

Déchets et Développement Durable

La réincarnation des matériaux

Farouk TEDJAR

Président RECUPYL SA

Professeur associé Grenoble -INP





Les 4 défis du 21^{em} siècle

1. Changement Climatique
2. Energie : “pic” du pétrole
3. Ressources en eaux
4. Ressources minérales

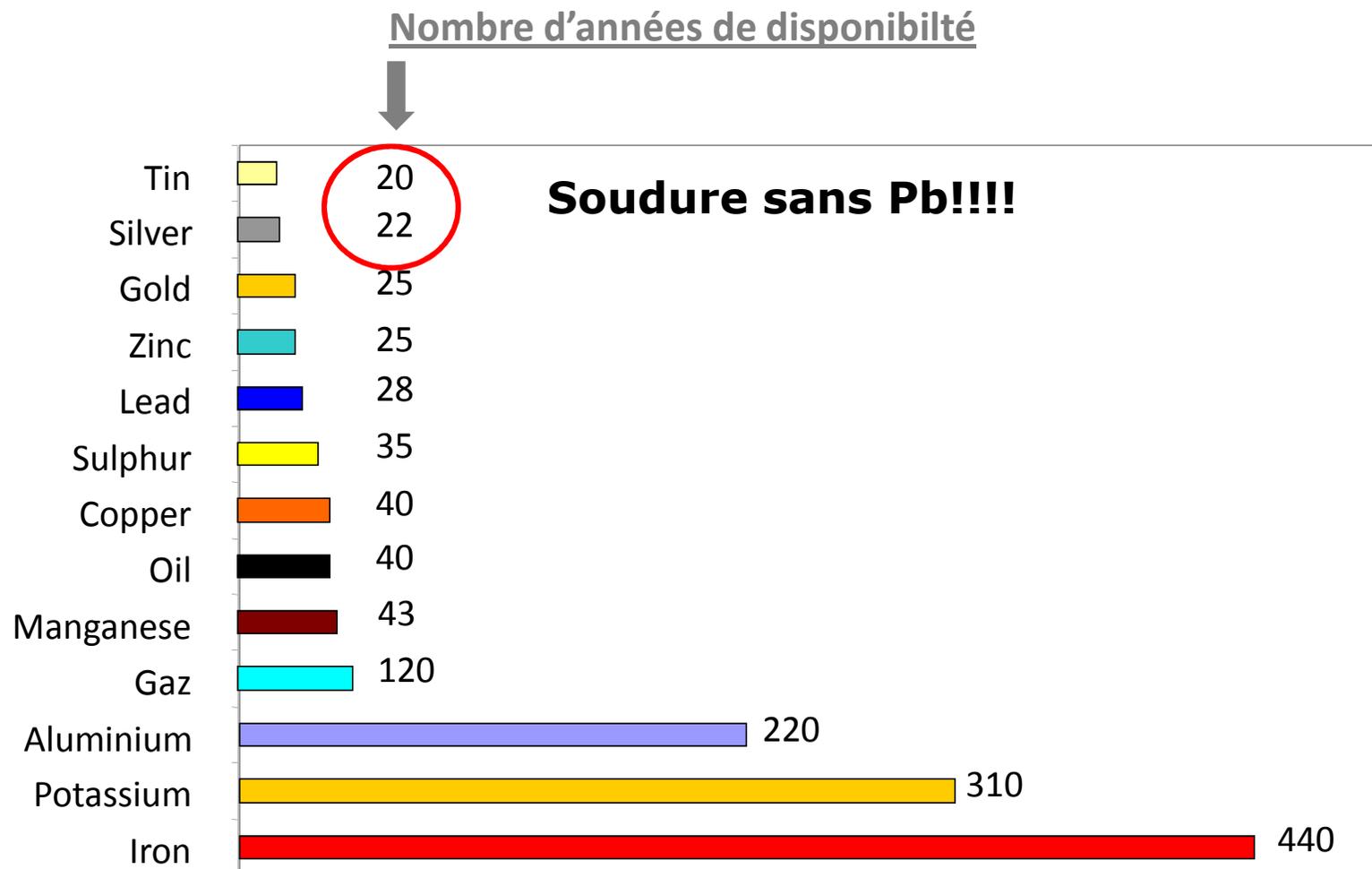




Les réponses

1. Changement Climatique → baisse des émissions CO2
2. Energie → baisse part énergie fossile
3. Eaux → économie et recyclage
4. Ressources minérales → substitution et RECYCLAGE

