des procédés d'extraction du lithium sous forme de carbonates	32
C. Extraction du lithium et impacts sur l'environnement	34
1.4. Conclusion du chapitre bibliographique	35
Références du chapitre bibliographique	36
2. Modélisation des saumures	43
2.1. Description thermodynamique et géochimique des saumures.....	43
A. Propriétés macroscopiques des saumures.....	43
B. Propriétés thermodynamiques et géochimiques.....	45
C. Définitions	50
D. Modèle de Pitzer	50
2.2. Modélisation.....	53
A. L'outil de modélisation : PhreeqC	53
B. Optimisation des systèmes électrolytiques lithinifères	55
2.3. Scénario, prédimensionnement et sensibilité.....	65
A. Simulation de l'évaporation d'une saumure naturelle	65
B. Etude de sensibilité	69
C. Scénario exploratoire de production de zabuyelite	75
D. Conclusion	79
2.4 Conclusion générale du chapitre de modélisation des saumures.....	80

Références du chapitre modélisation	81
3. Expérimental	85
3.1. Matériels.....	85
A. Les pilotes de travail.....	85
B. Techniques d'analyse du solide.....	87
C. Techniques d'analyses liquides : la chromatographie ionique.....	89
D. Produits utilisés	91
3.2. Expériences.....	92
A. Etalonnage des appareils de chromatographie ionique.....	92
B. Préparation des saumures.....	94
C. Essais sur l'enceinte climatique.....	96
D. Essais sur le pilote de cristallisation	102
3.3. Discussion	107
3.4 Conclusion du chapitre expérimental	111
Conclusion	113
Annexes	116
Annexe A : Liste des brevets étudiés.....	117
Annexe B : Diagrammes de solubilité des systèmes Li-Na-K-Ca-Mg-Cl-SO ₄ -CO ₃	121
Annexe C: Influence de la température sur la solubilité du Li ₂ CO ₃	129
Annexe D : Détail des analyses TEM pour identification des cristaux.....	131

Liste des figures

Figure 1 : Consommation de lithium par secteur d'activité, d'après Jaskula (2016)	15
Figure 2 : Evolution de la consommation mondiale de lithium au cours du temps.....	17
Figure 3 : Exemple d'une roche lithinifère (Brown et al., 2016)	19
Figure 4 : Modèle de dépôt des saumures lithinifères (Bradley et al. 2013)	21
Figure 5 : Distribution des gisements de lithium (Labbé et Daw 2012)	22
Figure 6 : Estimation de la teneur en lithium des différentes saumures (% massique).....	24
Figure 7 : Sels de lithium et leurs applications (Ebensperger et al. 2005)	26
Figure 8 : Déroulement d'un procédé d'extraction	27
Figure 9 : Illustration de la pression osmotique Π	49
Figure 10 : Exemple d'un diagramme de solubilité pour le système Li-K-Cl à 25°C.....	60
Figure 11 : Exemple d'ajustement pour le système Li-Na-SO ₄ ,	61
Figure 12 : Exemple d'ajustement pour le système Li-Ca-Cl (Lassin, com. pers.)	62
Figure 13 : Simulation de l'évaporation d'une saumure type Atacama (naturelle)	66
Figure 14 : Simulation de l'évaporation de la solution Atacama2'	68
Figure 15 : Séquence d'évaporation pour Atacama 2' + 0.2 mol de Na ₂ CO ₃ et suivi du pH.....	69
Figure 16 : Séquence d'évaporation simulée pour Atacama2' + 0.4 mol de Na ₂ CO ₃ et suivi du pH.....	70
Figure 17 : Ajout d'un mélange de Na ₂ CO ₃ et de NaHCO ₃ à Atacama2', hypothèse sans trona (a) et avec trona (b)	71
Figure 18 : Influence du pH initial de la solution sur la production de sels et la composition de la solution.....	73
Figure 19 : Evolution de l'indice de saturation de la Zabuyelite en fonction de la teneur en CO ₂ et du pH initial de la solution.....	76
Figure 20 : Evolution de l'indice de saturation de la zabuyelite en fonction de la teneur en CO ₂ et du taux d'évaporation initial de la solution à pH fixé à 11.5.....	77
Figure 21 : Comparaison de l'assemblage aqueux des espèces carbonatées pour différents pH initiaux	78
Figure 22 : Spéciation des espèces chimiques du mélange CO ₂ -H ₂ O à 25°C en fonction du pH.....	79
Figure 23 : Enceinte climatique du BRGM.....	85
Figure 24 : Pilote d'évaporation du LaTEP.....	86
Figure 25: Etalonnage de la gamme basse (0-5 mg/L) de lithium	93
Figure 26 : Analyse de l'échantillon de solide prélevé à l'issue de l'étape de prétraitement de la solution Atacama.....	95
Figure 27 : Schéma des protocoles expérimentaux	96
Figure 28 : Exemples de suivi de l'humidité relative et de la température dans l'enceinte climatique	97
Figure 29 : Identification des cristaux au microscope électronique à transmission	98
Figure 30 : Illustration de différentes figures de diffractions rencontrées lors de l'étude TEM-DIFF ..	99
Figure 31 : Exemple de spectre EDX associé à l'un des cristaux isotropes relevés sur Atacama.....	100
Figure 32 : Spectres EDX montrant la présence de chlorures de sodium et de potassium au sein d'un assemblage de minéraux.....	101
Figure 33 : Visualisation de la figure de diffraction associée à la maille unitaire d'un cristal de zabuyelite	102
Figure 34 : Superposition des trois répétitions de l'évaporation d'Atacama2 en fonction du taux d'évaporation calculé à partir du potassium.....	103

Figure 35: Superposition de deux reproductions de l'expérience d'évaporation d'Atacama2.....	103
Figure 36: Spectres DRX sur les solides Atacama	105
Figure 37 : Résultats de l'expérience d'évaporation Atacama2 +0.2mol de NaOH (Baudon 2017, non publié).....	106
Figure 38: Données des deux reproductions de la série Atacama2 et comparaison avec le modèle. 108	
Figure 39: Comparaison entre les données d'évaporation d'Atacama2 + 0.2 mol de soude (Baudon 2017, non publié) et le modèle	109

Liste des tableaux

Tableau 1 : Usage des différents sels de lithium et tonnages en 2002, adapté de Ebensperger et al (2005).	16
Tableau 2 : Consommation mondiale de lithium en 2003 (en tonnes de LCE) et répartition par secteur en 2003 ¹ et 2011 ²	16
Tableau 3 : Formule chimique et teneur en lithium des différents minéraux compilées par Meshram et al (2014) d'après les données de Industrial Minerals and Rocks (2006), Norton and Schlegel (1955), Schaller (1937), and Siame and Pascoe (2011)	19
Tableau 4 : Ressources de lithium dans les saumures dans les principaux pays producteurs (Gruber et al. 2011).....	23
Tableau 5 : Composition des saumures majeures (An et al., 2012 ; Boryta et al., 2003 ; Garrett, 2004)	25
Tableau 6 : Exemples de raffinage de saumures.....	32
Tableau 7 : Récapitulatif des paramètres d'interaction ajustables et leur signification.....	53
Tableau 8 : Récapitulatif des paramètres en jeu dans le système chimique étudié (Li-Na-K-Ca-Mg-Cl-SO ₄ -CO ₃ -OH-H ₂ O).....	56
Tableau 9 : Données expérimentales issues de la littérature	57
Tableau 10 : Description des systèmes ternaires étudiés lors de la paramétrisation	58
Tableau 11 : Résultat de l'étude des paramètres de Pitzer (partie 1).....	63
Tableau 12 : Résultat de l'étude des paramètres de Pitzer (partie 2).....	64
Tableau 13 : Composition chimique en espèces apparentes des solutions étudiées	66
Tableau 14 : Assemblage molaire de sels pour reconstituer Atacama 2	72
Tableau 15 : Simulations d'ajout de soude sur Atacama 2	72
Tableau 16 : Récapitulatif des simulations pour l'étude de l'impact du pH initial de la solution	74
Tableau 17 : Caractéristiques des appareils utilisés pour la chromatographie ionique	89
Tableau 18 : Temps de rétention des principaux composés en fonction de leur charge	90
Tableau 19 : Références des sels utilisés.....	91
Tableau 20 Préparation des solutions mères.....	92
Tableau 21 : Préparation des solutions étalons	92
Tableau 22 : Composition expérimentale de la solution étudiée lors des essais sur l'enceinte climatique.....	94
Tableau 23 : Compositions théoriques pour la synthèse des solutions étudiées	95
Tableau 24 : Récapitulatif de la composition expérimentale de la solution étudiée lors des essais sur l'enceinte climatique	96
Tableau 25: Résultat des analyses sur les poudres de solides Atacama	104
Tableau 26 : Résultat des analyses DRX sur les solides prélevés dans la solution Atacama2.....	105
Tableau 27: Résultat de l'analyse du solide, expérience Atacama2 + 0.2 mol de soude.....	106
Tableau 28 : Assemblage minéralogique de sels après simulation de l'évaporation totale de la saumure Atacama2	107
Tableau 29 : Calcul du facteur d'enrichissement de la solution.....	108
Tableau 30 : Comparaison entre les résultats de l'étude DRX et les prévisions du modèle pour les solides d' Atacama2.....	109

Remerciements

Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué à la publication de ce manuscrit, notamment le président de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Mr. Amara ainsi que Mr. La Flèche, qui était président du BRGM lorsque j'ai commencé ma thèse et qui ont permis le financement de ce projet.

Je tiens à remercier particulièrement Mme Chrotowska, directrice de l'école doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications pour son soutien tout au long de cette thèse et pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance. Je souhaite également remercier Mme Ballerat-Busserole et Mr. Mercury pour leurs remarques avisées lors de la soumission de mon manuscrit puis lors de la soutenance de cette thèse. Merci à Mr. Claret de m'avoir accueillie à D3E-SVP, puis à Mr Cezac d'avoir accepté que je passe ma dernière année de thèse à Pau, au LaTEP.

Je voudrais souligner aussi le concours de Mme Lach ainsi que de messieurs Lassin, Guignot, André, Grangeon, Tremosa, Gaboreau et Roosz pour leurs retours tout au long de cette thèse, ce fut un honneur que de pouvoir travailler avec vous au BRGM. Une mention spéciale aussi pour mes collègues, aussi bien à D3E-SVP qu'à LAB à Orléans (merci à Mme Crouzet, et son équipe). Une pensée affectueuse pour Pierre qui aura été un soutien infaillible jusqu'à la fin (bonne retraite !).

Il me reste à remercier les nombreuses personnes que j'ai pu rencontrer lors de ces trois ans (notamment Valérie, Viviane, Anne-Laure, Joël, Marc et Jean Michel), mes camarades doctorants (vive les JDD, les doctoriales et les journées de l'ED!) qui pour certains sont devenus des amis (je pense à Cédric, Romain, Yueh, Marie, Esther, Sophie et Hamdi mais j'en oublie sans doute), et surtout les chercheurs qui m'ont soutenue jusqu'au bout pour finir cette thèse, Mr Cézac, Mr Contamine, Mr Messabeb. Ces personnes auprès de qui on en apprend beaucoup sur soi-même, sur la vie et sur le monde de la recherche.

Merci à ma famille pour son amour inconditionnel et sa présence lors de ma soutenance malgré les kilomètres qui nous ont séparés.

Toutes ces interactions positives, toute cette énergie a permis de mener à bien ce projet, cette aventure, ce défi, et va permettre d'ouvrir la porte vers d'autres perspectives.

J'espère que vous apprécierez la lecture de ce manuscrit. Il contient, entre autres, trois années de ma vie.

Anne Laure.

Introduction

Le fort développement des véhicules électriques et des appareils nomades fonctionnant avec des batteries au lithium entraîne une demande croissante en lithium en tant que matière première.

Leur abondance sur le marché fait que la production de lithium augmente chaque année. Afin de soutenir cette production, de nouveaux procédés d'extractions sont brevetés régulièrement par les entreprises et les laboratoires de recherche.

Ce manuscrit s'intéresse à l'extraction du lithium sous forme de sel, valorisable par l'industrie, et extrait à partir de saumures, ainsi qu'aux pistes envisageables pour rendre les procédés plus propres. L'objectif étant de proposer un modèle de réactivité des saumures, qui sont les sources les plus abondantes de lithium, afin de pouvoir adapter les procédés à la variabilité naturelle des solutions salées.

Après cette brève introduction, le premier chapitre présente le contexte de l'étude. Il s'intéresse plus particulièrement aux usages du lithium et à l'évolution de la demande. Il permet aussi de présenter les différentes sources de lithium et notamment comment se forment les saumures lithinifères. Il propose ensuite un état de l'art des procédés actuels de production des sels de lithium à partir des saumures, et se concentre sur la production de carbonates de lithium. L'impact environnemental de l'extraction de sels de lithium est également abordé, ce qui permet de mettre en évidence les possibilités d'amélioration des procédés existants en utilisant une méthode intégrée alliant modélisation et expériences afin de déterminer le meilleur chemin réactif possible.

Le chapitre suivant est consacré à la modélisation des saumures. Après des rappels de thermodynamique, il présente les outils utilisés lors des simulations, le logiciel PhreeqC et la base de données. Il permet de valider leur adéquation avec le système chimique étudié par l'optimisation des paramètres d'interaction de la base de données à 25°C. L'outil de simulation est ensuite employé pour étudier l'influence de paramètres opératoires afin de déterminer le plan de travail expérimental et d'explorer la production de carbonate de lithium (zabuyelite, Li_2CO_3) par l'étude des indices de saturation.

Le dernier chapitre regroupe la partie expérimentale de cette étude. Il permet de présenter les matériels utilisés, les pilotes de travail et les appareils d'analyse (solides et liquide) ainsi que les méthodes employées. Des protocoles spécifiques pour l'étude des saumures par chromatographie ionique et pour l'identification de cristaux isolés par étude de l'émission des rayons X ont été mis en place. Le protocole d'étalonnage des appareils de chromatographie ionique est décrit, et de même est décrite la synthèse des saumures. Les résultats expérimentaux sont présentés en deux temps, d'abord ceux de la première série d'expériences réalisée au BRGM dans l'enceinte climatique, puis les deux séries suivantes réalisées au LaTEP sur le pilote d'évaporation. Enfin, les résultats expérimentaux sont comparés aux prévisions du modèle.

Ce projet a été financé conjointement par le BRGM et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

Chapitre 1 : Bibliographie

1. Bibliographie

1.1 Usage et demande en sels de lithium

Le lithium est un métal qui possède une grande réactivité électrochimique (Ebensperger, Maxwell, et Moscoso, 2005). En comparaison avec les autres métaux, il est réputé pour son potentiel de stockage d'énergie par unité de masse (Xu et al. 2014 ; Whittingham 2004). Ainsi, le lithium est communément associé aux batteries rechargeables. Grâce à sa faible masse volumique et son potentiel électrochimique élevé, il est selon Nazri et Pistoia (2003), le matériau idéal pour la création de batteries légères et fiables. De ce fait, il est présent dans la plupart des appareils électroniques et plus particulièrement les appareils nomades (Chagnes et Pospiech, 2013).

Néanmoins l'utilisation du lithium ne se limite pas à cette application, on le retrouve en tant que (Ebensperger, Maxwell, et Moscoso, 2005):

- additif dans les céramiques et les lubrifiants pour améliorer leur résistance aux forts gradients de températures,
- agent de vitrification afin d'abaisser le point de fusion des matériaux et réduire le cout énergétique du procédé de fabrication des verres, céramiques et aluminium,
- catalyseur de réaction pour la synthèse du caoutchouc et des plastiques,
- agent de réduction pour la synthèse de produits organiques,
- agent de déshumidification de l'air.

La répartition en 2015 de la consommation mondiale de lithium peut être représentée par la Figure 1. La part de lithium investie dans les batteries correspond à environ 42% du lithium consommé. Les verres et les lubrifiants représentent respectivement 24 et 12% du lithium total.

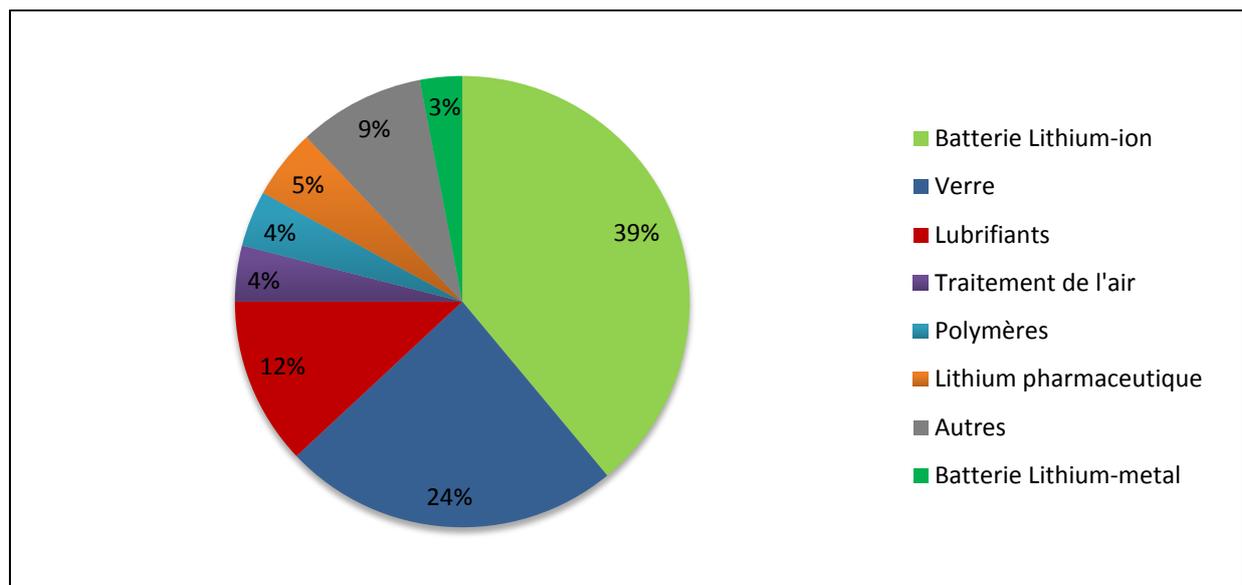


Figure 1 : Consommation de lithium par secteur d'activité, d'après Jaskula (2016)

Selon l'application, la forme du lithium consommé est différente (Tableau 1). Le sel de lithium le plus employé est le carbonate de lithium Li_2CO_3 . Ce sel représente plus de 54% de la consommation mondiale en lithium en 2002 (Ebensperger et al., 2005). Le Tableau 2 montre la répartition de la consommation mondiale de sels de lithium en fonction des applications et récapitule les quantités utilisées selon les applications en 2003 (Ebensperger et al., 2005), converties en LCE (Lithium Carbonate Equivalent). Entre 2003 et 2011, la part de lithium investie dans la fabrication de batterie a ainsi augmenté de 8%.

Tableau 1 : Usage des différents sels de lithium et tonnages en 2002, adapté de Ebensperger et al (2005).

Forme du lithium	Application	Quantité (tonnes)	Répartition (%)
Li	Verres/céramiques/aluminium	5800	8.05
LiOH	Lubrifiant	12200	16.94
Li_2CO_3	Batteries	8600	54.03
	Verres/céramiques	9400	
	Aluminium	4300	
	Polymères	3600	
	Autres	13000	
$\text{LiCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	Produits pharmaceutiques	3600	10.00
	Caoutchouc	3600	
LiBr	Conditionnement d'air	7900	10.97
	Total	72000	

Tableau 2 : Consommation mondiale de lithium en 2003 (en tonnes de LCE) et répartition par secteur en 2003¹ et 2011²

Application	2003 ¹		2011 ²	
	LCE(t)	%massique	LCE(t)	%massique
Batteries	14252	19	32940	27
Lubrifiants	12002	16	14640	12
Verres/céramiques	15752	21	35380	29
Conditionnement d'air	6001	8	4880	4
Aluminium/Métallurgie	4501	6	8540	7
Produits pharmaceutiques	3751	5	2440	2
Polymères	3000	4	3660	3
Autres	15753	21	19520	16
Total	75012	100	122000	100

¹ : données de Ebensperger et al.(2005)

² : données recalculées d'après Vikström et al. (2013)

Le lithium est une ressource dont la demande est croissante. En 1900, la consommation mondiale en lithium était de l'ordre de 100 tonnes LCE. En 2000, elle passe à 70 000 tonnes. Principalement utilisé dans l'industrie du verre et des céramiques au début des années 2000, les quantités consommées ont doublé en 10 ans (Figure 2). La hausse de la demande s'explique par la part de lithium investie dans la production de batteries rechargeables qui a considérablement augmenté, multipliée par 10 entre 2000 et 2012.

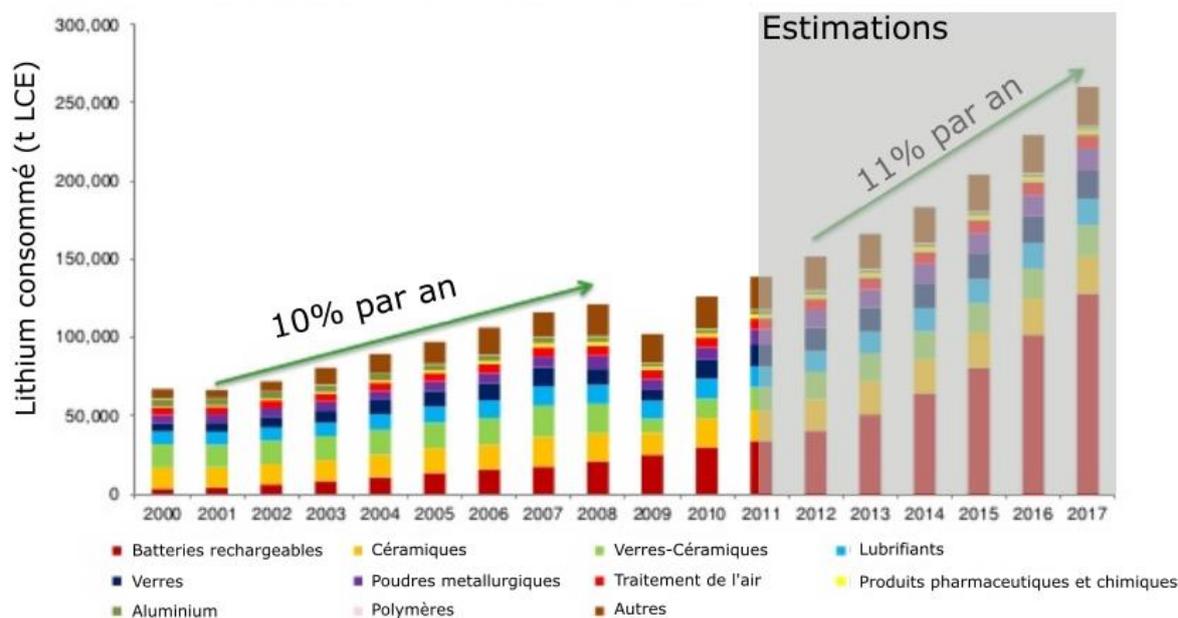


Figure 2 : Evolution de la consommation mondiale de lithium au cours du temps d'après Roskill Information (2011)

Pour répondre à la demande croissante, les quantités de lithium extraites au cours du temps ont triplé depuis le début des années 2000 (Kelly et al., 2016). Quels que soient les modèles envisagés par Vikström et al. (2013), les prévisions s'accordent sur la poursuite de la tendance, avec un pic vers la fin du XXIème siècle. Les modèles de production sont basés sur une estimation des réserves existantes et accessibles (économiquement et physiquement) et sur une estimation de la consommation de lithium, sans prendre en compte le recyclage qui pourrait être développé dans le futur, ni l'évolution des moyens d'extraction. L'article de Vikström et al. (2013) souligne le fait qu'il est peu probable à l'heure actuelle de voir le recyclage des batteries au lithium devenir important, puisqu'aucune méthode de grande échelle n'est disponible, et que les coûts sont encore trop élevés. Aujourd'hui, lorsque les batteries sont recyclées, elles passent par des procédés hydro ou pyrometallurgiques (Bernardes, Espinosa, et Tenório, 2004), mais des recherches sont en cours pour les traiter à l'acide afin d'en extraire les composés alcalins (Wang et al., 2012) ou utiliser des bactéries pour faire de la biolixiviation (Xin et al., 2009).

L'augmentation continue de la consommation de lithium entraîne non seulement la prospection de nouvelles ressources mais également l'optimisation des procédés de récupération. Le lithium est parfois qualifié d'élément stratégique (Gouze 2010) pour la fabrication des véhicules électriques, le terme « métal stratégique » étant réservé aux Etats Unis aux métaux servant à la défense nationale. Le terme « critical raw materials » (CRM) est quant à lui réservé aux matériaux qui ont une importance économique et dont l'approvisionnement est menacé. Ainsi, en 2013, la Commission Européenne identifiait 20 CRM, dont le lithium était exclu. On peut cependant noter la présence sous cette appellation du magnésium. Les études sur la disponibilité du lithium sont basées sur le fait que le développement des véhicules électriques pourrait provoquer non pas une pénurie mais une hausse des prix importante si les ressources sont insuffisantes pour alimenter le marché global

(Grosjean et al. 2012). Certains comme Tahil (2007) cité par Gruber et al. (2011), pensent qu'il n'y a pas suffisamment de lithium économiquement extractible pour soutenir le développement de l'industrie, mais d'autres auteurs (comme Grosjean et al., 2012 et Gruber et al., 2011) s'accordent sur le fait que le lithium ne devrait pas manquer. L'article de Gruber et al. (2011) conclut sur le fait que les réserves sont donc suffisantes pour ne pas limiter l'expansion de l'industrie des véhicules électriques. Face à la hausse de la demande en lithium, les industriels sont amenés à exploiter des sources de plus en plus variées.

1.2 Les ressources en lithium

On peut distinguer deux types de ressources en lithium, les ressources dites primaires, issues du milieu naturel, et les ressources dites secondaires, issues du recyclage de composés contenant du lithium. Cette étude se concentre sur les sources naturelles de lithium. Les plus abondantes sont les saumures lithinifères. Ce chapitre s'intéresse donc à leur genèse.

A. Sources de lithium

Le lithium est présent en traces (20 ppm) dans la croûte terrestre. Cette valeur moyenne a été estimée à partir de météorites (Heier et Billings, 1970), supposées être représentatives de la composition de corps telluriques comme la Terre.

On trouve trois types de roches contenant du lithium :

- Les pegmatites sont des roches formées à partir de fluides résiduels issus de la solidification de magmas alcalins (Garrett, 2004).
- Les argiles hydrothermales sont formées à proximité de sources chaudes, résurgences de fluides hydrothermaux produits en profondeur (Bradley et al., 2013).
- Les évaporites sont des roches composées de sels apparus suite à l'évaporation d'une solution riche en lithium.

S'il existe plus d'une centaine de minéraux contenant du lithium (145 selon Kogel et al. (2006)), on compte une vingtaine de minéraux dont la teneur en lithium est exploitable, comme cela est illustré pour quelques phases dans le Tableau 3 ci-dessous, d'après Meshram et al. (2014).

Le Tableau 3 permet de comparer la teneur théorique en lithium de différents minéraux et la valeur de cette donnée dans le minerai qui le porte. On peut noter que c'est le carbonate de lithium qui contient en théorie la plus grande proportion de lithium. Sa particularité est d'être un minéral secondaire, formé à partir d'une saumure enrichie en lithium et non un minéral primaire comme ceux recensés par Meshram et al (2014), qui sont formés en profondeur (Garret et al 2004) ou à partir de sources géothermales (Bradley et al. 2013). Les teneurs théoriques en lithium sont calculées d'après la formule chimique du minéral. Les teneurs indiquées pour les minéraux commerciaux sont toujours inférieures à la valeur théorique, soit à cause des substitutions naturelles qui diminuent la

teneur en lithium au profit du sodium ou du potassium (Kogel et al., 2006), soit à cause de la présence de minéraux stériles associés dans la gangue (Figure 3) du minerai.



Figure 3 : Exemple d'une roche lithinifère (Brown et al., 2016)

La figure ci-dessus présente une pegmatite à tourmaline (cristaux noirs), quartz (blancs vitreux), feldspaths (roses et blancs) et micas lithinifère (verts pâles). Elle provient du gisement d'Aberdeenshire (UK).

Tableau 3 : Formule chimique et teneur en lithium des différents minéraux compilées par Meshram et al (2014) d'après les données de Industrial Minerals and Rocks (2006), Norton and Schlegel (1955), Schaller (1937), and Siame and Pascoe (2011)

Minéral	Formule chimique	Teneur en Lithium (% massique)	
		Théorique	Commerciale
Spodumène	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ou $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	3.73	1.9–3.3
Lépidolite	$\text{LiKAl}_2\text{F}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ou $\text{LiF} \cdot \text{KF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	3.56	1.4–1.9
Amblygonite	LiAlFPO_4 ou $2\text{LiF} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	4.74	3.5–4.2
Triphylite	LiFePO_4 ou $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{FeO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	4.40	2.5–3.8
Pétalite	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ou $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$	2.27	1.6–2.21
Bikitaite	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.28	1.35–1.7
Eucryptite	LiAlSiO_4	5.53	2.34–3.3
Montebrasite	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3.93	0.9–1.8
Jadarite	$\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$	3.39	0.096–0.1
Zinnwaldite	$\text{LiKFeAl}_2\text{F}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ ou $\text{LiF} \cdot \text{KF} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	1.7	1.21–1.3
Hectorite	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	0.56	0.36
Zabuyelite	Li_2CO_3	18.75	-

L'érosion expose les roches aux eaux de pluie et permet la dissolution des minéraux primaires, mais d'après Garrett (2004) le principal facteur de solubilisation du lithium serait les sources hydrothermales chaudes que l'on retrouve dans les plateaux de haute altitude, notamment au Tibet (Chine) ou dans les Andes (Chili). Dans certains cas, les teneurs en lithium sont telles qu'elles permettent la formation de gisement de minéraux chlorurés, sulfatés ou carbonatés.

L'accumulation de lithium dans les eaux de surfaces (mers, océans, lacs ou bassins endoréiques¹) permet de former des saumures lithinifères.

B. Formation des saumures lithinifères

Une saumure est une solution salée contenant plus de 35 g/L de sels dissous (Kharaka et Hanor, 2003). Elles sont dites « lithinifères » lorsqu'elles contiennent du lithium dissous.

La source du lithium est toujours d'origine minérale, et il faut des conditions particulières pour permettre son accumulation dans les eaux de surface : un climat aride, un bassin fermé où s'accumulent les eaux de surface pendant une longue période, un contexte géologique tectoniquement actif et un aquifère connecté à des roches ignées² lithinifères ou un réseau géothermique (Bradley et al., 2013).

La Figure 4 représente de façon schématique les sources potentielles à l'origine du lithium retrouvé dans les saumures, les différents flux de lithium et la façon dont ils se connectent pour former les saumures lithinifères. Ces sources potentielles sont :

- les roches ou minéraux issus des fluides hydrothermaux présents dans la croûte, desquels le lithium peut être lessivé par les eaux de pluie,
- les cendres volcaniques et les loess (dépôt très fin issu de l'érosion par le vent de roches affleurantes), qui sont transportés sous forme de particules par le vent,
- les fluides issus d'anciens bassins de dépôt, ou d'un bassin connecté.

¹ Endoréique : dépression géologique non connectée avec l'océan où s'accumulent les eaux de surface

² Ignée : issue de la solidification d'un fluide magmatique

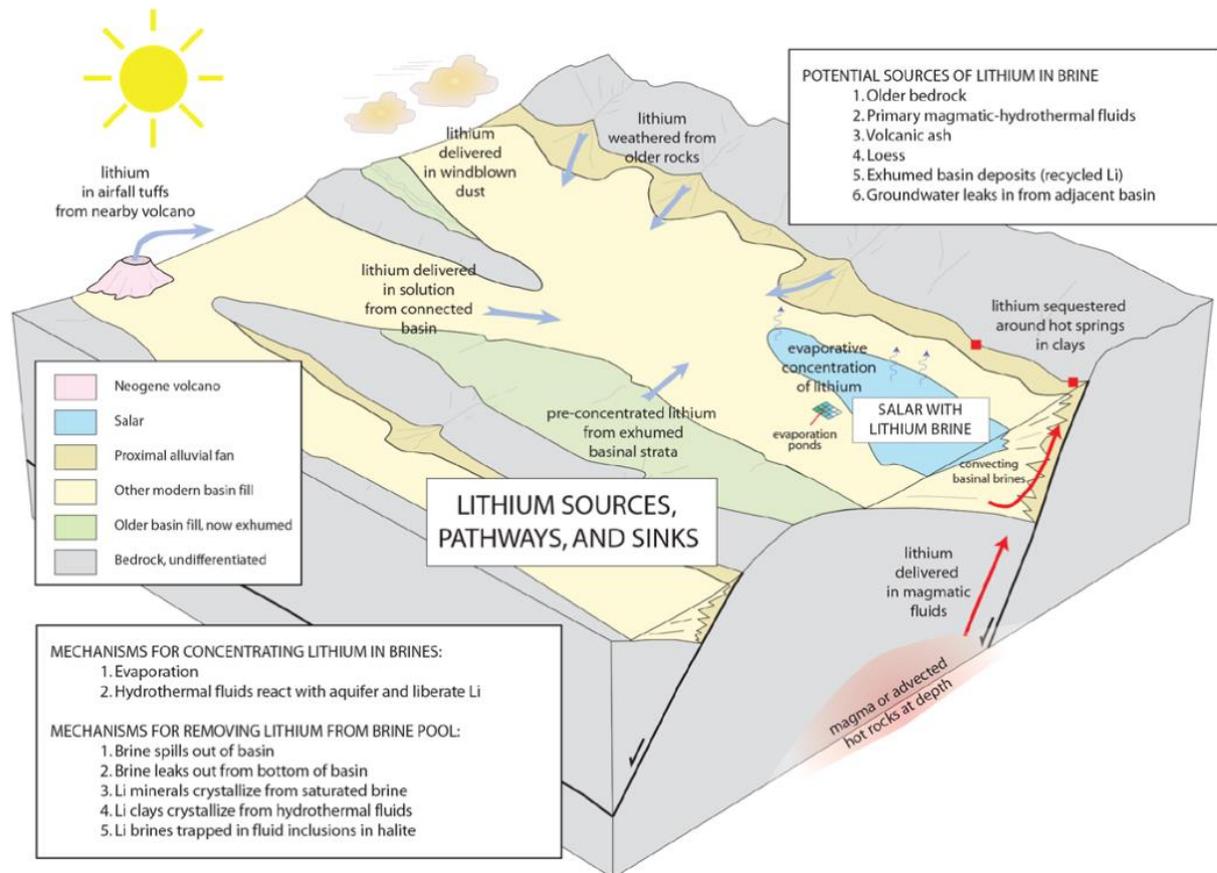


Figure 4 : Modèle de dépôt des saumures lithinifères (Bradley et al. 2013)

Les mécanismes qui dispersent le lithium sont selon ce modèle de dépôt, les fuites et les cristallisations de solides qui peuvent soit former des minéraux lithinifères, soit piéger de la saumure dans des inclusions et diminuer ainsi la quantité totale de lithium disponible.

D'après le modèle de dépôt de Bradley et al. (2013), la provenance du lithium dans un gisement particulier peut être diverse, sans qu'il soit possible d'identifier toutes les sources primaires. L'accumulation du lithium se produit sur de longues périodes de temps, non clairement définie par Bradley et al. (2013), car les apports de lœss et lessivage des minéraux sont des phénomènes lents. Ils mettent en avant un certain recyclage des saumures présentes, et rejoignent ainsi d'autres auteurs sur le fait qu'une partie des sels présents dans les saumures chiliennes pourraient provenir d'anciens massifs évaporitiques enfouis (Risacher et Fritz, 2008).

Les caractéristiques chimiques des saumures sont donc héritées de l'histoire géologique de leur bassin versant.

L'évaporation et la faible pluviométrie des altiplanos permettent la formation de salars³ (Kampf et al., 2005 ; Risacher et Fritz, 2008). Ces dépressions géologiques particulièrement riches en sels forment des écosystèmes complexes et représentent les ressources en lithium les plus importantes. (Munk et al., 2016).

C. Répartition des ressources en lithium

On trouve des gisements de lithium sur chaque continent (Figure 5). Les principales ressources sont contenues dans les saumures des lacs salés et dans les roches pegmatitiques. Les gisements les plus importants sont situés sur le continent sud-américain, et correspondent à 57% des réserves totales de lithium (Gruber et al. 2011)

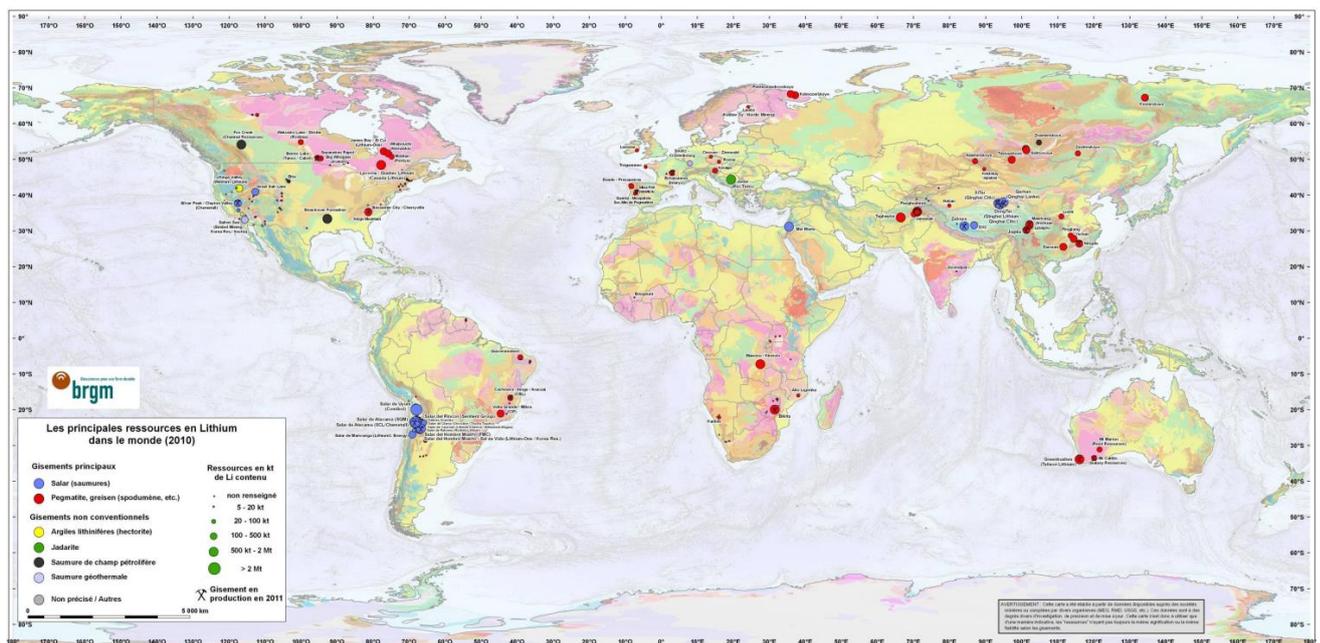


Figure 5 : Distribution des gisements de lithium (Labbé et Daw 2012)

Les trois plus grands gisements de lithium sont le salar d'Uyuni (Bolivie), celui d'Atacama (Chili) et le dépôt de pegmatites de Kings Mountain Belt (USA) (Gruber et al. 2011).

Les deux tiers du lithium terrestre sont contenus dans les saumures, le reste étant porté par les minéraux (Evans, 2009).

³ Salar = playa : bassin intracontinental où le bilan (eau de pluie + infiltrations + ruissellement) – (évaporation + évapotranspiration) est négatif pour plus de la moitié de l'année et où le bilan entrées-sorties d'eau annuel est négatif (Rosen, 1994)

A titre d'exemple, le Tableau 4 montre la quantité de ressources disponibles en 2011. La Bolivie et le Chili sont les principaux exploitants de saumures lithinifères.

Tableau 4 : Ressources de lithium dans les saumures des principaux pays producteurs (Gruber et al. 2011)

Pays	Ressources in situ (Mt Li)
Bolivie	10.2
Chili	6.52
Chine	3.731
Argentine	2.074
Etats-Unis	1.616
Canada	0.515

Pour estimer ces quantités de ressources, les compositions des différents lacs salés ont été étudiées (voir Tableau 5) afin de recalculer en fonction du volume de l'aquifère et de sa porosité la masse de lithium contenue dans la solution. La formule appliquée en première approximation est de type :

$$\text{Lithium Resource} = A \times E \times P \times D \times C$$

Avec A la surface de l'aquifère, E son épaisseur, P sa porosité et D la densité de la solution et C la teneur en lithium.

D. Composition des saumures majeures

La Figure 6 regroupe les données issues de la littérature, afin d'estimer la teneur en lithium des différentes saumures. La saumure la plus riche est celle du salar d'Atacama, au Chili. C'est sur cette solution que se portera notre étude.

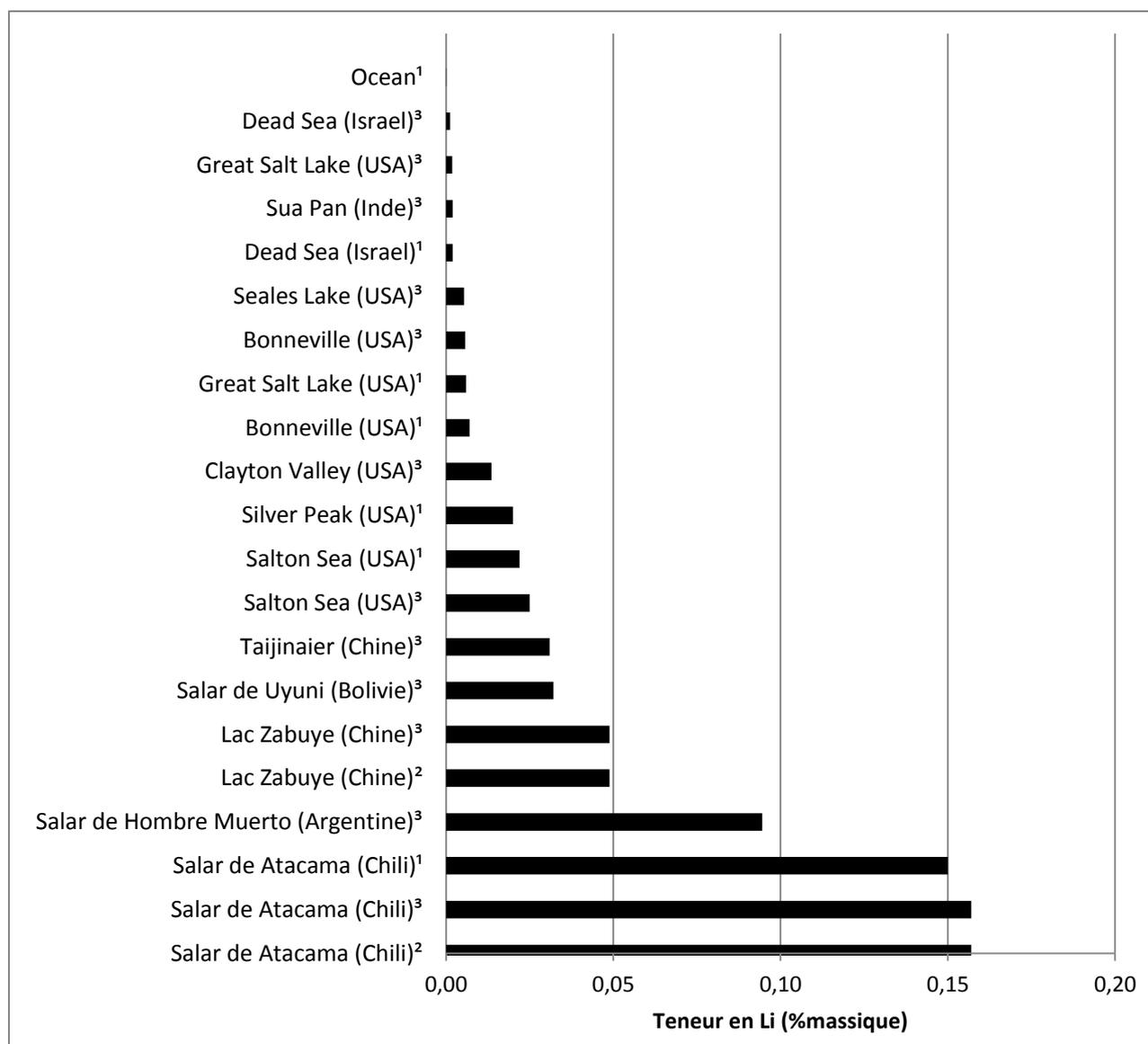


Figure 6 : Estimation de la teneur en lithium des différentes saumures (% massique)

Les données sont relevées d'après (1) Garrett (2004), (2) Boryta et al. (2013) et (3) An et al. (2012)

De nombreuses mesures expérimentales ont été effectuées sur la composition des différents lacs salés et salars (Alonso et Risacher, 1996 ; Risacher et Fritz, 2009). Les valeurs relevées dans la littérature ont été réunies dans le Tableau 5. On note que la concentration est différente d'un prélèvement à l'autre sur le même lac (Hombre Muerto, Uyuni, Atacama et Zabuye). Cela s'explique par la stratification de ces lacs et la variabilité des apports en eau (présence ou non de cours d'eau temporaires (Risacher et Fritz 2009).

Tableau 5 : Composition des saumures majeures

Composition (wt. %)	Na	K	Mg	Li	Ca	Cl	Br	B	SO ₄	HCO ₃	CO ₃
Ocean ¹	1.05	0.038	0.123	0.0001	0.04	1.9	0.0065	0.0004	-	-	-
Dead Sea (Israel) ¹	3.0	0.6	4.0	0.002	0.05	16.0	0.4	0.003	-	-	-
Great Salt Lake (USA) ¹	7.0	0.4	0.8	0.006	1.5	14.0	0.0	0.007	-	-	-
Bonneville (USA) ¹	9.4	0.6	0.4	0.007	0.5	16.0	0.0	0.007	-	-	-
Salton Sea (USA) ¹	5.71	1.42	0.028	0.022	0.0	15.06	0.0	0.039	-	-	-
Silver Peak (USA) ¹	6.2	0.8	0.02	0.02	0.71	10.06	0.002	0.005	-	-	-
Salar de Atacama (Chili) ¹	7.17	1.85	0.96	0.15	1.46	16.04	0.005	0.04	-	-	-
Salar de Atacama (Chili) ²⁻³	9.1	2.36	0.965	0.157	0.045	18.95	-	0.044	1.59	0.023	-
Lac Zabuye (Chine) ²	7.29	1.66	0.0026	0.0489	0.0106	9.53	-	0.495	2.71	-	3.27
Lac Zabuye (Chine) ³	7.29	1.66	0.0026	0.0489	0.0106	9.53	-	-	-	-	-
Clayton Valley (USA) ³	4.69	0.4	0.019	0.0136	0.045	14.2-20.9	-	0.005	42-50	-	-
Salton Sea (USA) ³	5.0-7.0	1.3-2.4	0.07-0.57	0.01-0.04	2.26-3.9	15.8-16.8	-	0.039	0.53-1.14	-	-
Salar de Hombre Muerto (Argentine) ³	9.9-10.3	0.24-0.97	0.018-0.14	0.068-0.121	0.019-0.09	5	-	-	-	-	-
Salar de Uyuni (Bolivie) ³	7.06	1.17	0.65	0.0321	0.0306	12.3	-	0.071	4.61	-	-
Seales Lake (USA) ³	11.08	2.53	-	0.0054	0.0016	7-15.6	-	-	0.94-2.00	-	-
Great Salt Lake (USA) ³	3.7-8.7	0.26-0.72	0.5-0.97	0.0018	0.026-0.036	16.1	-	0.007	0.061	-	-
Dead Sea (Israel) ³	3.01	0.56	3.09	0.0012	1.29	7.09	-	0.003	0.83	-	-
Sua Pan (Inde) ³	6	0.2	-	0.002	-	14	-	-	-	-	-
Bonneville (USA) ³	8.3	0.5	0.4	0.0057	0.0057	13.42	-	0.007	3.41	-	-
Taijinaier (Chine) ³	5.63	0.44	2.02	0.031	0.02	-	-	-	-	-	-

¹ : Garret 2004, ² : Boryta et al. 2003, ³ : An et al., 2012

Très riches en sodium et chlorures, les salars contiennent aussi d'autres éléments majeurs comme le potassium, le magnésium, le calcium et les sulfates. Certains contiennent des traces de bore et de lithium. La complexité de la composition chimique d'une saumure, c'est-à-dire la multitude d'éléments chimiques qu'elle contient, favorise la précipitation de doubles sels (Boryta, 1979). Par exemple, la présence de bore entraîne la formation de coprécipités avec le lithium, ce qui diminue le rendement d'extraction (Wilkomirsky, 1997).

1.3 Les procédés de production des sels de lithium

La Figure 7 illustre les relations entre la nature des différents sels produits et leurs applications respectives. Le carbonate de lithium peut être produit aussi bien à partir de minerai que de saumures. Néanmoins, les saumures sont la matière première privilégiée pour produire des sels de lithium et représentent ainsi plus de 75 % des ressources naturelles utilisées. Les principaux procédés permettent de produire, à partir de saumures, des sels de carbonate de lithium majoritairement, de chlorure de lithium et de sulfate de lithium. Ce dernier n'est pas indiqué sur la Figure 7 car sa production est faible et seuls 3 brevets ont été déposés pour sa production (Metha et al (1988), Lukes (2003) et Garrett et Laborde (1979)).

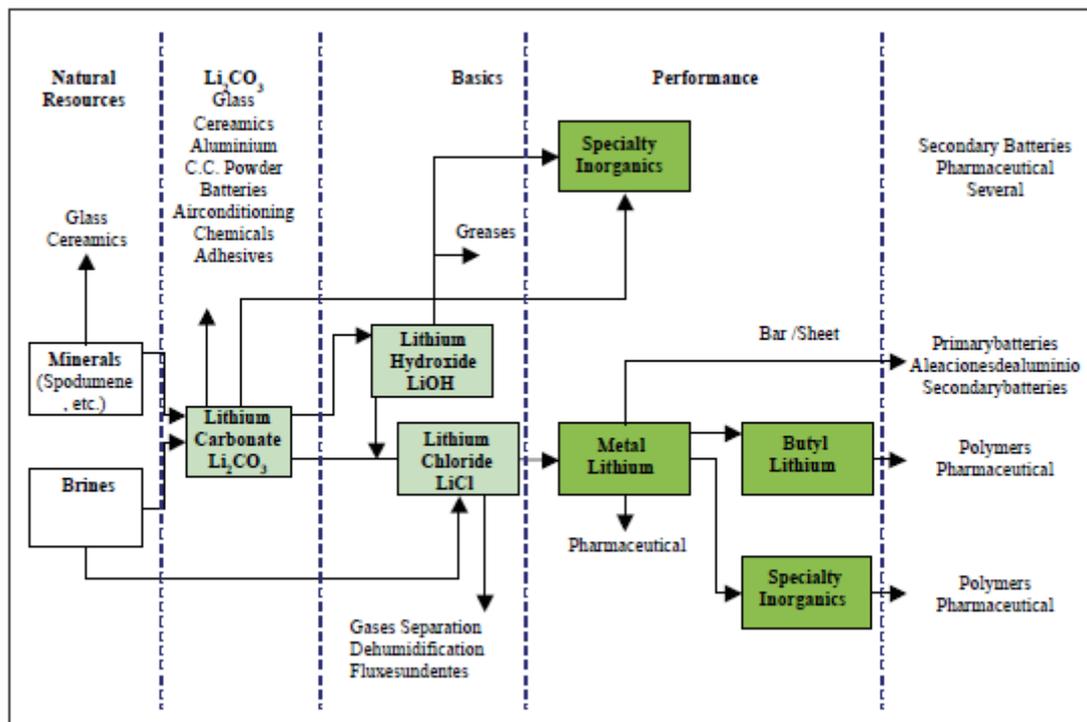


Figure 7 : Sels de lithium et leurs applications (Ebensperger et al. 2005)

Nous avons vu plus haut que le sel de lithium le plus consommé est le carbonate de lithium (Tableau 1). Il est effectivement devenu le sel « de référence » concernant le lithium, puisqu'il est le précurseur des autres sels. Le récapitulatif des procédés proposé par Swain (2017) ou Meshram et al. (2014) montre que les procédés de fabrication de lithium à partir de saumures produisent

essentiellement du carbonate de lithium Li_2CO_3 via éventuellement la formation de saumure de chlorure de lithium.

Le lithium est plus cher à produire à partir de minerai qu'à partir de saumure (Grosjean et al., 2012 ; Meshram, Pandey, et Mankhand, 2014), du fait notamment :

- d'une plus grande consommation d'énergie, principalement sur les postes de traitement des roches et comminution⁴ des minerais,
- de la consommation en réactifs de flottation,
- du transport (entre le lieu d'extraction et le lieu de traitement),
- que les filons de minerais lithinifères, relativement petits par rapport aux gisements de fer ou de sulfures, ne permettent pas de faire des économies d'échelle (Ebensperger et al., 2005).

L'extraction du lithium à partir des saumures repose, pour la majorité des procédés, sur une pré-concentration de la solution par évaporation, ce qui diminue les coûts mais allonge la durée de l'opération d'extraction d'après Meshram et al. (2014). La diminution des coûts est de 30 à 50 % (Abe et al. 2010, cité par Meshram et al. 2014). Les procédés de fabrication du lithium à partir de minerai ne seront pas abordés en détail ici.

A. Procédés de production de sels de lithium à partir de saumures

Nous avons recensé une trentaine de brevets et d'articles qui traitent de la production des sels de lithium à partir de saumures (cf Annexe A). Il ressort de cette étude bibliographique que chaque procédé de production d'un sel donné est spécifique de la saumure initiale. Certains auteurs dont Meshram et al. (2014) et Swain (2017) ont tenté d'établir un procédé type mais de nombreuses exceptions existent. Nous avons donc choisi de faire une description plus générale puis de décrire ensuite les opérations unitaires utilisées.

De façon schématique, un procédé de production de sels de lithium comporte trois grandes étapes (Figure 8) :

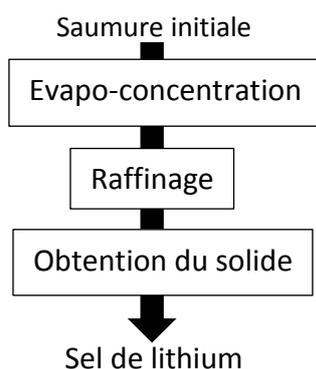


Figure 8 : Déroulement d'un procédé d'extraction

⁴ Réduction de la taille des roches par broyage et concassage

Ce chapitre propose de passer en revue les techniques associées aux différentes étapes et de montrer des exemples de procédés brevetés qui les utilisent.

Etape 1 : Evapo-concentration

La majorité des procédés débutent par une étape de concentration de la solution. La technique la plus économique à mettre en œuvre est l'évaporation à l'air libre si les conditions climatiques le permettent. Comme il s'agit d'un phénomène lent, l'évaporation peut être assistée via le chauffage de la solution (en utilisant éventuellement l'énergie solaire) (Choubey et al. 2016) ou le bullage d'air (éventuellement sous vide). Cette étape d'évaporation peut de plus se dérouler dans un réacteur. L'avantage principal est le contrôle précis des paramètres physiques de la solution, grâce aux mesures en continu de ces paramètres (T, pH, concentration).

Cette étape a pour objectif d'augmenter la concentration des solutés en retirant une partie du solvant (eau).

Le procédé breveté le plus ancien (Macey, 1966) utilise uniquement l'évaporation naturelle afin d'obtenir des sels de lithium, probablement $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, selon un principe similaire à celui des marais salants. Il requiert la construction de bassins en série dans lesquels circule la saumure. Leur faible profondeur permet de tirer profit des conditions climatiques pour maximiser les transferts entre l'air et la solution (chaleur et eau principalement). Le circuit de la saumure à travers les bassins permet de la concentrer par l'action combinée du vent et du soleil, et chaque étape du parcours est consacrée à la précipitation d'un sel. L'évaporation est poussée pour atteindre la saturation et former des précipités sans apport de réactifs. La précipitation de sels à partir d'une saumure par évaporation naturelle est un processus lent qui se déroule à l'échelle de l'année. De plus la chimie complexe des saumures ne permet pas d'obtenir dans tous les cas le sel désiré.

Dans le cas du procédé d'extraction développé par Macey et al (1966), les dépôts qui se forment au fond du bassin suite à l'évaporation permettent de faire réagir les chargements de saumure successifs. En effet, le drainage des bassins laisse une couche de sel qui permet, l'année suivante, lorsqu'on recharge le bassin en saumure « neuve » d'atteindre la saturation plus vite. Les sels sont laissés en place et permettent alors de purifier la solution. Le procédé permet d'obtenir in fine une solution enrichie en lithium qui peut par la suite être traitée pour le récupérer sous forme de sels. Macey et al. (1966) basent leur procédé sur les différences de concentrations des différents bassins (qui ont des temps d'évaporation différents et donc des concentrations différentes) afin de précipiter un maximum de sels annexes aux sels de lithium. L'avantage principal de ce procédé est son coût, sa relative simplicité, l'absence de réactifs ajoutés et l'absence de machineries complexes. Mais il ne permet pas d'obtenir de fort rendement ni une grande pureté car des co-précipités se forment. De plus, l'efficacité du procédé dépend des conditions climatiques (pluies, vent, soleil), qui peuvent varier au cours du temps.

Mehta, (1988) a breveté un procédé que l'on peut considérer comme une évolution de celui proposé par Macey et al. (1966). Aucun ajout de réactif n'est nécessaire. En mélangeant différentes saumures obtenues en les concentrant de différentes manières (évaporation naturelle, sous vide, refroidissement de la solution jusqu'à la précipitation), du sulfate de lithium et du sel d'Epsom ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sont obtenus.

En 2003, Lukes propose un autre procédé produisant du lithium sous forme de sulfate en utilisant uniquement deux saumures saturées différentes. Le mélange de ces deux saumures dans les proportions adéquates dans un bassin d'évaporation permet de récupérer le sel de lithium.

La précipitation de solides et la séparation entre les solides et le liquide sont des étapes qui permettent de raffiner la solution, en la purifiant jusqu'à obtenir une solution simplifiée à partir de laquelle on pourra produire le sel souhaité.

Etape 2 : Raffinage

Le raffinage désigne ici les opérations qui permettent d'isoler le lithium des autres éléments présents dans la saumure, afin d'éviter la co-précipitation de sels de lithium qui diminuerait le rendement de l'opération d'extraction. Deux voies sont possibles et peuvent être utilisées dans un même procédé de récupération du lithium :

1. La saumure est purifiée afin d'obtenir une solution dont le soluté principal est le lithium. Les opérations unitaires mises en œuvre sont : la cristallisation, l'électrodialyse membranaire et l'extraction liquide/liquide.
2. Le lithium est extrait de la saumure. Les techniques utilisées reposent sur l'affinité du lithium qui est ainsi extrait dans une autre phase : liquide (extraction liquide/liquide), gel, (chromatographies) ou solide (adsorption).

Les éléments qui doivent être séparés du lithium avant l'étape suivante sont le magnésium, le bore et le calcium et les sulfates s'ils sont présents (non présent dans toutes les saumures lithinifères, Cf. Tableau 5). En effet, ces éléments sont susceptibles de former des sels complexes avec le lithium tels que la carnallite de lithium $\text{LiCl}:\text{MgCl}_2:7\text{H}_2\text{O}$ (Schmidt et al., 2009), $\text{Li}_2\text{SO}_4:\text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4:(\text{Na}_2\text{SO}_4)_3:12\text{H}_2\text{O}$ (Campbell et Kartzmark, 1958), $\text{LiCl}:\text{CaCl}_2:5\text{H}_2\text{O}$ (Zeng et al., 2008).

Cristallisation

La cristallisation par effet de sursaturation est présente dans quasiment tous les procédés recensés. Un ou plusieurs réactifs sont ajoutés afin d'obtenir la saturation et la cristallisation d'un sel contenant l'élément dont on veut se débarrasser. Les produits utilisés ont généralement également un effet sur le pH. Si la concentration à saturation n'est pas obtenue, la température peut être modifiée ou le solvant évaporé, éventuellement sous vide.

L'ajout de réactifs permet de contrôler la composition de la solution et son évolution en termes de pH ou de saturation vis-à-vis d'un élément chimique. Les réactifs utilisés peuvent être des sels (chlorures, sulfates, carbonates), des acides ou des bases et dépendent de l'objectif souhaité. Le contrôle du pH modifie la solubilité de certains minéraux et de certains gaz comme le CO_2 , qui devient fortement soluble à pH basique (supérieur à 11). Le pH est généralement maintenu à la valeur favorisant la formation du sel désiré. La chaux vive (CaO) ou éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sont utilisées comme additifs pour débarrasser la saumure de la majeure partie de magnésium et les sulfates. Les sels précipités sont la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) puis le gypse ($\text{CaSO}_4:2\text{H}_2\text{O}$). L'addition de chlorure de

calcium (CaCl_2) permet de purifier la solution en sulfate et en bore grâce à la formation de gypse et de borate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Electrodialyse

L'électrodialyse est une technique basée sur la mobilité des ions en solution qui dépend notamment de leur valence. Sous l'effet d'un champ électrique appliqué à la solution, certains ions passent à travers une ou plusieurs membranes semi-perméables. La composition de la solution résultante est alors modifiée. On peut citer les travaux de Ball et Boateng (1985) pour Cominco Ltd. ou ceux de Buckley et al. (2009) pour Chemetall Foote Corp. Ces deux brevets d'extraction du lithium se servent de l'électrochimie pour produire une solution enrichie en lithium à partir de saumure. Ils se basent sur des changements de pH pour purifier la solution : en ajoutant à la solution des bases pour monter le pH et précipiter les phosphates, puis en l'acidifiant pour la passer dans une cellule bipolaire d'électrodialyse (Buckley et al., 2009) ou en rendant basique une solution évaporée qui a été prétraitée par électrodialyse pour permettre la précipitation de brucite et de gypse (Ball et Boateng, 1985).

Extraction liquide/liquide

L'extraction liquide/liquide se base sur les différences d'affinité d'un soluté pour deux solvants différents (eau, solvant organique, liquide ionique). Grâce à un solvant adapté, cette technique de séparation chimique permet d'extraire des ions d'une solution aqueuse en fonction de leur polarité. Les ions plus solubles dans le solvant migrent de la solution aqueuse vers le solvant organique. Le choix du solvant s'effectue en fonction de son affinité pour l'élément considéré et par le fait qu'il peut être simplement séparé de la solution initiale, par décantation par exemple (Arthur et Nelli, 1968), s'il est insoluble dans l'eau.

On peut citer les travaux de Brown et al. (1979) qui utilisent comme solvant l'isopropanol pour extraire le produit final de leur procédé, du chlorure de lithium, après une série de précipitations induites par des réactifs et l'évaporation de la solution. Epton et al. (1981) ont étudié le n-hexanol, le 2-éthylhexanol et le méthyl-isobutyl-cétone comme solvant d'extraction des ions lithium de la solution aqueuse.

Les liquides ioniques sont un type de sels organiques composés d'ions dont la température de fusion est proche de 25°C (Shi, Jing, et Jia, 2016). Non volatiles et non-inflammables, ils peuvent servir d'alternative aux solvants traditionnels.

Brown et Boryta (1993) utilisent une étape d'extraction liquide / liquide afin de purifier la saumure du bore. Le solvant d'extraction du bore est un mélange organique contenant entre 5 et 20 % en volume d'iso-octyl-alcool).

Extraction sélective par adsorption

L'extraction sélective consiste à piéger dans une résine ou un matériau composite une partie des ions présents dans la solution grâce à un échange ionique entre le liquide et la phase solide. Après rinçage, les ions piégés sont libérés et la solution résultante est enrichie en l'élément désiré.

En 1978, Ishimori et Ueno proposent une résine échangeuse d'ions qui capte les ions lithium et magnésium. La résine relâche essentiellement les ions lithium en utilisant une solution d'acide chlorhydrique. Le rendement peut atteindre 70 % à condition d'éviter la formation de précipités lors de la phase de piégeage.

En 1997, Bauman et Burba parviennent à piéger le lithium dans des granulés de gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et mettent au point un procédé où le lithium est extrait grâce à la circulation de la saumure dans des colonnes remplies de ces granulés.

Cette méthode d'extraction est également employée par la société Eramet qui a déposé plusieurs brevets à ce sujet (Bernardi et al., 2012 ; Boualleg et al., 2014a,b). Les brevets les plus récents de cette société se servent d'un support composé d'alumine et contrôlent le dépôt du lithium grâce à des variations de température. Ils permettent in-fine de produire une solution de LiCl qui peut ensuite être traitée pour produire des sels de lithium.

Chromatographie

La chromatographie peut permettre de séparer les ions en phase liquide. Ainsi Swain (2017) cite dans sa revue des différents procédés les travaux de Rona et Scmuckler (1973), Lee (1967) et Abe et Chitrakar (1987) qui utilisent des résines spéciales qui permettent de séparer les ions au cours d'une percolation en colonne, respectivement un gel polyacrylamide, une colonne de polytetrafluoroéthylène et un échangeur de cations contenant de l'antimoine (Sb) et du titane (Ti).

Séparation mécanique

Les techniques de séparation mécanique permettent de retirer l'une des phases du mélange afin de purifier la solution ou pour lui faire subir un traitement particulier. Il existe différentes méthodes pour séparer les phases en fonction des différences de densité (centrifugation, flottaison). On peut séparer les phases aqueuses des phases solides (filtration, centrifugation) ou bien des solvants organiques lorsqu'ils ne sont pas miscibles dans l'eau (décantation).

A grande échelle, la centrifugation n'est pas employée, on lui préfère la filtration sous vide afin de forcer la séparation des solides et des liquides.

A la fin de l'étape de raffinage, le lithium est présent dans une solution aqueuse électrolytique purifiée. La dernière étape consiste à obtenir le lithium sous forme solide, généralement sous forme de sel, puisque le lithium-métal est instable en présence d'eau, comme les autres métaux alcalins.

Etape 3 : Obtention du solide

Une fois que l'étape de raffinage est terminée, on obtient dans le cas idéal une solution aqueuse enrichie en lithium et contenant éventuellement des traces des éléments non désirés (magnésium, bore, sulfates). Une étape de cristallisation, généralement par évaporation solaire permet de concentrer la solution et de faire précipiter le sel de lithium. C'est effectivement le cas si le produit final désiré est le chlorure de lithium ou le sulfate de lithium. La production de LiCl est plutôt orientée vers l'évaporation d'une solution simplifiée, tandis que la faible solubilité des carbonates permet de provoquer la formation de Li_2CO_3 en ajoutant un autre sel précurseur tel que Na_2CO_3 .

La suite de ce chapitre s'intéresse plus particulièrement aux procédés d'extraction du lithium sous forme de carbonates et aux différences entre les procédés brevetés disponibles dans la littérature.

B. Comparaison des procédés d'extraction du lithium sous forme de carbonates

L'extraction du lithium sous forme de carbonates est basée sur le raffinage d'une solution pré-concentrée et la précipitation du sel est forcée par l'ajout d'un précurseur carbonaté (essentiellement le Na_2CO_3). Les principales différences sont issues de l'adaptation des procédés à leurs saumures respectives et aux conditions climatiques.

Ainsi, si la plupart des saumures sont évaporées à l'air libre afin d'être pré-concentrées, Sadan et al. (2011) proposent un procédé qui commence par une dilution avant d'enrichir la saumure par un mélange d'électrolytes sursaturés. Dans le cas du procédé d'extraction proposé par Galli et al. (2009), les bassins où se situe la saumure sont couverts d'une membrane imperméable en polyéthylène pour bloquer leur évaporation.

La seconde étape, le raffinage, présente le plus de diversité au niveau des méthodes employées. D'une part, le type de minéraux précipités varie d'un protocole à l'autre, comme le montre le Tableau 6.

Tableau 6 : Exemples de raffinage de saumures

Élément retiré	Réactif	Formule du minéral précipité	Référence
Ca	CaCl ₂ K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6(H ₂ O) (Schoenite) Ca(OH) ₂ (Chaux) "Agent de désulfurisation"	CaSO ₄ ·2H ₂ O (Gypse)	Brown et Boryta, 1990 Sadan et al., 2011 An et al., 2012 Kawata et al., 2012
	"Précurseurs carbonatés" Ca(OH) ₂ CaO Na ₂ CO ₃	CaCO ₃ (Calcite)	Brown et Boryta, 1990 Boryta, 1999 ;Boryta et al., 2003 Galli et al., 2009 An et al., 2012
Mg	Solution saturée en MgCl ₂	MgCl ₂ ·7H ₂ O (Epsomite)	Boryta, 1999
	Ca(OH) ₂ (Chaux) NH ₄ OH	Mg(OH) ₂ (Brucite)	An et al., 2012 Kawata et al., 2012
Mg+K	K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O (Schoenite)	MgCl ₂ :KCl:6H ₂ O (Carnallite)	Sadan et al., 2011
Na-K-Mg	Aucun réactif (Action de l'évaporation)	NaCl (Halite), KCl (Sylvite), MgCl ₂ ·7H ₂ O (Epsomite)	Kawata et al., 2012
B	Kerosène(Extraction liquide/liquide)	Pas de précipité	Brown et Boryta, 1990
Li	Adsorbant (Oxydes de Mn ou Al)	Pas de précipité	Joon-soo et al., 2011

Ce tableau permet de montrer qu'il est possible d'obtenir le même minéral par des chemins réactifs différents. Le gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, et la calcite, CaCO_3 , sont couramment ciblés pour diminuer la quantité de calcium en solution. L'avantage de la précipitation de gypse par rapport à la calcite étant que sa formation consomme les ions sulfates présents en solution, évitant de ce fait la formation de sels doubles (comme le $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) par la suite.

Le bore et le lithium font partie des ions qui sont séparés de la solution grâce à leurs affinités, soit avec des solvants organiques, soit avec des résines ou des matériaux adsorbants. L'étape de raffinage des ions lithium permet de former des solutions enrichies qui pourront par la suite être traitées et former un précipité purifié.

D'autre part, l'ordre de raffinage des éléments constitue l'une des différences majeures entre les procédés d'extraction du lithium. En effet, la purification de la saumure passe par plusieurs étapes, qui permettent de retirer les différents éléments en solution afin de limiter les pertes de lithium par précipitation. Bien qu'étant un élément majeur de la composition des saumures, le sodium n'est pas extrait sélectivement. Le magnésium, le calcium, le bore et les sulfates sont les éléments couramment retirés. Lorsque des précipités sont produits, leur séparation de la saumure est réalisée par filtration, Galli et al., (2009) proposant l'ajout d'un flocculant spécifique pour faciliter le raffinage en agglomérant les précipités. La centrifugation est proposée seulement par Kawata et al., (2012) pour récupérer le Li_2CO_3 purifié. Si le but est de retirer des ions en solution, les méthodes employées sont l'extraction liquide/liquide (Brown et Boryta, 1990), l'électrodialyse (Kawata et al., 2012) et la percolation sur un matériau échangeur d'ions (Boryta, 1999 ; Joon-soo et al., 2011). Par exemple dans le procédé mis au point par Joon-soo et al. (2011) l'adsorption de lithium s'effectue sur des oxydes (Mn ou Al) à partir de la solution purifiée puis leur désorption par l'ajout d'un acide fort.

Dans 6 des 8 brevets étudiés, la dernière étape du procédé d'extraction, à savoir la précipitation de Li_2CO_3 , est effectuée par l'ajout de Na_2CO_3 afin d'atteindre la saturation vis-à-vis de la zabuyelite. Un seul des procédés étudiés propose de réaliser une carbonatation sur colonne (Kawata et al., 2012) en ajoutant du CO_2 gazeux à la solution rendue basique par l'ajout de NH_4OH , tandis que le dernier brevet, proposé par Boryta (1999), provoque la précipitation par l'ajout d'une solution de soude NaOH à 26%, formant un mélange de NaCl et de Li_2CO_3 qu'ils purifient ensuite en le diluant sous adjonction de CO_2 avant de passer la solution résultante sur une résine échangeuse d'ions.

Une fois le solide obtenu, il est possible de procéder à sa purification et certains brevets sont dédiés spécifiquement à ce domaine. Une solution est créée à partir de carbonate de lithium et le sel purifié est obtenu en forçant la sursaturation en carbonates par l'ajout de carbonates de sodium (Brown et Falletta, 1978 ; Ehren et De Castro Alem, 2011) ou en appliquant une pression de CO_2 suffisante (Yi Wen et al., 2007). Cette technique d'obtention des carbonates de lithium à partir de solutions purifiées s'applique aussi dans le cas de conversions d'un sel de lithium comme le chlorure de lithium (Burkert et Ellestad, 1967) ou l'hydroxyde de lithium (Craig, Foster, et Harold, 1956) en carbonate de lithium.

Les paramètres contrôlés les plus courants sont la température et le pH de la solution. En effet, de ces deux paramètres dépendent la solubilité des sels, y compris des carbonates.

C. Extraction du lithium et impacts sur l'environnement

L'extraction du lithium à partir de saumures est un procédé lent. L'accélération du processus requiert selon Notter et al. (2010) l'utilisation de réactifs chimiques, une consommation importante d'énergie fossile (du fioul pour actionner les pompes et chauffer les réacteurs). Certains procédés utilisent des solvants, parfois toxiques pour l'environnement. L'impact du procédé d'extraction se traduit aussi en termes de ressources en eau. Les produits du salar d'Atacama par exemple sont rincés et recristallisés avant d'être commercialisés. Cela nécessite l'utilisation d'eau douce et donc peut entraîner une dépression des nappes phréatiques dans un environnement désertique peu riche en eau. L'aridification des paysages peut provoquer en outre des nuages de poussière, et lorsque des solutions sont rejetées, elles ne correspondent plus à celles du milieu naturel, ce qui peut poser des problèmes pour les écosystèmes en place dans ces régions, et pour les habitants alentours. L'ensemble de ces manipulations peut avoir un effet néfaste pour l'environnement, en particulier dans les régions isolées (Amarakoon, Smith, et Segal, 2013 ; Zackrisson, Avellán, et Orlenius, 2010).

L'impact environnemental peut aussi être important lorsque le procédé produit des déchets (solides ou liquides) ou des sels non valorisables qu'il faut alors traiter (stockage ou élimination). Certains procédés proposent de recycler une partie des sels produits, ou de les valoriser. Ainsi la production de brucite est valorisable : ce sel peut être employé en tant que matériau ignifuge avec un impact réduit sur l'environnement puisque sa décomposition ne produit pas de CO₂ (Simandl, Paradis, et Irvine, 2007).

L'optimisation d'un procédé d'extraction, d'un point de vue environnemental, passerait par la limitation des rejets et de l'utilisation de ressources (eau, réactifs, carburant) nécessaires à son bon fonctionnement.

1. Bibliographie

1.4. Conclusion du chapitre bibliographique

La demande en lithium a augmenté au cours du temps de par la diversification des usages faits de ce métal aux propriétés physico-chimiques particulières parmi les métaux alcalins. Sa faible densité et son fort potentiel électrochimique en ont fait un atout pour le développement de l'industrie, en permettant notamment la mise au point de batteries performantes pour les appareils nomades et les véhicules électriques.

Cet élément mobile se déplace dans les fluides hydrothermaux et les eaux de ruissellement. On peut distinguer plusieurs sources de lithium : les roches et les argiles qui fixent le lithium en surface, les saumures qui concentrent le lithium dans des bassins, et les solutions issues du recyclage des batteries au lithium.

Si le recyclage des batteries n'est pas encore beaucoup développé, l'exploitation des saumures est en plein essor. Pour faire face à la demande croissante en sel de lithium, et à cause de la complexité chimique des sources lithinifères, les ingénieurs sont amenés à développer des procédés spécifiques de production des sels de lithium.

De plus, l'extraction du lithium nécessite une consommation importante d'énergie et parfois des solvants à base d'hydrocarbures, toxiques pour l'environnement.

La mise en œuvre de ces procédés d'extraction consomme donc de l'énergie et des réactifs pour améliorer le rendement des extractions, et produisent généralement des sels secondaires, parfois non recyclables. Un procédé idéal serait économe en énergie et en adjuvants, et produirait des composés sans impact négatif sur l'environnement.

La complexité des matériaux de départ nécessite le développement de procédés d'extraction spécifiques, adaptés aux contraintes physico-chimiques et difficilement exportables, chaque entreprise ayant breveté ses propres procédés. L'établissement d'un modèle de réactivité des saumures, valables pour n'importe quelle composition, permettrait de prédire le comportement de celles-ci aux variations environnementales (pertes en eau, modification du pH). Il est possible d'établir ainsi quels sels peuvent être produits à partir de ces solutions, et en quelles quantités.

L'utilisation de la modélisation en amont du développement du procédé permettrait d'une part de simuler les différentes étapes d'un procédé, afin de déterminer la faisabilité et /ou la pertinence les réactions à enchaîner afin d'économiser les ressources. Les calculs préliminaires permettraient également d'optimiser le temps passé sur les essais expérimentaux, en mettant en avant les pistes les plus intéressantes par la modélisation. Idéalement, ils permettraient aussi de déterminer le meilleur enchaînement possible d'opérations sur la saumure afin de la traiter en limitant les dépenses énergétiques et l'utilisation de composés toxiques.

Ainsi, l'extraction de lithium de façon "propre" et sans solvant organique serait possible à développer, mais la mise au point d'un tel procédé requiert une connaissance fine du comportement des saumures à l'évaporation. Ces connaissances peuvent être acquises par une approche intégrée, combinant expériences et modélisation.

Références du chapitre bibliographique

- Alonso H., Risacher F. « Geoquímica del Salar de Atacama, parte 1 : origen de los componentes y balance salino ». 1996.
- Amarakoon S., Smith J., Segal B. *Application of Life-Cycle Assessment to Nanoscale Technology : Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle* [En ligne]. 2013. 120 p. (consulté le 29 janvier 2017)
- An J. W., Kang D. J., Tran K. T., Kim M. J., Lim T., Tran T. « Recovery of lithium from Uyuni salar brine ». *Hydrometallurgy*. 2012. Vol. 117-118, p. 64-70. doi: 10.1016/j.hydromet.2012.02.008
- Arthur T., Nelli J. *Recovery of lithium from bitterns* [En ligne]. US3537813 A. 1968. (consulté le 20 janvier 2017)
- Ball D. L., Boateng D. A. D. *Method for the recovery of lithium from solutions by electro dialysis* [En ligne]. US4636295 A. 1985(consulté le 10 janvier 2017)
- Bauman W., Burba J. *Recovery of lithium values from brines* [En ligne]. US5599516 A. 1995. (consulté le 26 janvier 2017)
- Bernardes A. M., Espinosa D. C. R., Tenório J. A. S. « Recycling of batteries: a review of current processes and technologies ». *J. Power Sources*. 2004. Vol. 130, p. 291-298. doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.12.026
- Bernardi J., Le Quesne Y., Gouze A. *Method for manufacturing a lithium chloride solution from brine* [En ligne]. WO2012163791 A1. 2012. (consulté le 10 janvier 2017)
- Boryta D. A. *Removal of boron from lithium chloride brine* [En ligne]. US4261960 A. 1979. (consulté le 1 décembre 2016)
- Boryta D. A. *Method for removing magnesium from brine to yield lithium carbonate* [En ligne]. US6143260 A. 1999. (consulté le 10 janvier 2017)
- Boryta D. A., Kullberg T. F., Thurston A. M. *Production of lithium compounds directly from lithium containing brines* [En ligne]. US7157065 B2. 2003. (consulté le 10 janvier 2017)
- Boualleg M., Burdet F. A. P., Soulairol R. C. J. R. *Procédé de préparation d'un matériau adsorbant mis en forme comprenant une étape de mise en forme en présence d'un liant minéral et procédé d'extraction de lithium a partir de solutions salines utilisant ledit matériau* [En ligne]. WO2015097205 A1. 2014. (consulté le 10 janvier 2017)
- Bradley D., Munk L., Jochens H., Hynek S., Labay K. *A Preliminary Deposit Model for Lithium Brines*. [s.l.] : [s.n.], 2013. 6p p.
- Brown P. M., Boryta D. A. *Production of low boron lithium carbonate from lithium-containing brine* [En ligne]. 1990. (consulté le 10 janvier 2017)
- Brown P. M., Falletta C. E. *Process for producing high purity lithium carbonate*. 1978.
- Brown T., Walters A., Idoine N., Gunn G., Shaw R. A., Rayner D. « Lithium ». In : *Br. Geol. Surv.* [s.l.] : [s.n.], 2016. p. 39. (consulté le 30 janvier 2017)
- Buckley D. J., Genders D. J., Atherton D., Aul R. *Recovery of lithium from aqueous solutions* [En ligne]. 2009. (consulté le 10 janvier 2017)
- Burkert G., Ellestad R. *Precipitation of lithium carbonate from lithium chloride solution*. 1967.

Campell A. N., Kartzmark E. M. « THE SYSTEM $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ AND $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ AT 25°C ». 1958. Vol. 36, p. 171-175.

Chagnes A., Pospiech B. « A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries ». *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2013. Vol. 88, n°7, p. 1191-1199. doi: 10.1002/jctb.4053 (consulté le 6 décembre 2016)

Craig R., Foster H. J., Harold M. *Manufacture of lithium carbonate*. 1956.

Dinane A. « Thermodynamic properties of $(\text{NaCl}+\text{KCl}+\text{LiCl}+\text{H}_2\text{O})$ at $T=298.15\text{K}$: Water activities, osmotic and activity coefficients ». *J. Chem. Thermodyn.* 2007. Vol. 39, n°1, p. 96-103. doi: 10.1016/j.jct.2006.05.011 (consulté le 28 novembre 2014)

Ebensperger A., Maxwell P., Moscoso C. « The lithium industry: Its recent evolution and future prospects ». *Resour. Policy.* 2005. Vol. 30, n°3, p. 218-231. doi: 10.1016/j.resourpol.2005.09.001 (consulté le 1 décembre 2014)

Ehren P., De Castro Alem J. *Process for producing lithium carbonate from concentrated lithium brine*. 2011.

Evans K. R. « Lithium Resources: Are they Adequate? Symposium Speech Final, Lithium Mining ». In : *Lithium supply Mark. Santiago Met. Bull.* [s.l.] : [s.n.], 2009. (consulté le 23 janvier 2017)

Galli D. E., Humana D., Otaiza M. D. L. M., Cachagua C. D. R., Santillan R. E. *A process for recovering lithium from a brine* [En ligne]. 2009. (consulté le 10 janvier 2017)

Garrett D. E. *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride* [En ligne]. Academic P.[s.l.] : [s.n.], 2004. 488 p. (consulté le 23 novembre 2015) ISBN : 0080472907.

Garrett D. E., Laborde M. *Process for recovering lithium from brine by salting out lithium sulfate monohydrate* [En ligne]. 1979. (consulté le 6 janvier 2017)

Grosjean C., Miranda P. H., Perrin M., Poggi P. « Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry ». *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012. Vol. 16, n°3, p. 1735-1744. doi: 10.1016/j.rser.2011.11.023 (consulté le 26 novembre 2014)

Gruber P. W., Medina P. A., Keoleian G. A., Kesler S. E., Everson M. P., Wallington T. J. « Global Lithium Availability A Constraint for Electric Vehicles? ». *J. Ind. Ecol.* 2011. Vol. 15, n°5, p. 760-775. doi: 10.1111/j.1530-9290.2011.00359.x (consulté le 30 novembre 2016)

Heier K. S., Billings G. K. *Handbook of geochemistry : Lithium*. Berlin : Springer-Verlag Berlin An, 1970. p. 311-313 p. ISBN : 9783642463020.

Ishimori T., Ueno K. *Method for recovering lithium from sea water* [En ligne]. 1978. (consulté le 15 février 2017)

Joon-soo K., Kyeong-Woo C., Jin-Young L., Sung-Don K. *Method for preparing high-purity lithium carbonate from brine* [En ligne]. 2011. (consulté le 10 janvier 2017)

Kampf S. K., Tyler S. W., Ortiz C. A., Muñoz J. F., Adkins P. L. « Evaporation and land surface energy budget at the Salar de Atacama, Northern Chile ». *J. Hydrol.* 2005. Vol. 310, n°1, p. 236-252. doi: 10.1016/j.jhydrol.2005.01.005

Kawata M., Tanaka H., Mitsuhashi K., Kawarabuki R., Yamamoto Y., Kamayama K., Moriya A., Sakai N.

Method for producing lithium carbonate [En ligne]. 2012. (consulté le 10 janvier 2017)

Kelly T. D., Matos G. R., Buckingham D. A., DiFrancesco C., Porter K. E. « Historical statistics for mineral and material commodities in the United States (2016 version) ». In : *U.S. Geol. Surv. Data Ser. 140*. [s.l.] : [s.n.], 2016. (consulté le 23 janvier 2017)

Kharaka Y. K., Hanor J. S. « 5. 16 Deep Fluids in the Continents:I. Sedimentary Basins ». 2003. p. 1-48.

Kogel J. E., Trivedi N. C., Barker J., Stanley K. *Industrial minerals and rocks : commodities, markets, and uses*. [s.l.] : Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006. 1548 p. ISBN : 9780873352338.

Kühn M. *Reactive Flow Modeling of Hydrothermal Systems - Michael Kühn - Google Livres* [En ligne]. Springer. Berlin : [s.n.], 2004. 268 p. (consulté le 6 février 2017)

Lukes J. *Process for obtaining monohydrated lithium sulfate from natural brines* [En ligne]. 2003. (consulté le 6 janvier 2017)

Macey J. *Recovery of lithium from brines* [En ligne]. 1966. (consulté le 30 janvier 2017)

Mehta V. C. *Process for recovering lithium from salt brines*. 4,723,962. 1988.

Meshram P., Pandey B. D., Mankhand T. R. « Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review ». *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 150, p. 192-208. doi: 10.1016/j.hydromet.2014.10.012 Review

Munk L. A., Hynek S. A., Bradley D. C., Boutt D., Labay K., Jochens H. « Chapter 14 Lithium Brines : A Global Perspective ». *Rev. Econ. Geol.* 2016. Vol. 18, n°january, p. 339-365.

Notter D. A., Gauch M., Widmer R., Wäger P., Stamp A., Zah R., Althaus H.-J. « Contribution of Li-Ion Batteries to the Environmental Impact of Electric Vehicles ». *Environ. Sci. Technol.* 2010. Vol. 44, n°17, p. 6550-6556. doi: 10.1021/es903729a

Risacher F., Fritz B. « Origin of Salts and Brine Evolution of Bolivian and Chilean Salars ». *Aquat. Geochemistry*. 2008. Vol. 15, n°1-2, p. 123-157. doi: 10.1007/s10498-008-9056-x

Risacher F., Fritz B. « Origin of Salts and Brine Evolution of Bolivian and Chilean Salars ». *Aquat. Geochemistry*. 2009. Vol. 15, n°1-2, p. 123-157. doi: 10.1007/s10498-008-9056-x

Rosen M. R. « The importance of groundwater in playas: A review of playa classifications and the sedimentology and hydrology of playas ». In : *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.* [s.l.] : Geological Society of America, 1994. p. 1-18. doi: 10.1130/SPE289-p1

Sadan A., Johnson S., Johnson W. *Method for production of lithium carbonate*. 2011.

Shi C., Jing Y., Jia Y. « Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid ». *J. Mol. Liq.* 2016. Vol. 215, p. 640-646. doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.025

Simandl G. J., Paradis S., Irvine M. « Brucite - Industrial Mineral with a Future ». *Geosci. Canada*. 2007. Vol. 34, n°2,.

Swain B. « Recovery and recycling of lithium: A review ». *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 172, p. 388-403. doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.031

Truong-Meyer X. « Modélisation en génie des procédés ». [En ligne] 2012. (consulté le 10 mai 2017)

- Vikström H., Davidsson S., Höök M. « Lithium availability and future production outlooks ». *Appl. Energy*. 2013. Vol. 110, p. 252-266. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.005
- Wang J., Chen M., Chen H., Luo T., Xu Z. « Leaching Study of Spent Li-ion Batteries ». *Procedia Environ. Sci.* 2012. Vol. 16, p. 443-450. doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.061
- Whittingham M. S. « Lithium batteries and cathode materials ». *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, n°10, p. 4271-4301. doi: 10.1021/cr020731c
- Wilkomirsky I. *Process for removing boron from brines* [En ligne]. 1997. (consulté le 1 décembre 2016)
- Xin B., Zhang D., Zhang X., Xia Y., Wu F., Chen S., Li L. « Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria ». *Bioresour. Technol.* 2009. Vol. 100, n°24, p. 6163-6169. doi: 10.1016/j.biortech.2009.06.086
- Xu Z., Zhang H., Wang R., Gui W., Liu G., Yang Y. « Systemic and Direct Production of Battery-Grade Lithium Carbonate from a Saline Lake ». *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, n°42, p. 16502-16507. doi: 10.1021/ie502749n
- Yi Wen tao, Yan Chun yan, Ma Pei hua, Li Fa qiang, Wen Xian ming. « Refining of crude Li₂CO₃ via slurry phase dissolution using CO₂ - Documents ». *Sep. Purif. Technol.* 2007. Vol. 56, p. 241-248.
- Zackrisson M., Avellán L., Orlenius J. « Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles - Critical issues ». *J. Clean. Prod.* 2010. Vol. 18, p. 1519-1529. doi: 10.1016/j.jclepro.2010.06.004

Chapitre 2 : Modélisation

2. Modélisation des saumures

2.1. Description thermodynamique et géochimique des saumures

A. Propriétés macroscopiques des saumures

Les saumures sont des solutions salées qui contiennent plus de 35 g/L de solutés, selon la définition donnée par Kharaka et Hanor (2003). Lorsque la saumure est soumise à l'évaporation, elle forme des cristaux de sel à partir des éléments dissous qu'elle contient. Les cristaux sont des solides dont la structure interne forme des motifs répétés dans toutes les directions de l'espace. Ces motifs d'atomes sont appelés « mailles » et leurs dimensions sont caractéristiques du minéral associé.

La nature des différents minéraux dissous confère aux saumures des propriétés physicochimiques particulières. En effet, la présence d'ions entraîne la mise en jeu d'interactions spécifiques, notamment de nature électrostatique dues à la présence d'espèces chargées électriquement. La description du comportement des saumures fait ainsi appel à la thermodynamique des solutions. La principale grandeur à déterminer est l'activité, qui est différente de la concentration.

Espèces apparentes / espèces vraies

Les constituants des saumures peuvent être décrits de deux manières : en espèces apparentes ou en espèces vraies (Truong-Meyer, 2012). Pour une solution saline, la composition en espèces apparentes correspond à la quantité de sels que l'on a dissous pour obtenir la solution. Par exemple, si l'on dissout du chlorure de sodium dans de l'eau, la composition apparente peut être donnée en fonction de la quantité d' H_2O et de NaCl. Les espèces apparentes sont ainsi uniquement des espèces neutres ou considérées comme non-dissociées. Les espèces vraies représentent quant à elles l'ensemble des constituants du système, c'est-à-dire l'ensemble des molécules neutres et des ions, autrement dit les espèces dissociées effectivement présentes dans la solution. Si l'on reprend la même solution saline, la composition en espèces vraies indiquera les quantités des ions (H^+ , OH^- , Na^+ et Cl^-) et des molécules neutres (H_2O et $NaCl^0$).

Nous utiliserons dans ce manuscrit les espèces vraies pour décrire les systèmes étudiés.

Echelle de composition (d'après Coussine, 2012)

La composition d'un mélange peut être formulée de différentes manières. On peut s'intéresser aux quantités de matière (moles) ou aux masses des différents composés. Pour chaque cas, on distingue alors, entre autres, les fractions et les concentrations. La molalité (mol/kgw) est une unité particulièrement utilisée dans le cas des solutions aqueuses.

Fractions molaires

La fraction molaire x_i de l'espèce i , dans un système contenant $N_{\text{espèces}}$ différentes (eau comprise), s'écrit :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^{N_{\text{espèces}}} n_j} \quad (II-1)$$

Avec

x	Fraction molaire	(-)
n	Quantité de matière	(mol)

Où :

$$\sum_{i=1}^{N_{\text{espèces}}} x_i = 1 \quad (II-2)$$

Pour obtenir les fractions massiques, la formulation est identique mais la quantité de matière (n) est remplacée par la masse.

Concentrations molaires

La concentration molaire c_i de l'espèce i s'écrit :

$$c_i = \frac{n_i}{V_{\text{solution}}} \quad (II-3)$$

Avec :

c	Molarité / concentration molaire	(mol.m ⁻³)
n	Quantité de matière	(mol)
V	Volume	(m ³)

Pour obtenir les concentrations massiques, la formulation est identique mais la quantité de matière (n) est remplacée par la masse.

Expérimentalement, il est plus facile de mesurer la masse d'un échantillon de volume connu que de déterminer le volume total de la solution. Il est alors nécessaire de déterminer la masse volumique (g/cm³) de la solution pour pouvoir utiliser correctement ces grandeurs. Cela peut également expliquer la raison pour laquelle la grandeur suivante est très utilisée, aussi bien dans les modèles qu'expérimentalement, pour décrire les propriétés des solutions électrolytiques.

Molalités

La molalité m_i de l'espèce i correspond au nombre de moles d'un soluté i par kilogramme d'eau. Cette grandeur s'écrit alors :

$$m_i = \frac{n_i}{n_s \cdot M_s} \quad (II-4)$$

Avec

m	Molalité	(mol.kg ⁻¹ solvant)
n	Quantité de matière	(mol)
M	Masse molaire	(kg.mol ⁻¹)
i	indice de l'espèce i	
s	indice du solvant	

Nous travaillons avec des solutions aqueuses. Le solvant est l'eau.

B. Propriétés thermodynamiques et géochimiques

Potentiel chimique

Le potentiel chimique μ d'un constituant dans une phase peut être défini comme la variation de l'enthalpie libre G de la phase par rapport au nombre de moles de ce constituant, à pression et température constante, c'est-à-dire l'enthalpie libre molaire partielle de ce constituant, soit d'après l'équation ci-dessus appliqué à l'enthalpie libre :

$$\mu_i(T, P, n_i) = \bar{g}_i = \left(\frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (II-5)$$

Le potentiel chimique d'un soluté i en solution aqueuse peut se décomposer comme suit :

$$\mu_{aq,i}(T, P, x_i) = \mu_{aq,i}^0(T, P) + R \cdot T \cdot \ln(a_i(T, P, x_i)) \quad (II-6)$$

Avec

$\mu_{aq,i}^0(T, P)$ la valeur du potentiel chimique standard

R la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹

L'activité a_i d'un composé i est proportionnelle à la quantité de matière de i dans un mélange et s'exprime en fonction du coefficient d'activité γ_i qui caractérise l'écart à l'idéalité d'une solution. L'activité a_i s'écrit ensuite comme suit :

$$a_i(T, P, m_i) = \gamma_i(T, P, m_i) \cdot m_i \quad (II-7)$$

$$\mu_{aq,i}(T, P, m_i) = \mu_{aq,i}^0(T, P) + RT \ln \left(\frac{\gamma_i(T, P, m_i) m_i}{m^0} \right) \quad (II-8)$$

Dans le cas d'une solution idéale, le coefficient d'activité est égal à l'unité. Les solutions électrolytiques ne se comportent pas comme des solutions idéales à cause des interactions entre les particules, même à faible concentration. Le choix du modèle de calcul du coefficient d'activité est important afin de bien décrire le comportement et les propriétés des solutions électrolytiques. En effet, le potentiel chimique et le coefficient d'activité interviennent directement dans le calcul de nombreuses propriétés.

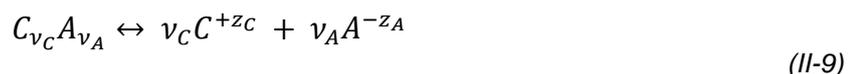
Equilibres

L'équilibre représente un état où le système atteint un état de stabilité macroscopique : les transferts physiques de matière semblent avoir cessé et les variables du système (la température, la pression et les compositions des phases en présence) n'évoluent plus.

Il est possible de distinguer deux types d'équilibres thermodynamiques dans nos systèmes :

- Les équilibres dits chimiques, correspondant à la dissociation des électrolytes, dont la réaction est homogène (les transformations se font au sein de la phase liquide, sans formation de phase solide)
- Les équilibres entre phases avec des équilibres liquide-vapeur (dégazage/dissolution) lors d'évaporation et liquide-solide (précipitation/dissolution de sels), mis en jeu dans des réactions hétérogènes (une phase solide associée à une phase liquide et/ou une phase gazeuse), supposées instantanées et donc traitées sous forme d'équilibre thermodynamique.

Si, dans un premier temps, on ne s'intéresse qu'aux solutions aqueuses, les espèces qui interviennent dans les réactions sont les cations, les anions, et les espèces neutres. Les réactions mises en jeu sont des réactions de dissociation :



Avec :

C	Cation	(-)
A	Anion	(-)
v	Coefficient stœchiométrique	(-)
$C_{v_C} A_{v_A}$	Composé neutre	(-)
z_C	charge du cation	(-)
z_A	charge de l'anion	(-)
avec, ici : $v_C z_C - v_A z_A = 0$.		

Dans cette étude, nous utilisons les coefficients stœchiométriques algébriques. Ceux-ci sont positifs pour les produits et négatifs pour les réactifs. A l'équilibre thermodynamique, l'égalité des potentiels chimiques des réactifs et des produits est vérifiée :

$$\sum_{i=1}^{n_i} \nu_i \mu_{aq,i}(T, P, m_i) = 0 \quad (II-10)$$

En développant le potentiel chimique grâce à l'équation [III-8], on obtient la loi d'action des masses :

$$\Delta G_R^0(T, P) + R.T. \ln \left(\prod_{i=1}^{n_i} a_i^{\nu_i} \right) = 0 \quad (II-11)$$

L'enthalpie libre standard de la réaction ΔG_R^0 s'écrit :

$$\Delta G_R^0(T, P) = \sum_{i=1}^{n_i} \nu_i \cdot \mu_i^0(T, P) \quad (II-12)$$

L'enthalpie libre standard de réaction est également reliée à la constante d'équilibre de réaction K , par définition on donne:

$$K(T, P) = \exp \left(-\frac{\Delta G_R^0(T)}{R.T} \right) \quad (II-13)$$

D'où, à l'équilibre thermodynamique :

$$K(T, P) = \prod_{i=1}^{n_i} a_i^{\nu_i} \quad (II-14)$$

Cette relation est une autre forme de la loi d'action de masse et signifie qu'à l'équilibre thermodynamique, le produit d'activités ioniques est constant et égal à la constante d'équilibre de réaction.

L'équilibre liquide-solide ou solide-solution est défini par l'égalité des potentiels chimiques à température et pression du système. Il s'écrit de la même manière que les équilibres de dissociation. K est alors la constante d'équilibre solide-solution ou produit de solubilité du solide.

Indice de saturation (IS)

Dans l'hypothèse où le solide est seul dans sa phase, son activité est égale à 1. On peut alors définir l'indice de saturation (IS) par la formule suivante :

$$IS = \log\left(\frac{IAP}{K}\right) \quad (II-15)$$

A priori, cette grandeur peut prendre des valeurs positives, nulles ou négatives avec une signification différente pour chaque cas de figure: un IS nul représente l'équilibre de la réaction. Un IS négatif indique que la solution est sous-saturée vis-à-vis du minéral concerné. La réaction a tendance à évoluer dans le sens de la dissolution ($AB \rightarrow A^+ + B^-$) pour produire des solutés et ainsi augmenter l'IAP. Un IS positif indique une sursaturation et la réaction a alors tendance à se produire dans le sens de la précipitation ($A^+ + B^- \rightarrow AB$).

En d'autres termes, ce nombre caractéristique d'une solution vis-à-vis d'un minéral permet de définir si les conditions thermodynamiques sont favorables ou non à la formation de ce minéral.

A l'échelle du système solution + sels, si ce système est à l'équilibre thermodynamique, les indices de saturation des différents minéraux concernés sont théoriquement soit nuls soit négatifs. Les minéraux les plus stables sont présents au contact de la solution, avec des IS nuls, tandis que les minéraux moins stables sont absents, avec des IS négatifs. Mais, dans les cas pratiques, il se peut que l'équilibre ne soit pas atteint et que le système demeure hors équilibre pour des raisons cinétiques. Dans ce cas, des IS positifs peuvent également être calculés. Ainsi, les IS fournissent des tendances d'évolution du système mais ne garantissent pas que les réactions se produisent effectivement.

Pression osmotique

Si l'on place dans un récipient une solution diluée et une solution concentrée séparées par une membrane semi-perméable (état initial sur la Figure 9) et que l'on attend, le solvant (l'eau) va traverser la membrane dans le sens de la solution diluée vers la solution concentrée jusqu'à atteindre un équilibre où les deux concentrations seront égales. La pression osmotique peut être définie comme la pression minimum nécessaire pour annuler le phénomène d'osmose.

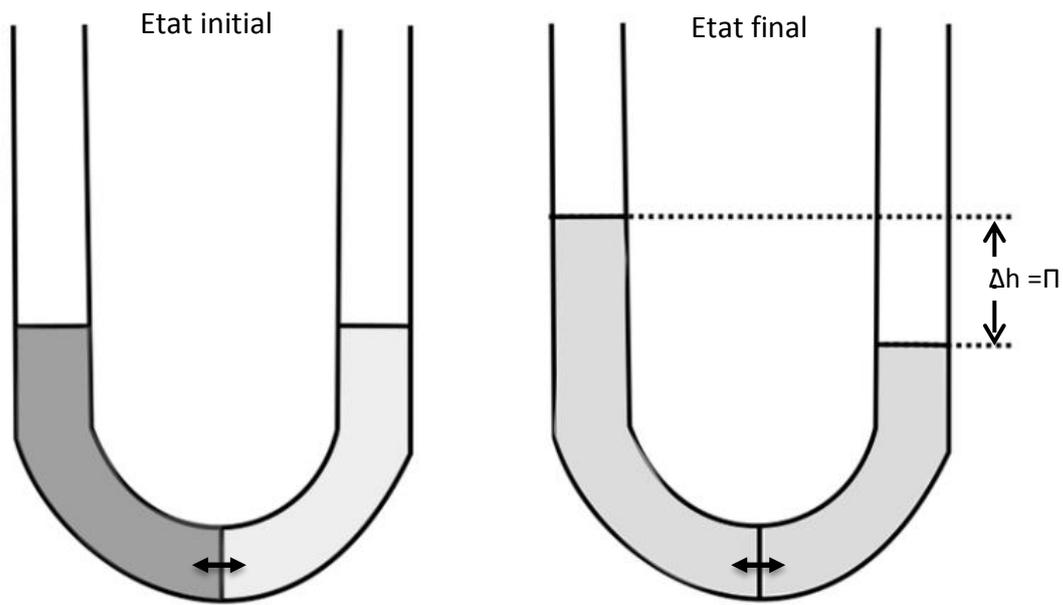


Figure 9 : Illustration de la pression osmotique Π

La figure ci-dessus présente une situation dans laquelle deux solutions de concentration différentes (gris clair et gris foncé) sont séparées par une membrane semi-perméable, symbolisée par la double flèche noire.

Le coefficient osmotique est défini par le ratio entre la pression osmotique idéale et la réelle :

$$\Pi = \phi \Pi^* \tag{II-16}$$

Où Π^* est la pression osmotique idéale, c'est-à-dire la pression osmotique d'une solution équivalente, à dilution infinie. Cette dernière se calcule grâce à la formule suivante (Pitzer, 1991) :

$$\Pi^* = \frac{RTM_{eau} \sum_i \nu_i m_i}{1000 \bar{v}_{H_2O}} \tag{II-17}$$

Avec \bar{v}_{H_2O} , le volume molaire de l'eau.

On peut relier l'activité de l'eau à son coefficient osmotique par la formule suivante (Dinane, 2007) :

$$\phi = - \frac{1000 \ln a_w}{M_w \sum_i \nu_i m_i} \tag{II-18}$$

où M_w est la masse molaire de l'eau (en g.mol⁻¹), ν_i est le nombre d'ions formés par la dissociation complète d'une molécule de soluté i et m_i correspond à sa molalité (en mol.kg⁻¹). ν_i correspond à $\nu_c + \nu_a$ pour un soluté dont la formule est $C_{\nu_c}A_{\nu_a}$

C. Définitions

Les saumures sont des solutions électrolytiques, formées d'un mélange homogène entre de l'eau et des sels dissous sous forme d'espèces aqueuses. La présence de solutés modifie les propriétés de la solution, par rapport à une solution non salée. Leur étude nécessite la définition d'un état de référence et de plusieurs variables et fonctions d'état afin de pouvoir caractériser leurs propriétés thermodynamiques et les calculer.

Etat de référence

Un état de référence est défini pour une pression, une température et pour une phase de référence. On utilise une convention dissymétrique dans le cas des solutions électrolytiques. Celle-ci fixe un état de référence différent pour le solvant et les espèces dissoutes. L'état de référence du solvant est défini comme étant le solvant à l'état corps pur quelles que soient la température et la pression (Lach, 2015). Pour le soluté, l'état de référence est l'état de ce même corps dans une solution de molalité m_0^i (1 mol.kgw⁻¹) supposée se comporter comme une solution infiniment diluée. L'état standard correspond à un état de référence calculé dans les conditions standard ($P_s=1$ bar et $T_s=25^\circ\text{C}$) (Lach, 2015).

Variable et fonction d'état

La description d'un système peut être acquise par un certain nombre de mesures (quantité de matière, masse, volume, température, pression). Ces informations qui permettent de décrire un système sont appelées variables d'état.

Une fonction d'état est une fonction dépendant uniquement de variables d'état. Ainsi la masse volumique peut être considérée comme une fonction d'état, fonction des variables d'état masse et volume. Sur cet exemple, on pourrait également dire que le volume est une fonction d'état, fonction des variables masse et masse volumique. Ainsi, on distingue variable et fonction d'un point de vue purement mathématique. Variable et fonction sont généralement appelées grandeurs d'état lorsque la distinction n'est pas nécessaire.

D. Modèle de Pitzer

La description du comportement thermodynamique des systèmes électrolytiques nécessite le calcul des potentiels chimiques des composés i et notamment le calcul du coefficient d'activité (γ_i). La pertinence des résultats dépend du choix du modèle de calcul des coefficients d'activité, en fonction de la gamme de validité du modèle sélectionné.

De par sa grande robustesse (Lach, 2015), le modèle de calcul de coefficient d'activité de Pitzer (Pitzer, 1991) est l'un des plus utilisés en géochimie pour caractériser des eaux salées de type eau de mer ou eaux minérales naturelles ou artificielles (Marion, 2001 ; Millero et Pierrot, 1998 ; Møller, 1988 ; Pabalan et Pitzer, 1987).

Le modèle de Pitzer est d'abord basé sur la théorie de Debye-Huckel. Ces auteurs ont proposé en 1923 un modèle décrivant les phénomènes électrostatiques au sein d'une solution chargée, mais très diluée, en supposant que les ions sont assimilables à des charges ponctuelles soumises à la loi de Coulomb et que les interactions de courte portée sont négligeables (Debye et Hückel, 1923).

Pitzer complexifie l'équation de Debye-Hückel en développant le terme de viriel au second ordre et permettant ainsi l'utilisation du modèle à des solutions beaucoup plus concentrées (plusieurs moles par kg de solvant). Les expressions générales des coefficients d'activité sont données par les relations suivantes pour M, un cation, X un anion, et N une espèce neutre (repris de Lach, 2015):

$$\ln \gamma_M = \left\{ \begin{array}{l} z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \\ + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) \\ + \sum_{a'} \sum_a m_a m_{a'} \psi_{Ma'a'} \\ + 2 \sum_n m_n \lambda_{Mn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Mnn} \\ + 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{Mnn'} \\ + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{Mna} \\ + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \eta_{Mnc} \end{array} \right\} \quad (II-19)$$

$$\ln \gamma_X = \left\{ \begin{array}{l} z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \\ + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{cXa}) \\ + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} \\ + 2 \sum_n m_n \lambda_{Xn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Xnn} \\ + 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{Xnn'} \\ + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \zeta_{ncX} \\ + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \eta_{Xna} \end{array} \right\} \quad (II-20)$$

$$\ln \gamma_N = \left\{ \begin{array}{l} 2 \sum_n m_n \lambda_{Nn} + 3 \sum_n m_n^2 \mu_{Nnn} \\ + 6 \sum_n m_n m_N \mu_{Nnn} \\ + 6 \sum_n \sum_{n'} m_n m_{n'} \mu_{Nnn'} \\ + 2 \sum_c m_c \lambda_{Nc} + 2 \sum_a m_a \lambda_{Na} + \sum_c \sum_a m_c m_a \zeta_{Nca} \\ + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \eta_{Ncc'} \\ + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \eta_{Naa'} \\ + 6 \sum_n \sum_c m_n m_c \mu_{Nnc} + 6 \sum_n \sum_a m_n m_a \mu_{Nna} \end{array} \right\} \quad (II-21)$$

Avec m_i représentant la molalité de l'espèce considérée (a, anion ; c, cation et n, espèce neutre)

$$A_\phi = \frac{2,303 \cdot A(T)}{3} = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{e}{\sqrt{\epsilon \cdot k \cdot T}} \right)^3 \cdot \sqrt{2 \cdot \pi \cdot \rho_s \cdot N_A} \quad (II-22)$$

$$B_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} g(\alpha_1 I^{1/2}) + \beta_{ca}^{(2)} g(\alpha_2 I^{1/2}) \quad (II-23)$$

$$g(x) = 2[1 - (1+x)\exp(-x)]/x^2 \quad (II-24)$$

$$C_{ca} = C_{ca}^\phi / \left(2\sqrt{|z_c z_a|} \right) \quad (II-25)$$

Le paramètre C_{ij}^{Φ} (équation III-26) est calculé à partir des potentiels chimiques des espèces μ , les lettres i j et k indiquent des espèces chimiques différentes selon la formule suivante:

$$C_{ij}^{\Phi} = \frac{3}{\sqrt{v_i v_k}} \times (v_i \mu_{iik} + v_k \mu_{iik}) \quad (II-26)$$

Les relations permettant de relier les paramètres ajustables aux paramètres présents dans le calcul des coefficients d'activité sont:

$$F = f^{\gamma} + \sum_{c=1}^{n_c} \sum_{a=1}^{n_a} m_c \cdot m_a \cdot B'_{ca} + \sum_{c=1}^{n_c-1} \sum_{c'=2}^{n_c} m_c \cdot m_{c'} \cdot \Phi'_{cc'} + \sum_{a=1}^{n_a-1} \sum_{a'=2}^{n_a} m_a \cdot m_{a'} \cdot \Phi'_{aa'} \quad (II-27)$$

Avec Φ'_{ij} qui est calculé à partir du paramètre ${}^E\theta'_{ij}$:

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I) \quad (II-28)$$

${}^E\theta'_{ij}$ Paramètre d'interaction cation – cation et anion – anion

$$\theta_{ij} = \lambda_{ij} - \left(\frac{z_j}{2z_i} \right) \lambda_{ii} - \left(\frac{z_i}{2z_j} \right) \lambda_{jj} \quad (II-29)$$

Dans l'équation III-27, le premier terme noté f^{γ} est calculé par l'expression suivante :

$$f^{\gamma} = -A_{\Phi} \cdot \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b \cdot \sqrt{I}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1 + b \cdot \sqrt{I}) \right] \quad (II-30)$$

Avec b est un paramètre universel (Zemaitis et al., 1986) : $b = 1,2 \text{ kg}^{0,5} \cdot \text{mol}^{-0,5}$, et A^{Φ} est la constante usuelle de Debye-Hückel qui s'écrit à partir de la constante de Debye-Hückel $A(T, \rho_s)$

Les apostrophes indiquent une dérivation par rapport à la force ionique I, définie par :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n m_i \cdot z_i^2 \quad (II-31)$$

Avec :

I	Force ionique	(mol.kg ⁻¹ solvant)
n	Nombre d'espèces chargées dans la solution	(-)
m _i	Molalité	(mol.kg ⁻¹ solvant)
z _i	Charge	(-)

Les équations présentées ci-dessus mettent en jeu différents coefficients pondérateurs, ajustables, et notés par des lettres grecques. Ils sont appelés « paramètres d'interaction » et leur signification est

donnée dans le tableau 7 ci-dessous. Ils permettent de décrire les interactions spécifiques entre les différentes particules contenues dans les solutions et d'appliquer le modèle de Pitzer aux eaux salées, en calculant, entre autres propriétés (cf chapitre 2.1C), les activités des ions (jusqu'au seuil de solubilité d'un très grand nombre de minéraux).

Tableau 7 : Récapitulatif des paramètres d'interaction ajustables et leur signification

Paramètre		Symbole
Interaction binaire	2 ions de charges opposées	β
	2 ions de même signe	θ
	1 espèce neutre +1 ion ou 1 espèce neutre	λ
	Paramètre d'interaction cation-anion	C
Interaction ternaire	3 ions dont deux de même signe	ψ
	1 espèce neutre+ 2 ions de même signe	η
	1 espèce neutre + 2 ions de signe différent	ζ
	2 espèces neutres + 1 ion ou 1 espèce neutre	μ

Ces coefficients sont mis en jeu dans des équations semi empiriques ce qui permet le calcul, en fonction de la molalité des ions, des différentes propriétés thermodynamiques de la solution (force ionique, coefficient osmotique) et de ses composés (activité des ions et du solvant, indices de saturation vis-à-vis des minéraux). Ces notions ont été définies dans le paragraphe 2.1.B.

2.2. Modélisation

Un modèle est, selon la définition donnée par Zhu et Anderson (2002) (reprise et citée par Kühn (2004)) : « un objet abstrait, décrit par une série d'expressions mathématiques incluant des données variées, pouvant représenter les processus à l'œuvre dans les systèmes naturels. Les données en sortie (output data) résultant des calculs du modèle, sont en général des quantités mesurables expérimentalement. » Un modèle permet donc de prédire l'évolution de paramètres physico-chimiques d'un système dans les limites de validité fixées par le modèle, à partir de données mesurables. Les prévisions sont vérifiables expérimentalement.

A. L'outil de modélisation : PhreeqC

PhreeqC (Appelo, Parkhurst, et Post, 2014 ; Parkhurst et Appelo, 1999) est un code de calcul géochimique très largement utilisé dans la communauté scientifique s'intéressant à la géochimie réactive. Cela signifie qu'il permet de calculer, d'une part, la spéciation d'une solution aqueuse et, d'autre part, l'évolution du système chimique lorsque des réactions relatives aux interactions entre de l'eau, une roche et un gaz se produisent.

La spéciation correspond à la distribution des différents éléments du système chimique considéré en diverses espèces aqueuses ioniques ou non. Par exemple, le lithium dissous peut se répartir entre l'ion Li^+ et l'espèce neutre LiCl^0 en présence de chlore.

Les différents types d'interactions entre l'eau, une roche et un gaz sont la dissolution/précipitation de minéraux, la dissolution/dégazage de composés gazeux, l'échanges cationique ou encore la complexation de surface.

Le code PhreeqC considère par défaut que les réactions chimiques se produisent instantanément pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il est néanmoins possible d'introduire des lois cinétiques pour tenir compte des mécanismes limitant les vitesses réactionnelles pour les réactions de dissolution/précipitation, dissolution/dégazage, mais également les réactions d'oxydoréduction en phase aqueuse.

Toutefois, ni les processus réactionnels de surface ni la notion de cinétique réactionnelle ne seront abordés dans ce manuscrit.

Bien sûr, d'autres codes de calcul géochimique existent dans la communauté scientifique. PhreeqC présente l'avantage d'être gratuit, d'être largement utilisé et d'inclure le formalisme de Pitzer pour traiter la géochimie des systèmes hypersalés.

Domaine d'utilisation et banque de données

Le domaine d'utilisation du logiciel est dépendant de la base de données qui lui est associée. Une base de données (Data base), est un fichier qui regroupe l'ensemble des paramètres d'interaction nécessaires aux calculs des propriétés des solutions. Les paramètres d'interactions sont obtenus sur des jeux de données expérimentales, et donc ne sont valides que dans la gamme de pression, température et concentration de ces données.

Fonctionnement du logiciel de simulation

Pour fonctionner, le code PhreeqC nécessite un fichier d'entrée (input) et une base de données thermodynamiques (Database). Il fournit un fichier de sortie par défaut (output) et, les cas échéant, des fichiers de sortie personnalisés.

- Dans le fichier d'entrée, l'utilisateur renseigne les informations contextuelles de l'étude, à savoir les concentrations des différents éléments du système chimique considéré, les conditions de température et de pression, le pH. Lorsque des interactions eau-roche-gaz sont attendues, les différents composés (solides ou gazeux) impliqués doivent être déclarés.
- La base de données contient quant à elle des informations non contextuelles. Il s'agit essentiellement des propriétés thermodynamiques réactionnelles (i.e. les constantes d'équilibre des réactions chimiques) et de leur dépendance à la température et à la pression), mais également des paramètres d'interaction spécifique entre espèces aqueuses dans le cas où l'on a recours au formalisme de Pitzer pour calculer les coefficients d'activité.
- Dans le fichier de sortie, PhreeqC fournit les caractéristiques des solutions (pH, température, masse volumique, ...), la spéciation, les indices de saturation de tous les minéraux du système chimique étudié, l'évolution de la composition minéralogique et/ou gazeuse lorsque des interactions eau-roche-gaz ont été déclarées en entrée.

Le code PhreeqC fonctionne généralement en deux étapes. La première consiste à réaliser un calcul de spéciation et d'indices de saturation (voir paragraphe suivant). Compte tenu du résultat, l'utilisateur peut identifier différentes phases minérales ou composés gazeux afin de leur permettre

de réagir avec la solution. Selon les contraintes alors imposées par l'utilisateur, PhreeqC calcule l'état final (correspondant généralement à l'équilibre thermodynamique) atteint par le système chimique. On se place bien sûr dans les cas excluant les processus cinétiques. Cet état final s'exprime en termes de composition finale de la solution aqueuse, de l'assemblage minéralogique et, le cas échéant, du mélange gazeux. Dans tous les cas traités à l'équilibre, la règle des phases de Gibbs est respectée. C'est-à-dire que le nombre de phases pouvant coexister est limité par le nombre d'éléments chimiques indépendants présents dans le système. Par exemple, deux polymorphes tels que la calcite et l'aragonite (deux carbonates de calcium de structure cristalline différente et donc de solubilité différente) ne peuvent généralement pas coexister à l'équilibre thermodynamique.

B. Optimisation des systèmes électrolytiques lithinifères

La base de données utilisée dans cette étude a été développée pour étudier le système chimique H-Li-Na-K-Cl-OH-H₂O jusqu'à saturation, sur la gamme de température [0 ; 250°C] par Lassin et al., (2015) et Lach et al., (2015). Elle permet de calculer les propriétés des solutions (coefficient osmotique, activité de l'eau, coefficients d'activité des espèces dissoutes) ainsi que les diagrammes de phase (solubilité) quelle que soit la composition chimique des solutions dans leur domaine de stabilité.

Un objectif de notre étude a été d'étendre le domaine d'utilisation de cette base de données aux systèmes lithinifères naturels, qui contiennent des carbonates, des sulfates, du calcium et du magnésium. Mais pour ce faire, il a été nécessaire de limiter les calculs aux données à 25°C et 1 bar, à cause de la faible disponibilité des données expérimentales (cf tableau 9). In fine, notre base de données permet d'étudier le système complet Li-Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-CO₃-OH-H₂O à 25°C et jusqu'à saturation d'un grand nombre de minéraux.

La démarche adoptée comprend plusieurs étapes. Il s'agit d'abord de recenser les systèmes mal ou non décrits par la base de données existante. Ensuite, les données expérimentales nécessaires à l'ajustement de nouveaux paramètres d'interactions sont recherchées dans la littérature. Enfin, l'ajustement des paramètres d'interaction et, le cas échéant, de constantes de complexation en phase aqueuse ou de produits de solubilité de sels, est réalisé en veillant scrupuleusement à maintenir la cohérence interne de la base de données (cf. partie 2.2.B Méthodologie).

Ainsi, en plus du système complexe évoqué précédemment, la base de données du BRGM contient déjà les informations relatives aux différents systèmes binaires d'intérêt, incluant les différents sels de lithium. Le système Ca-Cl-H₂O nécessite cependant d'être révisé car le jeu de paramètres initialement renseigné dans la base de données est issu d'un travail focalisé sur les propriétés thermodynamiques de solutions aqueuses de CaCl₂ à différentes températures, mais limité à 6 M, c'est-à-dire en deçà de la solubilité des sels dont l'antarctite (CaCl₂.6H₂O).

Outre ce système binaire, l'essentiel du travail porte sur des systèmes ternaires. Le Tableau 8 indique l'ensemble des systèmes a priori concernés et distingue ceux qui ont fait l'objet de modifications de ce qui n'ont pas été modifiés, comme cela est expliqué ci-après.

Tableau 8 : Récapitulatif des paramètres en jeu dans le système chimique étudié (Li-Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-CO₃-OH-H₂O).

Les systèmes correctement décrits, ceux qui ont été améliorés et ceux qui restent à améliorer sont indiqués par des codes couleurs différents.

	Cl	SO ₄	CO ₃
Li-Na			
Li-K			
Li-Ca			
Li-Mg			
Na-K			
Na-Ca			
Na-Mg			
K-Ca			
K-Mg			
Ca-Mg			

	Li	Na	K	Ca	Mg
Cl-SO ₄					
Cl-CO ₃					
SO ₄ -CO ₃					

- Paramètre ternaire déterminé
- Paramètre ternaire non déterminé ou nul
- Paramètre ternaire modifié par l'étude

En premier lieu, les systèmes déjà bien décrits et ne nécessitant pas d'action particulière sont indiqués en gris dans le tableau 8. Les jeux de paramètres correspondants proviennent des travaux de Harvie et al. (1984), Christov et Moller (2004a,b), Lassin et al., (2015), Lach et al., (2015, 2016).

Pour les autres systèmes, il est apparu que la précision du modèle pouvait être améliorée, notamment pour la description des diagrammes de phase des sels, ou que les paramètres étaient à identifier (indiqués en orange et en blanc dans le tableau 8). Comme indiqué plus haut, une étude bibliographique a donc d'abord été effectuée afin de relever les données expérimentales publiées sur ces systèmes ternaires. Ensuite, une démarche d'optimisation a été appliquée (Voigt, 2001) afin de déterminer la valeur des paramètres d'interaction ternaires et éventuels produits de solubilité recherchés.

Données expérimentales

La phase de recherches bibliographiques révèle qu'un grand nombre de systèmes ternaires ont été étudiés expérimentalement au début du XX^{ème} siècle et que des tables de solubilités ont été réunies en recueils. Les livres de Linke et Seidell(1965), Zdanovskii et al.,(1975) et Silcock et Stephen, (1979) compilent une grande quantité de ces données (tableaux 9 a et b ci-dessous), en particulier à 25°C (conditions standard d'étude).

Tableau 9 : Données expérimentales issues de la littérature

a)	Li	Na	K	Ca	Mg
Cl - SO ₄					
Cl - CO ₃				0°C	20°C/ 4 atm CO ₂
SO ₄ - CO ₃				30°C	

b)	Cl	SO ₄	CO ₃
Li - Na			
Li - K			
Li - Ca			traces
Li - Mg			
Na- K			
Na - Ca			1 atm CO ₂
Na - Mg			[1]
K - Ca			
K- Mg			
Ca-Mg			

●: disponibles dans les conditions standards (25°C et 1bar)

●: disponibles dans des conditions (T,P) autres que standards

●: pas de données

[1] phase solide non analysée

On voit que tous les systèmes n'ont pas été étudiés dans les mêmes conditions expérimentales. Les systèmes des carbonates en particulier semblent les moins riches en données à 25°C et pression atmosphérique. L'étude bibliographique révèle également que les systèmes ternaires carbonatés sont peu étudiés expérimentalement.

Les paramètres du modèle ne pourront donc pas être ajustés pour ces sous-parties.

Plus précisément, le Tableau 10 regroupe les références bibliographiques et indique les gammes de concentration étudiées ainsi que les minéraux identifiés lors des études, pour les systèmes sur lesquels un travail d'ajustement de paramètres d'interaction a pu être réalisé.

Système chimique	Grandeurs expérimentales	Minéraux stables	Gamme de concentration	Références des données expérimentales*
Na-Ca-Cl	solubilité	CaCl ₂ :6H ₂ O, NaCl	0-6.5 M NaCl, 0-7.57 M CaCl ₂	07cam/bel 49yan
Li-Mg-Cl	a _w , solubilité	LiCl:H ₂ O, LiCl:MgCl ₂ :7H ₂ O, MgCl ₂ :6H ₂ O	0-20.25 M LiCl, 0-5.80M MgCl ₂	37vos/yan 92yao/sun
Li-Ca-Cl	Solubilité, phi	LiCl:H ₂ O, CaCl ₂ :6H ₂ O, CaCl ₂ :4H ₂ O, LiCl:CaCl ₂ :5H ₂ O	0-20.25 M LiCl, 0-7.32 M CaCl ₂	10azo/elg 08zen/xu 99lon/yao 77fil/mih, 67she/wai
Li-Na-SO ₄	solubilité, phi	Li ₂ SO ₄ :H ₂ O, Na ₂ SO ₄ :10 H ₂ O	0-3,14M Li ₂ SO ₄ , 0-2,26M Na ₂ SO ₄	58cam/kar 59akhy 59bkhy 59bod/khy 60kin/kyr 65lom/kyu 89fil/kal
Li-K-SO ₄	solubilité, phi	Li ₂ SO ₄ :H ₂ O , Li ₂ SO ₄ :K ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄	0-3,14M Li ₂ SO ₄ , 0-0,78 MK ₂ SO ₄	55dry/yan 58cam/kar 89fil/kal
Li-Ca-SO ₄	solubilité	Li ₂ SO ₄ :H ₂ O CaSO ₄ : 2H ₂ O	0-3,14 M Li ₂ SO ₄ , 0-0,015 M CaSO ₄	65khy/pet
Li-Mg-SO ₄	solubilité, phi	MgSO ₄ :7H ₂ O Li ₂ SO ₄ :H ₂ O	0-3.18 M Li ₂ SO ₄ , 0-3.0 M MgSO ₄	08kwo/ng 59lep/rom 93zha/yao
Na-CO ₃ -SO ₄	solubilité	Na ₂ CO ₃ :10H ₂ O Na ₂ SO ₄ : 10H ₂ O Na ₆ CO ₃ (SO ₄) ₂	0-2,81M Na ₂ CO ₃ , 0-1,98 M Na ₂ SO ₄	30kur/maz 24cas

Tableau 10 : Description des systèmes ternaires étudiés lors de la paramétrisation

*un index récapitulant les sources des données expérimentales est disponible à la fin de ce manuscrit

On remarque la présence de nombreux hydrates et de double-sels dans les différents systèmes. Or, les doubles sels, comme les solutions-solides et les minéraux hydratés sont difficiles à caractériser précisément : la quantification du nombre de molécules d'eau reliées à un cristal, tout comme la composition d'un solide polycristallin peut s'avérer très complexe à déterminer expérimentalement. Etant donné que la plupart des données proviennent de recueils relativement anciens, les techniques expérimentales utilisées ne sont pas accessibles et il est donc très difficile de déterminer le niveau de fiabilité des données.

Ainsi un premier travail consiste, lorsque cela est possible, à comparer différentes sources de données pour un système et de vérifier la cohérence des données selon les sources. Les incohérences relevées peuvent être au niveau quantitatif (valeur du coefficient osmotique ou de la solubilité) ou qualitatif (formule chimique du solide). Une des raisons pouvant expliquer les écarts de solubilité entre les différentes sources bibliographiques est la mise en place de systèmes métastables. En effet, la « durée de vie » d'un sel au contact de la solution peut être suffisamment longue pour que les auteurs aient considéré que l'équilibre avait été atteint. À l'inverse, une vitesse de précipitation trop lente peut avoir amené certains auteurs à considérer à tort qu'un sel donné n'était pas stable dans

les conditions de l'expérience. Il apparaît, en conséquence, qu'un inconvénient majeur des tables de données de solubilité est l'absence de description des conditions expérimentales : les données les plus anciennes sont déconnectées des publications originelles, et les protocoles expérimentaux et analytiques sont perdus. Il est alors difficile d'estimer les incertitudes appliquées aux mesures ou de faire le tri dans les données incongrues.

Des données de solution (coefficient osmotique, iso-activité de l'eau) sont parfois disponibles dans la littérature. Elles peuvent constituer des contraintes supplémentaires pour l'ajustement des paramètres d'interaction. Mais là encore, la qualité des données est très variable d'une référence à l'autre.

Méthodologie

D'après le formalisme de Pitzer, deux paramètres d'interaction (θ et Ψ) sont nécessaires pour décrire le comportement d'un système ternaire dès lors que les deux sous-systèmes binaires sont déjà correctement décrits. À ces paramètres s'ajoute le produit de solubilité d'un éventuel sel double. Cette méthode séquentielle, décrite par Voigt (2001), est reprise ici en tenant compte des spécificités de chaque cas de figure. En particulier, lorsqu'un système ternaire tel que le système Li-Na-SO₄ contient deux ions que l'on peut retrouver dans un autre système ternaire déjà complètement caractérisé, de préférence plus soluble, comme le système Li-Na-Cl, alors, par souci de cohérence interne de la base de données thermodynamiques, le paramètre θ (ici, $\theta_{\text{Na-Li}}$) ne doit pas être modifié. Et, dans le cas où il n'y a pas de sel double, le seul paramètre à ajuster est Ψ . Les systèmes Li-K-SO₄ et Na-SO₄-CO₃ nécessitent, en plus, l'estimation du produit de solubilité d'un sel double.

Les autres systèmes sont Na-Ca-Cl, Li-Ca-Cl, Li-Mg-Cl et Li-Mg-SO₄. Or, les systèmes binaires CaCl₂ et MgCl₂ ont récemment été revus par Lach (2015) afin de décrire leur comportement en fonction de la température. Les nouveaux jeux de paramètres binaires rendent caduques les jeux de paramètres ternaires des systèmes incluant Ca et/ou Mg. Cela signifie qu'il faut également revoir le paramètre θ de chacun de ces systèmes ternaires. Le cas du système binaire CaCl₂ est de surcroît compliqué par le fait que le modèle proposé par Lach et al. (2015) est restreint à 6 M alors que la solubilité de l'anctarctite est de 7,3 M (Shevchuk et Waisfeld, (1967) repris par Christov(2005); Filippov et Mihelbson (1977) dans Meng et al.,(2014)). Le travail de paramétrisation doit donc inclure l'extension du modèle de Lach et al., (2015), à 25°C.

D'un point de vue pratique, l'estimation des paramètres d'interaction se fait en cherchant les valeurs qui permettent d'optimiser la description des systèmes ternaires, c'est-à-dire qui minimisent l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à l'aide du modèle.

Visuellement, si l'on représente sur un même graphique les valeurs expérimentales et la courbe obtenue avec le modèle optimisé, la courbe représentant les points modélisés doit passer au plus près des données expérimentales. Sur la Figure 10 ci-dessous, on remarque que la courbe décrit bien les points expérimentaux pour le système LiCl-KCl :H₂O. Le seul point qui n'est pas décrit est un point discordant par rapport aux autres données.

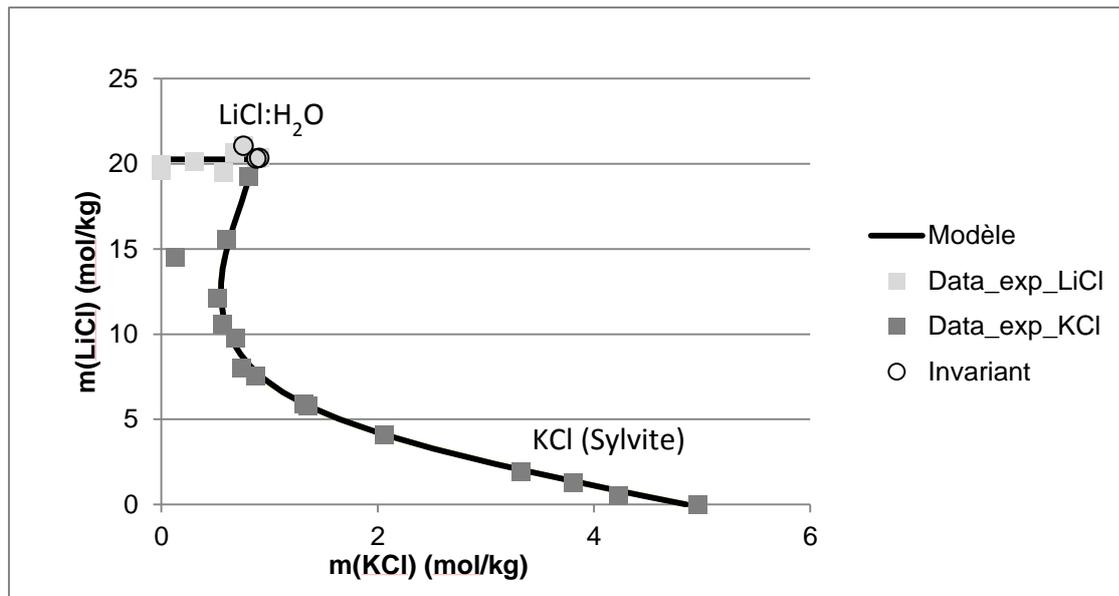


Figure 10 : Exemple d'un diagramme de solubilité pour le système Li-K-Cl à 25°C

La quantification de l'amélioration de la description des données expérimentales peut être effectuée numériquement. Comme indiqué précédemment, le principal critère utilisé pour les systèmes ternaires est la solubilité. Il s'agit donc d'ajuster les paramètres d'interaction (Ψ et éventuellement θ) de sorte que les indices de saturation des sels à l'équilibre avec la solution soient aussi proches de 0 que possible. On note σ le calcul de résidu relatif à la solubilité, formulé par Christov et Moller (2004) sur le modèle du calcul de la déviation standard :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\ln K_{sp} - \ln \Pi a_i^{v_i})^2}{n}} \quad (\text{II-32})$$

Cette valeur est proche de zéro lorsque l'écart entre le produit d'activité ionique des données expérimentales et la constante d'équilibre de la base de données est minimum. Elle tient compte aussi du nombre de points comparés grâce à la variable n .

Lorsqu'un sel double est présent dans le système, le produit de solubilité de ce minéral est ajusté dans un second temps. Selon le cas, la méthode employée peut consister à prendre la valeur moyenne du produit d'activité ionique calculé sur l'ensemble des points expérimentaux du domaine de stabilité du sel double, ou ajuster la valeur du produit de solubilité sur les points invariants représentatifs de la transition entre les domaines de stabilité de deux sels (dont le sel double).

Le cas des systèmes contenant CaCl_2 s'est avéré plus compliqué car, du fait de la forte solubilité de l'antarctite, un modèle classique de Pitzer supposant la dissociation complète de CaCl_2 en Ca^{2+} et Cl^- ne permet pas de décrire correctement les propriétés de la solution (coefficients) jusqu'à la solubilité. Les paramètres $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ et C^ϕ proposés par Lach et al. (soumis) ne sont valables que jusqu'à

6 M. Pour maintenir la cohérence avec ce travail récent et permettre la description des propriétés de solution jusqu'à la solubilité de l'antarctite, l'option retenue a été de considérer la dissociation partielle de CaCl_2 en solution, au-delà de 6 M. La paire ionique CaCl_2^0 a donc été introduite dans le système, ce qui a permis de considérer un paramètre d'interaction supplémentaire pour le système binaire ($\mu_{\text{CaCl}_2\text{-CaCl}_2\text{-CaCl}_2}$) ainsi que la constante de formation de la paire d'ion ($\log K$).

Par suite, la présence de la paire ionique CaCl_2^0 implique la possibilité d'interactions avec les autres espèces aqueuses des différents systèmes ternaires (Li-Ca-Cl, Na-Ca-Cl, K-Ca-Cl, Ca-Mg-Cl). L'ensemble de ce travail fait l'objet d'un article en cours de rédaction.

Résultats

Les tableaux qui suivent présentent les résultats de l'étude des systèmes ternaires aqueux à 25°C et jusqu'à saturation. Le Tableau 11 présente les résultats obtenus pour les systèmes chlorurés. Le Tableau 12 rassemble les résultats obtenus pour les autres systèmes (essentiellement sulfatés). Pour chaque cas, il est précisé le système chimique étudié, la valeur des paramètres issus de la littérature lorsqu'ils existent, la valeur de l'écart standard avant modification de ces paramètres, la référence de ces paramètres, puis la valeur des nouveaux paramètres, le nombre de données expérimentales étudiées pour l'ajustement, le type de données expérimentales et la valeur du nouvel écart standard du modèle à partir des paramètres ajustés. Les gammes de concentration indiquées correspondent aux gammes de validité des paramètres calculés, calés sur les données expérimentales.

A titre d'illustration, le résultat obtenu pour le système Li-Na- SO_4 est représenté graphiquement sur la Figure 11. Le domaine de stabilité calculé pour chaque sel décrit les points expérimentaux. En particulier, les points invariants sont correctement reproduits compte tenu de la variabilité expérimentale, notamment pour l'équilibre sel double - mirabilite.

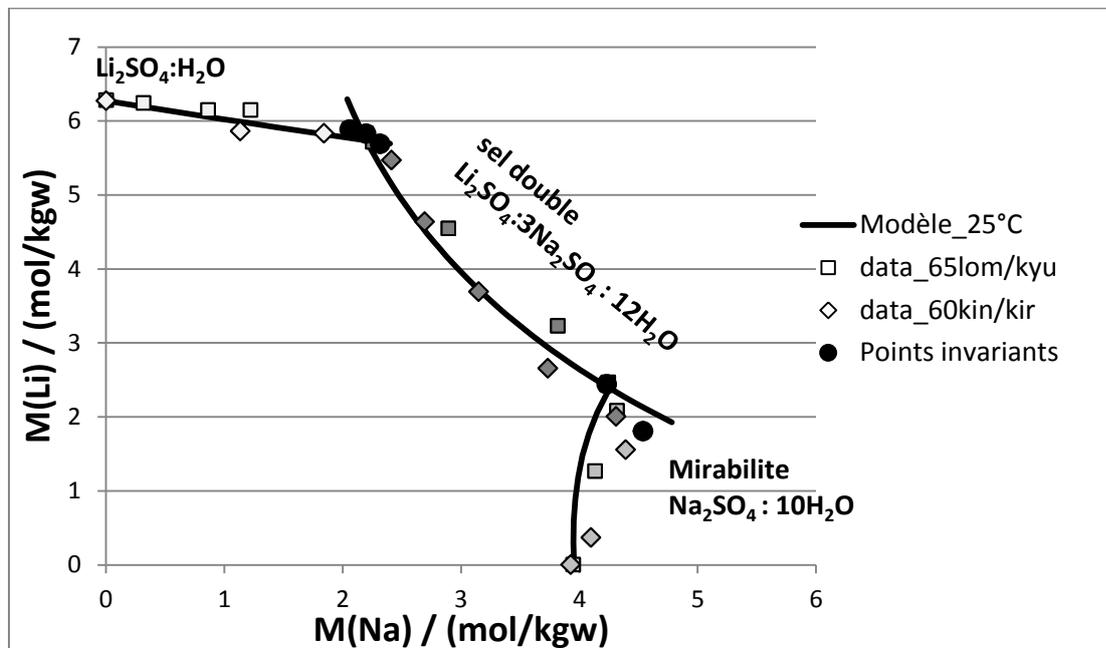


Figure 11 : Exemple d'ajustement pour le système Li-Na- SO_4 ,
Les données expérimentales sont extraites des tables de Zdanowski (1973)

Comme évoqué plus haut, des cas plus complexes ont dû être traités, comme pour le système Li-Ca-Cl. Outre les fortes concentrations pouvant être atteintes dans ce système très soluble, d'importantes disparités caractérisent les données expérimentales. Ceci est illustré par la figure Figure 12, sur laquelle sont représentés les points expérimentaux (symboles) issus de diverses sources bibliographiques. Les données retenues pour établir le modèle géochimique sont celles mesurées par Shevchuk et Waisfeld (1967), retenues par Christov (2005), en accord avec la sélection de Christov et al. (2000), ainsi que celles mesurées par Filippov et Mihelbson (1977), en accord avec la sélection de Zeng et al. (2008). Le modèle obtenu est représenté par les courbes en trait continu épais. A concentration en LiCl croissante, il permet de décrire la déshydratation de l'antarcticite en son polymorphe $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, puis le domaine de stabilité du sel double $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pour finir par celui du $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. La gamme de concentrations couverte est particulièrement large, le modèle restant stable pour des forces ioniques supérieures à celles rencontrées dans les systèmes binaires CaCl_2 et LiCl .

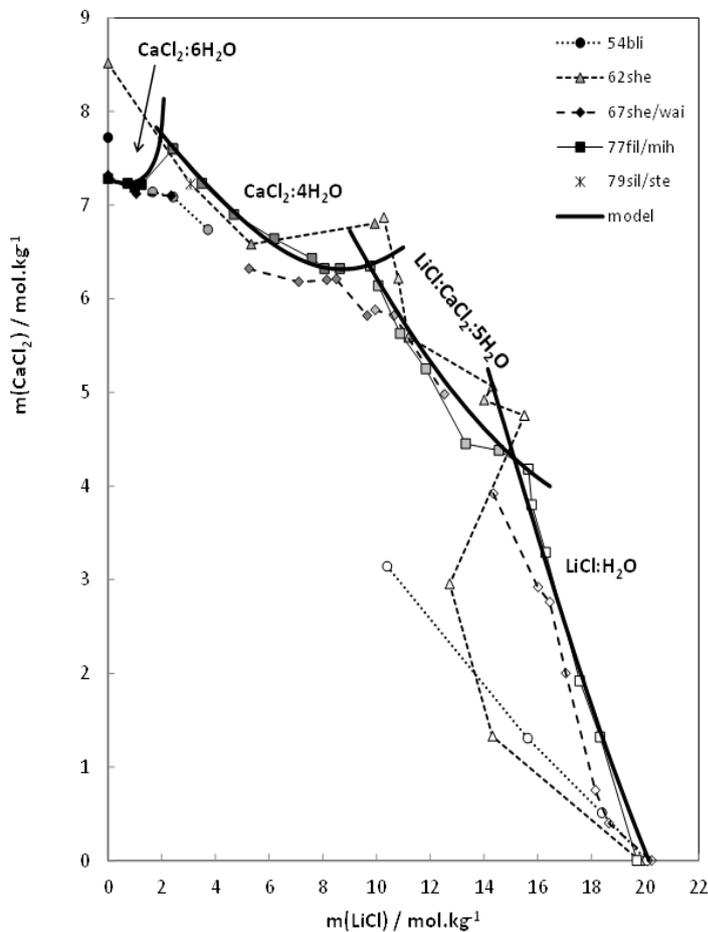


Figure 12 : Exemple d'ajustement pour le système Li-Ca-Cl (Lassin, com. pers.)

Outre les paramètres $\theta_{\text{Li-Ca}}$, et $\Psi_{\text{Ca-Li-Cl}}$, la description du système ternaire Li-Ca-Cl a nécessité l'ajustement des paramètres $\zeta_{\text{LiCl-Ca-Cl}}$, $\zeta_{\text{CaCl}_2\text{-Li-Cl}}$, $\mu_{\text{LiCl-CaCl}_2\text{-Cl}}$ et $\mu_{\text{LiCl-CaCl}_2\text{-Li}}$. Davantage de détails sont donnés dans l'article en cours d'écriture concernant les résultats obtenus pour le système Li-Na-K-Ca-Mg-Cl.

Tableau 11 : Résultat de l'étude des paramètres de Pitzer (partie 1)

Système chimique	Paramètres biblio.		Ecart standard	Réf. paramètres	Nouveaux paramètres		Ecart standard (ce travail)	Nombre de points	Commentaires	Gamme de concentration	
Li-Mg-Cl	θ	0	0,68228	[3]	θ	0,027558	0,00917	33	a_w	0-20,25 M LiCl, 0-5,80 M MgCl ₂	
	ψ	-0,003	0,01528		ψ	0,009864	0,01195	18	données de solubilité		
	log K	9.1*		*: valeur initialement proposée = 9,424	ζ	-0,00161			Li-Carnallite		
					log K	9,200			Paramètres binaires [8][1] q d'après André (com.pers)		
Li-Ca-Cl	θ	0,000	0,19966	[2]	θ	0,085219	0,00311	149	coef . osmotique, a_w	0-20,25 M LiCl, 0-7,32 M CaCl ₂	
	ψ	-0,007	0,01642		ψ	-0,011110	0,00405	46	données de solubilité		
					λ	0,061244					
					λ	0,131319			Paramètres binaires : [8] [1]		
					η	-0,011593					
					ζ	0,021100					
		log K	4,108			log K	4,135				Antarctite
		log K	5,715			log K	5,455632				CaCl ₂ .4H ₂ O
	log K	10,597			log K	10,38			LiCl.CaCl ₂ .5H ₂ O		
	log K	5,172			log K	5,148			LiCl:H ₂ O		
					log K	-8,0532			CaCl(aq)		
Na-Ca-Cl	ψ	-0,003	0,06637	[4]	ψ	-0,011	0,04720	17	données de solubilité	0-6,5 M NaCl, 0-7,57 M CaCl ₂	
									Paramètres binaires Ca-Cl [8]		

[1] d'après 15las/chr

[2] d'après 00chr/vel, avec les paramètres binaires d'après 80har/wea et 88kim/fre

[3] d'après 94chr/bal, avec les paramètres binaires d'après 93bal/chr et 88kim/fre

[4] d'après 88mol

[8] d'après 16lac/bou

Tableau 12 : Résultat de l'étude des paramètres de Pitzer (partie 2)

Système chimique	Paramètres bibliographiques		Ecart standard	Référence paramètres	Nouveaux paramètres		Ecart standard (ce travail)	Nombre de points	Commentaires	Gamme de concentration
Li-Na-SO ₄	θ	0,0029	0,14066	[5]	θ	0,079306	0,00366	32	coef. osmotique	0-3,14M Li ₂ SO ₄ , 0-2,26M Na ₂ SO ₄
	ψ	-0,0039	0,02705		ψ	-0,029	0,00783	74	données de solubilité	
	Paramètres binaires [8][10]									
Li-K-SO ₄	θ	-0,0563	0,09701	[5]	θ	0,005816	0,01239	70	coef. osmotique	0-3,14M Li ₂ SO ₄ , 0-0,78 M K ₂ SO ₄
	ψ	-0,0086	0,01832		ψ	-0,02	0,00899	33	données de solubilité	
	Paramètres binaires [9] [10]									
Li-Ca-SO ₄					θ	0,085219	0,01922	10	données de solubilité	0-3,14 M Li ₂ SO ₄ , 0-0,015 M CaSO ₄
					ψ	-0,0857			Paramètres binaires [10]	
Li-Mg-SO ₄	θ	0,01020	0,03203	[6]	θ	0,027558	0,00084	85	coef.osmotique	0-3.18 M Li ₂ SO ₄ , 0-3.0 M MgSO ₄
	ψ	0,00570	0,00727		ψ	0	0,00765	26	données de solubilité	
	Paramètres binaires [8] [10]									
Na-CO ₃ -SO ₄	θ	0,02	0,04445	[7]	θ	-0,17	0,00153	22	données de solubilité	0-2,81M Na ₂ CO ₃ , 0-1,98 M Na ₂ SO ₄
	ψ	0,00450			ψ	0,034			Paramètres binaires et logK [8] [11]	
	log K	0,804			log K	-0,58			Natron	
	log K	-1,200			log K	-1,213			Mirabilite	

[5] d'après 89fil/kal, avec leurs propres paramètres binaires

[6] d'après 01son/yao

[7] d'après 01mar, avec paramètres binaires 93he/mor et 84har/mol

[8] d'après 16lac/bou

[9] d'après 89gre/mol

[10] d'après Christov (com. pers.)

[11] Lassin (non pub.)

L'optimisation a permis de déterminer lorsque cela était nécessaire de nouvelles valeurs pour les paramètres d'interactions ternaires. Grâce au modèle et aux paramètres optimisés à partir des données expérimentales publiées, les systèmes binaires et ternaires dans le système chimique Li-Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-CO₃-H₂O à 25°C sous pression ambiante sont bien décrits et ce jusqu'à saturation. Les graphes sont présentés dans l'annexe B. Il subsiste cependant des incertitudes concernant les systèmes ternaires pour lesquelles il n'y a pas de données expérimentales connues à l'heure actuelle. Toutes les données disponibles ont été utilisées pour valider le modèle, y compris des données sur le système quaternaire Li-Na-K-Cl-H₂O, et valider la paramétrisation. La force du modèle de Pitzer est de faire intervenir des paramètres d'interactions binaires et ternaires pour décrire les interactions au sein d'une solution complexe. En principe, si tous ces paramètres sont été déterminés, le modèle est alors capable de décrire n'importe quel système plus complexe (quaternaire et plus) mais restreints aux éléments déjà caractérisés, et aux gammes de concentrations définies. En effet, le modèle de Pitzer ne permet pas d'extrapoler à d'autres éléments ou sur des gammes plus larges, à cause de la non-linéarité des équations. Les paramètres d'interaction n'ont pas de réalité physique, mais sont bien des coefficients pondérateurs des équations du modèle.

Cette étude montre également la nécessité d'obtenir des données pour des systèmes ternaires contenant l'ion carbonate. Ce n'est pas ici l'objectif de ce travail de thèse, mais pourrait être une perspective intéressante.

2.3. Scénario, prédimensionnement et sensibilité

La base de données des paramètres d'interaction a été optimisée afin de rendre plus performant l'outil de calcul pour l'étude des solutions salées. Nous allons pouvoir l'utiliser afin de prédire le comportement des saumures lors de leur traitement, en simulant notamment des séquences évaporitiques. Ces calculs vont permettre de guider les manipulations expérimentales à effectuer en vue d'améliorer la connaissance du comportement des saumures en vue de la récupération du lithium.

A. Simulation de l'évaporation d'une saumure naturelle

Nous nous sommes intéressés à la saumure provenant du salar d'Atacama. Comme indiqué dans le chapitre bibliographique, c'est celle qui présente le plus fort taux de lithium.

Les solutions naturelles contiennent des molécules d'origine organique qui ne sont pas prises en compte par le modèle, mais qui peuvent influencer les réactions chimiques (notamment au niveau redox). La complexité du vivant est telle qu'il n'a pas été possible d'implémenter ces réactions dans le modèle. On travaille donc sur des saumures synthétiques.

Lorsque l'on simule l'évaporation d'une saumure de type Atacama naturelle, les calculs montrent qu'il n'est pas possible de précipiter le lithium sous forme de carbonates. La figure suivante (Figure 13) représente la nature et la masse de sels formés en fonction de l'avancement de l'évaporation.

Le taux d'évaporation est calculé par rapport au nombre de moles d'eau perdues par le système, c'est-à-dire à la fois l'eau évaporée mais aussi l'eau fixée par la précipitation de minéraux hydratés. La masse de sel produite est quant à elle calculée à partir du nombre de moles de sel présent à chaque itération et de la masse molaire du minéral considéré.

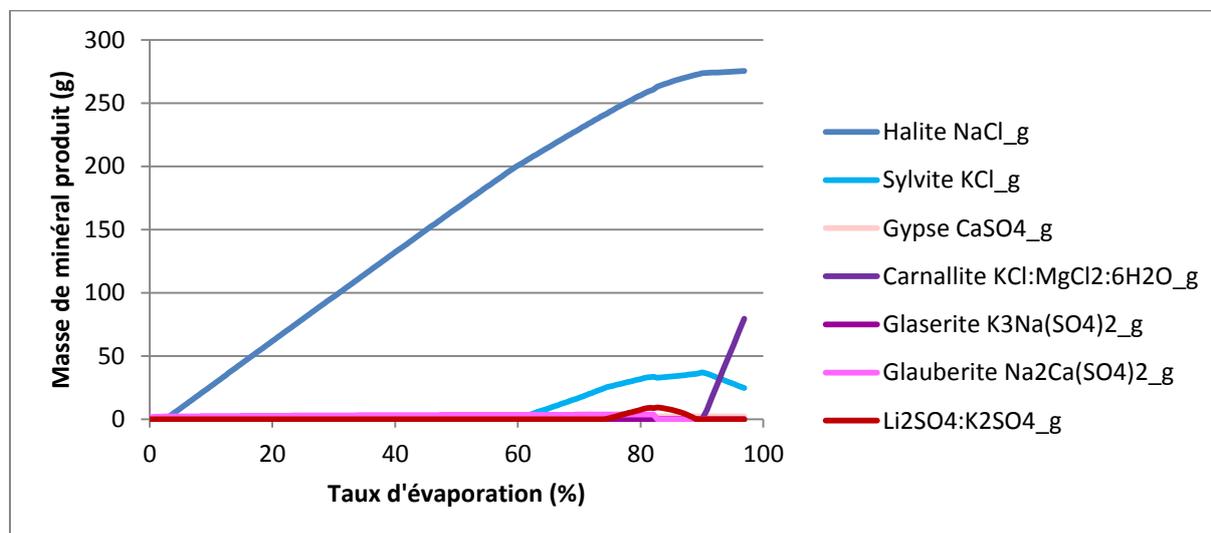


Figure 13 : Simulation de l'évaporation d'une saumure type Atacama (naturelle)⁵

Il apparaît très clairement sur la figure que l'évaporation directe de la saumure ne produit pas de sels valorisables. De nombreux doubles sels apparaissent et de plus, le premier sel contenant du lithium se forme que lorsque près de 80 % de l'eau liquide a disparu.

Ce résultat est cohérent avec les résultats de l'étude des procédés de récupération du lithium effectuée au chapitre précédent. Afin d'obtenir un sel dit simple, la saumure est raffinée pour éliminer un maximum de magnésium, bore, calcium et sulfate qui gênent la formation d'un sel de lithium en produisant des co-précipités ou des doubles sels.

Le Tableau 13 présente les différentes compositions des saumures étudiées.

Tableau 13 : Composition chimique en espèces apparentes des solutions étudiées

Composition (mol/kgw)	Li	Na	K	Mg	Ca	Cl	SO ₄	B	C(4)
Atacama (naturelle)	0.3387	5.9261	0.9039	0.5943	0.0168	8.3570	0.2478	0.0555	0.1
Atacama2'	0.1064	5.011	0.6021	0	0	5.7195	0	0	0

En se basant sur les étapes de raffinage, la saumure sélectionnée pour l'étude expérimentale, nommée Atacama2', est reliée à la saumure naturelle par deux étapes.

⁵ Les sels contenant du Bore ne sont pas référencés dans la base de données.

La première étape de prétraitement consiste en le retrait du bore et des sulfates. En effet, le bore fait partie des éléments retirés en priorité par les procédés d'extraction du lithium (cf chapitre 1.3). L'élimination physique des sulfates de la solution, principalement sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) par ajout de chaux lors des étapes de cristallisation qui purifient les saumures en procédés (cf chapitre 1.3), élimine dans le même temps une partie du calcium, qui se retrouve donc à l'état de traces, et dont la concentration peut être arrondie à zéro.

La seconde étape correspond à l'élimination du magnésium. Le retrait du magnésium peut être effectué par ajout de soude NaOH dans la solution, ce qui forme de la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Pour éviter la sursaturation en sodium suite à cet ajout (cf chapitre résultats), on dilue la solution de 50 % à cette étape.

La dilution et le retrait de ces différents éléments permet de limiter la formation de co-précipités ce qui pourrait diminuer le rendement d'extraction des sels de lithium.

La solution qui résulte de ce prétraitement (Atacama2), est ensuite évaporée. L'évaporation est simulée par le retrait mole à mole d'eau.

Si l'on représente le résultat de ce calcul (Figure 14), on montre que l'évaporation de la solution ne produit pas de sels de carbonate de lithium, uniquement des chlorures de sodium et de potassium. Le pH de la solution reste acide (inférieur à 6) et ne permet pas de former des carbonates. De plus, au terme de l'évaporation, la concentration de Li^+ en solution est inférieure à 4 mol/kgw, sauf au tout dernier point de la simulation qui correspond à une évaporation de 55 moles d'eau/55,55 moles présentes dans 1 kg d'eau. Les contraintes sont telles qu'il n'est pas judicieux de prendre en compte ce résultat de dernier point de calcul.

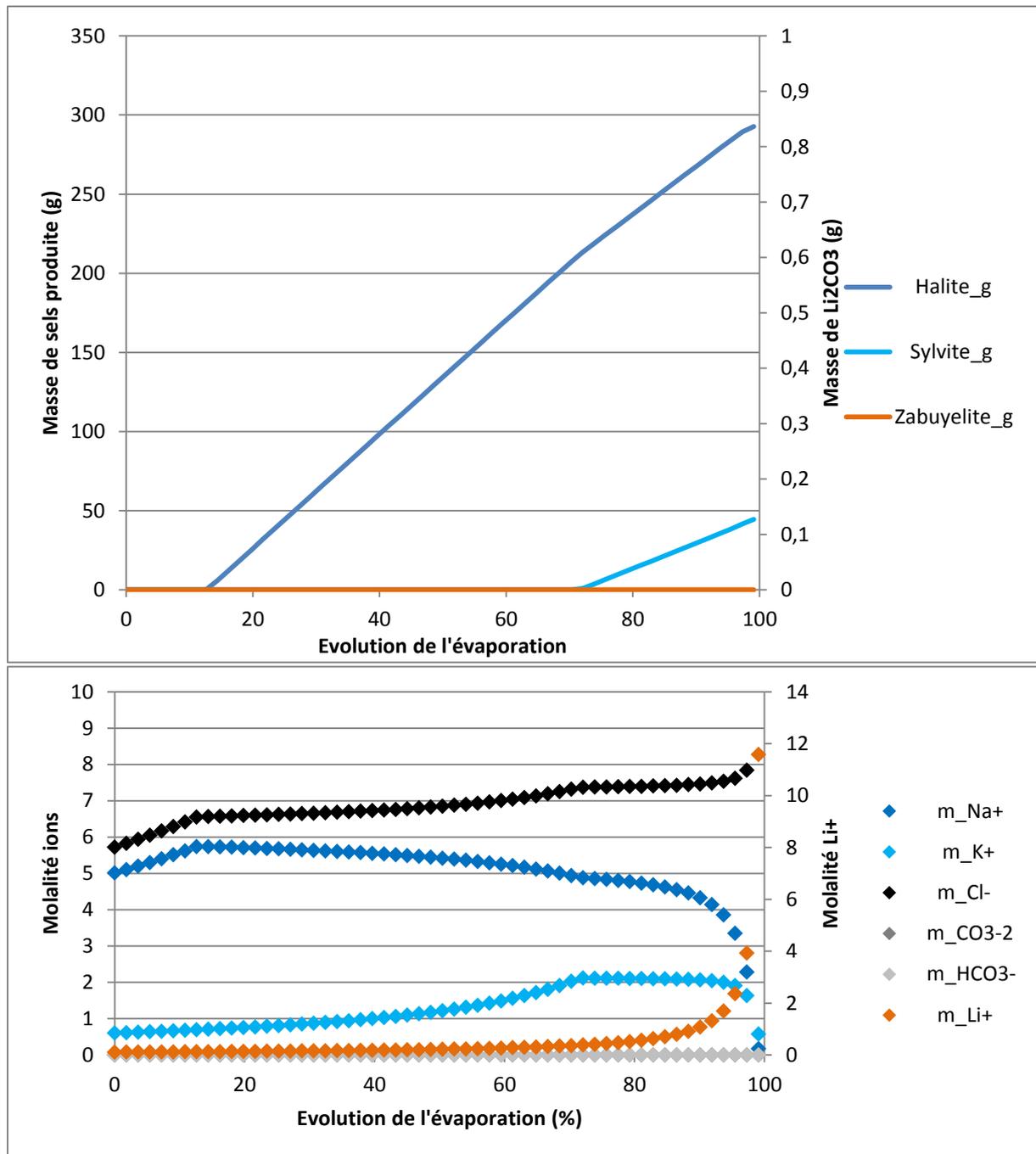


Figure 14 :Simulation de l'évaporation de la solution Atacama2'

Le pH de cette solution est constant au cours de son évaporation, et égal à 5,2.

Pour produire de la zabuyelite, la solution doit donc être enrichie en ions carbonates. Le pH de la solution doit aussi être augmenté afin que l'espèce majoritaire du carbone dissous soit CO_3^{2-} . Il est possible d'obtenir à la fois une augmentation du pH et de la concentration en ions CO_3^{2-} par la dissolution d'un sel carbonaté, tel que Na_2CO_3 . Afin de connaître les quantités idéales de sel à dissoudre, et l'influence du pH sur la solution, nous avons effectué une étude de sensibilité.

B. Etude de sensibilité

On s'intéresse à la dernière étape de fabrication du sel de lithium, le moment où le lithium précipite sous forme de carbonates. L'objectif est d'identifier les paramètres physico-chimiques qui favorisent la précipitation de lithium sous forme de zabuyelite Li_2CO_3 . On effectue pour cela une étude de sensibilité.

Le but de cette étude est d'estimer la variation d'une donnée pertinente (masse de sel produite, indice de saturation d'un minéral) en fonction des paramètres expérimentaux (quantité de sels de carbonates dissous, quantité de soude ajoutée).

Cette approche permet de tester des hypothèses afin de fixer des conditions expérimentales qui pourront être testées en laboratoire.

1) Influence de la quantité de carbonate initiale

La saumure raffinée Atacama2' ne produit pas de sels carbonatés par évaporation directe, on décide donc de forcer la teneur initiale en carbonate en simulant des ajouts de sels (Na_2CO_3 et NaHCO_3) afin d'étudier l'impact du carbone dissous, et par conséquent du pH sur l'assemblage minéral obtenu lors de l'évaporation de la saumure.

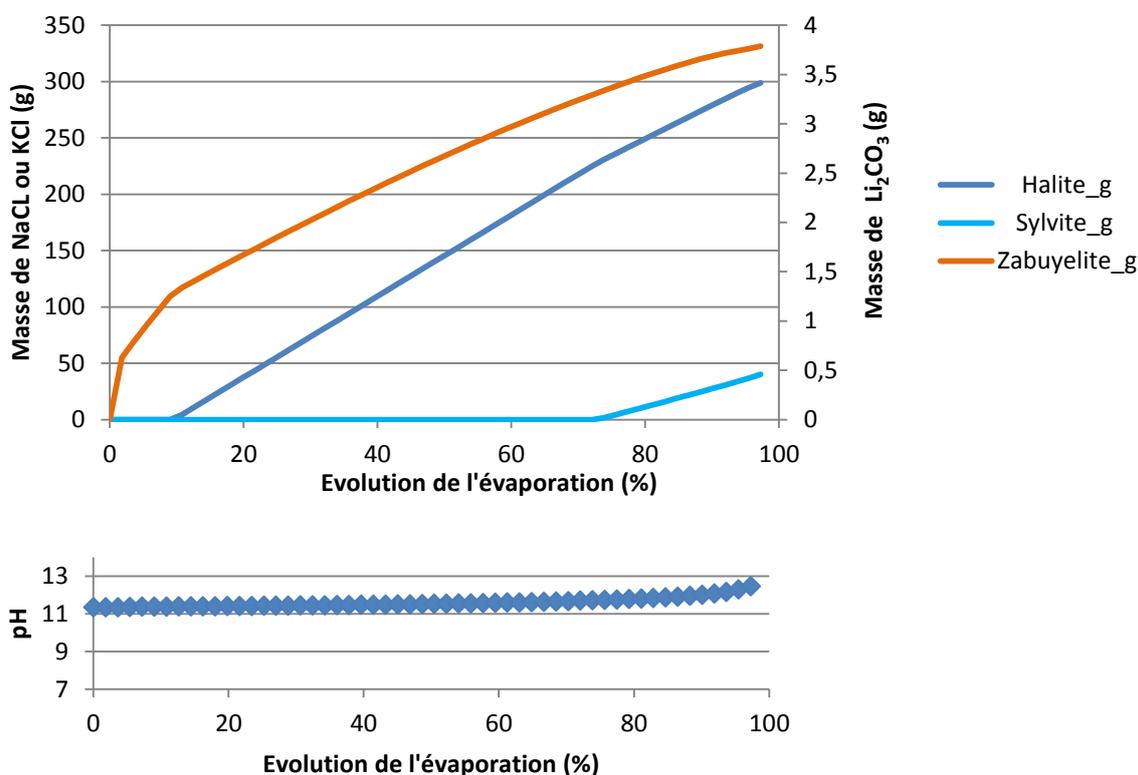


Figure 15 : Séquence d'évaporation pour Atacama 2' + 0.2 mol de Na_2CO_3 et suivi du pH

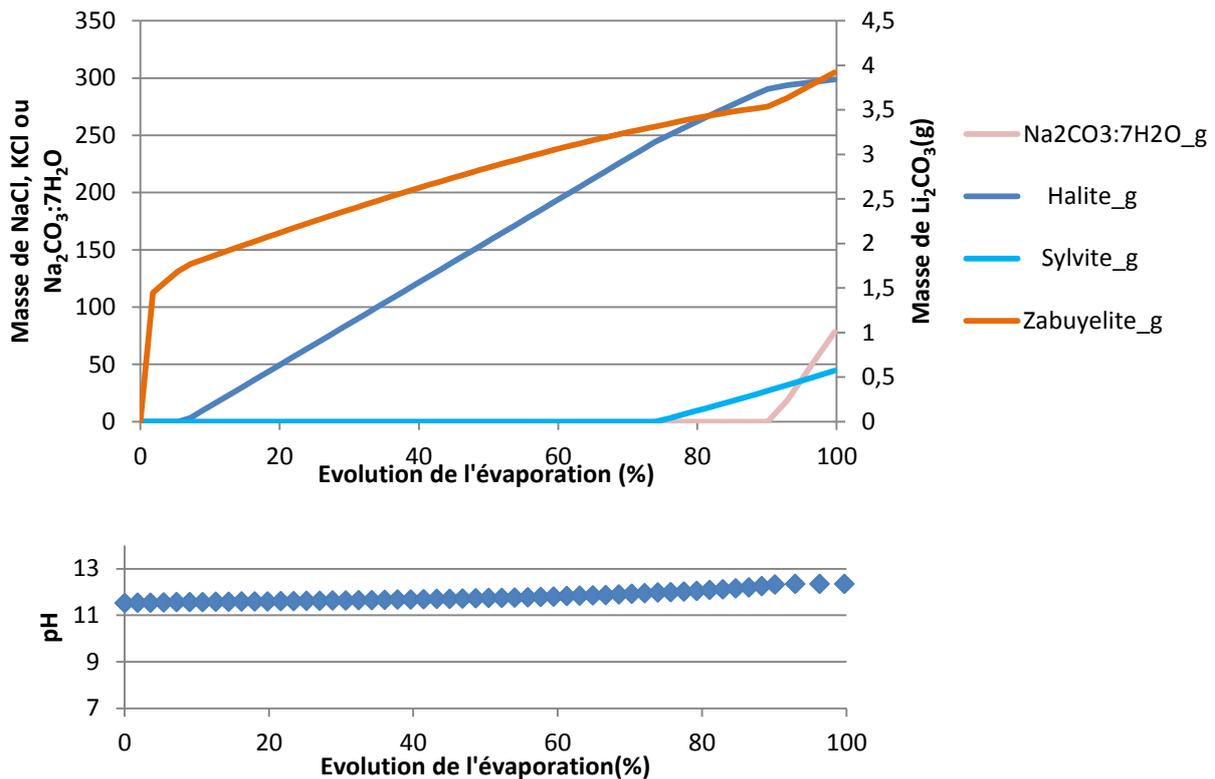


Figure 16 : Séquence d'évaporation simulée pour Atacama2' + 0.4 mol de Na₂CO₃ et suivi du pH

Les figures 15 et 16 montrent les différences que peuvent impliquer la modification d'un paramètre expérimental tel que la quantité de Na₂CO₃ dissoute dans la solution avant son évaporation.

La dissolution de Na₂CO₃ modifie trois paramètres : la teneur en Na⁺, la teneur en CO₃²⁻ et le pH de la solution. Si dans les deux cas, l'apport en carbonates permet de provoquer l'apparition de Li₂CO₃, on remarque que la production de ce sel est plus intense sur la figure 16 (pente plus forte). L'augmentation de la quantité de carbonate permet donc de produire plus de Li₂CO₃ avec moins d'évaporation, donc plus « rapidement » si l'on estime que l'évaporation se fait de manière constante.

La différence majeure entre les deux simulations vient de l'apparition de carbonates de sodium hydratés dans le second calcul, qui est provoquée par la surcharge en ions carbonates et qui consomme du NaCl en fin d'évaporation. Les quantités de sels produites restent équivalentes, mais l'intérêt de la seconde simulation est l'intensité à laquelle apparait le Li₂CO₃, et la possibilité de « recycler » le Na₂CO₃ hydraté produit si l'on parvient à le séparer des autres sels.

Pour éviter la formation de Na₂CO₃ comme dans la simulation précédente, on peut diminuer la quantité de bases en utilisant un mélange de NaHCO₃ et de Na₂CO₃ (rapport molaire de 0,32 et 0,67). Le résultat de l'évaporation donne le graphe suivant (figure 17a): on remarque que la quantité de zabuyelite produite par unité d'évaporation reste importante, mais que le carbonate de sodium hydraté ne se forme pas.

Suite à l'analyse du précipité total de Atacama (cf chapitre 3.2.D), la DRX a révélé la présence de trona ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à 5 % massique. Nous avons donc inclus la possibilité de former ce minéral dans nos calculs (figure 17b).

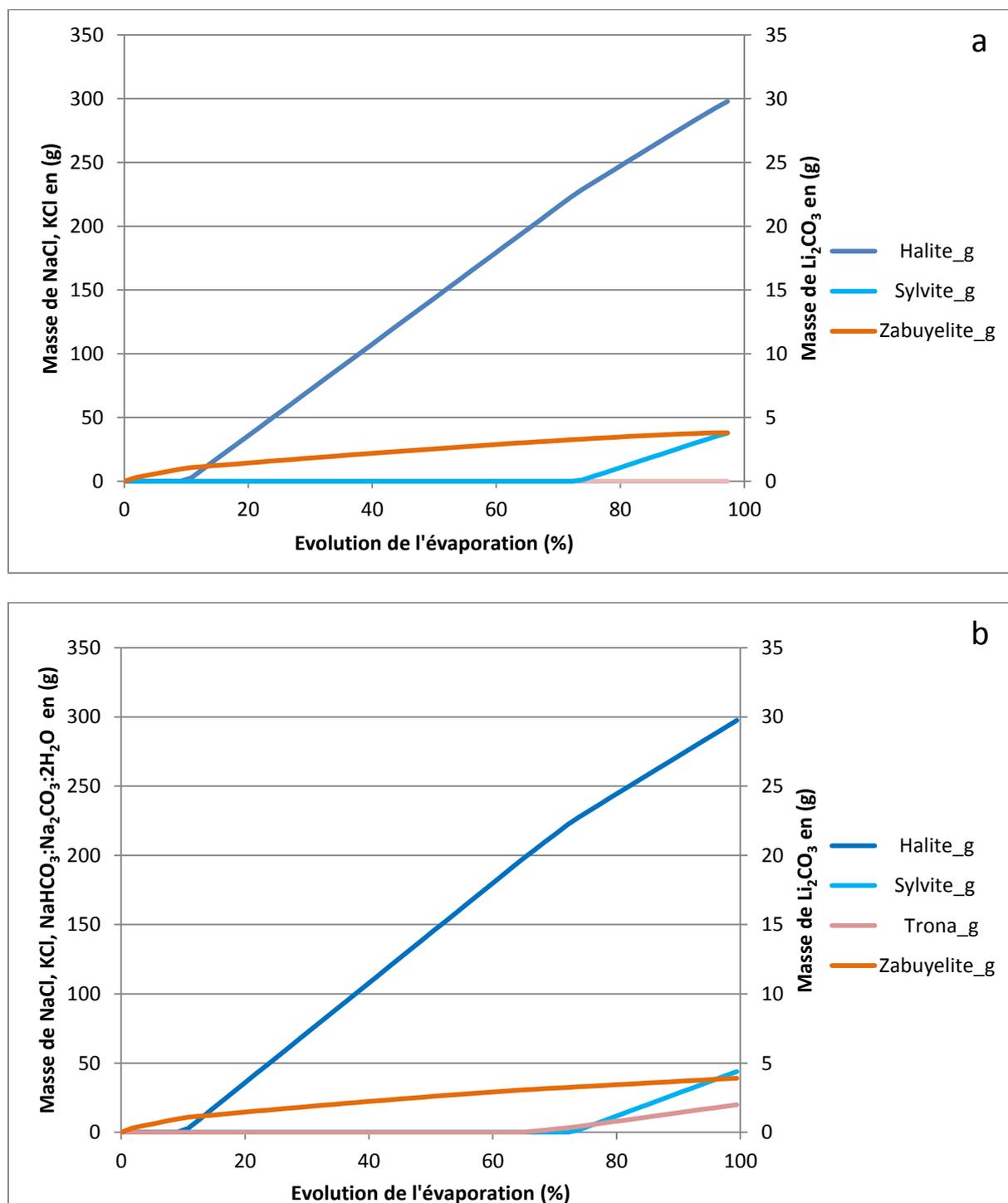


Figure 17 : Ajout d'un mélange de Na_2CO_3 et de NaHCO_3 à Atacama2', hypothèse sans trona (a) et avec trona (b)

La présence de trona ne modifie pas la quantité de zabuyelite formée. Nous avons donc choisi de continuer à expérimenter cette voie pour récupérer le lithium.

La solution dont l'assemblage minéralogique à l'évaporation est présenté dans la figure 17a et b, est nommée Atacama2. C'est à partir de cette composition que nous allons étudier l'impact du pH et du CO₂ dissous.

Elle peut être synthétisée à partir d'un assemblage de sels simples ce qui permet de donner sa composition en espèces apparentes (tableau 14).

Tableau 14 : Assemblage molaire de sels pour reconstituer Atacama 2

LiCl	0.1064
KCl	0.6021
NaCl	5.235
Na₂CO₃	0.1522
NaHCO₃	0.07178

2) Influence du pH initial

Le pH initial d'une solution peut être modifié par l'ajout de soude NaOH. Au contact de CO₂ à pression atmosphérique ($p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ bar), une solution basique incorpore le gaz pour former des espèces carbonatées dissoutes. Le tableau 15 permet de récapituler les simulations d'ajout de soude et les pH calculés correspondants.

Tableau 15 : Simulations d'ajout de soude sur Atacama 2

Apport initial de soude (mol)	pH de la solution avant équilibre CO₂	pH de la solution après équilibre avec le CO₂ (p_{atm}), avant évaporation
0	9.81	9.83
0.1	12.36	9.88
0.2	13.02	9.93
0.5	13.57	10.02

La Figure 18 présente les résultats de l'étude de l'influence du pH initial sur la production de sels. Pour chaque calcul, on simule l'ajout d'une quantité de NaOH à la solution Atacama2 puis l'évaporation de la saumure, en équilibre avec une pression partielle en dioxyde de carbone (p_{CO_2}) équivalente à la p_{CO_2} atmosphérique.

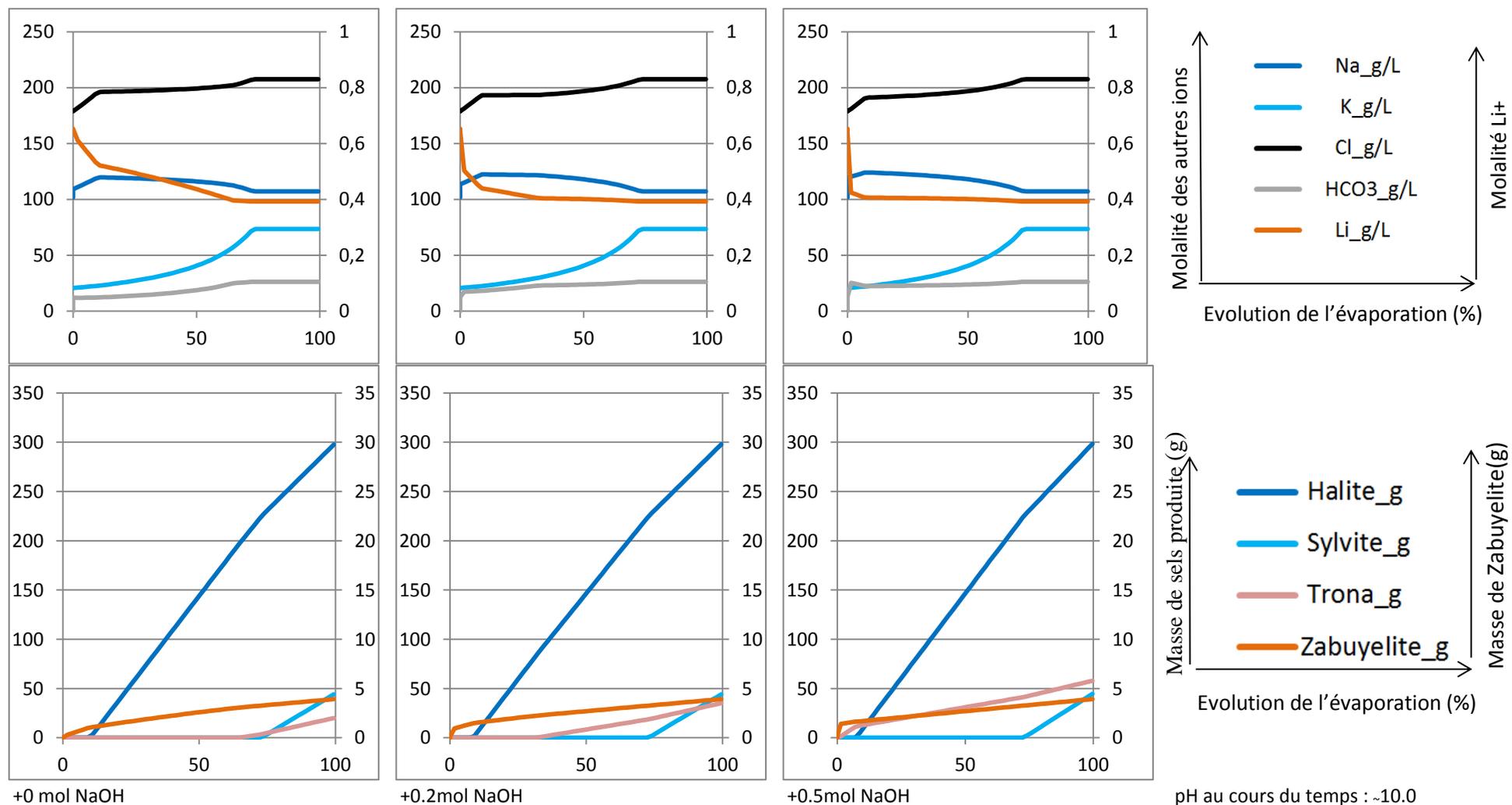


Figure 18 : Influence du pH initial de la solution sur la production de sels et la composition de la solution

On remarque que l'augmentation de la quantité de soude augmente la quantité de trona, dont la formule chimique est $\text{NaHCO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 : 2\text{H}_2\text{O}$, dans les solutions. L'apport de soude ne permet pas d'améliorer la récupération de zabuyelite.

Cependant, on peut souligner l'allure de la courbe de production de la zabuyelite, qui montre que plus la solution est riche en soude, plus la quantité de sel produite augmente rapidement en début d'évaporation. Il peut donc être intéressant de monter le pH des solutions pour récupérer des masses plus importantes de zabuyelite avec moins d'évaporation nécessaire.

Le tableau ci-dessous (tableau 16) regroupe les résultats des simulations. En effet, lorsque la solution s'évapore, elle s'enrichit en solutés et son pH augmente si les espèces chimiques ne sont pas investies dans des réactions de précipitation.

On remarque que la quantité produite de minéraux ne varie pas beaucoup entre les chlorures et le carbonate de lithium. En revanche, on note une forte production de l'hydrate de carbonate de sodium si l'apport de soude est suffisant.

Tableau 16 : Récapitulatif des simulations pour l'étude de l'impact du pH initial de la solution

Quantité de soude ajoutée (mol)	Masse de sel produite par kilogramme d'eau (g)			
	Li_2CO_3	NaCl	KCl	$\text{NaHCO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 : 2\text{H}_2\text{O}$
0	3.92	297	43.9	20
0.1	3.92	298	44.0	27.5
0.2	3.92	298	44.1	35.1
0.5	3.92	298	44.4	57.8

On peut conclure que le pH a un impact sur la production de sel en instaurant une force motrice de la précipitation, ce qui permet de produire des quantités plus importantes de sel en évaporant moins d'eau mais qu'il n'influence pas la quantité finale de zabuyelite extraite de la solution, en revanche, plus les apports de soude sont conséquents, plus la solution produit de trona.

Conclusion

Afin de produire des carbonates de lithium à partir d'une saumure naturelle, il est nécessaire de lui faire subir un traitement afin d'éliminer les éléments qui pourraient former des co-précipités. On peut retirer le sulfate et le calcium sous forme de gypse, le magnésium sous forme de brucite par ajout de soude. La présence de soude permet d'augmenter le pH de la solution, mais en réalité les transferts gazeux ne sont pas suffisants pour augmenter la quantité de CO_2 présent dans la solution au point de former des sels carbonatés. On peut pallier à ce fait en incorporant directement des sels carbonatés comme le Na_2CO_3 dans la solution. Cependant, le seul ajout de ce sel n'est pas suffisant puisqu'il forme des sels de carbonates hydratés ($\text{Na}_2\text{CO}_3 : 7\text{H}_2\text{O}$). On choisit alors d'ajouter un mélange de NaHCO_3 et de Na_2CO_3 , ce qui permet la récupération de Li_2CO_3 bien qu'il produise un sel double, le trona, qui peut être recyclé.

La zabuyelite, le gypse, la brucite et le trona sont des sels valorisables.

C. Scénario exploratoire de production de zabuyelite

L'étude de sensibilité a montré qu'il était possible de produire de la zabuyelite en modifiant les paramètres physico-chimiques de la solution que sont le pH et la teneur en carbonates. L'enjeu de ce chapitre est de comprendre comment réagit ce minéral à l'augmentation de la concentration en carbone. L'effet de la température sur la solubilité du sel dans l'eau sera quant à lui étudié en annexe C.

On suppose ici que les transferts entre le gaz et la solution sont instantanés. L'augmentation de la pression en CO_2 permet donc d'augmenter directement la quantité de CO_2 dissous. Cette partie de l'étude tente de s'affranchir des paramètres expérimentaux pour étudier plus précisément la sensibilité des carbonates de lithium aux variations des facteurs physico-chimiques tels que la $p\text{CO}_2$, le pH et la salinité.

1) Influence du pH initial

On étudie pour cela la variation de l'indice de saturation de la zabuyelite dans la solution Atacama2 en fonction de la pression partielle de CO_2 en modifiant plusieurs facteurs tels que le pH de la solution et la salinité.

On simule l'incorporation de carbone dans la solution par l'ajout de moles de $\text{CO}_2(\text{g})$ dans le système global, ce qui a pour effet d'augmenter la pression de CO_2 à l'équilibre, et donc la quantité de CO_2 dissous. La source de carbone est alors une source externe et le CO_2 injecté s'équilibre avec la solution à chaque pas de temps. Les calculs permettent alors de suivre l'évolution des indices de saturations des minéraux.

Nous avons vu dans le paragraphe précédent (2.3.B.2) que le pH d'une solution peut être expérimentalement ajusté de façon relativement simple par ajout d'une base (de soude NaOH ou de chaux CaO) dans un réacteur. L'objectif de ce calcul était de vérifier comment se comporte la solution à différents pH initiaux pour déterminer s'il existe un pH idéal pour lequel l'indice de saturation est maximal.

La figure ci-dessous (Figure 19) présente les résultats de ce calcul, à partir d'une solution pré-concentrée. L'augmentation de pH de 10 à 11 modifie l'allure de la courbe pour rapprocher l'indice de saturation calculé de la valeur 0. Cette valeur correspond au minimum nécessaire pour précipiter la zabuyelite. Si l'on augmente à 11.5 la valeur du pH, on obtient des indices de saturation positifs et donc des conditions favorables à la formation de sel. En revanche si l'on poursuit l'augmentation de pH, on observe que la courbe redescend vers les valeurs nulles. On en déduit qu'il n'est pas nécessaire d'imposer un pH trop élevé à la solution pour obtenir de la zabuyelite. Le pH 11.5 semble idéal dans les conditions de ce calcul.

On peut noter aussi sur ce graphe la teneur en carbone associée au changement de signe de la courbe. Il faut donc incorporer dans les conditions de calcul au minimum 2.60×10^{-3} mol de CO_2 par kilogramme d'eau pour réunir des conditions favorables à la précipitation de zabuyelite.

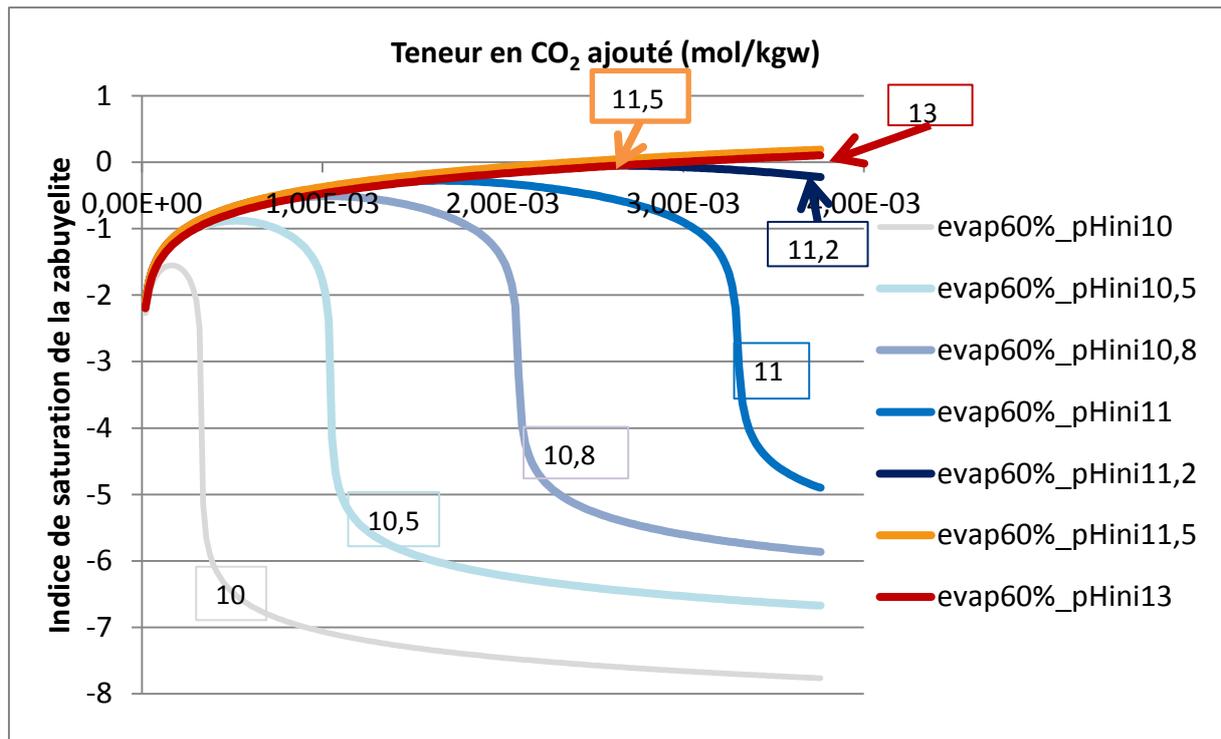


Figure 19 : Evolution de l'indice de saturation de la Zabuyelite en fonction de la teneur en CO₂ et du pH initial de la solution

Avec un pH initial suffisamment élevé, l'incorporation de CO₂ peut potentiellement permettre de former de la Zabuyelite sans évaporation supplémentaire, en saturant la solution en carbonates vis-à-vis du minéral.

Il semble impossible cependant d'enrichir physiquement une solution en gaz sans l'évaporer, on décide donc d'étudier aussi l'impact de la salinité initiale de la solution.

2) Influence de la salinité

L'un des facteurs majeurs favorisant la précipitation des sels est l'évaporation des solutions. Par ce calcul, nous avons souhaité mettre en évidence la dépendance en carbone dissous de la formation de Li₂CO₃, à pH constant fixé à 11.5 (optimum du calcul précédent). Le pH est maintenu à chaque pas de temps par l'incorporation de soude.

Pour étudier l'impact de la salinité de la solution, on simule l'évaporation de la solution par le retrait d'une quantité d'eau donnée au pas de temps initial.

La Figure 20 montre en effet que l'indice de saturation calculé augmente avec la teneur en CO₂ dissous, quel que soit la valeur de la saturation initiale de la solution. Ainsi, on observe que plus il y a de carbone en solution, plus l'indice de saturation se rapproche de 0. Une solution sursaturée vis-à-vis d'un minéral peut, si les conditions cinétiques le permettent, former des cristaux de ce minéral par nucléation spontanée.

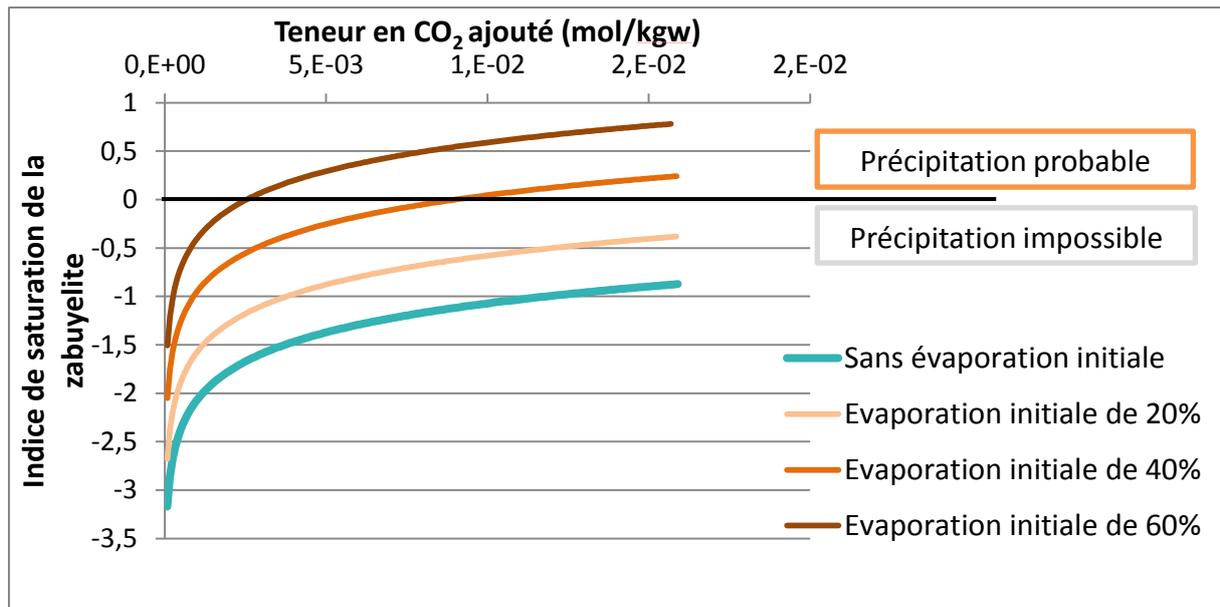


Figure 20 : Evolution de l'indice de saturation de la zabuyelite en fonction de la teneur en CO₂ et du taux d'évaporation initiale de la solution à pH fixé à 11.5

Relations entre pH et concentration en CO₂

Comme on a pu le montrer lors des calculs précédents, il est possible d'augmenter l'indice de saturation de la zabuyelite en chargeant la solution en CO₂, à condition que le pH initial soit suffisamment élevé. Comme le montre la figure suivante, dans certaines conditions de calcul, une variation très faible du pH peut modifier drastiquement l'allure des courbes de l'IS au cours de l'incorporation de CO₂.

Les différences de comportement entre les deux simulations peuvent être expliquées par l'étude de la spéciation des carbonates en solution (Figure 21). Il faut noter que le système étudié (Atacama2, à pH très élevé) est un système extrême, aux limites de validité du logiciel.

L'espèce majoritaire des deux mélanges n'est pas la même : on a une prédominance des ions carbonates pour le pH de 13.5 et au contraire, une majorité d'ions bicarbonates dans le second calcul.

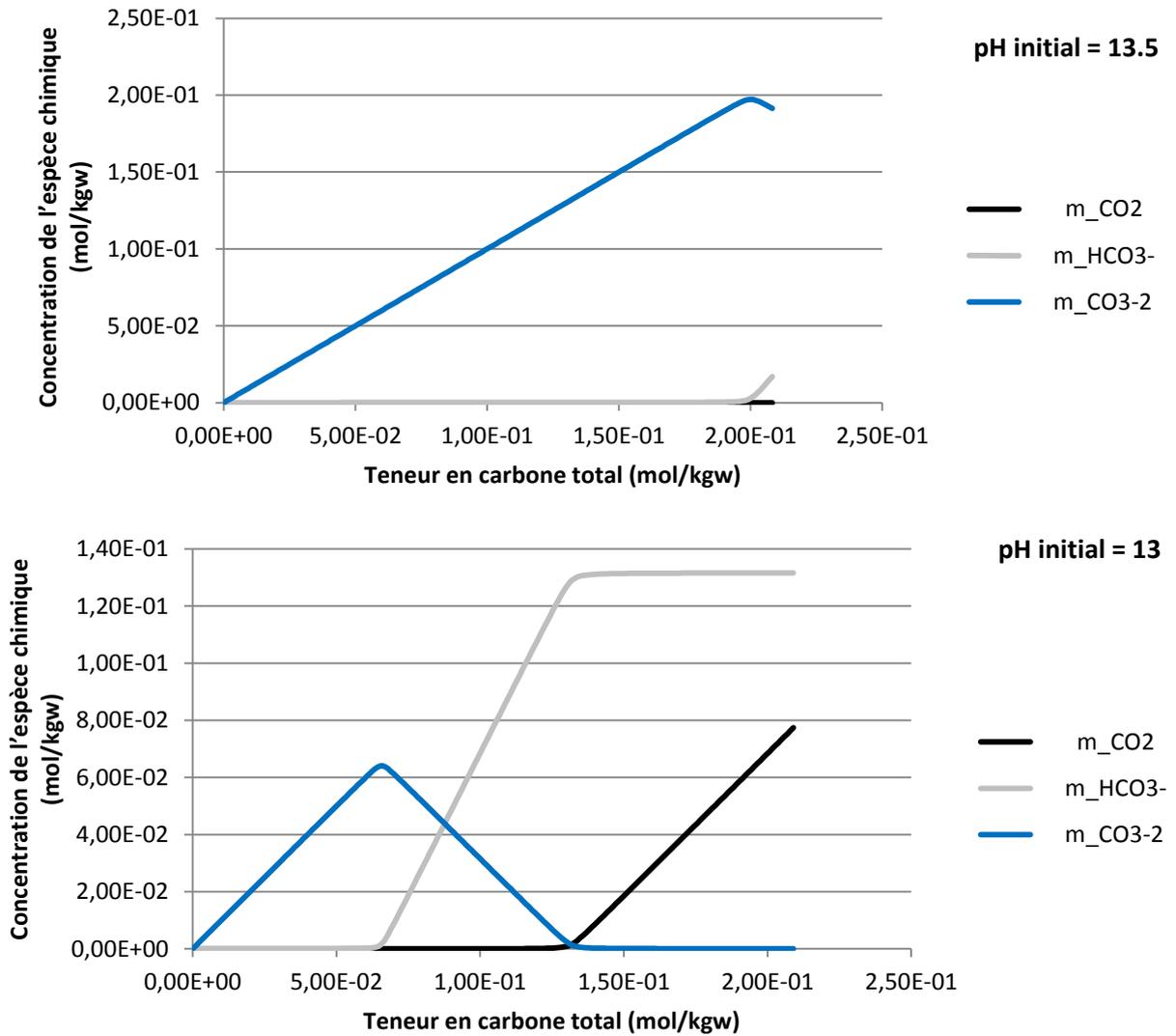


Figure 21 : Comparaison de l'assemblage aqueux des espèces carbonatées pour différents pH initiaux

Cela s'explique par le fait que l'augmentation du pH, grâce à l'ajout de soude, permet d'augmenter en théorie la solubilité du CO₂ dans l'eau. La simulation incorpore de plus en plus de CO₂ dans le système, grâce au puits de carbone (10mol) que représente l'atmosphère simulée en équilibre avec la solution (Figure 22). Au-delà d'un pH de 10.2, l'espèce majoritaire du mélange est l'ion carbonate, et plus le pH augmente, plus la quantité de CO₂ dissoute est grande.

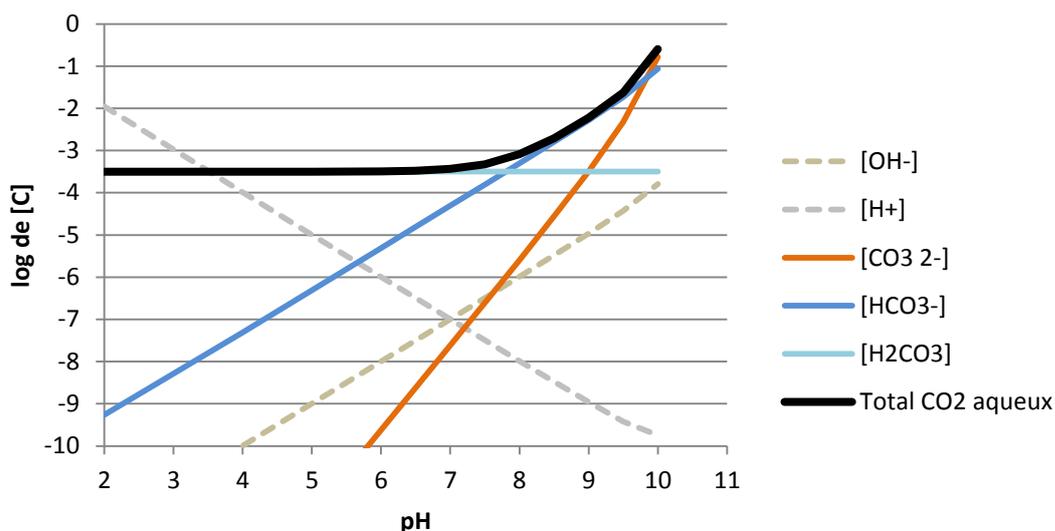


Figure 22 : Spéciation des espèces chimiques du mélange CO_2-H_2O à 25°C en fonction du pH

L'un des principaux facteurs influençant la formation de zabuyelite est donc l'abondance d'ions carbonate dans la solution simulée. Ces ions, issus de la dissolution de CO_2 gazeux ou de sels carbonatés dans l'eau, sont affectés par le pH de la solution et la teneur en éléments dissous (effet de salting out).

Afin d'affiner le modèle de spéciation des carbonates, il faudrait disposer de mesures de solubilité de CO_2 dans des solutions salées complexes.

D. Conclusion

L'étude de la réactivité d'un minéral permet de déterminer les facteurs environnementaux qui régissent sa formation ou sa dissolution, et ainsi d'explorer des procédés d'extraction en déterminant des gammes idéales pour ces paramètres. Par l'étude de l'influence de la pression en CO_2 , nous avons pu mettre en évidence qu'il existe une gamme de pH, associée à une gamme de concentration en CO_3^{2-} pour laquelle la zabuyelite a le plus de chances de se former, et qu'il serait possible d'augmenter ces chances en partant d'une solution plus concentrée avant de l'enrichir en carbonates. Ces deux paramètres, pH et teneur en carbonates, sont reliés entre eux par la répartition des espèces carbonatées en solution (spéciation du carbone), et sont vraisemblablement impactés par l'enrichissement en sels de la solution au cours de son évaporation (salting out).

2.4 Conclusion générale du chapitre de modélisation des saumures

La modélisation du comportement des saumures a été développée grâce à une série de théories qui permettent de mieux comprendre les interactions entre les espèces chimiques dans les systèmes électrolytiques. Les modèles permettent de décrire et de prévoir l'évolution des différentes propriétés thermodynamiques, et donnent ainsi une estimation de la réactivité des solutions étudiées. Le modèle de Pitzer, employé dans cette étude, a été enrichi d'une série de coefficients d'interaction qui lui permettent désormais de décrire les systèmes salés complexes contenus dans le système chimique Li-Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-CO₃ à 25°C, grâce à un jeu de données issus de la littérature.

Les calculs du logiciel PhreeQC, basés sur le modèle de Pitzer, permettent de mettre en évidence les paramètres physicochimiques qui contrôlent les réactions et dans quelle mesure ils influencent les précipités grâce à des études de sensibilité de la solution.

Une étude de sensibilité expérimentale a été menée afin de déterminer le scénario de prétraitement idéal de la saumure Atacama qui permet de produire des carbonates de lithium (minéral zabuyelite). Il est nécessaire de retirer le bore, le calcium, le magnésium et les sulfates et il est possible de le faire en produisant des sels valorisables (gypse, brucite). L'ajout de carbonates permet d'enrichir la solution suffisamment pour former de la zabuyelite et produire du trona duquel peuvent être récupérés des carbonates de sodium.

Enfin, l'étude plus particulière de la réactivité de la zabuyelite a permis de mettre en évidence des paramètres clefs qui favorisent sa formation, il s'agit du pH et de la teneur en ions carbonates.

Références du chapitre modélisation

Appelo C. A. J., Parkhurst D. L., Post V. E. A. « Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures ». *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. Vol. 125, p. 49-67. doi: 10.1016/j.gca.2013.10.003

Campell A. N., Kartzmark E. M. « THE SYSTEM Li₂SO₄-K₂SO₄-H₂O AND Li₂SO₄-Na₂SO₄-H₂O AT 25°C ». 1958. Vol. 36, p. 171-175.

Christov C. « Thermodynamics of formation of double salts and mixed crystals from aqueous solutions ». *J. Chem. Thermodyn.* 2005. Vol. 37, p. 1036-1060. doi: 10.1016/j.jct.2005.01.008

Christov C., Moller N. « Chemical equilibrium model of solution behavior and solubility in the H-Na-K-OH-Cl-HSO₄-SO₄-H₂O system to high concentration and temperature ». *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2004. Vol. 68, n°6, p. 1309-1331. doi: 10.1016/j.gca.2003.08.017

Coussine C. *Procédés de fabrication des eaux mères et des sels à valeur ajoutée : application aux eaux minérales naturelles chlorurées sodiques fortes - Modélisation thermodynamique et étude expérimentale*. [En ligne] : Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2012. (consulté le 17 mai 2017)

Debye P., Hückel E. « On the theory of electrolytes ». *Phys. Zeitschrift*. 1923. Vol. 24, n°9, p. 185-206.

Dinane A. « Thermodynamic properties of (NaCl+KCl+LiCl+H₂O) at T=298.15K: Water activities, osmotic and activity coefficients ». *J. Chem. Thermodyn.* 2007. Vol. 39, n°1, p. 96-103. doi: 10.1016/j.jct.2006.05.011

Heier K. S., Billings G. K. *Handbook of geochemistry : Lithium*. Berlin : Springer-Verlag Berlin An, 1970. p. 311-313 p. ISBN : 9783642463020.

Joint Committee For Guides In Metrology. « Vocabulaire international de métrologie ». *VIM3 Int. Vocab. Metrol.* 2012. Vol. 3, n°third, p. 104. doi: 10.1016/0263-2241(85)90006-5

Kelly T. D., Matos G. R., Buckingham D. A., DiFrancesco C., Porter K. E. « Historical statistics for mineral and material commodities in the United States (2016 version) ». In : *U.S. Geol. Surv. Data Ser. 140*. [s.l.] : [s.n.], 2016. (consulté le 23 janvier 2017)

Kühn M. *Reactive Flow Modeling of Hydrothermal Systems - Michael Kühn - Google Livres* [En ligne]. Springer. Berlin : [s.n.], 2004. 268 p. (consulté le 6 février 2017)

Lach A. *Modélisation thermodynamique des propriétés d'excès des saumures naturelles et industrielles* [En ligne] : Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2015. (consulté le 17 mai 2017)

Lach A., André L., Lassin A., Azaroual M., Serin J.-P., Cézac P. « A New Pitzer Parameterization for the Binary NaOH-H₂O and Ternary NaOH-NaCl-H₂O and NaOH-LiOH-H₂O Systems up to NaOH Solid Salt Saturation, from 273.15 to 523.15 K and at Saturated Vapor Pressure ». *J. Solution Chem.* 2015. Vol. 44, n°7, p. 1424-1451. doi: 10.1007/s10953-015-0357-6 (consulté le 23 février 2017)

Lassin A., Christov C., Andre L., Azaroual M. « A thermodynamic model of aqueous electrolyte solution behavior and solid-liquid equilibrium in the Li-H-Na-K-Cl-OH-H₂O system to very high concentrations (40 molal) and from 0 to 250 °C ». 2015. Vol. 315, p. 204-256. doi: 10.2475/03.2015.02

Linke W. F., Seidell A. *Solubilities (of) inorganic and metalorganic compounds : a compilation of solubility data from the periodical literature vol1-3* [En ligne]. Princeton : [s.n.], 1965. (consulté le 17 mai 2017)

- Marion G. M. « Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system ». *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. Vol. 65, n°12, p. 1883-1896. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00588-3
- Meng L., Li D., Deng T., Guo Y. « Experiment and Pitzer Model Prediction for the Solid + Liquid Equilibria of the Ternary System LiCl–CaCl₂–H₂O ». *ACTA Geol. Sin. (English Ed)*. 2014. Vol. 88, n°1, p. 356-358.
- Millero F. J., Pierrot D. « A Chemical Equilibrium Model for Natural Waters ». *Aquat. Geochemistry*. 1998. Vol. 4, n°1, p. 153-199. doi: 10.1023/A:1009656023546 (consulté le 10 mai 2017)
- Møller N. « The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system, to high temperature and concentration ». *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988. Vol. 52, n°4, p. 821-837. doi: 10.1016/0016-7037(88)90354-7
- Pabalan R. T., Pitzer K. S. « Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system Na-K-Mg-Cl-SO₄-OH-H₂O ». *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. Vol. 51, n°9, p. 2429-2443. doi: 10.1016/0016-7037(87)90295-X
- Parkhurst D. L., Appelo C. A. J. *USER'S GUIDE TO PHREEQC (VERSION 2)— A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION, BATCH-REACTION, ONE-DIMENSIONAL TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS* [En ligne]. [s.l.] : [s.n.], 1999. 312 p. (consulté le 17 mai 2017)
- Pitzer K. S. (Kenneth S. *Activity coefficients in electrolyte solutions* [En ligne]. 2nd ed. Boca Raton : : CRC Press, 1991. 542 p. (consulté le 17 mai 2017) ISBN : 0849354153.
- Risacher F., Fritz B. « Origin of Salts and Brine Evolution of Bolivian and Chilean Salars ». *Aquat. Geochemistry*. 2009. Vol. 15, n°1-2, p. 123-157. doi: 10.1007/s10498-008-9056-x (consulté le 16 décembre 2016)
- Schmidt H., Euler B., Voigt W., Heide G. « Lithium carnallite, LiCl.MgCl₂.7H₂O. » *Acta Crystallogr. C*. 2009. Vol. 65, n°Pt 9, p. i57-9. doi: 10.1107/S0108270109029448 (consulté le 4 décembre 2014)
- Silcock H., Stephen H. « Solubilities of inorganic and organic compounds ». *Pergamon Press*. 1979. Vol. 1-2,.
- Truong-Meyer X. « Modélisation en génie des procédés ». 2012. (consulté le 10 mai 2017)
- Voigt W. « Solubility equilibria in multicomponent oceanic salt systems from t = 0 to 200 ° C . Model parameterization and databases ». *Pure Appl.Chem*. 2001. Vol. 73, n°5, p. 831-844.
- Zdanovskii A., Soloveva E., Liahovskaia E., Shestakov N., Shleimovich P., Abutkova L., Cheremnih L., Kulikova T. *Experimentalnie dannie po rastvorimosti mnogokomponentnih vodno-solevihsystem, v. II-1 and v. II-2* [En ligne]. St Petersburg : [s.n.], 2003. 1070 p. (consulté le 17 mai 2017)
- Zemaitis J. F., Diane C. M., Marshall R., Noel S. C. *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics : theory & application* [En ligne]. [s.l.] : Design Institute for Physical Property Data sponsored by the American Institute of Chemical Engineers, 1986. 852 p. (consulté le 17 mai 2017) ISBN : 0470938404.
- Zeng D., Xu W., Voigt W., Yin X. « Thermodynamic study of the system (LiCl+CaCl₂+H₂O) ». *J. Chem. Thermodyn*. 2008. Vol. 40, n°7, p. 1157-1165. doi: 10.1016/j.jct.2008.02.010

Chapitre 3 : Expérimental

3. Expérimental

Suite au chapitre 2, nous avons mené une série d'expériences en laboratoire. Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériels utilisés, les protocoles mis au point et les résultats obtenus.

3.1. Matériels

Cette partie est consacrée à la description des appareils utilisés et de leur fonctionnement. Elle présente à la fois les pilotes de travail et les appareils d'analyse ainsi que les protocoles mis au point pour chacun d'entre eux.

A. Les pilotes de travail

Deux pilotes ont été utilisés pour mener à bien l'étude de l'évaporation de saumures synthétiques : l'enceinte climatique du BRGM à Orléans et le pilote d'évaporation du LaTEP de Pau.

Enceinte climatique

Une enceinte climatique est une chambre hermétique dont les paramètres internes (température et humidité relative) sont contrôlés et maintenus constants par une machine. Dotée d'un volume interne de 350L (voir figure 23 ci-dessous), elle dispose d'étagères pour pouvoir mener en parallèle plusieurs expériences.



Figure 23 : Enceinte climatique du BRGM

La chambre climatique du BRGM est de marque *Climat Temperatur System*. Son modèle est le n° CI20/350. Elle a été équipée de deux balances Sartorius reliées à une centrale d'acquisition. Le logiciel de commande de l'enceinte est nommé CiDPro. Des plateaux en Pirex et des agitateurs en téflon sont disposés à l'intérieur de la chambre climatique. Le système est opérationnel sur une gamme de température variant de -20 à 180°C et pour une humidité relative comprise entre 10 et 98%.

Pilote d'évaporation

Le pilote d'évaporation du LaTEP (Figure 24) est un montage de deux réacteurs en série séparés par un filtre. Les réacteurs sont des récipients à double paroi dont la température est régulée par un thermostat. Le premier réacteur peut contenir 5L de liquide, le second 0.5L. Les deux possèdent un moteur qui permet de déclencher l'agitation du mélange à l'intérieur. Pour éviter la formation de vortex, ils contiennent contre-pales en inox.

Afin de faciliter le suivi de l'évaporation, ces deux réacteurs ont été gradués à l'aide de fioles jaugées (100mL) remplies d'eau ultrapure. En raison de la double-enveloppe et de la perspective, ces indicateurs volumiques sont cependant peu précis.

Sur chaque réacteur se situent des arrivées d'air comprimé et des bouchons qui peuvent être utilisés soit pour le prélèvement d'échantillons, soit pour une aération naturelle.

L'ensemble du système peut être opéré sous vide, et dans ce cas, les gaz ou les vapeurs émises par la réaction sont récupérées et condensées puis stockées dans des récipients gradués séparés, l'un pour le premier réacteur, l'autre pour le second.



Figure 24 : Pilote d'évaporation du LaTEP

B. Techniques d'analyse du solide

Trois modes d'analyse ont été mis en place pour la caractérisation des solides : la DRX au BRGM, l'EDX au CNRS et la Chromatographie ionique (CI) au LATEP.

Etude DRX

L'étude de la diffraction des rayons X s'effectue sur des échantillons de poudre. L'échantillon est placé sur une plateforme et soumis à un faisceau de rayons X. L'orientation des cristaux dans une poudre étant aléatoire, ils diffractent les rayons X dans des directions caractéristiques, visibles dans l'analyse du spectre de raies, appelé diffractogramme. Un diffractogramme est caractéristique d'un minéral dans les conditions fixes de l'appareil de mesure (angle incident, intensité du rayonnement).

Les analyses DRX ont été effectuées par N.Maubec au BRGM. L'appareil est un diffractomètre Siemens D5000, possédant les caractéristiques suivantes :

- Balayage de 4 à $84^{\circ}2\theta$
- Vitesse de balayage de $0,03^{\circ}2\theta$ /seconde
- Temps de comptage : 13.5 secondes par pas
- Echantillon tournant
- Tube au Cobalt ($\lambda K\alpha_1 \approx 1.789 \text{ \AA}$)

Le logiciel utilisé pour le traitement des diffractogrammes fait partie de la suite DIFFRAC. Il permet entre autres d'identifier l'assemblage minéral analysé et de proposer, par la reconstitution de diffractogrammes théoriques, les rapports massiques entre les solides.

Etude de l'EDX

Cette méthode appelée Energy Dispersive X-ray, couplée à un microscope électronique à transmission permet de générer une source de particules chargées (électrons) et de la diriger vers un échantillon. L'interaction entre les électrons et les éléments chimiques présents dans l'échantillon produit des rayons X.

Le microscope que nous avons utilisé permettait également d'obtenir des figures de diffraction en dirigeant le faisceau d'électrons sur la surface d'un solide, afin d'étudier la façon dont ceux-ci sont diffractés. Le phénomène de diffraction est causé par l'interaction entre les plans d'atomes constituant les solides cristallins et le faisceau. Selon la nature du solide étudié, on peut obtenir plusieurs types de figures de diffraction : des cercles ou des points.

La présence de cercles indique que le solide étudié est polycristallin ou amorphe en fonction de la définition spatiale des cercles. Un solide cristallin isolé renverra une figure de diffraction comportant des points lumineux. Les distances entre les points et le rayon incident au centre de l'image, ainsi que les angles entre les différents points permettent d'obtenir des informations sur la nature des cristaux

Nos analyses ont été effectuées sur des cristaux isolés au CNRS d'Orléans grâce à la participation de Mme Warmont F. L'appareil de mesure est un Philips CM20, avec une accélération de voltage de 200

kV. Il est équipé de filaments LaB6, et d'un spectromètre EDAX (energy dispersive X-ray) avec un détecteur de Si(Li).

Le traitement des images et l'analyse des données ont été effectués grâce aux logiciels ImageJ et Diamond.

Etude par chromatographie ionique

Le détail de cette méthode est présenté dans la partie 3.1.C.

L'analyse par chromatographie ionique des solides a été rendue possible par la dissolution d'une petite masse de sel dans un grand volume d'eau. L'analyse de la solution résultante permet d'obtenir une estimation de la composition initiale de l'échantillon de poudre, en assumant l'hypothèse que la séparation liquide-solide est parfaite lors du prélèvement.

L'origine des solutés étant exclusivement liée à la masse de sel introduite initialement, on peut remonter à la masse de chaque élément dans le sel en divisant par le ratio entre 1L et le volume de la fiole (par exemple $1000/250 = 4$).

Pour recalculer l'assemblage minéralogique de l'échantillon, on procède en plusieurs étapes.

- 1) Grâce aux analyses par éléments, on recalcule la balance électronique de la solution. Si la balance est positive, c'est qu'un anion n'a pas été analysé. Dans notre cas, il s'agit des ions carbonates.
- 2) On recalcule à partir de la charge électronique excédentaire la quantité théorique de CO_3^{2-} en moles.
- 3) Comme l'échantillon analysé est une poudre, tous les éléments sont présents sous forme solide. On suppose que les minéraux présents sont la halite (NaCl), la sylvite (KCl), la zabuyelite (Li_2CO_3) et le trona ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$).
- 4) On suppose que le potassium est fixé sous forme de sylvite. On en déduit donc la quantité de chlore associé au potassium. On suppose aussi que le lithium est fixé sous forme de zabuyelite, et on en déduit la quantité de carbonates associée.
- 5) Pour le calcul de la quantité de trona et de halite, on procède d'abord par élimination des carbonates en trona, puis du restant de sodium en halite.
- 6) On vérifie par le calcul de la quantité restante de chlore si le bilan de matière est bon.

Les quantités analysées sont cependant très faibles, de l'ordre de 50mg. Le volume représentatif de l'échantillon, ainsi que la précision des analyses, sont des sources d'incertitude qu'il convient de prendre en compte lors de la conclusion sur ces analyses de poudre par chromatographie ionique.

La méthode est plus facilement applicable aux solutions diluées. Le détail du fonctionnement de l'appareil est présenté dans la partie suivante.

C. Techniques d'analyses liquides : la chromatographie ionique

La chromatographie ionique permet d'analyser les concentrations en éléments dissous d'un échantillon liquide. Cet échantillon peut être préparé directement à partir d'une saumure-échantillon diluée ou de la dilution d'un mélange de précipités solubles dans de l'eau.

Les appareils utilisés dans le cadre des analyses chimiques au LaTEP sont décrits par le tableau suivant.

Tableau 17 : Caractéristiques des appareils utilisés pour la chromatographie ionique

Composant	Appareil de chromatographie	
	Anionique	Cationique
Suppresseur	Thermoscientific CRS Dionex ACRS 500 4 mm	Thermoscientific CRS Dionex CERS 500 4 mm
Colonne	Dionex IonPac AS14A RFIC 4x250 mm	Dionex IonPac CS12A RFIC 4x250 mm
Précolonne	Dionex IonPac AG14A RFIC 4x50 mm	Dionex IonPac CG12A RFIC 4x50 mm
Injection	10 microlitres	10microlitres
Eluant	Na ₂ CO ₃ (8 mmol/L) +NaHCO ₃ (0.8 mmol/L)	Acide MethaSulfonique MSA (1.922 g/L)
Régénérant	H ₂ SO ₄ (0.7356 g/L)	Dionex Reagent-Free Controller 62 mA CSRS_4 mm

Le volume de solution injectée est équivalent sur les deux appareils. On peut donc analyser la même solution sur les deux chromatographes, sans avoir besoin de changer la dilution de l'échantillon.

Principe de fonctionnement

Cette technique d'analyse chimique est basée sur la vitesse d'élution d'une molécule ou d'un ion porté par un éluant lorsque ce dernier circule sur une résine spécifique composée de groupements moléculaires (chargés négativement pour les appareils de CI cationique et positivement pour les CI anioniques). Ces groupements moléculaires interagissent avec les solutés. Les différentes molécules sont ainsi plus ou moins retenues par la résine en fonction de leur masse et de leur charge, suivant la composition des groupements. Cette résine est placée dans une colonne où on injecte l'éluant et les échantillons à l'aide d'une pompe qui assure un débit constant. La traversée de la colonne permet de séparer les groupes de particules en fonction de leur affinité avec la résine. Ces groupes d'ions sont ensuite détectés au moyen d'un conductimètre. Le suivi de la conductivité de l'éluant au cours du temps permet de mettre en évidence des pics où la conductivité augmente puis redescend progressivement. Ces pics sont dus au passage d'un groupe de particules dans l'éluant. Le temps de rétention d'un ion sur une colonne étant caractéristique (cf Tableau 18), il est alors possible de l'identifier grâce à des solutions mono-élément appelées « standard », puis de quantifier leur concentration à l'aide d'étalons.

Tableau 18 : Temps de rétention des principaux composés en fonction de leur charge

Cations	Temps de rétention (min)	Anions	Temps de rétention (min)
Lithium Li ⁺	3,583	Fluorure F ⁻	4,120
Sodium Na ⁺	4,287	Acétate CH ₃ CO ₂ ⁻	5,514
Ammonium NH ₄ ⁺	4,897	Chlorure Cl ⁻	6,187
Potassium K ⁺	6,087	Nitrite NO ₂ ²⁻	7,334
Magnésium Mg ²⁺	9,623	Bromure Br ⁻	9,294
Calcium Ca ²⁺	11,970	Nitrate NO ₃ ³⁻	10,407
		Phosphate PO ₄ ³⁻	20,700
		Sulfate SO ₄ ²⁻	24,697

Préparation des échantillons liquides

Les chromatographes ne peuvent pas supporter l'injection d'une saumure, mais tolèrent des solutions diluées qui contiennent moins de 200 mg/L de soluté.

Les échantillons de saumure ont donc été dilués, en plusieurs étapes :

- Une première dilution massique d'un millilitre de saumure de masse m_1 dans 9mL d'eau de masse m_2 , ce qui permet d'obtenir un rapport de dilution massique égal à $r_m = m_1/(m_2+m_1)$
- Une seconde dilution volumique, d'un millilitre de la solution diluée ci-dessus dans 499mL d'eau dans une fiole jaugée de 500mL.

On obtient donc des solutions diluées environ 5000 fois, et le facteur de dilution précis peut être recalculé en multipliant le facteur r_m par 500.

Calcul des concentrations initiales des saumures

Les résultats de l'analyse par chromatographie sont donnés en mg/L, grâce l'équation qui relie l'aire d'un pic de conductivité à la concentration de l'élément auquel il est associé.

On emploie donc pour recalculer la concentration initiale une série de conversions :

- L'aire du pic est convertie en concentration de l'échantillon grâce à **la droite d'étalonnage**
- La concentration de l'échantillon est ensuite multipliée par le **facteur de dilution volumique** pour donner la concentration de l'échantillon intermédiaire (qui correspond à l'échantillon de la seconde dilution, celle dans la fiole jaugée)
- On applique enfin le **facteur de dilution massique** ($r_m \times 100$) afin de remonter à la concentration de la solution initiale.

D. Produits utilisés

Les saumures simplifiées ont été préparées en laboratoire à partir de sels simples « purs », dont les références sont données dans le tableau 19.

Les sels utilisés pour préparer les saumures sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 19 : Références des sels utilisés

Sel utilisé	BRGM d'Orléans		LaTEP de Pau	
	Pureté (%)	Fournisseur	Pureté (%)	Fournisseur
LiCl	99	Sigma Aldrich	99.3	AnalaR Normapur
Li ₂ CO ₃		"	99+	Acros Organics
Li ₂ SO ₄		"	99.7	Alfa Aesar
NaOH	98	"	97 ^[1]	Prolabo
NaCl	98	Merk EMSURE	99.5	Acros Organics
			99	Prolabo TPMax
MgCl ₂	98	"	-	-
KCl	99.5	"	99.5	Merk EMSURE
CaCl ₂ , 6H ₂ O	97	GPR Rectapur	-	-
Na ₂ CO ₃		"	99.95	Acros Organics
NaHCO ₃		"	100	Prolabo

[1] Max 1.5 % Na₂CO₃

L'eau Milli-Q® du LATEP est produite par un appareil ThermoScientific (BarnStead EasyPure RoDi) qui maintient la résistivité à 18.2μΩ-cm.

3.2. Expériences

L'objectif de ce chapitre est de décrire les protocoles employés et les résultats obtenus de l'étude de l'évaporation d'une saumure lithinifère, en vue d'obtenir des sels de carbonate de lithium.

A. Etalonnage des appareils de chromatographie ionique

L'étalonnage des appareils est effectué grâce à une série de solutions diluées appelées « solutions étalons » préparées à partir d'une solution initiale de concentration 1g/kgw. Ces solutions initiales sont appelées « solutions mères » et sont fabriquées au laboratoire à partir de sels simples et d'eau ultrapure (Tableau 20).

Tableau 20 Préparation des solutions mères

Solution mère à (1 g/L)	Sel d'origine	Masse de sel prélevée (en g pour 500 mL)
Na	NaCl	1.27106
K	KCl	0.95338
Cl	NaCl	0.82561
Li	LiCl	3.0559

Grâce à ces solution, on prépare donc des étalons contenant des concentrations connues en Li, Na, K, Cl, variant entre 0.1mg/kgw et 50mg/kgw. Les différents volumes prélevés pour la préparation sont donnés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Préparation des solutions étalons

C [Li, Na,K,Cl] (mg/L)	Volume de la fiole (mL)	Volume à prélever de solution mère à 1 g/L	Volume à prélever de solution intermédiaire à 10 mg/L
50	100	5	-
30	100	3	-
20	100	2	-
10	100	1	-
5	100	0,5	-
1	100	0,1	10
0,5	100	0,05	5
0,25	100	0,025	2.5
0,1	100	0,001	1

Les dilutions sont effectuées dans des fioles jaugées avec de l'eau ultrapure. Les solutions sont injectées de la moins concentrée à la plus forte concentration dans l'appareil, avec des « blancs » intermédiaires (c'est-à-dire des injections d'eau ultrapure). On injecte le contenu de 3 seringues d'un millilitre dans la boucle d'injection qui a un volume de 10 μ L avant de procéder à l'analyse du contenu de la boucle afin de la rincer correctement avec l'échantillon. Au minimum trois analyses sont effectuées sur les échantillons.

La figure suivante présente le résultat de l'étalonnage pour le lithium.

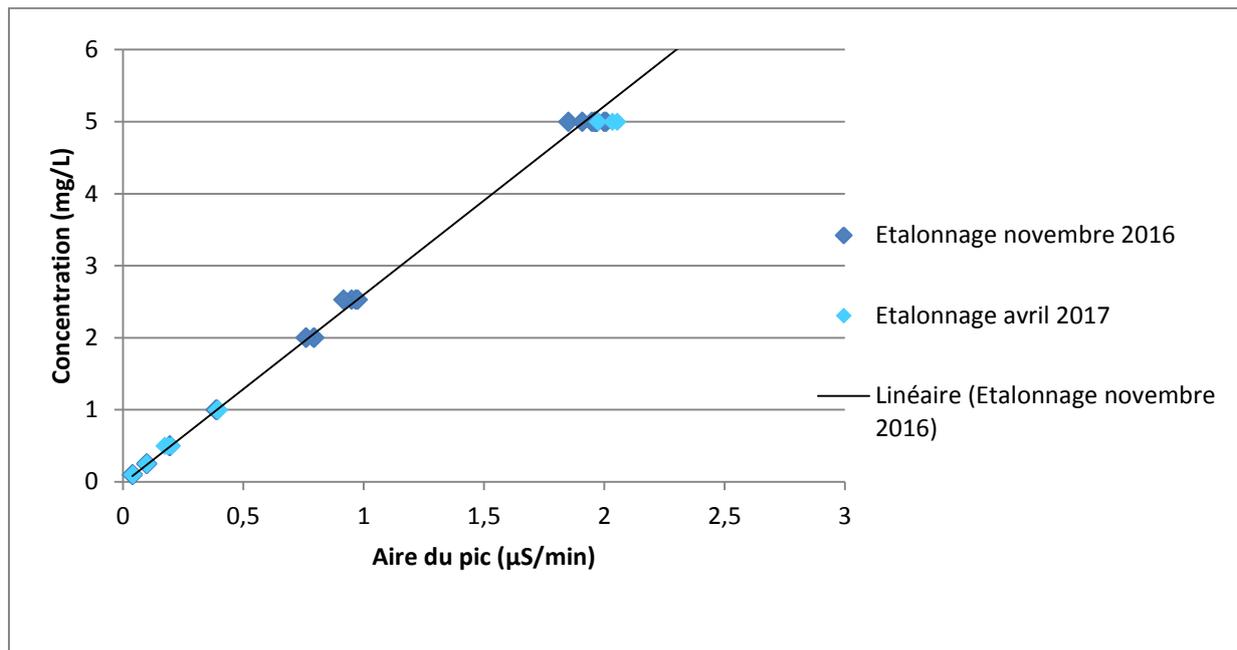


Figure 25: Etalonnage de la gamme basse (0-5 mg/L) de lithium

Les échantillons ont été mesurés entre 3 et 5 fois chacun. Chaque mesure est représentée par un symbole. On remarque que ceux-ci sont presque superposés, sauf au niveau de l'étalon 5mg, où il y a une plus grande dispersion des mesures. Si l'on prend en compte les incertitudes, qui correspondent à cette échelle à l'empâtement du symbole, on se rend compte que les données sont les mêmes à plus ou moins 3 % près, ce qui correspond à l'incertitude acceptable de l'appareil, d'après la procédure interne du LaTEP.

Afin de s'assurer de la fiabilité des mesures, on teste d'une part la répétabilité⁶ des analyses (précision de la mesure à un temps donné) et d'autre part leur reproductibilité⁷ (précision de la mesure dans le temps).

Nous avons fait les tests dans un premier temps sur les gammes d'étalonnage, grâce à la contribution de Mlle Baudon J., stagiaire DUT de Montpellier. La gamme étalon a donc été préparée deux fois, une en novembre et une en avril, et les résultats pour le lithium sont présentés sur la figure ci-dessus.

.

⁶ Répétabilité : mesure représentant « l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages successifs du même mesurande, mesurages effectués dans la totalité des mêmes conditions de mesure »

⁷ Reproductibilité : mesure représentant « l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesurages du même mesurande, mesurages effectués en faisant varier les conditions de mesure »

D'après le Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie (Joint Committee For Guides In Metrology, 2012)

B. Préparation des saumures

Afin de préparer les saumures synthétiques, les sels sont pesés individuellement puis mélangés dans une masse connue d'eau mQ18.2. Le détail de la composition de chaque solution est donné au début de chaque partie.

4.2. B.1. Prétraitement Atacama

Les premières expériences ont été menées sur la saumure non-raffinée, proche de la saumure naturelle, à l'exception faite du bore et des sulfates. L'objectif de cette expérience était de mettre en place une étape de raffinage afin de retirer le magnésium de la solution.

La composition expérimentale de la solution de départ est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 22 : Composition expérimentale de la solution étudiée lors des essais sur l'enceinte climatique

	Masse expérimentale (en g)
eau	725.4
LiCl	5.8
CaCl ₂ : 6H ₂ O	1.5
KCl	27.3
MgCl ₂	23.0
NaCl	137.1

Cette solution a été placée dans l'enceinte climatique pour équilibrage à 77 % d'humidité, pendant plusieurs semaines.

Pour retirer le magnésium, et prétraiter ainsi la saumure, une quantité de soude (NaOH) égale à 35.997 g a été ajoutée à la solution. Cet ajout a permis de former un précipité massif de brucite, qui a été analysé par DRX. Le détail des résultats est donné dans le paragraphe suivant (analyse de la brucite).

Ce solide a été séparé de la solution (cf paragraphe suivant : techniques de séparation). Le pH de la solution surnageante est environ 11 (mesure sur du papier pH). C'est cette solution qui a été évaporée par la suite. Le magnésium et le calcium étant éliminés, la composition correspond à la solution Atacama2.

Analyse de la brucite

Le solide a été analysé par DRX (Figure 26). Le graphe montre que le solide récupéré est composé essentiellement de brucite Mg(OH)₂, et contient des traces (<1 % massique) d'Aragonite CaCO₃.

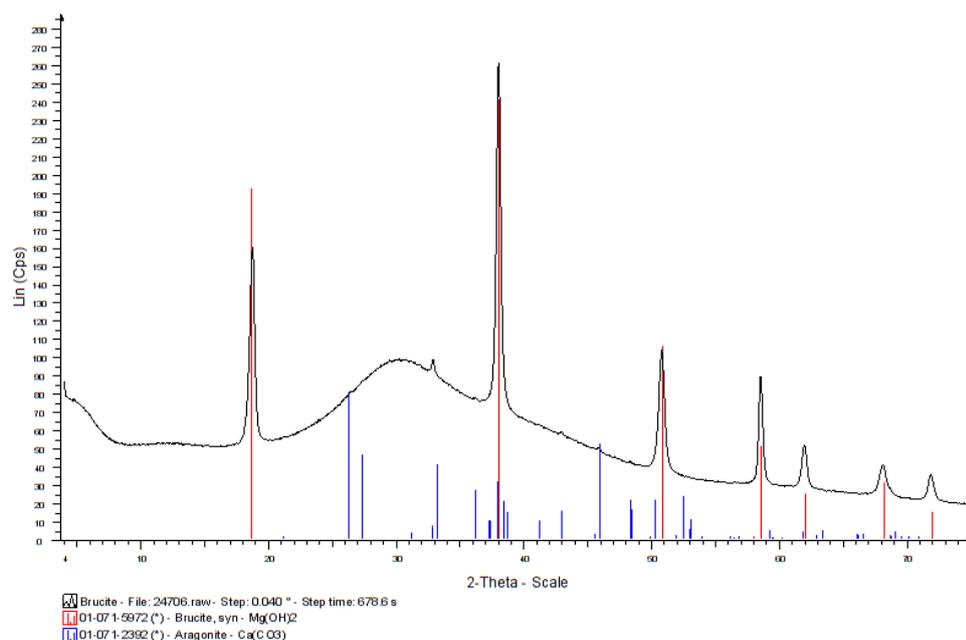


Figure 26 : Analyse de l'échantillon de solide prélevé à l'issue de l'étape de prétraitement de la solution Atacama

Techniques de séparation de la Brucite

La brucite est un solide dense, il est donc possible de la séparer de la solution par décantation ou par centrifugation. Dans les deux cas, le surnageant est récupéré.

Le magnésium a été retiré de la solution prétraitée, elle contient donc essentiellement des chlorures de sodium, lithium et potassium. Cette solution, nommée Atacama2, peut aussi être synthétisée directement à partir de sels simples (cf 4.2.B.2. Préparation de la solution synthétique Atacama 2).

4.2.B.2. Préparation de la solution synthétique Atacama 2

La solution Atacama étudiée, appelée Atacama2, peut être obtenue à partir d'un mélange de sels dont les masses théoriques pour 1kg d'eau sont données par le tableau suivant :

Tableau 23 : Compositions théoriques pour la synthèse des solutions étudiées

Sel simple	Masses théoriques (g)
	Atacama2
LiCl	4.51
KCl	44.887
NaCl	283.94
Na ₂ CO ₃	16.1313
NaHCO ₃	6.030

Après dissolution totale des sels, les solutions sont soumises aux expériences selon les protocoles définis pour chaque appareil (Figure 27), jusqu'à la précipitation de sels.

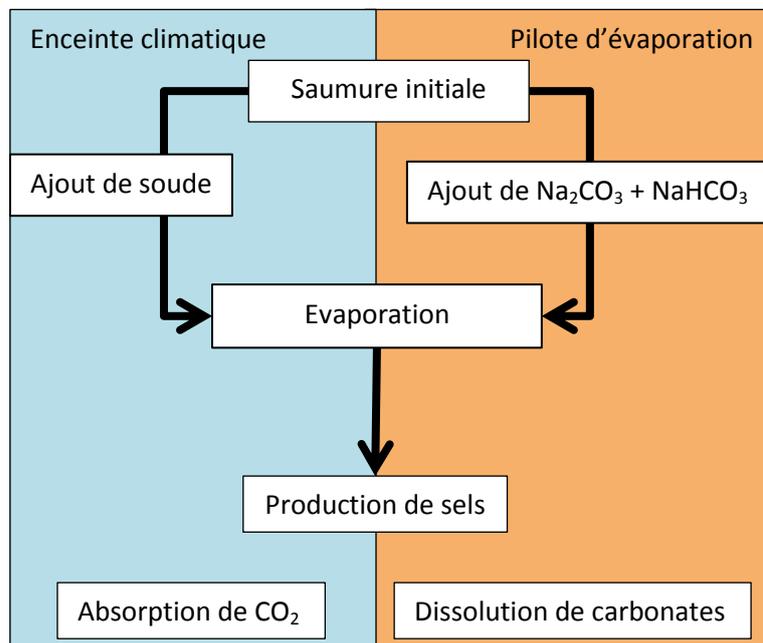


Figure 27 : Schéma des protocoles expérimentaux

Les saumures Atacama2 synthétisées en laboratoire sont soumises à l'évaporation. Selon l'expérience, celle-ci s'effectue soit dans l'enceinte climatique au BGRM (chap 4.2.C), soit dans un réacteur du pilote d'évaporation du LaTEP (chap 4.2.D). Dans les deux cas, le suivi s'effectue au moyen d'échantillons liquides et solides.

C. Essais sur l'enceinte climatique

Les essais sur l'enceinte climatique datent de juin 2014. Ils ont servi à mettre en place les protocoles et grâce aux allers-retours entre les simulations et les expériences, ils ont aussi permis d'estimer la réactivité de la saumure et donc d'ajuster les conditions de simulation.

La première solution étudiée était une saumure de type Atacama simplifiée (cf chapitre modélisation, elle ne contenait plus de sulfates ni de bore) mais pas encore raffinée (elle contient encore du calcium et du magnésium). Sa composition expérimentale est donnée dans le tableau 24.

Tableau 24 : Récapitulatif de la composition expérimentale de la solution étudiée lors des essais sur l'enceinte climatique

	Masse expérimentale (en g)
eau	725.4
LiCl	5.8
CaCl ₂ : 6H ₂ O	1.5
KCl	27.3
MgCl ₂	23.0
NaCl	137.1
NaOH ^[1]	35.997

^[1] l'ajout de soude a été effectué après la synthèse de la solution, cf partie 4.2. B.1. Prétraitement Atacama

Cette solution a été placée dans l'enceinte climatique pour équilibrage à 77 % d'humidité, pendant plusieurs semaines avant l'ajout de soude. Cet ajout de soude a permis la précipitation de brucite. Ce solide a été séparé par centrifugation (cf chapitre précédent). Le pH a augmenté jusqu'à environ 11 (mesure sur du papier pH). La solution raffinée, que l'on assimile à Atacama2 puisqu'elle ne contient plus de Mg ni de Ca, a été ensuite évaporée en plusieurs paliers, correspondant à des baisses de RH.

Suivi de l'humidité relative (RH)

L'humidité relative est suivie au cours du temps par le pilote logiciel de l'enceinte climatique. La valeur oscille autour de la valeur de consigne fixée par l'utilisateur. La figure 28 présente les caractéristiques internes de l'enceinte climatique lors d'une séquence d'évaporation. La température de consigne est fixée à 25°C, et la consigne d'humidité relative est peu à peu diminuée pour laisser le temps à la saumure de s'équilibrer. Les points de mesure sont représentés par des croix rouges ou bleues. Les chutes de RH correspondent à des ouvertures de portes (flèches bleues).

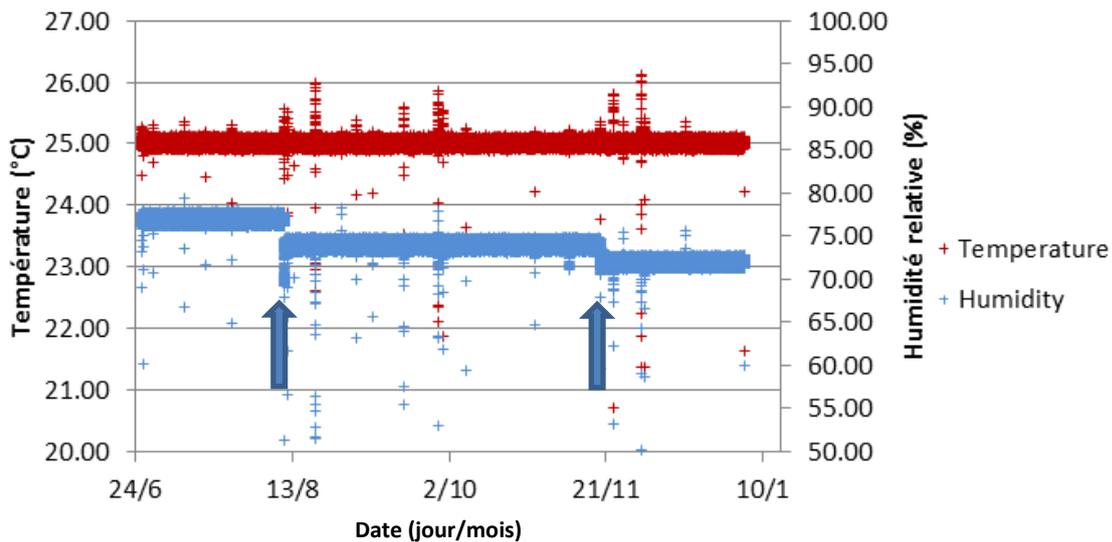


Figure 28 : Exemples de suivi de l'humidité relative et de la température dans l'enceinte climatique

La première flèche bleue correspond à l'opération d'ajout de soude et au retrait de la brucite. Après cette opération, nous avons laissé la saumure s'équilibrer en contact avec de l'air humide à 74 %. Au bout de quelques temps, on a vu apparaître des cristaux à la surface de la solution. Il a donc été décidé de tenter de les analyser par EDX (voir chapitre suivant « analyse des solides »).

La seconde correspond au prélèvement des cristaux à la surface de la solution, avant le début de l'évaporation à proprement dite (on rappelle ici que la halite est déliquescente et donc ne peut précipiter que si l'humidité relative est inférieure à 74 %, et donc qu'en théorie, la masse de halite dissoute dans la saumure l'empêche de s'évaporer). La valeur de consigne de l'humidité relative est alors fixée à 72%.

Analyse des solides

Des cristaux ont été récoltés à l'aide d'une grille de cuivre sur les parois et à la surface de la solution Atacama 2 avant la première période d'évaporation. Ils ont ensuite été analysés au MET-EDX. La figure 29 ci-dessous présente les différents habitus des cristaux récoltés. On observe typiquement des cristaux automorphes isotropes et des cristaux anguleux. Certains cristaux (figure 29 c et d) sont désintégrés par le faisceau d'analyse.

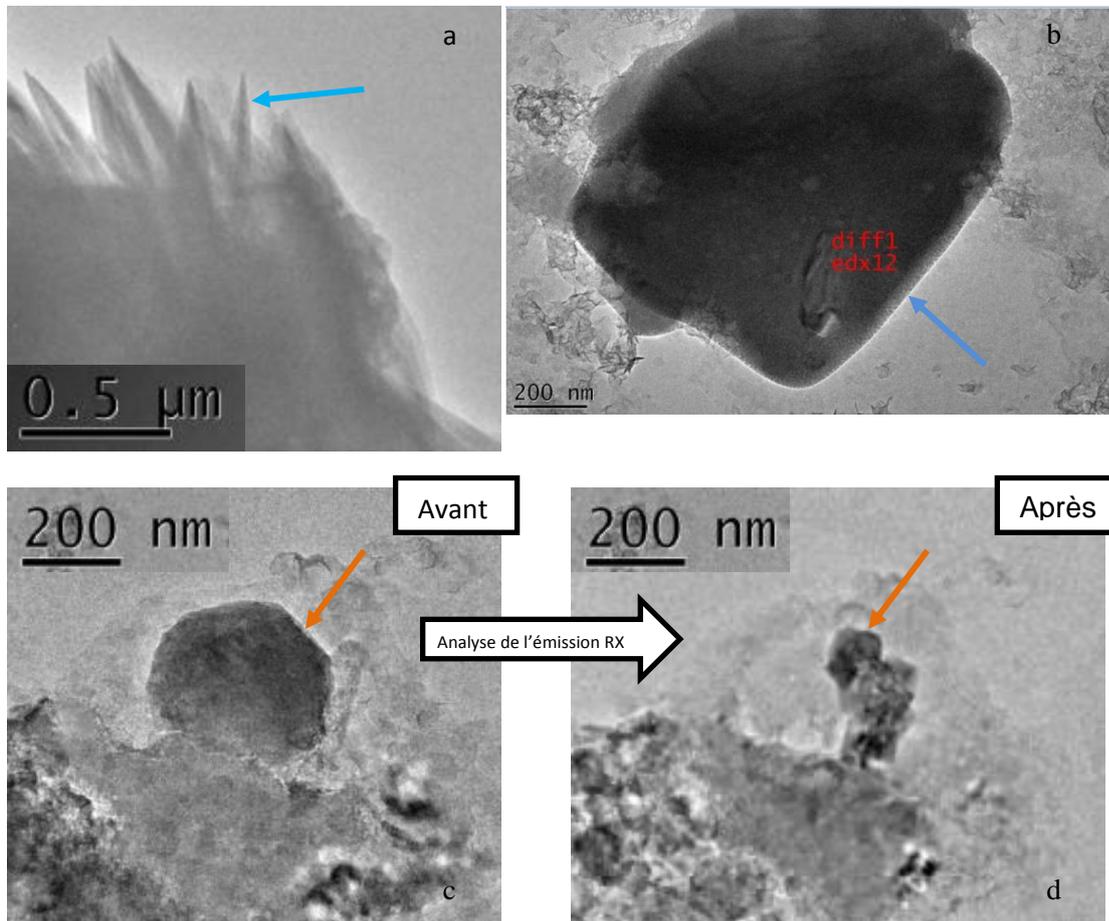


Figure 29 : Identification des cristaux au microscope électronique à transmission

La flèche orange indique la zabuyelite, la flèche turquoise montre un cristal de sylvite et la flèche bleue indique un cube de halite. Les images c et d représentent un même cristal avant et après l'analyse RX (dissolution partielle à haute température).

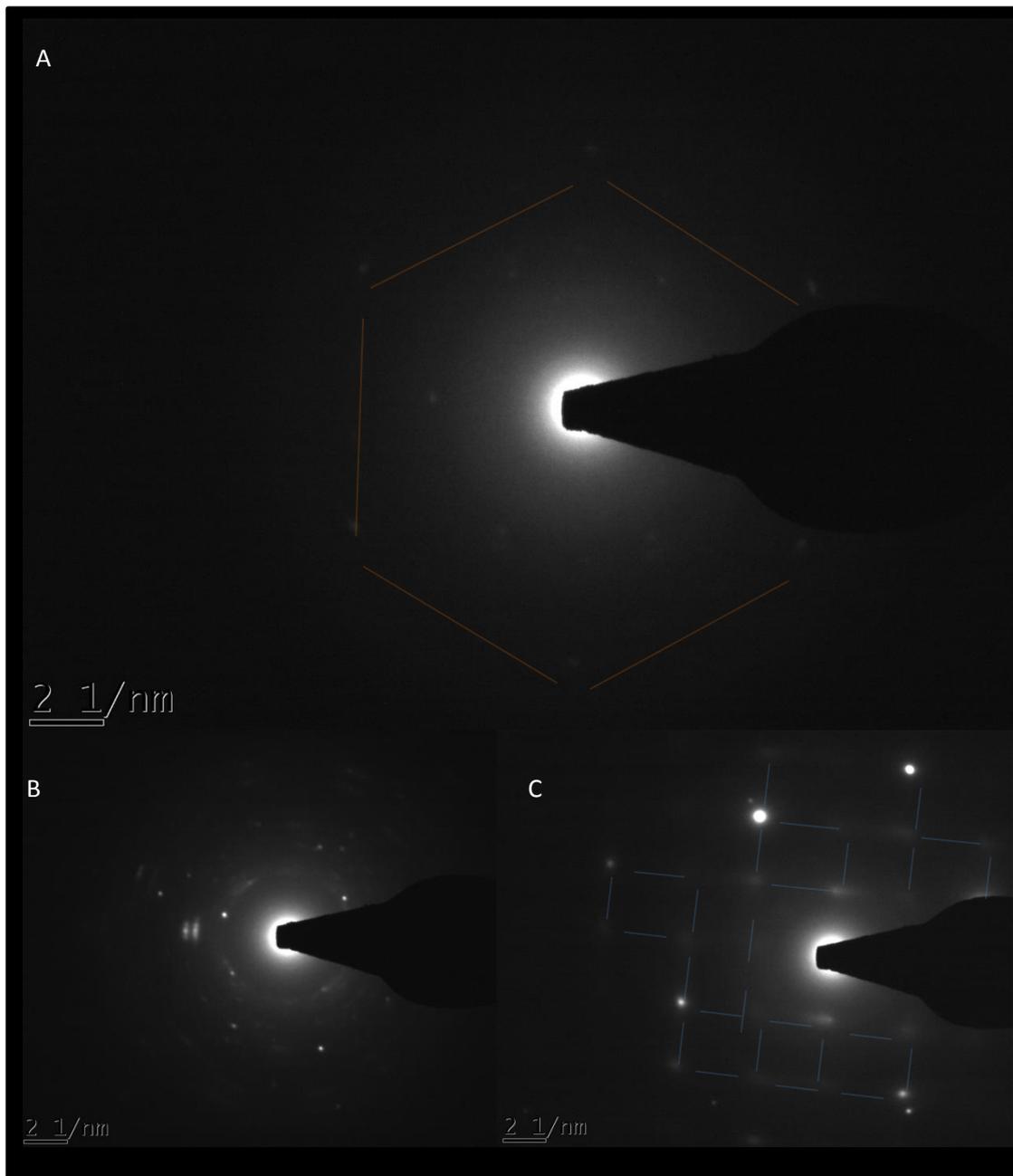


Figure 30 : Illustration de différentes figures de diffractions rencontrées lors de l'étude TEM-DIFF

Cette figure présente les trois images suivantes : (A) une figure à symétrie d'ordre 6 (soulignée par les segments orange), (B) une figure de diffraction sans symétrie marquée et (C) un réseau cubique (segments bleus).

La diffraction X permet de mettre en évidence des différences entre les structures cristallines des solides observés. Les points blancs représentent des alignements d'atomes. Sur la figure ci-dessus (figure 30) on peut voir trois figures de diffraction. La première image (a) montre un cristal dont les points lumineux sont peu intenses. Plus le temps d'exposition est long, plus les points sont intenses. Ici l'analyse a été rapide, parce que le cristal se désintègre lors de l'exposition (comme sur Figure 29c

et d). La seconde image (b) montre des cercles lumineux, cela peut signifier que le solide n'est pas bien cristallisé, ou que plusieurs solides sont superposés. La troisième image (c) montre un réseau cubique bien marqué.

En complément du spectre DRX, l'analyse EDX permet de révéler les spectres d'émission du solide ciblé, et donc de caractériser sa composition chimique. Chaque élément renvoie un signal à une fréquence précise (en keV), ce qui permet de les identifier.

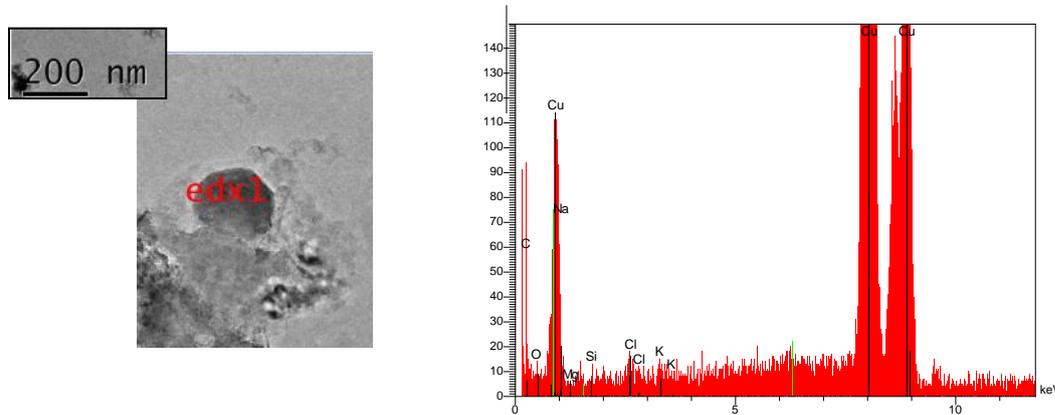


Figure 31 : Exemple de spectre EDX associé à l'un des cristaux isotropes relevés sur Atacama

La figure 31 montre le résultat de l'analyse EDX d'un cristal. On voit sur le graphe trois pics épais, qui correspondent au cuivre, et des pics plus fins qui correspondent au carbone et à l'oxygène. On rappelle ici que l'échantillonnage a été effectué sur une grille de cuivre, ce qui explique la prépondérance de l'élément. Le minéral ciblé contient du carbone et de l'oxygène, c'est donc un carbonate. Le lithium étant trop léger pour être détecté, nous ne pouvons pas avoir de confirmation qu'il s'agit bien de Zabuyelite (Li_2CO_3), mais la faible intensité des pics de potassium et de sodium est un indice sur la nature du minéral.

En comparaison, voici deux autres spectres (figure 32), pris avec le même appareil, sur deux autres régions où l'on voit des cristaux. On remarque que dans ces cas-là, les pics de potassium et de sodium sont très intenses, et bien que d'autres éléments soient présents, notamment le carbone et l'oxygène, les espèces apparentes prédominantes sont le cuivre (grille de prélèvement) et NaCl, KCl.

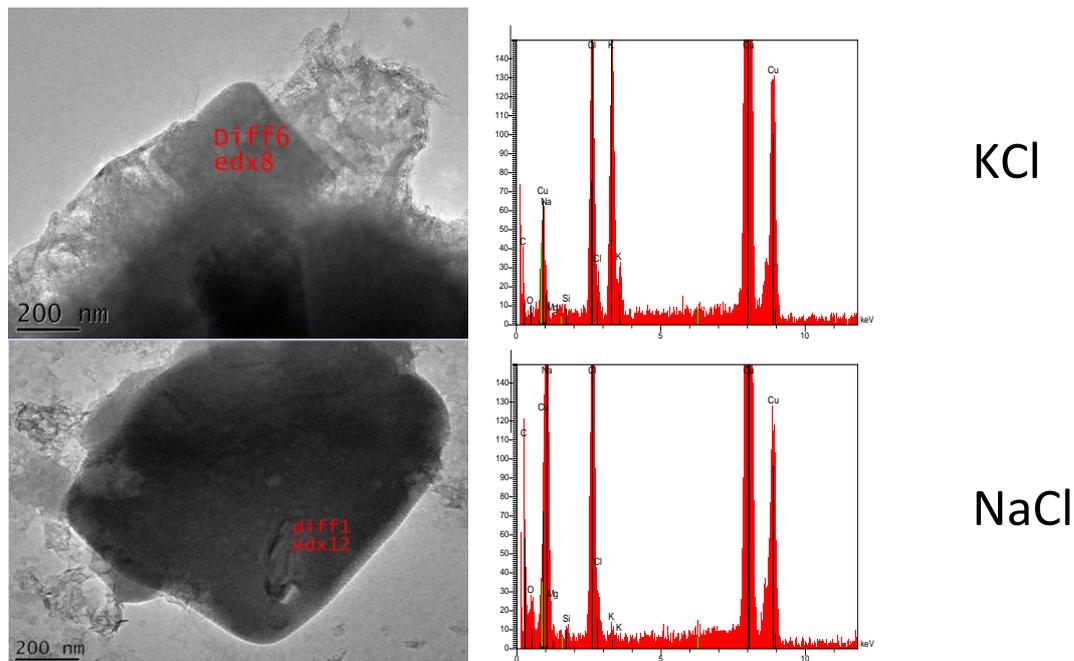


Figure 32 : Spectres EDX montrant la présence de chlorures de sodium et de potassium au sein d'un assemblage de minéraux.

La diffraction des RX permet de mettre en évidence l'organisation des atomes au sein d'un cristal. Les points lumineux représentent des alignements d'atomes, c'est-à-dire des plans cristallins.

Résultats TEM-DIFF : certains solides observés apparaissent « transparents » aux rayons X parce qu'ils sont composés d'éléments légers (dont le lithium). Comme leurs figures de diffraction montrent une symétrie, il s'agit de solides cristallisés. Il est alors possible de les identifier.

Il faut mesurer pour cela les distances caractéristiques (i.e l'écart entre les points blancs matérialisant les alignements d'atomes et le centre de la figure de diffraction) et les angles entre ces points (angles entre les plans). En utilisant des bases de données cristallines comme celle de l'American Mineralogic Cristal Structure Database, il est possible d'associer une figure de diffraction à une structure cristalline.

Identification des cristaux (voir détail Annexe D) : ici zabuyelite monocristalline automorphe (Figure 29A), sylvite (Figure 29.B) et halite (Figure 29C)

Une fois que le minéral a été identifié grâce à la méthode décrite dans le point 4.1.B, et rappelée dans l'Annexe D, il est possible de télécharger sur un logiciel adapté la structure cristalline du solide observé, puis de retrouver l'ensemble des plans qui ont donné la projection obtenue (figure 33).

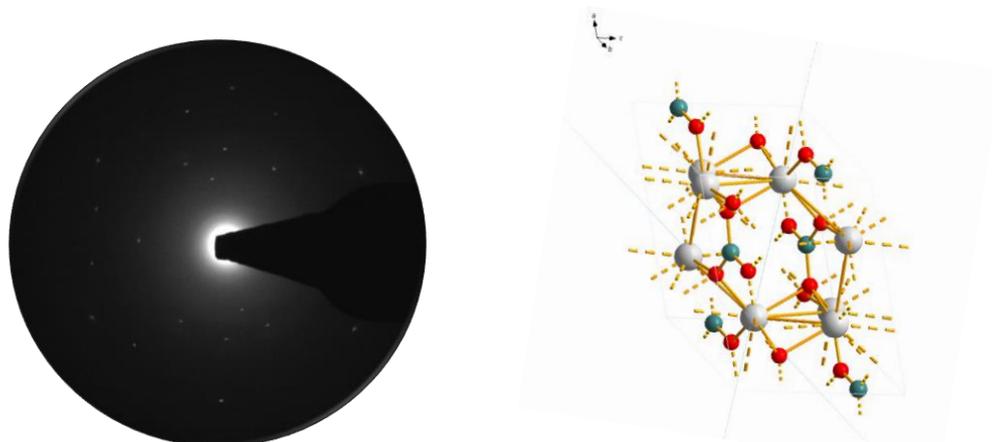


Figure 33 : Visualisation de la figure de diffraction associée à la maille unitaire d'un cristal de zabuyelite

En conclusion de cette étude par EDX-Diff, nous avons pu récolter des informations sur la nature des solides formés, grâce à des observations de leur morphologie, de leur composition chimique et de la disposition des atomes au sein des cristaux. Ces analyses nous ont permis de mettre en évidence la présence de cristaux isolés de halite, sylvite et de zabuyelite au contact de notre solution Atacama2 en fin d'équilibre avec l'air ambiant dans l'enceinte climatique.

La suite des expériences a été menée sur le pilote de cristallisation du LaTEP de Pau.

D. Essais sur le pilote de cristallisation

Enrichissement en carbonates

Pour contraindre le système, c'est-à-dire être sûr de la présence d'ions carbonates en solution, nous avons choisi de dissoudre des sels de carbonates dans la saumure avant son évaporation (conformément aux tests de simulation donnés dans le chapitre 2, partie 3B.)

La solution a donc été préparée à partir de chlorures de lithium, sodium et potassium, et nous y avons dissous une masse de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ comme dans le Tableau 23.

Les solutions ont été placées dans le réacteur de 500mL et évaporées. Le suivi de leur évolution a été effectué par le prélèvement de solution et l'analyse par chromatographie ionique. Le suivi approximatif de la quantité d'eau évaporée a été rendu possible par la graduation du réacteur, et le calcul formel du taux d'évaporation (τ) a été effectué par le suivi d'un élément non investi dans les précipités (jusqu'à 70 % d'évaporation) selon le modèle, le potassium.

On a donc :

$$\tau_t = \frac{(K_t^+) - (K_{t=0}^+)}{(K_t^+)} \times 100 \quad [\text{IV } 1]$$

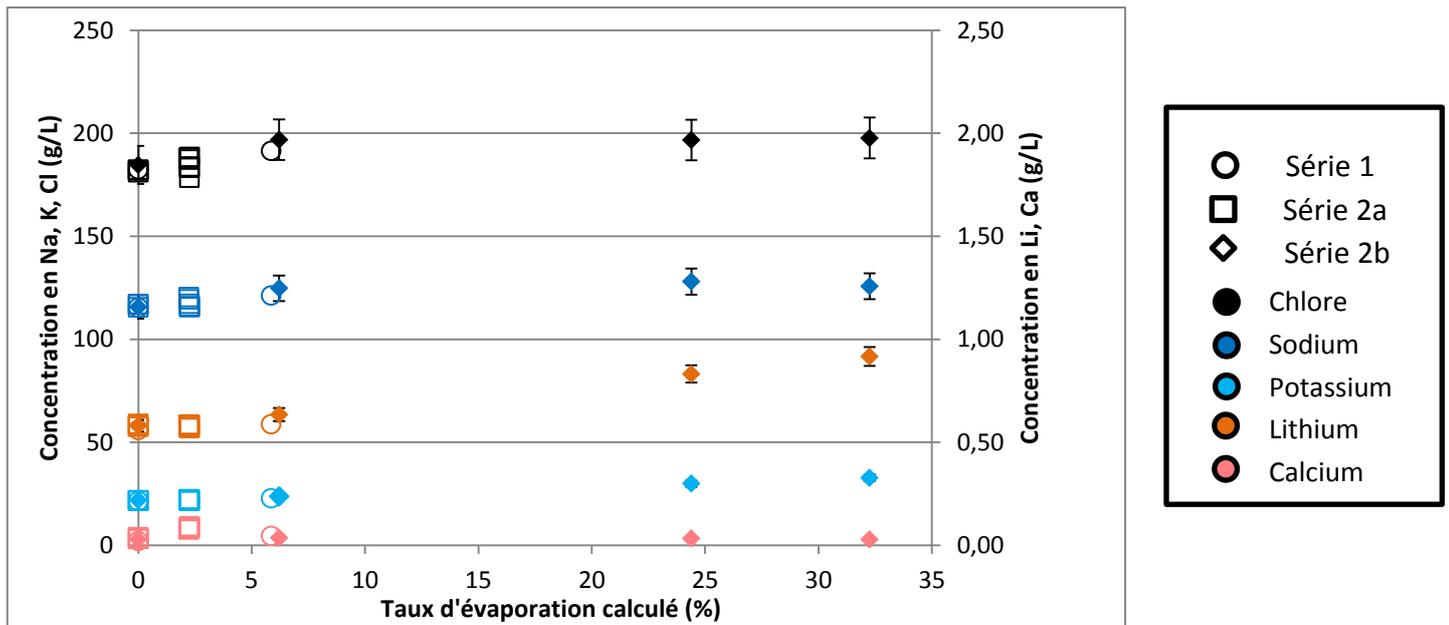


Figure 34 : Superposition des trois répétitions de l'évaporation d'Atacama2 en fonction du taux d'évaporation calculé à partir du potassium

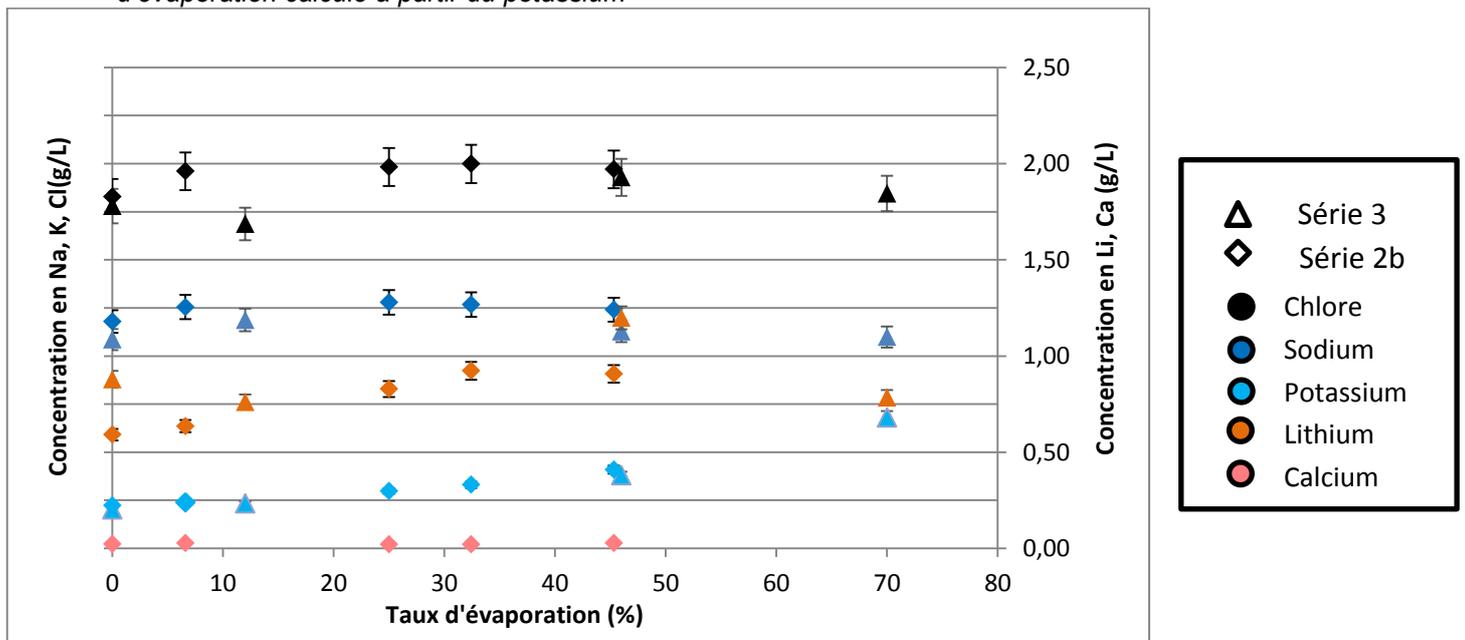


Figure 35: Superposition de deux reproductions de l'expérience d'évaporation d'Atacama2

Les figures 34 et 35 présentent les données en fonction du taux d'évaporation calculé. La figure 35 présente les données (série 3) issues de la reproduction de l'expérience, effectuée par Mlle Baudon au cours de son stage, comparée aux données acquises lors de l'une des expériences d'évaporation (série 2b).

On remarque la présence de traces (<0.1 g/L) de Calcium dans les solutions étudiées.

Les différents éléments s'enrichissent au cours de l'évaporation. Les concentrations augmentent progressivement puis se stabilisent. A la fin des différentes expériences, des échantillons de solide ont été prélevés. Ces résultats sont présentés dans les tableaux 25 a, b et c.

Tableau 25: Résultat des analyses sur les poudres de solides Atacama

a) Echantillon Atacama série 2a au bout de 42h, qui correspond à un taux d'évaporation calculé sur K⁺ de 2,25 %		
Masse de l'échantillon : environ 40mg		
Nom du sel	Quantité dans l'échantillon (mol)	Ratio molaire
Sylvite	3,85E-05	1,09 %
Zabuyelite	1,54E-06	0,04 %
Trona	8,88E-04	25,01 %
Halite	2,62E-03	73,86 %
Erreur sur le Cl (mol)	-2,03E-03	

b) Echantillon Atacama série 2a fin de l'évaporation (plus de solution) → DRX (Tableau 26)		
Masse de l'échantillon : environ 40mg		
Nom du sel	Quantité dans l'échantillon (mol)	Ratio molaire
Sylvite	3,03E-05	6,46 %
Zabuyelite	1,18E-06	0,25 %
Trona	1,10E-04	23,49 %
Halite	3,27E-04	69,80 %
Erreur sur le Cl (mol)	2,57E-04	

c) Echantillon Atacama série 2b au bout de 31h, ce qui correspond à un taux d'évaporation calculé sur K⁺ de 32 %		
Masse de l'échantillon : environ 30mg		
Nom du sel	Quantité dans l'échantillon (mol)	Ratio molaire
Sylvite	5,04E-05	0,89 %
Zabuyelite	4,92E-06	0,09 %
Trona	1,42E-03	25,03 %
Halite	4,20E-03	74,00 %
Erreur sur le Cl (mol)	-3,58E-03	

Les échantillons contiennent en majorité de la halite et du trona. Les quantités analysées sont faibles et le volume représentatif de l'échantillon n'est pas idéal (on prélève quelques mg de sel sur un échantillon de plusieurs grammes).

Parmi ces expériences, l'expérience 2a a été menée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de liquide visible dans le réacteur. Un petit échantillon de poudre (40mg) a été analysé par CI (cf Tableau 25b). Un plus large échantillon de solide a été envoyé au BRGM afin d'être analysé par DRX grâce au concours de Mr. Maubec.

Le tableau suivant fournit les résultats de l'interprétation des analyses DRX. La figure 36 présente quant à elle les spectres obtenus lors de l'analyse.

Tableau 26 : Résultat des analyses DRX sur les solides prélevés dans la solution Atacama2

Phases	% massique	Erreur (% massique)
Halite	87	5
Sylvite	8	5
Hydrogencarbonate de sodium hydraté (trona)	5	5
Zabuyelite	En traces	

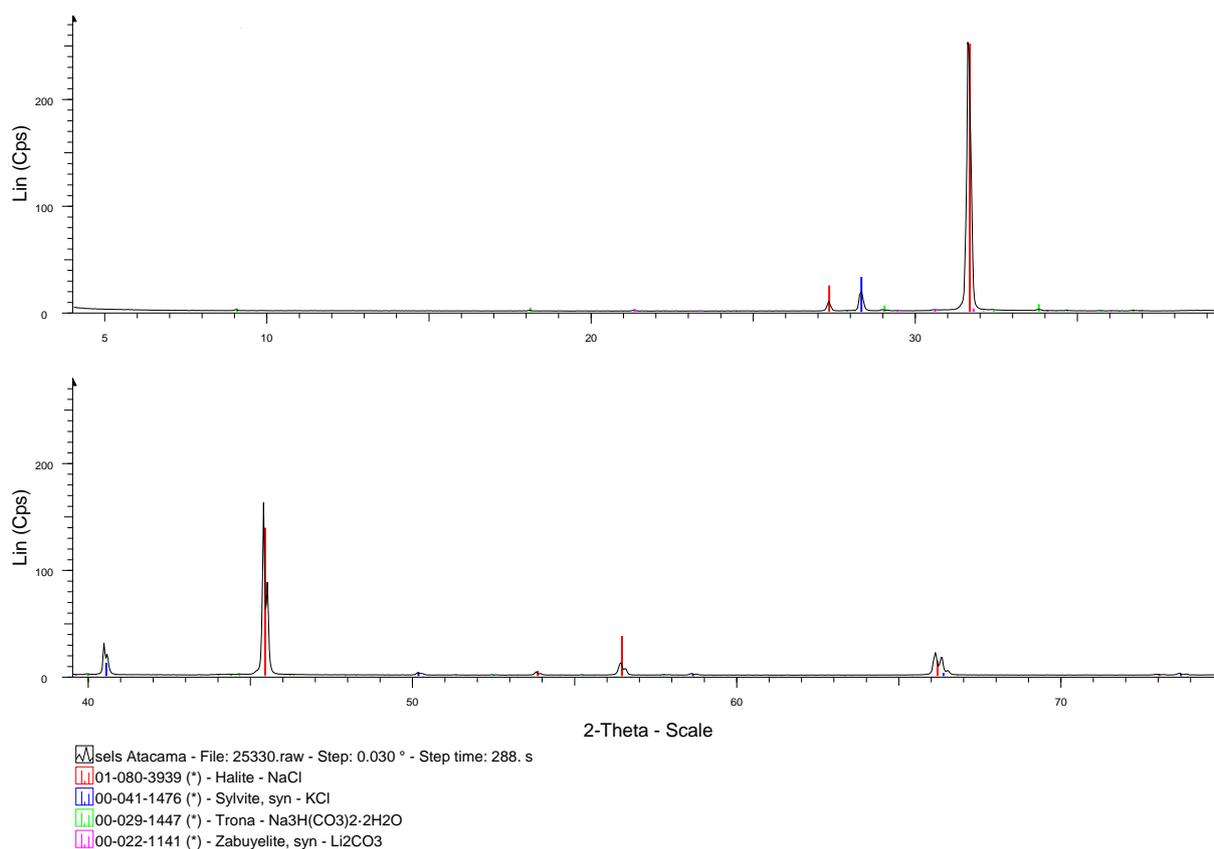


Figure 36: Spectres DRX sur les solides Atacama

On voit que bien que présente seulement en traces, la zabuyelite a été identifiée grâce à cette technique.

Enrichissement en carbonates et ajout de soude

Dans le chapitre précédent (partie 2.3), l'étude de sensibilité avait révélé que l'ajout de soude en petite quantité (<0.2mol) permettait de produire de la zabuyelite avec moins d'évaporation requise. Cette expérience a été réalisée par Mlle Baudon au cours de son stage au LaTEP à partir de la saumure Atacama2. Les résultats de ses mesures de chromatographie sont présentés sur la figure suivante.

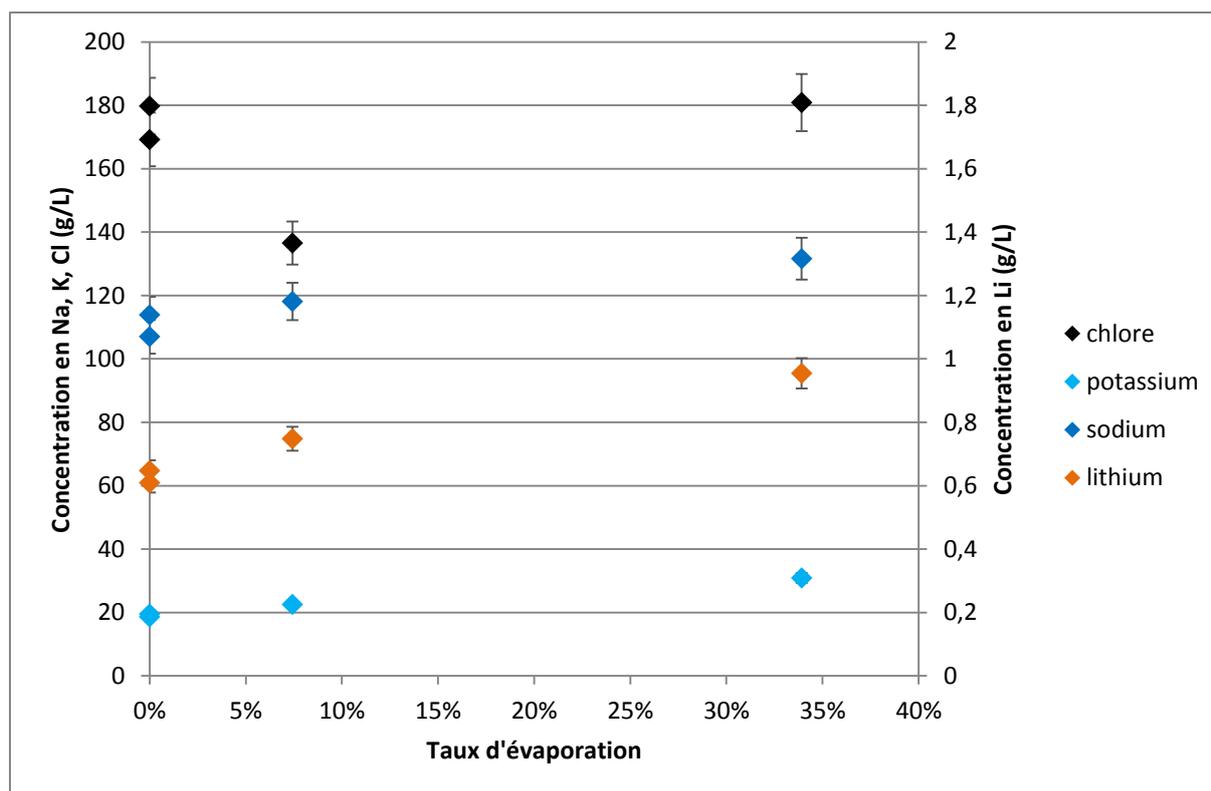


Figure 37 : Résultats de l'expérience d'évaporation Atacama2 +0.2mol de NaOH (Baudon 2017, non publié)

On voit que les éléments s'enrichissent au cours de l'évaporation. Au bout de 30h d'expérience, ce qui correspond à environ 74 % d'évaporation, un échantillon de solide a été prélevé et dissout pour analyse par chromatographie ionique. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 27: Résultat de l'analyse du solide, expérience Atacama2 + 0.2 mol de soude

<i>Li+</i>	<i>Na+</i>	<i>K+</i>	<i>Cl-</i>
0,06 %	46,43 %	1,93 %	51,58 %
0,06 %	44,96 %	1,86 %	53,13 %

Il est à noter que les carbonates n'ont pas été analysés sur les échantillons solides. Cependant, si l'on effectue un calcul pour essayer de savoir si le sodium est sous forme de chlorure de sodium, on peut calculer le ratio entre les différents éléments :

$$R\%(Na/Cl) = (23/35.5) \times 100 = 64.8$$

Les ratios du soluté ne correspondent pas à de la halite pure, contrairement à ce qui était prévu par le modèle.

Remarque : Cet échantillon contient selon l'analyse 800mg de soluté (sans compter les carbonates), ce qui est hors gamme par rapport aux recommandations de la colonne de Cl (200mg, cf partie 4.1.3). Il est donc impossible de conclure sur la quantité exacte de chaque élément, et a fortiori sur les ratios massiques, puisque l'étalonnage n'a pas été possible à des concentrations aussi élevées en sels.

3.3. Discussion

Les protocoles expérimentaux et analytiques ont permis de mettre au point plusieurs séries d'expériences d'évaporation. Les résultats ont été validés par des reproductions des expériences. Ces données peuvent être maintenant comparées avec le modèle.

Evaporation d'Atacama2 sans soude

Le modèle (chapitre 2.3) prévoit la formation au cours de l'évaporation de halite, de sylvite, de trona et de zabuyelite, comme rappelé dans le tableau ci-dessous.

Tableau 28 : Assemblage minéralogique de sels après simulation de l'évaporation totale de la saumure Atacama2

Sels	Masse attendue par le modèle (g)
Halite	300
Sylvite	39
Trona	16
Zabuyelite	3.91

Les résultats des essais sur les deux pilotes vont dans le sens du modèle :

- Dans les essais sur l'enceinte climatique, on retrouve des cristaux isolés de halite, sylvite et zabuyelite après équilibrage à 74 % d'humidité de la solution.
- Dans les essais sur le pilote, on observe par l'étude des échantillons au cours de l'évaporation une concentration progressive des éléments, puis la précipitation de sels. En étudiant les solides produits, on se rend compte qu'ils sont composés de carbonates et de chlorures, et les résultats de DRX sur le composé solide final précisent qu'ils contiennent moins de 1 % de zabuyelite. Les échantillons de solides intermédiaires, c'est-à-dire prélevés au cours de l'évaporation, montrent de très faibles quantités de lithium présent.

L'hypothèse initiale du modèle était que le lithium précipite au cours de l'évaporation sous forme de Li_2CO_3 . Afin de vérifier l'exactitude de cette hypothèse, plusieurs calculs sont possibles :

- Calculer le facteur d'enrichissement de la solution à partir d'un élément qui ne précipite pas comme le potassium afin de comparer avec le facteur d'enrichissement du lithium
- Faire un calcul dans les mêmes conditions mais en bloquant la précipitation de Li_2CO_3 et comparer avec les données expérimentales de concentration en lithium

Le calcul du facteur d'enrichissement du lithium par rapport au potassium est donné dans le tableau suivant :

Tableau 29 : Calcul du facteur d'enrichissement de la solution

	Concentration initiale (g/L)	Concentration (en g/L) à 45 % d'évaporation	Facteur d'enrichissement
K	22.35	40.88	54.67
Li	0.59	0.9	65.55

Les taux calculés sont proches mais pas strictement identiques. Il semble que le lithium s'enrichisse plus que le potassium au cours du temps.

Si le lithium s'enrichit dans la solution au cours du temps, c'est qu'il ne précipite pas. On peut donc émettre l'hypothèse que la zabuyelite ne se forme pas au cours du temps et simuler une nouvelle fois l'évaporation de la saumure.

La figure ci-dessous montre les résultats du calcul et le compare aux données de la série d'évaporation d'Atacama2.

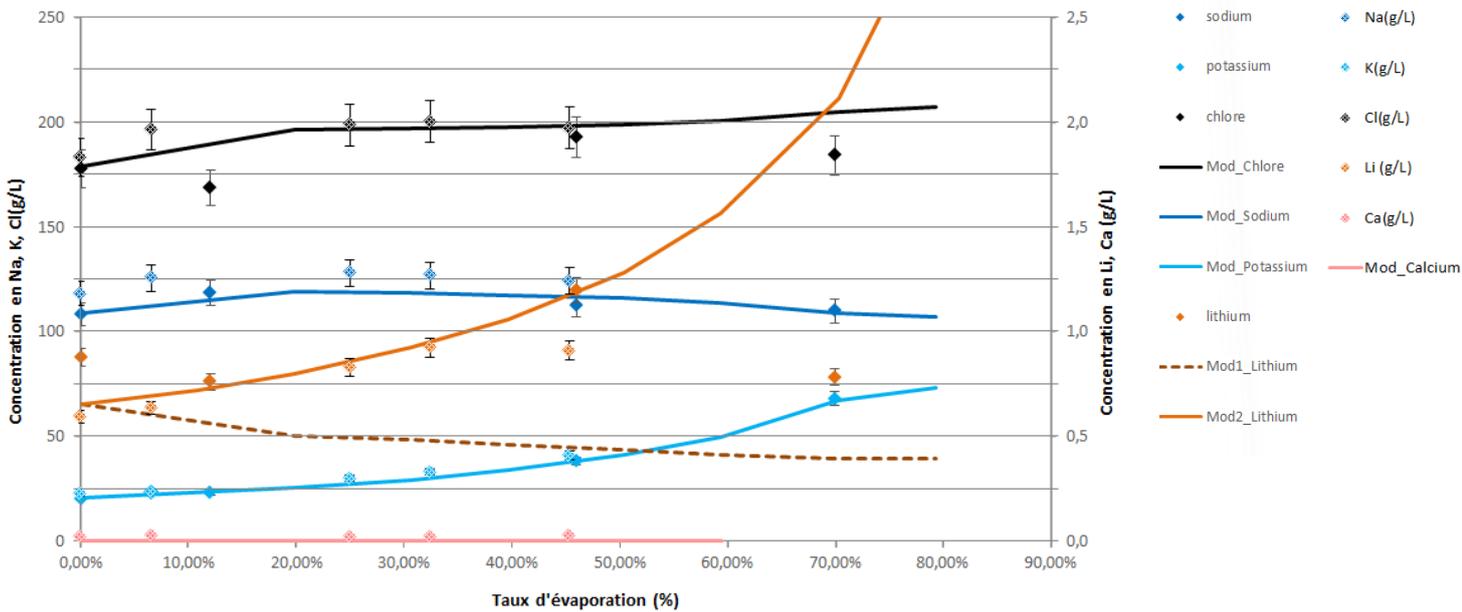


Figure 38: Données des deux reproductions de la série Atacama2 et comparaison avec le modèle

La courbe simulée qui reproduit l'hypothèse « sans précipitation de zabuyelite », représentée par un trait continu orange sur la figure ci-dessus, permet de décrire les premiers points expérimentaux, jusqu'à environ 30 % d'évaporation. A partir de là, la courbe décroche. On peut donc penser qu'il y a une petite fraction du lithium qui est investie dans la précipitation de sels. L'analyse des solides en fin de précipitation est d'ailleurs cohérente avec cette hypothèse, puisqu'on voit apparaître sur les courbes DRX des cristaux de Zabuyelite, en quantité inférieure à 1 % massique.

Si on calcule les masses de sels attendues par le modèle, on trouve les résultats présentés dans le tableau suivant (Tableau 30) :

Tableau 30 : Comparaison entre les résultats de l'étude DRX et les prévisions du modèle pour les solides d'Atacama2

Sels	Masse attendue par le modèle (g)	% massique attendu par le modèle	% massique obtenu par l'analyse DRX (+/- 5%)
Halite	300	87.71	87
Sylvite	39	11.16	8
Trona	16	4.46	5
Zabuyelite	3.91	1.09	En traces (<1%)

On voit que lorsque le système est évaporé totalement, il ne peut produire que 1 % massique de zabuyelite. Les résultats analytiques concordent donc avec le modèle.

Evaporation d'Atacama2 avec soude

L'ajout de soude dans la saumure Atacama devrait, d'après l'étude de sensibilité, permettre la précipitation de zabuyelite avec moins d'évaporation requise.

Si l'on compare les données acquises avec le modèle (figure 39), on voit que comme pour Atacama sans soude, il est nécessaire d'introduire l'hypothèse « pas de précipitation de Li_2CO_3 » pour reproduire correctement les données sur le lithium au cours de l'évaporation.

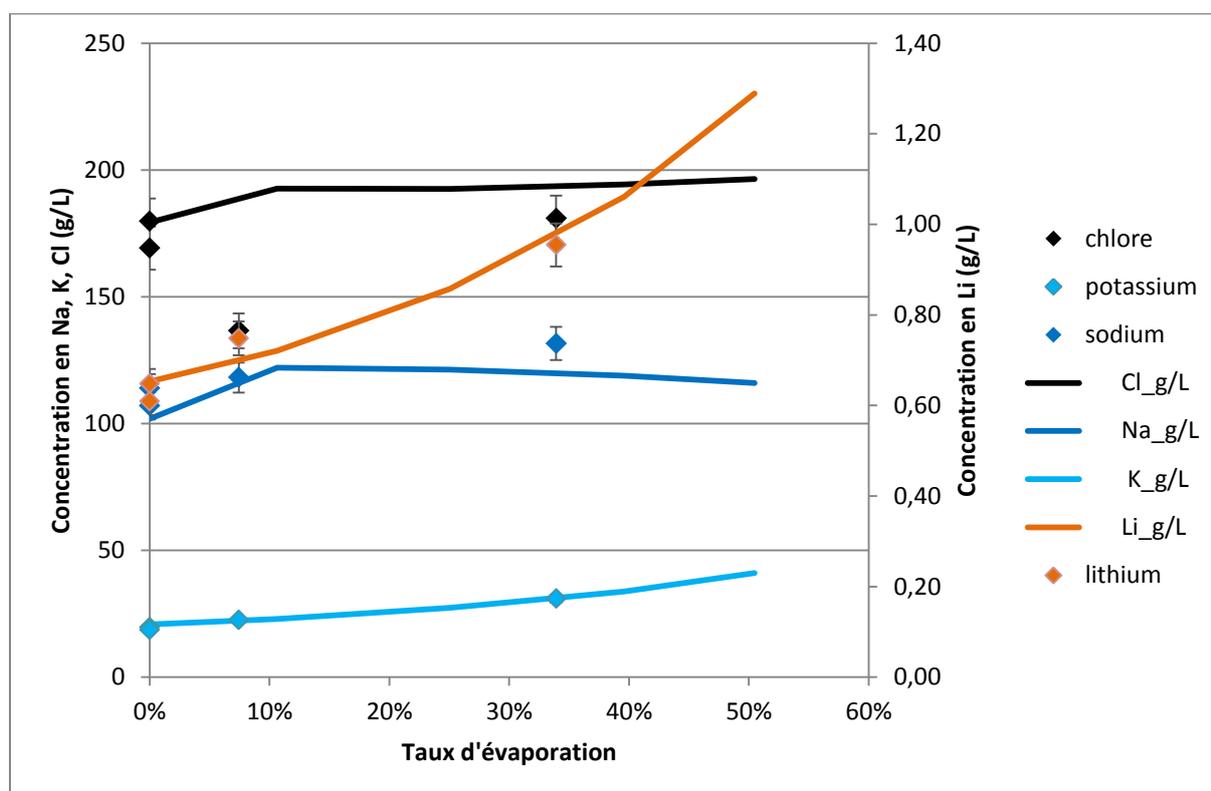


Figure 39: Comparaison entre les données d'évaporation d'Atacama2 + 0.2 mol de soude (Baudon 2017, non publié) et le modèle

L'évaporation d'une saumure se produit lorsque l'air à son contact est plus sec que son humidité relative d'équilibre. L'enceinte climatique du BRGM permet de « bloquer » l'évaporation de la saumure en maintenant une humidité relative forte au contact de celle-ci, ce qui permet de favoriser les échanges gazeux avec la solution sans qu'elle ne perde d'eau. Grâce à ce dispositif, les expériences d'équilibrage, menées sur plusieurs mois, ont donné quelques cristaux surnageant qui ont pu être analysés. On retrouve des cristaux de halite, de sylvite et de zabuyelite.

Les expériences réalisées dans le pilote d'évaporation sont par principe plus rapides et potentiellement hors équilibre. Les séquences d'évaporation produisent de grandes quantités de précipités, dont certains ont pu être analysés, soit par DRX soit par dissolution, dilution et chromatographie ionique. Dans ces solutions des traces de calcium ont pu être détectées, possiblement liées à la pureté des sels utilisés pour la synthèse des solutions. Les sels prélevés au cours de l'évaporation montrent de très faibles quantités de lithium présent, tandis que le sel prélevé à la fin de l'évaporation, une fois que toute la solution s'est évaporée, est composé essentiellement de chlorures de sodium et de potassium, de trona et présente des traces de zabuyelite.

On peut donc en déduire qu'aux limites du système physico-chimique, c'est-à-dire lorsqu'est atteint un équilibre (stabilisation des échanges gazeux, disparition de la phase aqueuse), le modèle est capable de décrire de façon précise l'assemblage de sels et de solutés présents. En revanche, la description du système au cours de l'évaporation n'est pas maîtrisée. Le modèle est donc bien un modèle thermodynamique, et il est difficile de le transposer pour étudier des phénomènes en réacteurs, où ni les transferts de matières ni les cinétiques ne sont maîtrisés.

Une autre limitation de nos expériences est liée aux volumes des solutions étudiées. En effet, les procédés d'extraction du Li_2CO_3 exploitent de grandes quantités de saumure, et nous avons concentré nos efforts sur une solution diluée, d'un volume égal à 500 mL. La quantité de lithium dans ces conditions est très faible, et de ce fait, il n'était pas possible de récupérer de grandes quantités de sels.

3.4 Conclusion du chapitre expérimental

Les expériences menées à la fois sur l'enceinte climatique et sur le pilote d'évaporation concordent : l'évaporation de la solution Atacama2 permet de produire de la halite, de la sylvite et de zabuyelite, ainsi qu'un sel double de carbonate de sodium (trona). La nature des sels et la quantité de minéral produite in fine sont en accord avec les simulations. Cependant, ces expériences n'ont pas permis de mettre au point un procédé d'extraction de Li_2CO_3 pur. Dans l'enceinte climatique, on ne récolte que quelques cristaux, et dans le pilote d'évaporation, 99 % de la masse de précipités produite est composée d'autres sels. L'évolution au cours du temps, et donc au cours de l'évaporation, de la production de Li_2CO_3 n'est pas maîtrisée.

Bien que valorisables, il n'en demeure pas moins que les sels produits par l'évaporation de la saumure doivent encore subir des traitements, à l'exception près de la brucite qui est pure à 99 %.

Le modèle de calcul permet donc bien de prévoir le comportement de la saumure lorsque celle-ci est soumise à des modifications de ses paramètres expérimentaux (modification du pH, évaporation) une fois l'équilibre atteint (équilibre avec l'air ambiant ou évaporation complète de la solution) mais l'état actuel de l'étude ne permet pas de proposer un procédé qui permettrait la récupération de chaque sel individuellement, et donc d'extraire le Li_2CO_3 seul. De plus amples recherches seront nécessaires afin de pouvoir proposer un procédé d'extraction propre.

Pour augmenter la quantité de sels de lithium récupérée, si l'on ne peut effectivement extraire que 1% de la masse de sel produite en zabuyelite, alors il faudrait pouvoir travailler sur de plus grands volumes de saumure.

Il serait intéressant d'étudier un protocole de traitement du mélange de sels afin de récupérer la zabuyelite. Pour cela, quelques pistes peuvent être explorées, sachant que d'une part, la zabuyelite est non déliquescence alors que le mélange de sels halite-sylvite l'est (74 % de RH pour la halite, et 72% pour la sylvite). On pourrait aussi expérimenter le rinçage par des solutions saturées, afin de dissoudre préférentiellement les sels qui ne sont pas d'intérêt. Cette méthode requiert cependant la consommation d'une grande quantité d'eau et de sels-cibles, pour certes purifier le précipité, mais en produisant plus de saumure à traiter.

Il serait possible d'explorer d'autres pistes d'extraction, notamment en améliorant le modèle en température, afin de simuler l'impact des variations de température (chauffage, trempe) sur la précipitation.

Enfin, il existe tout une gamme de matériaux échangeurs, ou d'agents chelateurs biochimiques qui pourront être étudiés dans le futur afin de parvenir à l'extraction propre des sels de lithium.

Conclusion

Le lithium est un élément naturel, présent en traces dans la croûte terrestre. Il circule dans les eaux hydrothermales et de ruissellement et peut s'accumuler dans des saumures. Ses propriétés physico-chimiques particulières le rendent intéressant pour l'industrie. Sa consommation au cours des dernières années a ainsi augmenté de façon exponentielle. De ce fait, les ingénieurs ont développé des procédés spécifiques afin de pouvoir l'exploiter. Les différents procédés développés pour extraire le lithium des saumures sont énergivores et consomment parfois des solvants issus des hydrocarbures, toxiques pour l'environnement. Ils peuvent produire aussi des sels secondaires non valorisables, des déchets qui doivent être traités ou stockés. L'étude bibliographique a montré qu'à l'heure actuelle il n'existe pas de procédé d'extraction du lithium à partir des saumures, qui soit économe en énergie et en ressources naturelles, et qui ne produirait aucun composé nocif pour l'environnement. Une des difficultés pour mettre au point un tel procédé vient du fait que les saumures sont des solutions complexes, dont la composition est unique et dépendante des interactions entre l'eau et les roches au sein de son bassin versant. Chaque procédé s'applique à une saumure spécifique, et n'est pas transposable à une autre, car il n'existe pas encore d'outil numérique qui pourrait permettre d'anticiper la réactivité de ces saumures spécifiques.

Un modèle de réactivité permet de comprendre les interactions entre les éléments composants les saumures, à savoir l'eau, les solutés et les sels. Avec un tel outil, il serait possible de comprendre comment les solutions réagissent aux modifications des paramètres physico-chimiques de leur environnement (pH, température, teneur en sel), il serait aussi possible de simuler les différentes étapes d'un procédé afin d'explorer les pistes intéressantes et de dimensionner les étapes pour maximiser le rendement. Enfin, il permettrait d'optimiser le temps passé sur les essais expérimentaux, en multipliant les simulations et en ne sélectionnant que les voies les plus prometteuses.

L'enjeu de ces travaux était de mettre au point un modèle de réactivité fonctionnel pour l'étude des systèmes salés complexes. Le calcul des coefficients d'activité des différentes espèces est alors essentiel. Le modèle de Pitzer qui avait déjà été appliqué avec succès aux systèmes salés complexes (Lach 2015) a été retenu. L'optimisation des paramètres d'interaction réalisée par cette étude permet maintenant d'étudier avec ce modèle des solutions salées complexes comprises dans le système chimique Li-Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-CO₃-H₂O à 25°C. La validation de ces paramètres a été effectuée sur les systèmes chimiques ternaires de cet assemblage et a permis de mettre en évidence et de corriger la faiblesse du modèle dans la description de la dissociation d'une espèce chimique, le CaCl₂⁰, qui a fait l'objet d'un article.

L'outil de modélisation ainsi mis au point a été utilisé pour des calculs préliminaires. L'objet de l'étude a été la saumure chilienne d'Atacama. Pour en extraire le lithium sous forme de zabuyelite, le nom du minéral Li₂CO₃, en accord avec la bibliographie sur les procédés, il était nécessaire de prétraiter la saumure avant de l'enrichir en carbonates pour faire précipiter le sel. Le raffinage de la saumure passe donc par l'élimination du bore, des sulfates et du calcium sous forme de gypse, et du magnésium sous forme de brucite. L'ajout de soude nécessaire à la formation de brucite augmente le pH et la spéciation du carbone favorise la présence d'ions carbonates. La simulation de l'évaporation

de cette solution montre la formation de différents sels au cours du temps, à savoir de la halite (NaCl), de la sylvite (KCl), du trona ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) et de la zabuyelite (Li_2CO_3).

Ce protocole a été testé en laboratoire sur les pilotes d'évaporation. D'abord dans une enceinte climatique, qui permet de maintenir une humidité relative haute pendant le temps nécessaire à l'équilibrage entre la solution et l'air ambiant, puis dans un réacteur agité muni d'un bulleur qui permet de booster les échanges entre l'air et la solution pendant qu'elle s'évapore.

La première expérience a été l'étape de prétraitement consistant à faire précipiter la brucite par ajout de soude. En vérifiant la composition du précipité par DRX, on obtient bien un minéral pur à 99%, contenant des traces de CaCO_3 . La solution débarrassée de son magnésium et des autres éléments cités précédemment (bore, sulfate, calcium) a ensuite été placée dans l'enceinte climatique pour équilibrage thermodynamique. Les cristaux récoltés au cours de cette période ont été analysés par EDX, et les résultats montrent la présence de halite, de sylvite et de zabuyelite.

La seconde série d'expériences a été menée dans un pilote d'évaporation au LaTEP. Dans ces conditions, le suivi des concentrations par le prélèvement d'échantillon au cours du temps était possible par chromatographie. Les teneurs en éléments augmentent au cours du temps, mais il ne semble pas y avoir de chute liée à la précipitation de lithium, contrairement à ce que prévoyait le modèle. Pourtant, lors de l'analyse du solide par DRX à la fin de l'évaporation, le sel récupéré contenait effectivement des traces (<1%) de zabuyelite, et pas de chlorure de lithium. Une hypothèse pourrait être faite que le lithium précipite dès l'introduction des carbonates sous forme de sel, mais pas au cours du temps, ce qui expliquait l'enrichissement constant de la solution.

La troisième série d'expériences a été réalisée par Mlle Baudon en ajoutant de la soude dans la saumure après la dissolution des sels de carbonates, mais les résultats n'ont pas permis de mettre en évidence une plus grande précipitation de sels de lithium.

La conclusion du chapitre expérimental montre que le modèle parvient à décrire les essais dans le pilote d'évaporation du LaTEP à condition que l'on émette l'hypothèse que la zabuyelite ne précipite pas au cours du temps. L'apparition de zabuyelite sur les spectres DRX en fin d'évaporation peut signifier qu'il s'agit d'un problème de métastabilité du minéral, et qu'il faut une sursaturation très forte pour que ce sel précipite. Une autre hypothèse pourrait être qu'on ne parvient pas expérimentalement à séparer la zabuyelite formée de la solution, et donc à l'analyser avec précision si elle précipite dès l'introduction des sels de carbonates dans la solution.

Si le problème se situe au niveau du modèle, il peut s'agir d'une mauvaise estimation de la solubilité de la zabuyelite. Une autre hypothèse serait la mauvaise estimation de la spéciation du carbone en solution dans les saumures. L'incorporation de la spéciation du CO_2 dans le modèle requiert des données de solubilité de ce gaz dans les solutions salées.

Finalement, si le modèle mis au point permet aujourd'hui de décrire les systèmes salés complexes à l'équilibre à 25°C, il peut être encore optimisé au niveau thermodynamique (spéciations, constantes de solubilité), mais également en ajoutant une dimension cinétique et les transferts liquide-vapeur pour pouvoir l'appliquer au dimensionnement d'un procédé d'extraction propre du lithium, dont les réactions se passent hors équilibre.

Les perspectives à ces travaux sont nombreuses, elles pourraient être par exemple :

- L'acquisition de données sur la solubilité du CO₂ dans les solutions salées complexes pour améliorer la description de la spéciation des carbonates par le modèle,
- L'implémentation de la dimension cinétique et des transferts gazeux au sein du système étudié,
- L'extension en température de la gamme de validité des paramètres d'interaction de la base de données afin de gérer les réactions en température

Enfin, une autre perspective pourrait être de tester d'autres procédés innovants d'extraction du lithium à base de matériaux échangeurs d'ions ou utilisant des agents chélateurs d'origine biologique.

Annexes

Index des données bibliographiques utilisées pour les diagrammes de solubilité

- 00chr/vel** Christov, C., Velikova, S. and Ivanova, K. (2000). "Study of $(m_1\text{LiX} + m_2\text{CaX}_2)(\text{aq})$ where m_i denotes molality and X denotes Cl, or Br at the temperature 298.15 K." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 32(11): 1505-1512.
- 80har/wea** Harvie, C. E. and Weare, J. H. (1980). "The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na–K–Mg–Ca–Cl–SO₄–H₂O system from zero to high concentration at 25°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44(7): 981-997.
- 88kim/fre** Kim, H. T. and Frederick, W. J. (1988). "Evaluation of Pitzer ion interaction parameters of aqueous electrolytes at 25°C. 1. Single salt parameters." *Journal of Chemical & Engineering Data* 33(2): 177-184.
- 01mar** Marion, G. M. (2001). "Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(12): 1883-1896.
- 93he/mor** He, S. and Morse, J. W. (1993). "The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57(15): 3533-3554.
- 84har/mol** Harvie, C. E., Moller, N., Weare, J.H. (1984). "The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48(4): 723-751.
- 01son/yao** Song, P. and Yao, Y. (2001). "Thermodynamics and Phase Diagram of the Salt Lake Brine System at 25°C I. Li+, K+, Mg²⁺/Cl⁻, SO₄²⁻, -H₂O System." *Calphad* 25(3): 329-341.
- 07cam/bel** Cameron, F., K., Bell J., M., and Robinson W., O., J., *J. Phys. Chem.*, 11, 396 (1907)
- 08kwo/ng** Kwok, K. S., Ng, K. M., Taboada, M. E. and Cisternas, L. A. (2008). "Thermodynamics of salt lake system: Representation, experiments, and visualization." *AIChE Journal* 54(3): 706-727.
- 08zen/xu** Zeng, D., Xu, W., Voigt, W. and Yin, X. (2008). "Thermodynamic study of the system (LiCl + CaCl₂ + H₂O)." *The Journal of Chemical Thermodynamics* 40(7): 1157-1165.
- 10azo/elg** Azougen, R., El Guendouzi, M., Rifai, A. and Faridi, J. (2010). "Water activities, activity coefficients and solubility in the binary and ternary aqueous solutions with LiCl + YCl₂ + H₂O with Y = Mg²⁺; Ca²⁺; or Ba²⁺." *Calphad* 34(1): 36-44.
- 15las/chr** Lassin, A., Christov, C., André, L. and Azaroual, M. (2015) A thermodynamic model of aqueous electrolyte solution behavior and solid-liquid equilibrium in the Li-H-Na-K-Cl-OH-H₂O system to very high concentrations (40 molal) and from 0 to 250 °C. *American Journal of Science* 315, 204-256.
- 16lac/bou** Lach, A., Boulahya, F., André, L., Lassin, A., Azaroual, M., Serin, J.-P. and Cézac, P. (2016) Thermal and volumetric properties of complex aqueous electrolyte solutions using the Pitzer formalism – The PhreeSCALE code. *Computers & Geosciences* 92, 58-69.
- 24cas** Caspari, W. A., *J. Chem Soc.*, 125, 2381 (1924)
- 29Hill/Mosk** Hill, A., and Moskowitz, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 2397 (1929)
- 30kur/maz** Kurnakov, I., S., and Mazel A. V., *Izv. Inst. Fiz.-Khim. Anal., Akad., Nauk SSSR*, 4, No. 2, 315 (1930)
- 37vos/yan** Voskresenskaya, N. K., and Yanat'eva, O. K., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* No. 1, 97 (1937)
- 44ura/lif** Urazov, G. G., and Lifatova, Z. I., *Zh. Prikl. Khim.* 17, No. 1, 16 (1944)
- 49yan** Yanateva, O. K., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 67, No. 3, 479 (1949)
- 54bli** Blidin, V. P., *Izv. Akad. Nauk SSSR Otd. Khim. Nauk*, No. 3, 400 (1954)
- 55dry/yan** Dryginin, I. G., and Yanko, A.P., *Izv. Filialia AN Kirg SSSR*, 94, 67, 70, 72 (1954) *Jokh*, 25, vyp 1, 18 (1955)
- 58cam/kar** Campbell, A. N., Kartzmark, E. M., and Lovering, E. G., *Can. J. Chem.*, 38, 1514 (1958)
- 58kin/kys** Kindyakov, P. S., Kyshtymova, E. A., and Ronova, S. T., *Tr. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.*, vyp. 7, 22 (1958)
- 58 kin/pes** Kindyakov, P.S., and Pessina, A. I., *Troudy MITKHT im. Lomonossova*, 7, 12 (1958)
- 48sae** Saegusa, F., *J.Chem.Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* 69, 24-5
- 59akhy** Khy Ke Yuan, *ZNH*, 4, No. 8, 1912 (1959)
- 59bkhy** Khy Ke Yuan, *ZNH*, 4, No. 8, 1914 (1959)
- 59bod/khy** Bodaleva, N.V., and Khy Ke Yuan, *ZNH*, 4, No. 12, 2817 (1959)
- 59lep/rom** Lepeshkov, I. N., Romashova, N. N., *Zh. Neorgan. Khim.* 4, No. 12, 2812 (1959)
- 59ply/tou** Plyouchev, V. E., and Toulina, V. B., *ZHN*, 4, No. 5, 1185 (1959)
- 60Huk in 79Sil** Silcock, H.L. (1979) *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. Ternary and multicomponent systems of inorganic substances.* Pergamon Press.
- 60kin/kur** Zdanovskii A., Soloveva E., Liahovskaia E., Shestakov N., Shleimovich P., Abutkova L., Cheremnih L., Kulikova T. *Experimentalnie dannie po rastvorimosti mnogokomponentnih vodno-solevihsystem, v. II-1 and v. II-2.* St Petersburg, 2003. 1070 p.

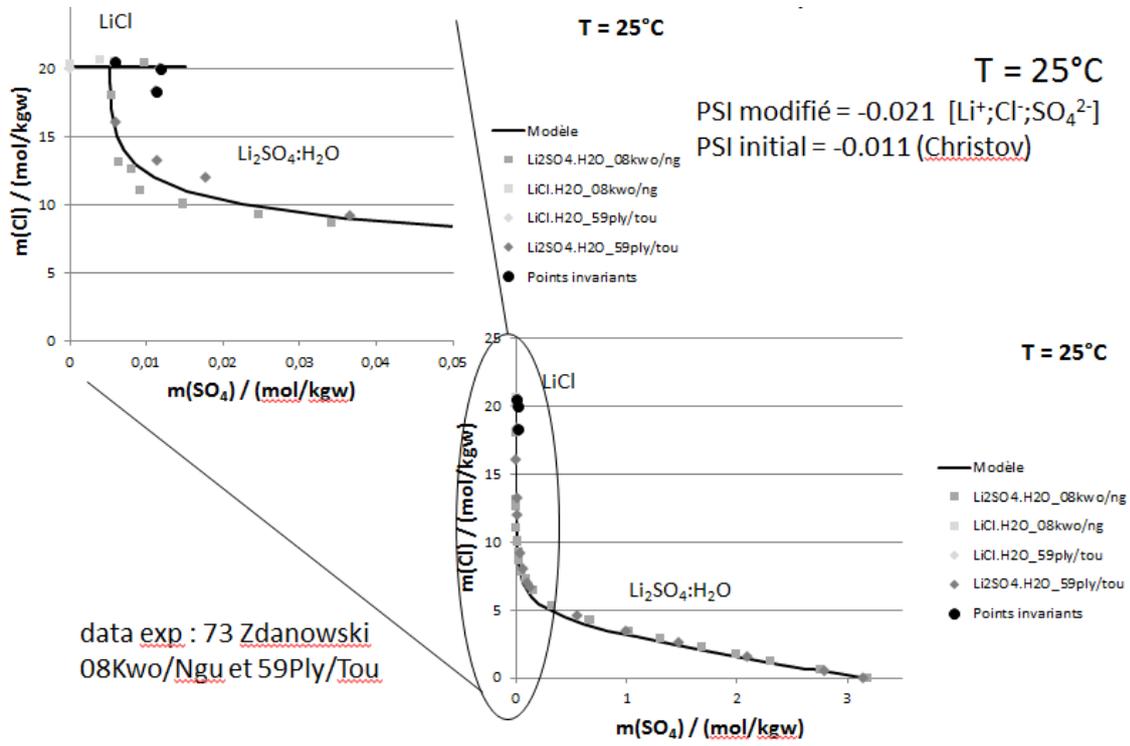
- 60kin/kyr** KINHdjakov, P. S., Kyrtova L. V.,3, *Technoloja* No. 6, 968 (1960)
- 62she** Zdanovskii A., Soloveva E., Liahovskaia E., Shestakov N., Shleimovich P., Abutkova L., Cheremnih L., Kulikova T. *Experimentalnie dannie po rastvorimosti mnogokomponentnih vodno-solevihsystem, v. II-1 and v. II-2.* St Petersburg, 2003. 1070 p.
- 63ply/kur** Zdanovskii A., Soloveva E., Liahovskaia E., Shestakov N., Shleimovich P., Abutkova L., Cheremnih L., Kulikova T. *Experimentalnie dannie po rastvorimosti mnogokomponentnih vodno-solevihsystem, v. II-1 and v. II-2.* St Petersburg, 2003. 1070 p.
- 65khy/pet** Zdanovskii A., Soloveva E., Liahovskaia E., Shestakov N., Shleimovich P., Abutkova L., Cheremnih L., Kulikova T. *Experimentalnie dannie po rastvorimosti mnogokomponentnih vodno-solevihsystem, v. II-1 and v. II-2.* St Petersburg, 2003. 1070 p.
- 65lom/kyu** Lomteva S. A., Kyudynov M.K., *AN KirgSSR*, No. 42, 43, 1965 in *Zdanowski* 73, p84
- 67she/wai** Shewchuk, V. and Waisfeld, M. (1967) *Zh Neorg Khim*+ 12, 1065-1069.
- 77fil/mih,** Filippov, V.K. and Mihelbson, K.N. (1977) *Zh Neorg Khim*+ 22, 1689-1694.
- 79sil, vol 3, part 1 p745-747** Silcock, H.L. (1979) *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. Ternary and multicomponent systems of inorganic substances.* Pergamon Press.
- 79sil, vol3, part1, p 714-715** Silcock, H.L. (1979) *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. Ternary and multicomponent systems of inorganic substances.* Pergamon Press.
- 79sil, vol3, part1, p 744** Silcock, H.L. (1979) *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. Ternary and multicomponent systems of inorganic substances.* Pergamon Press.
- 79sil** Silcock, H.L. (1979) *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds. Ternary and multicomponent systems of inorganic substances.* Pergamon Press.
- 88mol** Møller, N. (1988) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system, to high temperature and concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 821-837.
- 89fil/kal** Filippov, V.K., Kalinkin, A.M. and Vasin, S.K. (1989) Thermodynamics of phase equilibria of aqueous (lithium sulfate + alkali-metal sulfate) (alkali metal: Na, K, and Rb), and (sodium sulfate + rubidium sulfate), at 298.15 K using Pitzer's model. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 21, 935-946.
- 89fil/kal** Filippov, V.K., Kalinkin, A.M. and Vasin, S.K. (1989) Thermodynamics of phase equilibria of aqueous (lithium sulfate + alkali-metal sulfate) (alkali metal: Na, K, and Rb), and (sodium sulfate + rubidium sulfate), at 298.15 K using Pitzer's model. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 21, 935-946.
- 89fil/kal** Filippov, V.K., Kalinkin, A.M. and Vasin, S.K. (1989) Thermodynamics of phase equilibria of aqueous (lithium sulfate + alkali-metal sulfate) (alkali metal: Na, K, and Rb), and (sodium sulfate + rubidium sulfate), at 298.15 K using Pitzer's model. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 21, 935-946.
- 89gre/mol** Greenberg, J.P. and Møller, N. (1989) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high concentration from 0 to 250°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 2503-2518.
- 92yao/sun** Yao, Y., Sun, B.S., Peng-Sheng Zhang, Z.W. and Rui-Ling Chen, J.-Q. (1992) Thermodynamics of Aqueous Electrolyte Solution Isopiestic Determination of Osmotic and Activity Coefficients in LiCl-MgCl₂-H₂O at 25°C. *Acta Chimica Sinica* 9, 001.
- 93zha/yao** Zhang, Z., Yao, Y., Song, P. and Chen, J. (1993) Isopiestic Determination of the Osmotic and Activity Coefficients of Aqueous Mixtures of Li₂SO₄ and MgSO₄. *Acta Physicochimica Sinica* 9, 366-366.
- 94chr/bal** Christov, C., Balarew, C., Petrenko, S. and Valyashko, V. (1994) Investigation of the aqueous lithium and magnesium halide systems. *Journal of Solution Chemistry* 23, 595-604.
- 93bal/chr** Balarew, C., Christov, C., Valyashko, V. and Petrenko, S. (1993) Thermodynamics of formation of carnallite type double salts. *Journal of Solution Chemistry* 22, 173-181.
- 99lon/yao** Long, G.-M., Yao, Y., Wang, F.-Q. and Wang, R.-L. (1999) Isopiestic determination of activity coefficients of LiCl and CaCl₂ in LiCl-CaCl₂-H₂O system at 298.15 K. *Wuli Huaxue Xuebao* 15, 956-960.

Annexe A : Liste des brevets étudiés

Nom des auteurs	Année	Source
An et al.	2012	<i>Hydrometallurgy</i> , 117-118, 64–70
Arthur et Nelli	1970	http://www.google.fr/patents/US3537813
Ball et Boateng	1987	http://www.google.ne/patents/US4636295
Bauman et Burba	1997	http://www.google.ne/patents/US5599516
Bernardi et al.	2012	http://www.google.fr/patents/WO2012163791A1?cl=en
Boryta	1999	http://www.google.ne/patents/US6143260
Boryta	1981	http://www.google.ne/patents/US4261960
Boryta et al.	2007	http://www.google.ne/patents/US7157065
Boryta et al.	2003	http://www.google.fr/patents/US20030228251
Boualleg et al.	2014	https://www.google.ch/patents/WO2015097202A1?cl=en
Brown et al.	1981	http://www.google.fr/patents/US4271131
Brown et Beckerman	1990	http://www.google.ne/patents/US4980136
Brown et Boryta	1993	https://www.google.ne/patents/US5219550
Brown et Falleta	1980	http://www.google.com/patents/US4207297
Buckley et al.	2010	http://www.google.ne/patents/WO2010056322A1?cl=en
Burket	1970	http://www.google.com/patents/US3523751
Craig et al.	1961	http://www.google.com/patents/US3007771
Dong Mei, Chen Hai-xian	2010	https://www.google.com/patents/CN101829538A?cl=en
Ehren et DeCastroAllen	2011	http://www.google.com/patents/WO2013036983A1?cl=en
Epstein et al.	1981	<i>Hydrometallurgy</i> , 6 (1981) 269—275
Gally et al.	2010	http://www.google.fr/patents/WO2010006366A1?cl=en
Garret et Laborde	1979	https://www.google.com/patents/US4287163
Ishimory et Uneo	1978	http://www.google.ne/patents/US4243641
Joon-son et al.	2012	http://www.google.com/patents/US20120328498
Kawata et al.	2013	http://www.google.ne/patents/US20130251610
Lukes	2003	http://www.google.com.ar/patents/US6547836
Macey	1967	http://www.google.fr/patents/US3342548
Macey	1966	http://www.google.fr/patents/US3268289
Mehta et al.	1988	https://www.google.com/patents/US4723962
Sadan et al.	2011	http://www.google.com.ar/patents/US20110305624
Yi-Wen Tao et al.	2007	SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY, 2007, 56(3):241-248

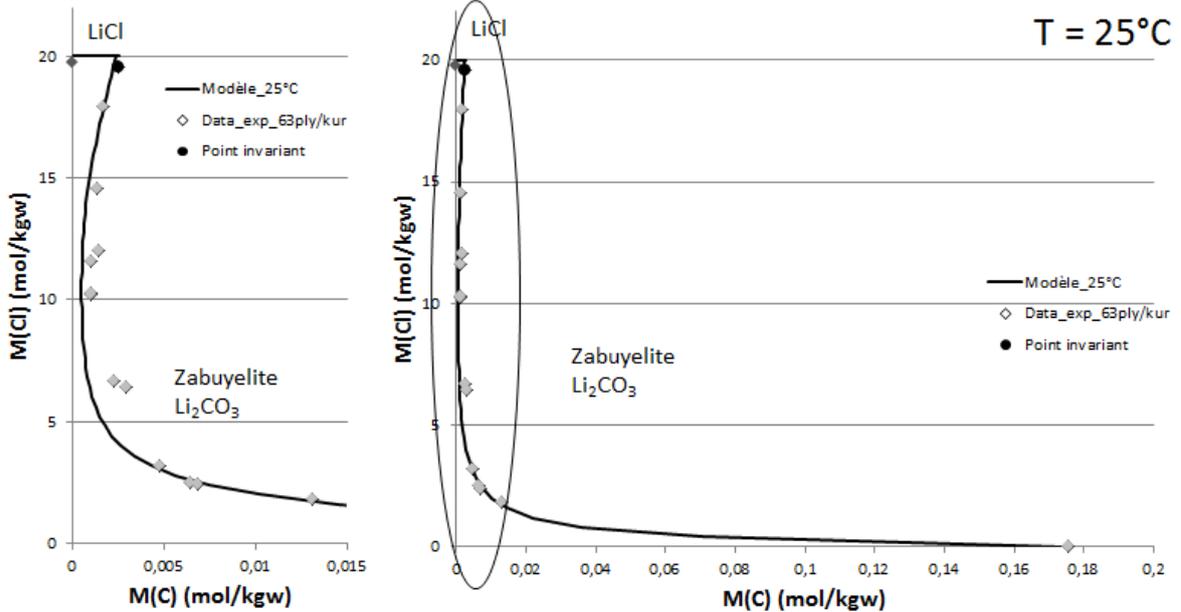
Annexe B : Diagrammes de solubilité des systèmes Li-Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-CO₃

Système Li-Cl-SO₄

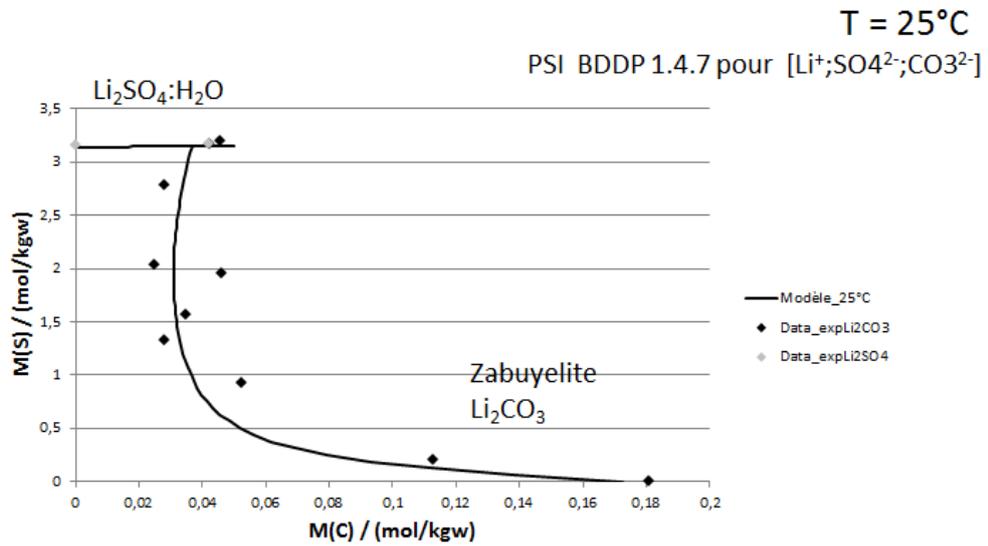


Système Li-Cl-CO₃

PSI ajusté à -0.0375 pour (Li⁺ - Cl⁻ - CO₃²⁻)

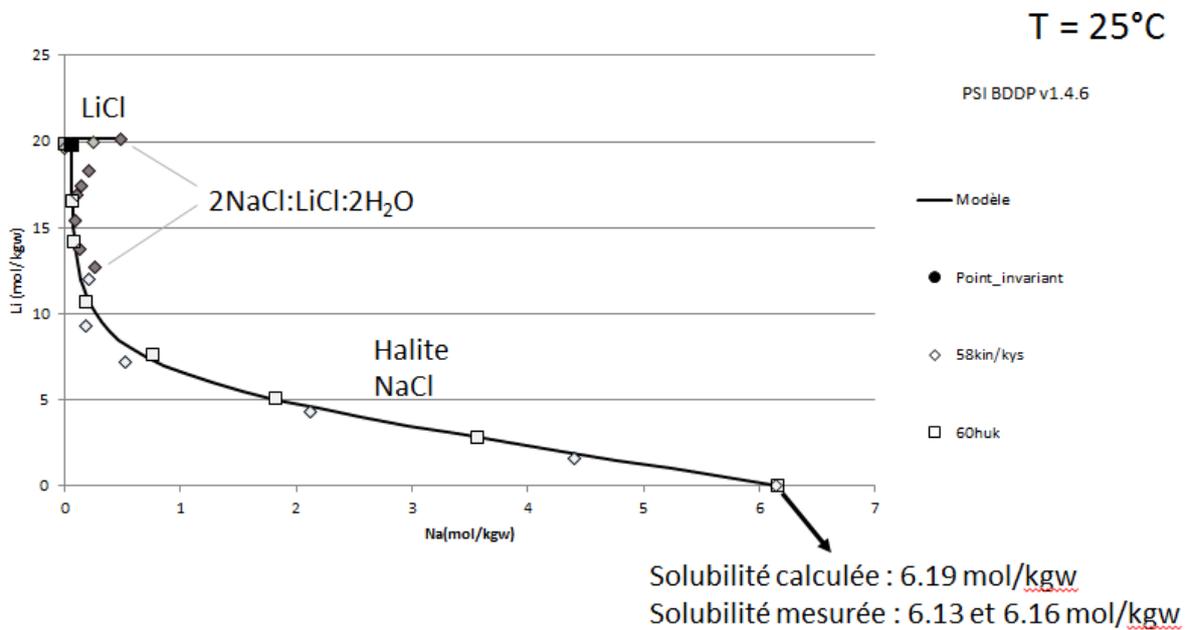


Systeme Li-SO4-CO3



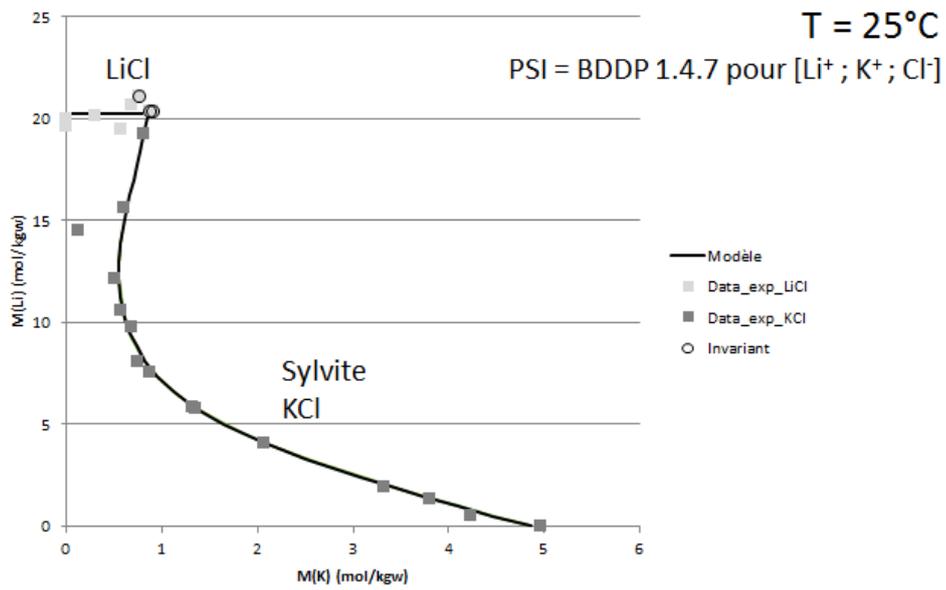
Données exp. : 58kin/pes dans (73)Zdanowski

Systeme Li-Na-Cl



Données exp : 79Sil, vol3-1, p 738-741
60HuK ; 58Kin/kys

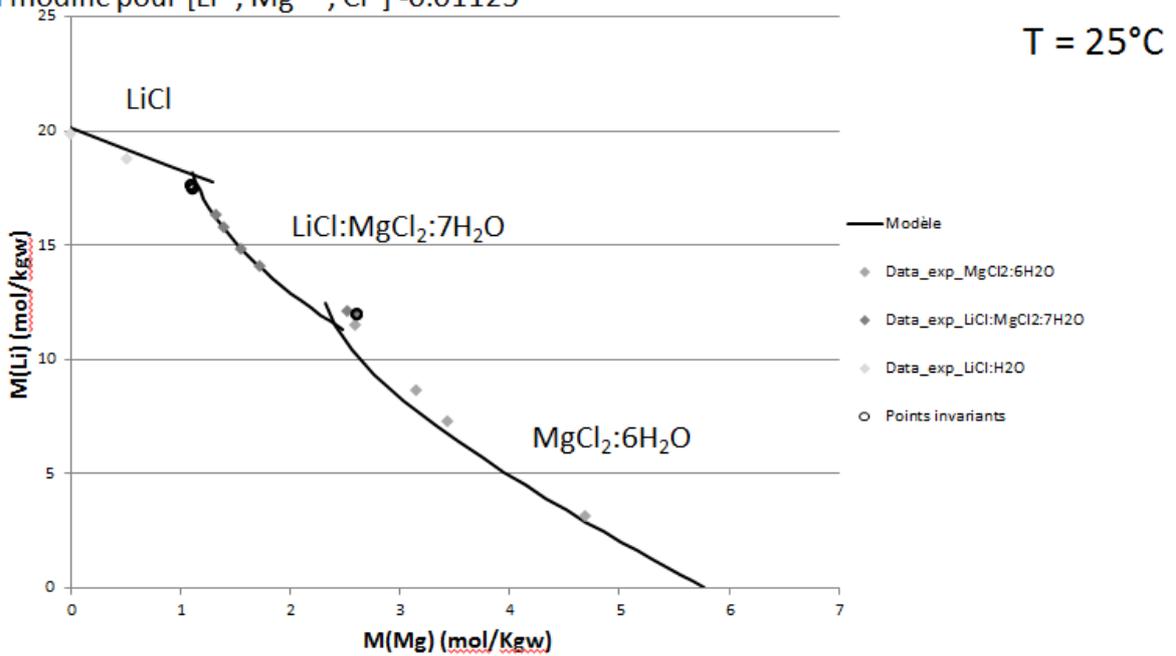
Systeme Li-K-Cl



Data exp : 79sil, vol.3, part 1, p745-747

Systeme Li-Mg-Cl

PSI modifié pour [Li⁺; Mg²⁺; Cl⁻] -0.01125

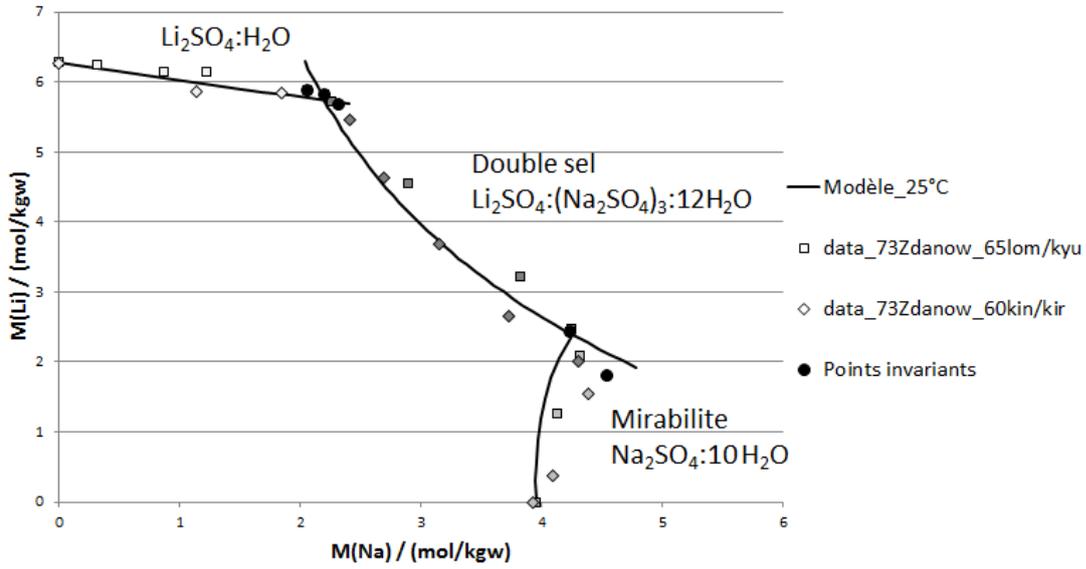


Data exp : 79sil, vol.3, part 1, p744

Systeme Li-Na-SO₄

PSI ajusté à 0.025 pour (Li⁺ - Na⁺ - SO₄²⁻)
 log_e k calculé pour le double sel : -2.89

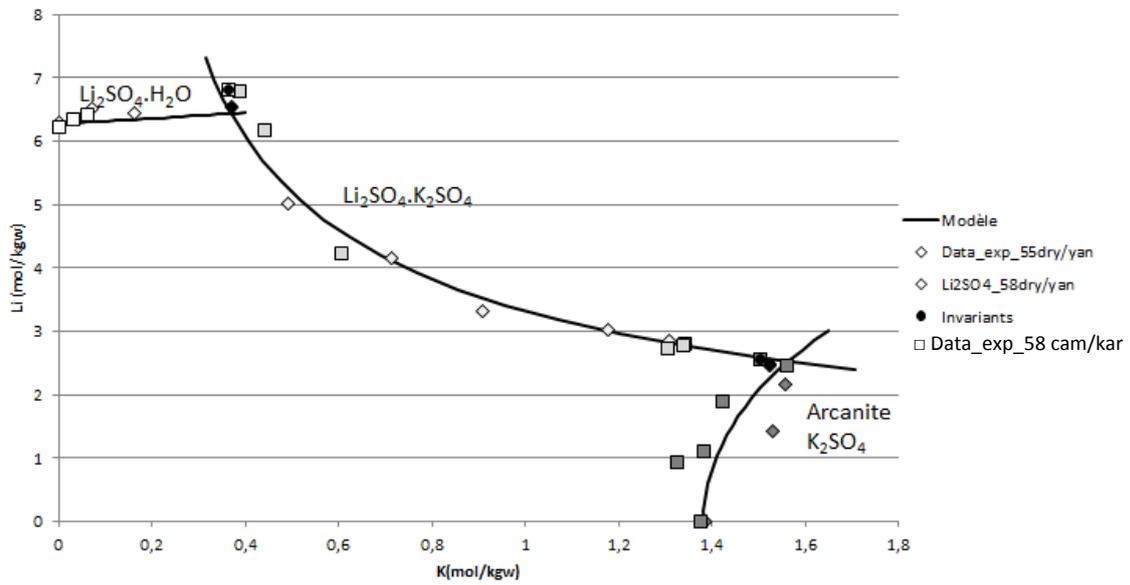
T = 25°C



Systeme Li-K-SO₄

PSI ajusté à -0.025 pour (Li⁺ - K⁺ - SO₄²⁻)
 log_e k calculé pour le double sel : -2.634

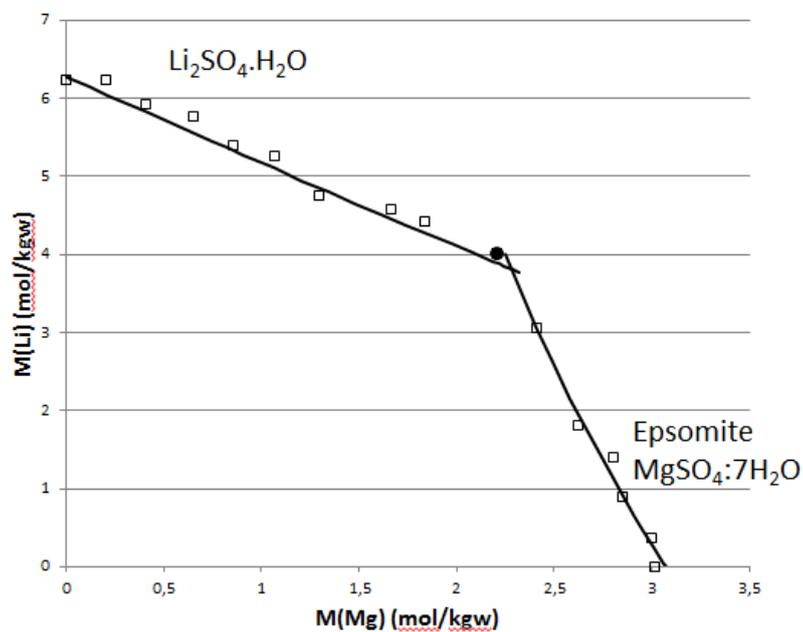
T = 25°C



data exp : 73 Zdanowski
 58 cam/kar et 55dry/yan

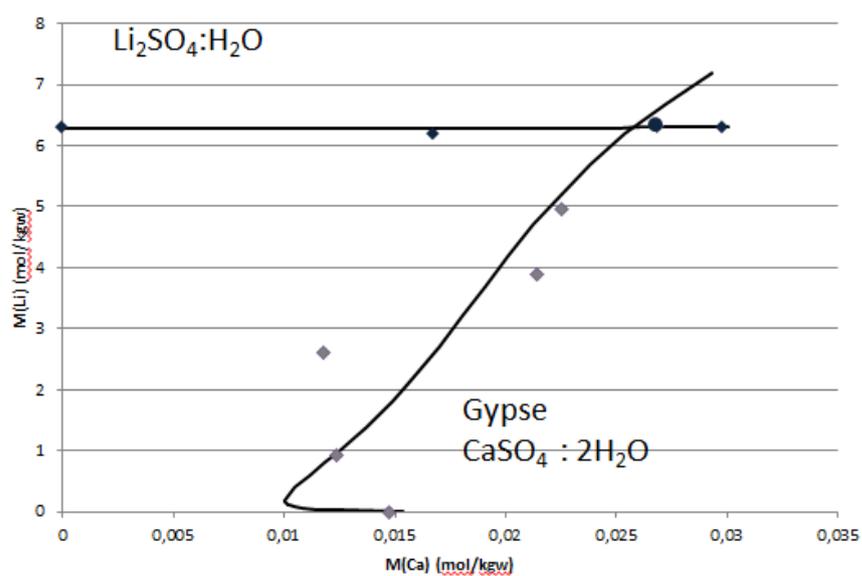
Systeme Li-Mg-SO₄

PSI ajusté à 0.004 pour [Li⁺ - Mg²⁺ - SO₄²⁻]



data exp : 79sil,vol3,part1,p714-715

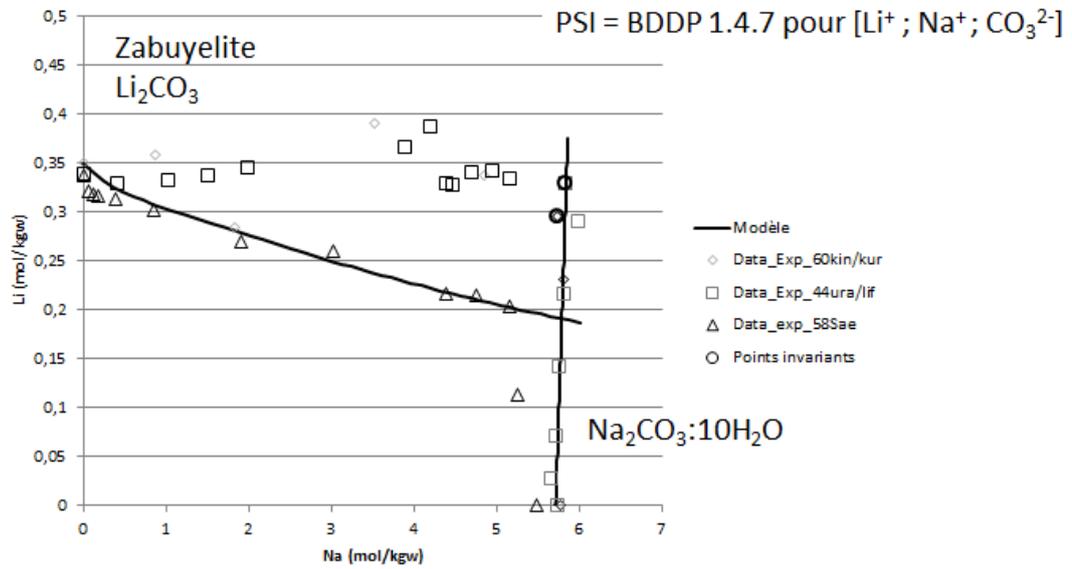
Systeme Li-Ca-SO₄



Données exp : 65khy/pet (73Zdanowski)

Système Li-Na-CO₃

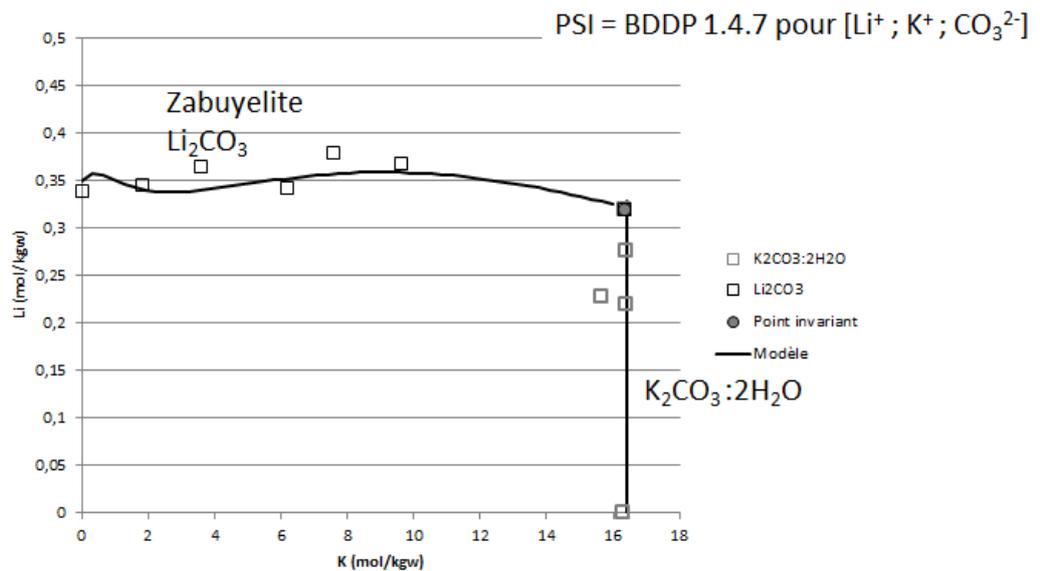
T = 25°C



Données exp : 60kin/kur ; 44ura/lif ; 58Sae
(73 Zdanowski)

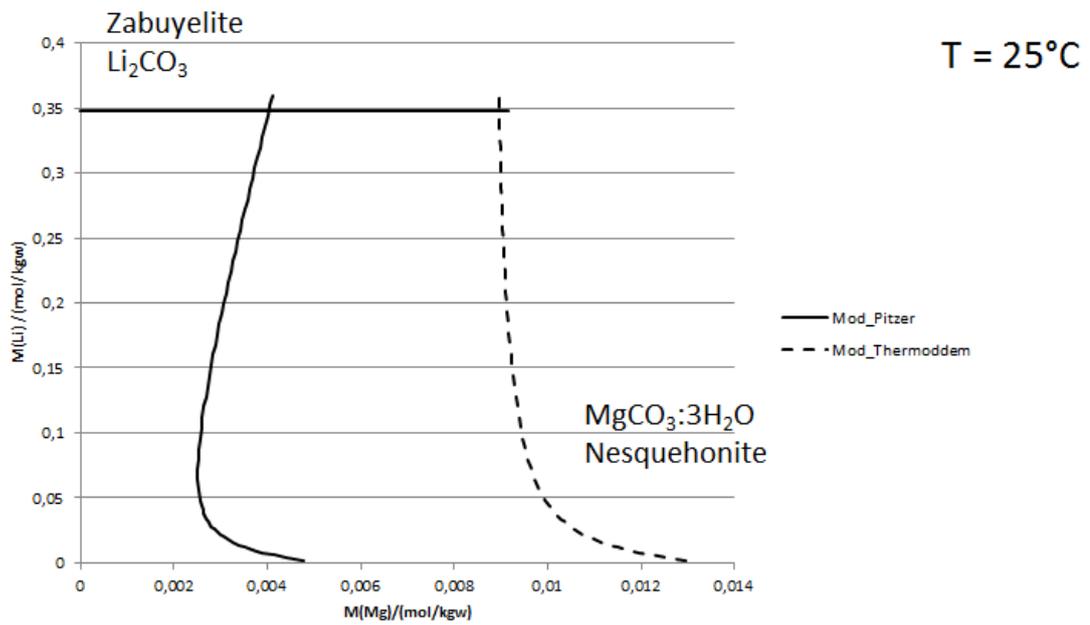
Système Li-K-CO₃

T = 25°C



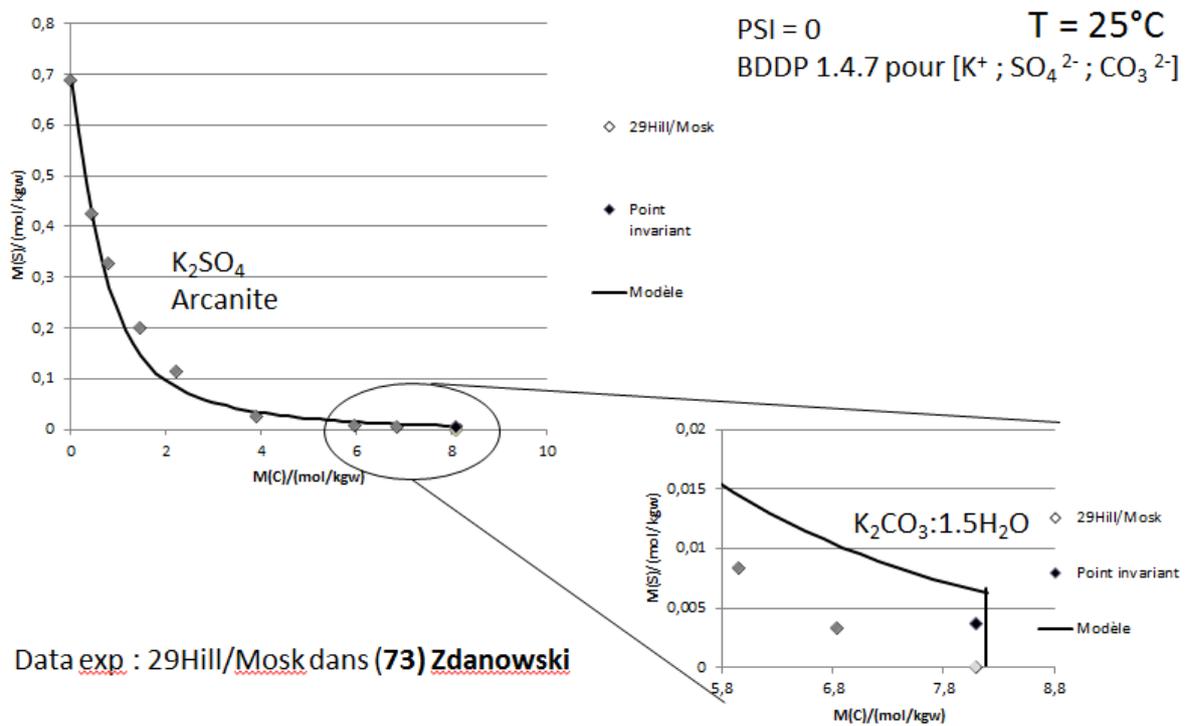
data exp : 1973 Zdanowski
44ura/lif

Systeme Li-Mg-CO₃



Pas de données exp.

Systeme K-SO₄-CO₃



Annexe C: Influence de la température sur la solubilité du Li_2CO_3

Une grande majorité des brevets étudiés dans le chapitre précédent se servent des variations de température pour contrôler la solubilité des sels, y compris les carbonates de lithium. Afin de comprendre l'influence de la température sur la précipitation de la zabuyelite, nous avons effectué des simulations pour calculer la valeur de la constante d'équilibre du sel à différentes températures. Nous avons ensuite comparé ces données avec des constantes d'équilibre calculées à partir de données bibliographiques de solubilité en fonction de la température de la zabuyelite dans l'eau pure.

Nous ne disposons pas de tous les paramètres d'interactions des systèmes salés à des températures autres que 25°C. Il est donc impossible d'extrapoler les calculs à des températures plus élevées. La recherche de données montre qu'il existe des données pour les sels purs dans l'eau pour NaCl, KCl et Li_2CO_3 .

La variation en température des indices de saturation de la halite et de la sylvite ont déjà été implémentées dans le modèle que nous utilisons. En revanche, les données pour la zabuyelite n'avaient pas encore fait l'objet d'une étude. La figure ci-dessous présente les données expérimentales relevées dans les tables de Linke (1965). Elles sont issues de plusieurs auteurs (Bevade, 1885; Fluckiger, 1887; Draper, 1887). A partir de ces mesures de solubilité, nous avons recalculé les produits d'activité ionique pour chaque température (losanges bleus), puis à l'aide de la formule de dépendance des paramètres en température (cf chapitre 2.3), ajusté les 5 paramètres de l'équation afin que les données modélisées (noir) décrivent bien les données expérimentales. L'outil solveur d'Excel a été utilisé pour ajuster les paramètres de l'équation, en minimisant la somme des résidus absolus entre les valeurs du produit d'activité ionique expérimental et celles du modèle.

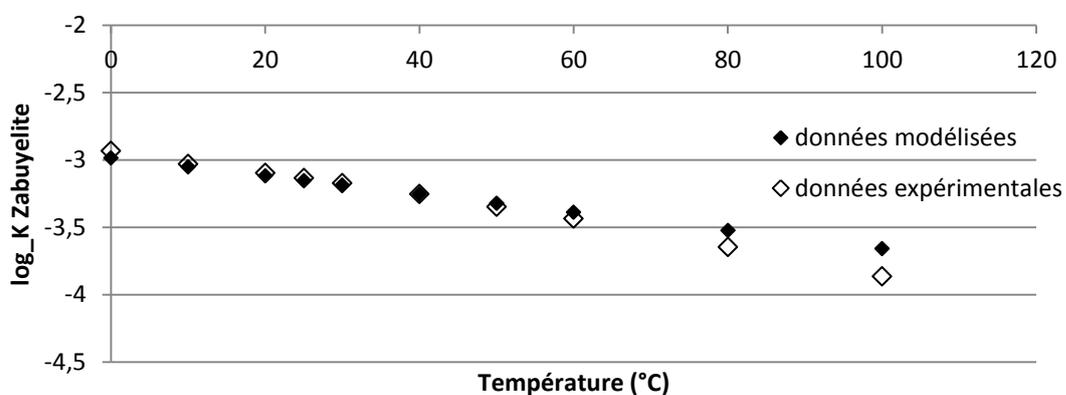


Figure C1 : Evolution de l'indice de saturation de la zabuyelite en fonction de la température (Thadée 2017, non publié)

On obtient ainsi un nouveau jeu de paramètres à ajouter à la base de données (Tableau 3.11), valable sur l'intervalle de température [15-50] °C.

Tableau C.1 : Paramètres de dépendance en température de la constante d'équilibre de la zabuyelite entre 15 et 50°C, d'après les données expérimentales de Bevade, 1885; Fluckiger, 1887; Draper, 1887.

Coefficient	Valeur
a	-1,12
b	-0,00677652
c	-2,99994749
d	-0,00079837
e	3,7203E-08

Ce qui signifie que si l'on disposait des paramètres de dépendance en température pour chaque minéral, on pourrait modéliser le comportement de ceux-ci lorsque l'on chauffe ou que l'on refroidit la solution. Cependant, en l'état, nous ne disposons pas de suffisamment de paramètres pour estimer les variations de propriétés des solutions salées complexes en fonction de la température.

Annexe D : Détail des analyses TEM pour identification des cristaux

Objectif : Identification des phases cristallines à partir de leurs figures de diffraction.

Méthode

Identification des points lumineux (spots) a et de leurs réflexions a' sur les figures.

Mesure de la distance (r) entre les points et le centre de l'image (emplacement du rayon incident d'électron)

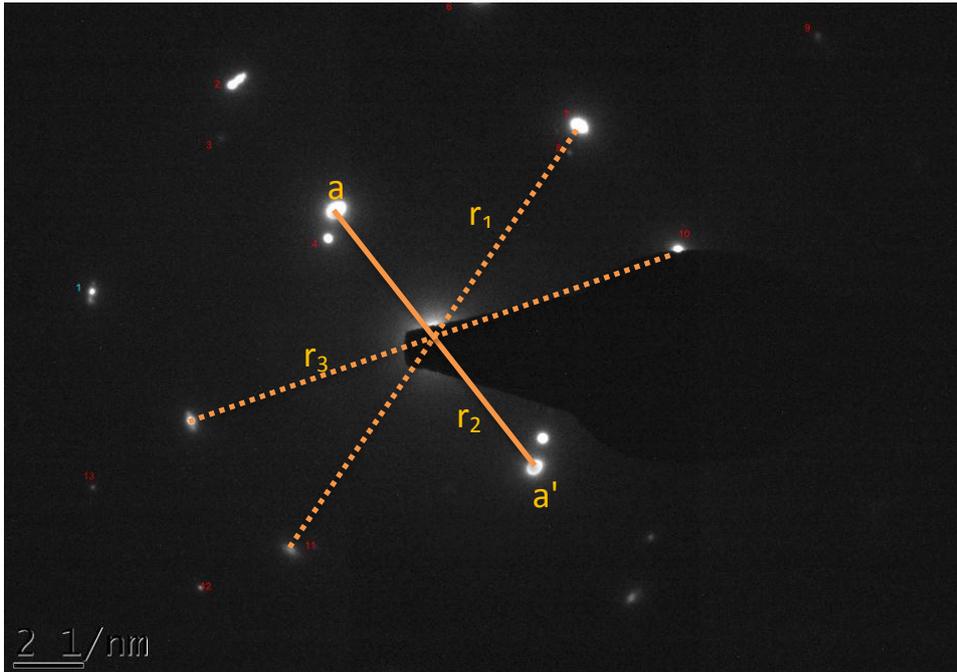


Figure D1 : Illustration de la méthode employée pour le traitement des figures de diffraction

Conversion des distances mesurées en pixels en nombre d'onde en nm^{-1} , puis conversion en distance interplanaire (L) en Angström (\AA). La distance interplanaire est reliée au rayon mesuré par la relation $L = 10(1/r)$.

Comparaison des longueurs calculées avec les distances inter planaires de bases de données DIFF des minéraux supposés (base de données RRUFF).

Si deux longueurs correspondent à deux distances interplanaires, mesure des angles entre les plans sur le modèle 3D (visualisation des plans grâce au logiciel DIAMOND), puis des angles entre les spots sur la figure de diffraction.

Comparaison entre les angles entre les plans et les angles entre les spots.

Si les angles sont différents, le minéral considéré n'est pas celui qui est à l'origine de la figure de diffraction. Si les angles sont proches ($\pm 2^\circ$), il est possible que ce soit ce minéral. Tester plusieurs minéraux potentiels pour éliminer un maximum de possibilités.

Cette méthode ne permet pas de conclure avec certitude de la nature d'un cristal à partir d'une figure de diffraction, mais elle permet d'éliminer les minéraux qui ne correspondent pas.

Les minéraux retenus pour l'étude sont la Halite NaCl, la Sylvite KCl, la Zabuyelite Li_2CO_3 et le Trona $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Base de données RRUFF

Halite

Diffraction data computed using the structure from the paper listed below, along with the cell parameters refined from the powder pattern for R070534
Walker D, Verma P K, Cranswick L M D, Jones R L, Clark S M, Buhre S
American Mineralogist 89 (2004) 204-210
Halite-sylvite thermoelasticity
Sample: msl416031, T = 25 C, P = 0.0 kbar, cell volume = 179.42
ang**3

```

CELL PARAMETERS:   5.641537   5.641537   5.641537   90.00000
90.00000   90.00000
SPACE GROUP: Fm3m
X-RAY WAVELENGTH:   1.541838
      2-THETA      INTENSITY      D-SPACING      H      K      L
      27.38         8.77          3.2571         1      1      1
      31.72        100.00         2.8208         2      0      0
      45.46         61.00         1.9946         2      2      0
      53.87         2.21          1.7010         3      1      1
      56.48         18.23         1.6286         2      2      2
      66.23         7.42          1.4104         4      0      0
      73.07         1.06          1.2943         3      3      1
      75.29         18.39         1.2615         4      2      0
      83.98         12.69         1.1516         4      2      2
      83.98         12.69         1.1516         4      2      2

```

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs

For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

Sylvite

Diffraction data computed using the structure from the paper listed below, along with the cell parameters refined from the powder pattern R050166
Walker D, Verma P K, Cranswick L M D, Jones R L, Clark S M, Buhre S
American Mineralogist 89 (2004) 204-210
Halite-sylvite thermoelasticity
Sample: msl515031, T = 25 C, P = 0.0 kbar, cell volume = 248.61
ang**3

```

CELL PARAMETERS:   6.292188   6.292188   6.292188   90.00000
90.00000   90.00000
SPACE GROUP: Fm3m
X-RAY WAVELENGTH:   1.541838
      2-THETA      INTENSITY      D-SPACING      H      K      L
      28.38        100.00         3.1461         2      0      0
      40.55         63.49         2.2246         2      2      0
      50.22         19.50         1.8164         2      2      2
      58.67          8.08         1.5730         4      0      0
      66.42         20.12         1.4070         4      2      0
      73.74         13.71         1.2844         4      2      2

```

87.69 3.96 1.1123 4 4 0
 87.69 3.96 1.1123 4 4 0

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs

For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

Zabuyelite

Zabuyelite

Diffraction data computed using the structure from the paper listed below, along with the cell parameters refined from the powder pattern

Idemoto Y, Richardson J W, Koura N, Kohara S, Loong C K
 Journal of Physics and Chemistry of Solids 59 (1998) 363-376
 Crystal structure of (LixK1-x)2CO3 (x = 0,0.43,0.5,0.62,1)
 by neutron powder diffraction analysis
 Locality: synthetic
 Sample: neutron powder diffraction refinement of raw material
 _database_code_amcsd 0013246

CELL PARAMETERS: 8.359694 4.974571 6.198238 90.00000
 114.7254 90.00000

SPACE GROUP: C2/c

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2: 5.222128677

Multiplicity	2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L
	21.27	75.51	4.1611	1	1	0
	23.34	10.56	3.7966	2	0	0
	23.40	5.50	3.7868	-1	1	1
	29.38	22.88	3.0307	1	1	1
	30.52	76.18	2.9198	-2	0	2
	31.69	100.00	2.8150	0	0	2
	34.02	29.49	2.6278	-1	1	2
	36.01	16.89	2.4873	0	2	0
	36.89	38.63	2.4300	-3	1	1
	39.51	13.35	2.2751	0	2	1
	39.86	9.06	2.2559	3	1	0
	42.63	2.49	2.1156	-2	2	1
	43.39	5.34	2.0806	2	2	0
	44.96	1.76	2.0115	-4	0	2
	47.47	1.30	1.9110	2	0	2
	47.94	1.41	1.8934	-2	2	2
	48.65	14.64	1.8674	3	1	1
	48.75	4.14	1.8639	0	2	2
	50.22	4.91	1.8127	-3	1	3
	56.71	3.98	1.6200	1	3	0
	57.63	1.80	1.5963	-4	2	1
	57.68	5.16	1.5951	-1	3	1
	58.04	2.18	1.5860	-2	2	3
	58.27	5.07	1.5804	1	1	3
	58.60	4.14	1.5723	-5	1	2
	58.85	2.65	1.5661	-5	1	1
	58.94	6.08	1.5641	-4	2	2
	59.64	13.40	1.5474	-2	0	4
	61.03	5.11	1.5154	2	2	2
	61.32	2.06	1.5090	4	2	0
	61.39	3.23	1.5074	3	1	2
	63.26	4.10	1.4674	-5	1	3
	63.41	1.00	1.4642	-3	1	4
	63.54	2.45	1.4616	-1	3	2

64.76	1.40	1.4370	-1	1	4
65.38	5.68	1.4248	-3	3	1
67.10	2.49	1.3925	-6	0	2
68.04	1.16	1.3755	-3	3	2
69.34	1.22	1.3529	1	3	2
70.35	1.23	1.3360	4	0	2
71.71	2.15	1.3139	-2	2	4
73.64	2.41	1.2843	-1	3	3
73.90	3.94	1.2803	3	3	1
74.91	3.10	1.2655	6	0	0
75.37	1.07	1.2591	-4	2	4
77.17	1.06	1.2341	3	1	3
81.81	1.64	1.1755	1	3	3
85.22	1.33	1.1370	-5	1	5
86.11	1.28	1.1275	2	4	1
86.19	1.73	1.1267	-5	3	3
86.19	1.73	1.1267	-5	3	3

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs

For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

Trona

Diffraction data computed using the structure from the paper listed below, along with the cell parameters refined from the powder pattern for R050499
Choi C S, Mighell A D

Acta Crystallographica B38 (1982) 2874-2876

Neutron diffraction study of sodium sesquicarbonate dihydrate

Note: H3 disordered model, this is the preferred model

CELL PARAMETERS: 20.41901 3.492738 10.33141 90.00000
106.4248 90.00000

SPACE GROUP: C2/c

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L
9.08	26.42	9.7929	2	0	0
17.94	2.73	4.9549	0	0	2
18.16	16.16	4.8964	4	0	0
22.32	4.79	3.9900	2	0	2
25.95	2.18	3.4385	1	1	0
27.35	1.59	3.2643	6	0	0
27.91	24.12	3.1997	1	1	1
28.20	1.47	3.1684	-6	0	2
29.02	6.84	3.0797	3	1	0
29.07	43.53	3.0751	4	0	2
29.23	27.16	3.0589	-3	1	1
32.14	5.02	2.7876	-3	1	2
32.45	15.55	2.7614	1	1	2
33.90	100.00	2.6467	-5	1	1
34.43	1.42	2.6069	5	1	0
34.77	6.72	2.5816	-2	0	4
35.72	1.71	2.5156	-4	0	4
35.80	11.35	2.5099	-5	1	2
36.37	4.12	2.4720	3	1	2
36.81	33.07	2.4435	-1	1	3
37.04	3.72	2.4286	6	0	2
37.19	7.21	2.4193	-3	1	3
40.00	23.93	2.2550	2	0	4

41.36	1.88	2.1840	-7	1	2
42.11	4.30	2.1466	5	1	2
42.75	2.10	2.1162	3	1	3
44.06	4.28	2.0562	-8	0	4
44.41	15.46	2.0405	-7	1	3
44.70	17.34	2.0280	-10	0	2
45.48	5.61	1.9950	4	0	4
45.53	2.51	1.9929	-5	1	4
46.23	9.15	1.9643	1	1	4
46.37	2.04	1.9586	10	0	0
48.29	5.80	1.8851	-9	1	2
49.16	1.37	1.8536	-7	1	4
49.35	1.51	1.8470	9	1	0
51.40	13.01	1.7781	-3	1	5
52.40	6.00	1.7464	0	2	0
52.48	1.02	1.7438	-5	1	5
52.54	13.72	1.7420	9	1	1
53.29	1.14	1.7192	2	2	0
53.29	2.66	1.7191	-4	0	6
54.37	1.55	1.6875	-9	1	4
54.64	4.83	1.6800	2	2	1
55.08	1.05	1.6674	10	0	2
55.30	2.48	1.6614	-7	1	5
55.32	12.24	1.6608	7	1	3
55.65	1.53	1.6516	0	0	6
55.72	1.51	1.6498	-2	2	2
55.78	3.50	1.6482	-4	2	1
55.82	1.19	1.6471	0	2	2
57.68	5.64	1.5983	4	2	1
57.85	6.37	1.5940	-8	0	6
58.24	1.98	1.5842	-12	0	4
59.36	1.73	1.5570	-2	2	3
59.51	1.13	1.5534	-6	2	1
61.02	4.51	1.5186	4	2	2
62.23	1.43	1.4917	6	2	1
66.10	1.58	1.4134	-13	1	3
66.23	2.04	1.4111	11	1	2
66.87	3.72	1.3990	14	0	0
67.87	2.05	1.3807	2	2	4
68.43	1.30	1.3708	-12	0	6
69.24	1.67	1.3568	-3	1	7
69.30	1.66	1.3557	-5	1	7
70.72	1.59	1.3319	-2	2	5
70.87	1.21	1.3294	6	2	3
70.84	2.50	1.3300	6	0	6
71.25	1.18	1.3233	-10	2	2
72.44	1.04	1.3044	-13	1	5
74.87	1.41	1.2679	2	2	5
76.40	1.03	1.2463	-16	0	4
82.12	1.11	1.1733	-12	2	4
85.99	1.73	1.1301	-12	2	5
87.98	1.32	1.1096	11	1	5
87.98	1.32	1.1096	11	1	5

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs

For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

Résultats

Cristal 1 : bordure du cristallin

La figure ci-dessous présente les différentes informations réunies sur le premier cristal, récolté en bordure du cristallin. Elle présente d'une part la figure de diffraction acquise, l'image MEB du cristal avant acquisition, et le spectre d'émission EDX de cette zone.

Le tableau suivant regroupe les mesures effectuées sur la figure de diffraction. On répète plusieurs fois la mesure à l'aide du logiciel ImageJ.

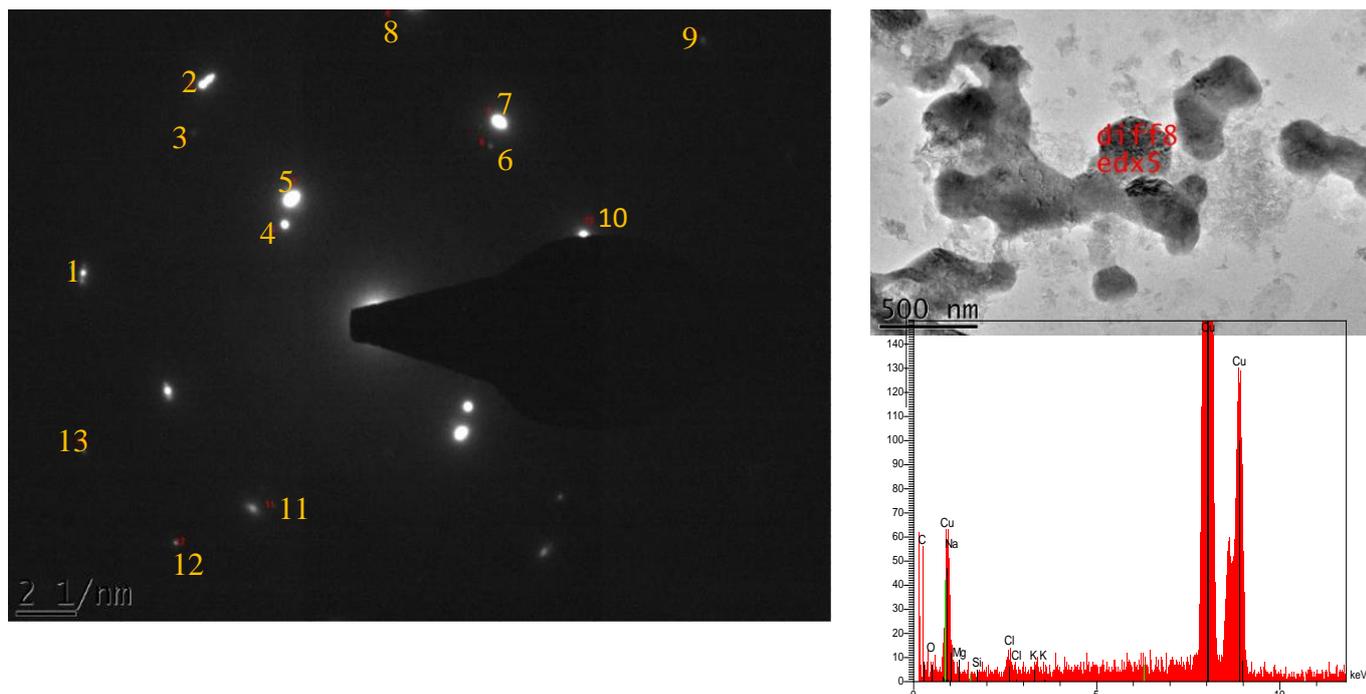


Figure D.2: Données acquises sur le premier cristal étudié

Tableau D.1 : Mesures des distances entre le rayon incident et les spots pour le premier cristal et conversion en distances interplanaires

N° de la mesure	Diamètre/Rayon	longueur (nm ⁻¹)	mesurée	longueur (nm ⁻¹)	rayon	Distance interplanaire(Å)
1	r	9,969		9,969		1,00310964
1	r	10,001		10,001		0,99990001
1	r	10,005		10,005		0,99950025
1	r	10,008		10,008		0,99920064
2	r	9,338		9,338		1,07089312
2	d	18,965		9,4825		1,05457422
2	d	19,045		9,5225		1,05014439

2	d	19,021	9,5105	1,05146943
2	d	19,021	9,5105	1,05146943
2	d	19,058	9,529	1,04942806
3	d	17,067	8,5335	1,17185211
3	d	17,106	8,553	1,1691804
4	d	8,531	4,2655	2,34439104
4	d	8,553	4,2765	2,33836081
5	d	9,499	4,7495	2,10548479
5	d	9,517	4,7585	2,10150257
6	r	9,76	9,76	1,02459016
7	r	7,488	7,488	1,33547009
7	r	7,53	7,53	1,32802125
8	r	6,687	6,687	1,49543891
9	r	14,264	14,264	0,70106562
10	d	15,002	7,501	1,33315558
11	r	7,569	7,569	1,32117849
12	r	10,067	10,067	0,99334459
13	r	10,887	10,887	0,91852668

La précision des mesures des distances dépend de l'emplacement du curseur sur les spots, c'est pourquoi on effectue plusieurs fois la même mesure en replaçant le curseur.

Le spectre EDX montre que le cristal ne contient pas de chlore ni de potassium/sodium. Il contient en revanche de l'oxygène et du carbone. On rappelle ici que le Lithium est trop léger pour apparaître sur ces spectres.

Si l'on compare maintenant les distances mesurées avec les différentes bases de données Projet RRUFF présentées dans le chapitre précédent, on peut voir que certaines mesures correspondent à des distances interplanaires de la zabuyelite. Ces mesures sont représentées dans le tableau suivant (tableau G.2).

Tableau D2 : Calcul des distances interplanaires sur la figure de diffraction et comparaison avec les distances de la base de données Projet RRUFF

Figure de diffraction		Base de données RRUFF	
Numéro du spot	Distance (Å) sur la figure de diffraction	Distance interplanaire	Index du plan
3	1.1785	1.1745	(1 ; 3 ; 3)
10	1.33315	1.3341	(4 ; 0 ; 2)
7	1.3354	1.3341	(4 ; 0 ; 2)
8	1.4954	1.5053	(3 ; 1 ; 2)
5	2.10548	2.1152	(-2 ; 2 ; 1)

Pour déterminer si les spots correspondent bien aux plans, on mesure les angles formés entre les plans (tableau G.3) sur la figure 3D générée par le logiciel Diamond correspondant au minéral supposé (figure G.2). Ici aussi la précision de la mesure des angles dépend de la position du curseur sur les spots (+/- 3°).

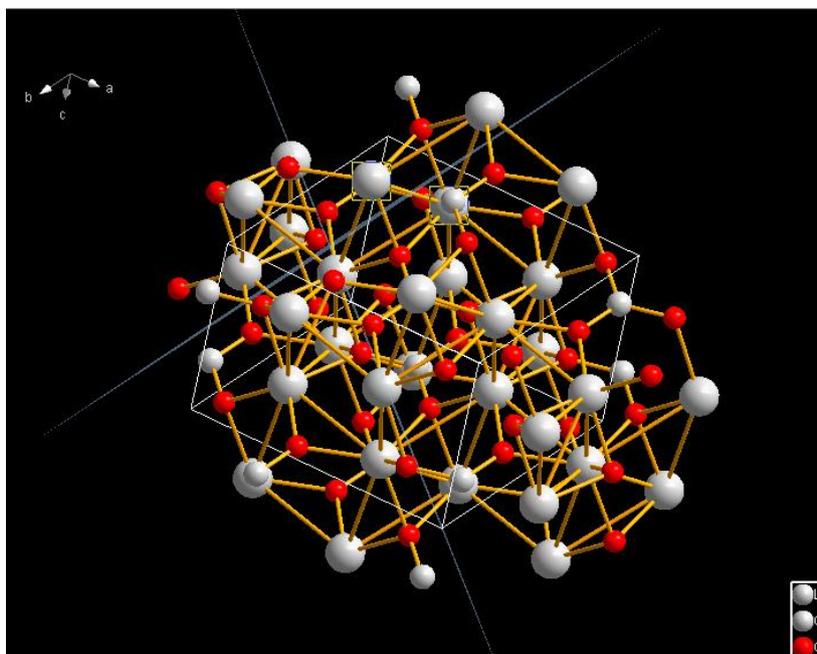


Figure D.3 : Exemple de visualisation des plans (4;0;2) et (-2 ; 2 ; 1) sur le modèle 3D de la zabuyelite

Tableau D.3 : Mesure des angles entre les plans sur le modèle 3D et sur la figure de diffraction

Plans	Angle (°)	Spots	Angle
(1 ; 3 ; 3)(4 ; 0 ; 2)	51,2	(3)(10)	116,4
(4 ; 0 ; 2)(3 ; 1 ; 2)	17,5	(3)(7)	80,3
(1 ; 3 ; 3)(3 ; 2 ; 1)	32,1	(3)(8)	82,4
(1 ; 3 ; 3)(-2 ; 2 ; 1)	50,1	(10)(8)	33,8
(3 ; 1 ; 2)(-2 ; 2 ; 1)	92,3	(10)(7)	36,8
(4 ; 0 ; 2)(-2 ; 2 ; 1)	103,5	(5)(10)	105,8
		(5)(3)	10,3
		(5)(7)	70,4
		(8)(10)	33,8
		(8)(7)	1,7
		(8)(5)	71,8

Deux plans aux dimensions correspondantes forment des angles équivalents. Sachant que les mesures sur le spectre EDX n'indiquent pas la présence de potassium, de sodium ou de chlore, on peut donc éliminer la sylvite, la halite et le trona. Le résultat des mesures n'est pas incompatible avec l'hypothèse de la zabuyelite. On peut donc supposer qu'il s'agit du minéral recherché. Cependant, vu les incertitudes, ces informations ne permettent pas de conclure de façon définitive, et d'identifier à coup sûr ce cristal comme du Li_2CO_3 .

Cristal 2 : bordure du cristallisoir

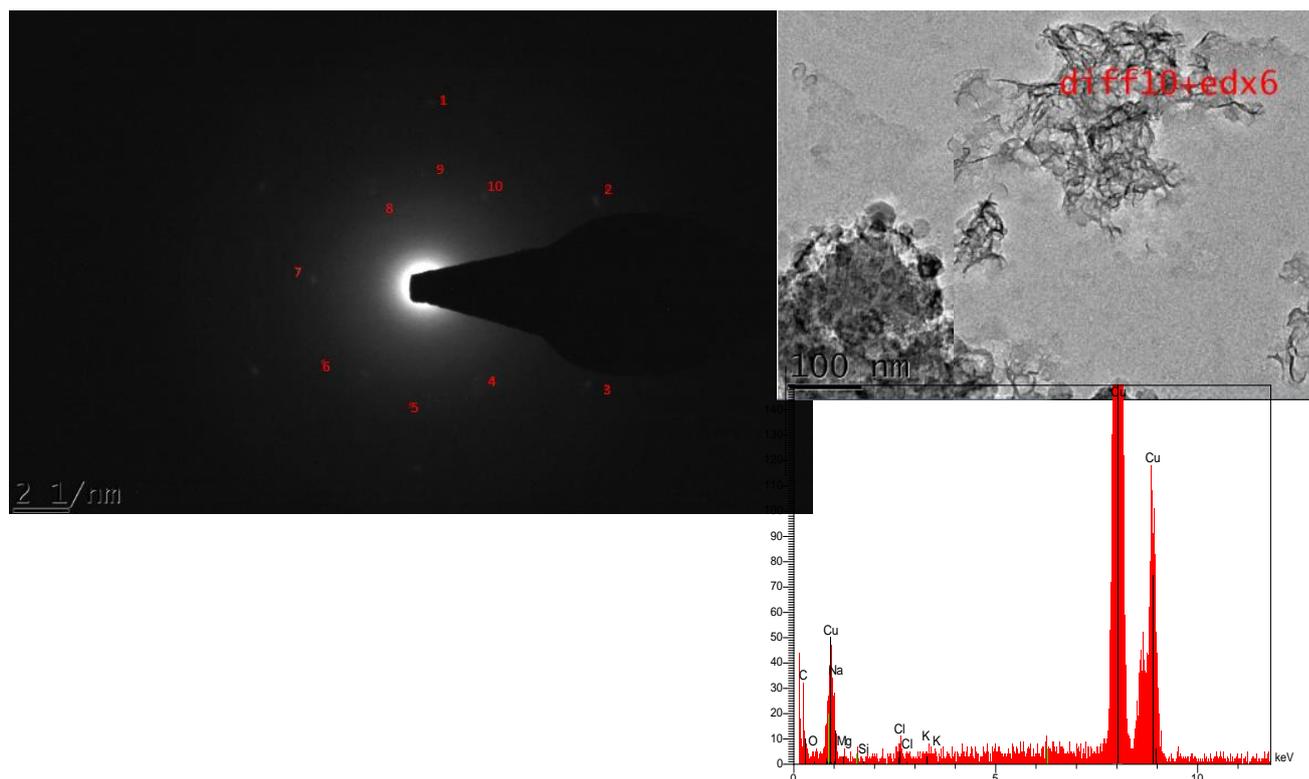


Figure D.4 : Données relatives au cristal n°2

Tableau D.4 : Mesure des distances entre le rayon incident et les spots pour le deuxième cristal et conversion en distances interplanaires

n° de la mesure	rayon	distance interplanaire (Å)
1	7,121	1,40429715
1	7,1	1,4084507
1	7,059	1,41663125
1	7,0575	1,41693234
2	7,179	1,39295166
2	7,0875	1,41093474
2	7,085	1,4114326
3	7,169	1,39489469
3	7,166	1,39547865
4	4,175	2,39520958

4	4,128	2,42248062
4	4,067	2,45881485
5	4,565	2,1905805
5	4,309	2,32072407
5	4,203	2,37925291
6	4,075	2,45398773
6	4,07	2,45700246
7	4,024	2,48508946
7	4,01	2,49376559
8	3,957	2,52716705
9	4,155	2,40673887
10	4,045	2,47218789

Tableau D.5 : Comparaison entre les distances interplanaires calculées et les bases de données RRUFF

Figure de diffraction		Base de données RRUFF		Minéral envisagé
Numéro du spot	Distance (Å) sur la figure de diffraction	Distance interplanaire	Index du plan	
3	1.3952	1.40	(-6 ; 0 ; 2)	Zabuyelite
2	1.4051			
1	1.4116			
4	2.4298	2.42	(-3 ; 1 ; 1)	
7	2.4862	2.494	(0 ; 2 ; 0)	
1	1.4116	1.399	(14 ; 0 ; 0)	Trona
4	2.4298	2.4286	(6 ; 0 ; 2)	
8	2.5271	2.5156	(-4 ; 0 ; 4)	
10	2.474	2.472	(3 ; 1 ; 2)	

A ce stade, les distances interplanaires de deux minéraux peuvent correspondre. La mesure des angles entre les plans de la figure 3D de chaque minéral devrait permettre d'apporter plus d'information.

Tableau D.6 : Mesure des angles entre les plans sur le modèle 3D et sur la figure de diffraction

Minéral	Plans	Angle (°)		Spots	Angle
Zabuyelite	(-6 ; 0 ; 2) (0 ; 2 ; 0)	90		(1) (7)	90,57
	(-6 ; 0 ; 2)(-3 ; 1 ; 1)	151,24		(1) (4)	147,83
	(-3 ; 1 ; 1)(0 ; 2 ; 0)	60		(1) (2)	58,45
				(1) (3)	118,57
				(4) (7)	122,9
				(7) (2)	150,74
Trona	(-4 ; 0 ; 4)(3 ; 1 ; 2)	68,754		(8)(10)	60,55
	(14 ; 0 ; 0)(6 ; 0 ; 2)	42,94		(1)(4)	148,0

	(14 ;0 ;0)(-4 ;0 ;4)	76,83		(1)(8)	28,456
	(14 ;0 ;0)(3 ;1 ;2)	57,88		(1)(10)	32,1
	(6 ;0 ;2)(-4 ;0 ;4)	59,52		(4)(8)	175,12
	(6 ;0 ;2)(3 ;1 ;2)	46,58		(4)(10)	115,503

La mesure des angles entre les plans révèle que bien que deux minéraux puissent correspondre au niveau des distances interplanaires calculées, les angles formés entre les plans sont incompatibles avec le trona, alors qu'ils sont proches des valeurs théoriques de la zabuyelite. L'instabilité du cristal au faisceau d'analyse et l'absence de sodium marqué sont des indices supplémentaires sur la nature de ce cristal. Il peut s'agir d'un cristal de zabuyelite, orienté comme sur la figure ci-dessous.

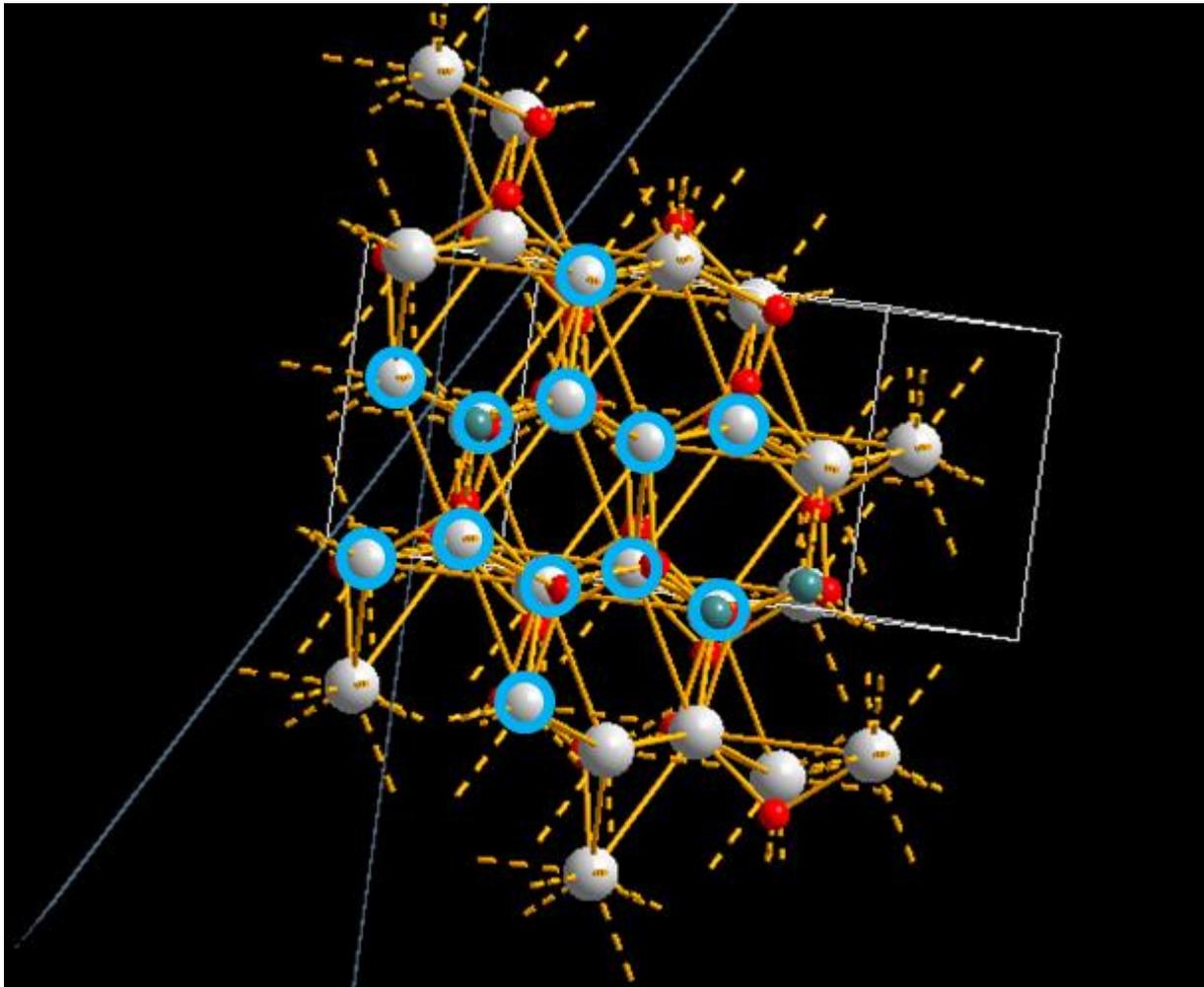


Figure D.5 : Représentation 3D d'un cristal de zabuyelite orienté selon les plans $(-6 ; 0 ; 2)(0 ; 2 ; 0)$

Cette orientation laisse voir la symétrie d'ordre 6 que l'on a pu observer sur la figure de diffraction.

Cristal 3 : surface de la solution

Le troisième cristal fait partie de ceux récoltés à la surface de la solution. Il présente une morphologie isotrope qui semble automorphe, en forme de cube. Il possède également un réseau cubique bien marqué, comme le montre sa figure de diffraction (figure ci-dessous). Sur le spectre EDX, la présence de chlore et de potassium est bien visible.

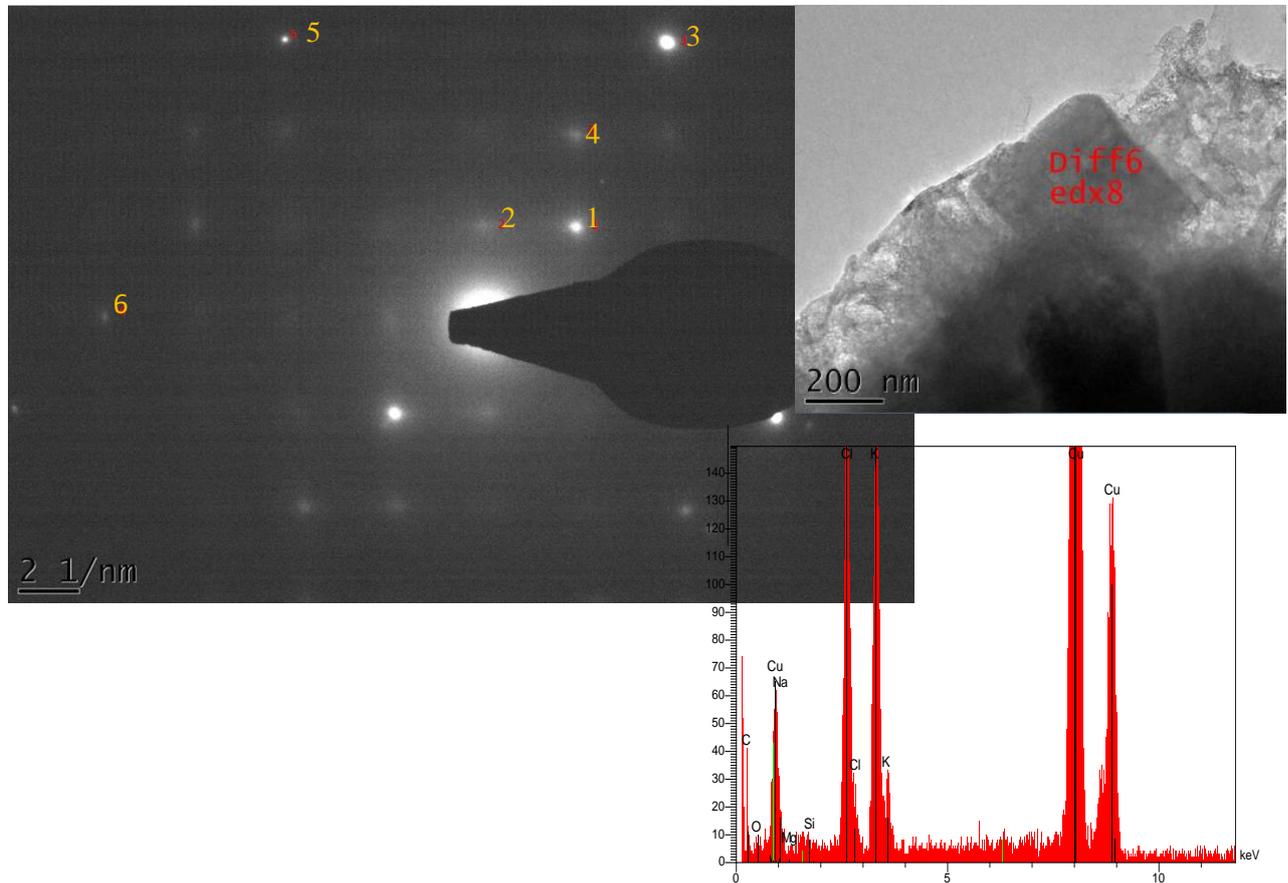


Figure D.6 : Données relatives au troisième cristal

La présence de KCl et le réseau cubique montré par la figure de diffraction tendent à conclure qu'il s'agit de sylvite. La vérification de la nature du cristal par l'étude des distances interplanaires va permettre de tester la validité de la méthode.

Tableau D.7 : Mesure des distances entre le rayon incident et les spots pour le 3^{ème} cristal

Mesure	rayon	L(A°)
1	4,28	2,3364486
1	4,301	2,32504069
1	4,301	2,32504069
1	4,363	2,29200092
2	3,057	3,2711809
2	3,117	3,20821303
2	3,115	3,21027287
2	3,027	3,30360093
3	10,91	0,91659028

3	10,927	0,91516427
3	10,951	0,91315862
4	6,728	1,4863258
4	6,768	1,47754137
4	6,701	1,49231458
4	6,647	1,50443809
5	11,184	0,89413448
5	11,184	0,89413448
5	11,192	0,89349535
6	12,401	0,80638658
6	12,371	0,80834209
6	12,401	0,80638658

Tableau D.8 : Calcul des distances interplanaires et comparaison avec la base de données RRUFF

Figure de diffraction		Base de données RRUFF		Minéral envisagé
Numéro du spot	Distance (Å) sur la figure de diffraction	Distance interplanaire	Index du plan	
1	2.325	2.2246	(2 ; 2 ; 0)	Sylvite
6	0.8063x2	1.573	(4 ; 0 ; 0)	
2	3.2483	3.1461	(2 ; 0 ; 0)	
-	-	-	-	Halite

On vérifie que les distances calculées ne correspondent pas aux distances de la base de données sur la halite.

Tableau D.9: Mesure des angles entre les plans sur le modèle 3D et sur la figure de diffraction

Plans	Angle (°)	Spots	Angle
(2 ; 2 ; 0)(4 ; 0 ; 0)	135,14	(1)(6)	136,41
(4 ; 0 ; 0)(2 ; 0 ; 0)	plans parallèles	(6)(2)	90

Les angles mesurés sont cohérents entre eux. On peut remarquer que les spots (6) et (2) forment un angle droit alors que leurs plans sont parallèles. La figure de diffraction d'un réseau cristallin est une projection sur un plan d'un assemblage en trois dimensions. Chaque point du réseau cubique correspond à un nœud où se rejoignent plusieurs plans, ce qui explique qu'en mesurant l'angle qui passe par le centre de la figure de diffraction, les segments appartenant à deux plans parallèles soient orthogonaux.

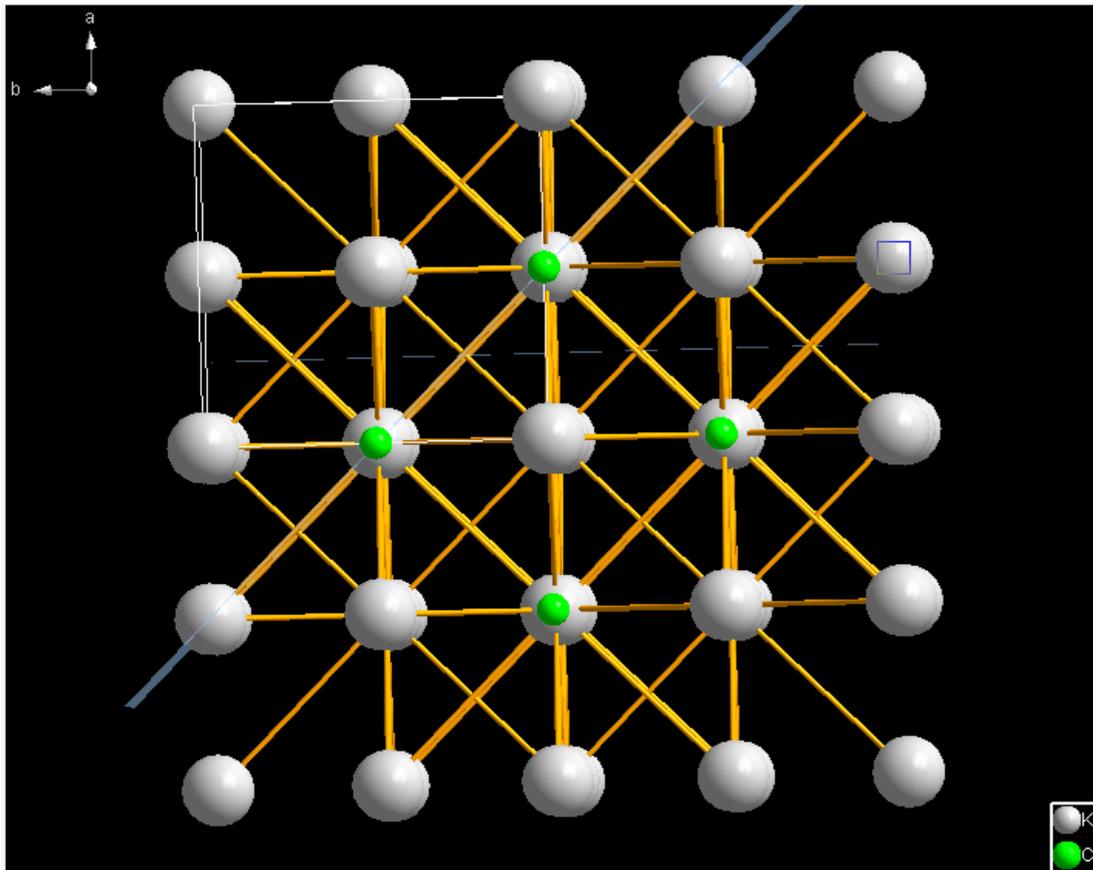


Figure D.6 : Représentation 3D de la sylvite, orientée selon les plans $(4;0;0)$ et $(2;2;0)$

Résumé

Etude des saumures naturelles et industrielles : approche expérimentale et par modélisation de l'extraction du lithium par évaporation THADEE Anne Laure

Nom des co-directeurs de thèse : CEZAC Pierre / SERIN Jean-Paul (LATEP)

Mots-clef : Lithium, saumures, équilibres thermodynamiques, modélisation, PhreeQC

Le lithium est une matière première en demande croissante suite au fort développement des appareils nomades et des véhicules électriques. Ce manuscrit s'intéresse à la production de lithium à partir d'une ressource naturelle : les saumures lithinifères. Une étude bibliographique sur l'extraction du lithium présent dans les saumures a mis en avant que cette dernière requiert des quantités importantes d'énergie, d'eau et de réactifs. Cela met ainsi en évidence l'enjeu environnemental et la nécessité d'améliorer les procédés existants. A cette fin, la présente étude allie la modélisation à un travail expérimental.

Le modèle sélectionné pour calculer les coefficients d'activité des éléments dissous dans les saumures est le modèle de Pitzer (1991). Un travail de paramétrisation a été effectué pour mettre au point une base de données thermodynamiques disposant des éléments nécessaires (propriétés des sels, paramètres d'interaction) à la description des systèmes électrolytiques d'intérêt. Après un travail de validation appuyé sur des données expérimentales issues de la bibliographie, cette base de données, associée au logiciel PhreeqC pour les calculs géochimiques, permet de simuler différentes transformations des saumures (dilution, évaporation, ajout de réactifs). L'outil mis en place a permis d'analyser des scénarios exploratoires de production de zabuyelite (Li_2CO_3) et d'effectuer une étude de sensibilité des paramètres opératoires.

Des travaux expérimentaux sur des saumures modèles ont été effectués sur deux pilotes distincts : une enceinte climatique et une unité d'évaporation. Les techniques d'analyses utilisées pour suivre l'évolution de la composition de la saumure et la qualité des cristaux sont la chromatographie ionique, la DRX et l'EDX.

Le modèle mis au point permet de décrire les systèmes salés complexes à l'équilibre à 25°C. Il parvient à décrire les essais dans le pilote d'évaporation du LaTEP à condition que l'on émette l'hypothèse que la zabuyelite ne précipite pas au cours du temps (sursaturation nécessaire). Il pourrait certainement être optimisé au niveau thermodynamique (spéciations, constantes de solubilité), mais également en y ajoutant une dimension cinétique et transferts liquide-vapeur.

Natural and industrial brines investigation: modelling and experimental approach of evaporative lithium extraction. THADEE Anne Laure

Thesis co-directors: CEZAC Pierre / SERIN Jean-Paul (LATEP)

Key-word : Lithium, brines, thermodynamic equilibrium, modelling, PhreeQC

Lithium is a critical element regarding to the development of portable devices and electric vehicles. This manuscript is dedicated to lithium production from natural lithium bearing brines. A bibliographic review shows that lithium production consumes lots of water, energy and reactive. It underlines environmental issues and the necessity to improve existing processes. In order to achieve this, modeling and experimental work are associated for this study.

The Pitzer model (Pitzer, 1991) is used to calculate the activity coefficients of dissolved aqueous species in brines. After parametrization (salt properties, interaction parameters) and validation with experimental data from literature, a database was optimized to allow the description of key electrolytic systems. Associated with phreeQC software, it is possible to simulate transformations of the brine (such as dilution, evaporation, reactions). It can be used as a predictive tool to explore zabuyelite (Li_2CO_3) production and study the sensibility of the operative parameters (temperature, pH, pCO_2).

Experimental work on model-brines was done on two separate pilots: a climatic chamber and a crystallization unit. The evolution of the brine composition and quality of crystals produced was monitored by ionic chromatography, XRD and EDX.

The model designed in this study can describe the equilibrium of complex brines at 25°C. It can also describe the experiment in the crystallization unit if a hypothesis of supersaturation (Li_2CO_3) is used. It could be improved thermodynamically with more speciation and solubility constants, and also with kinetics and liquid-vapor transfers.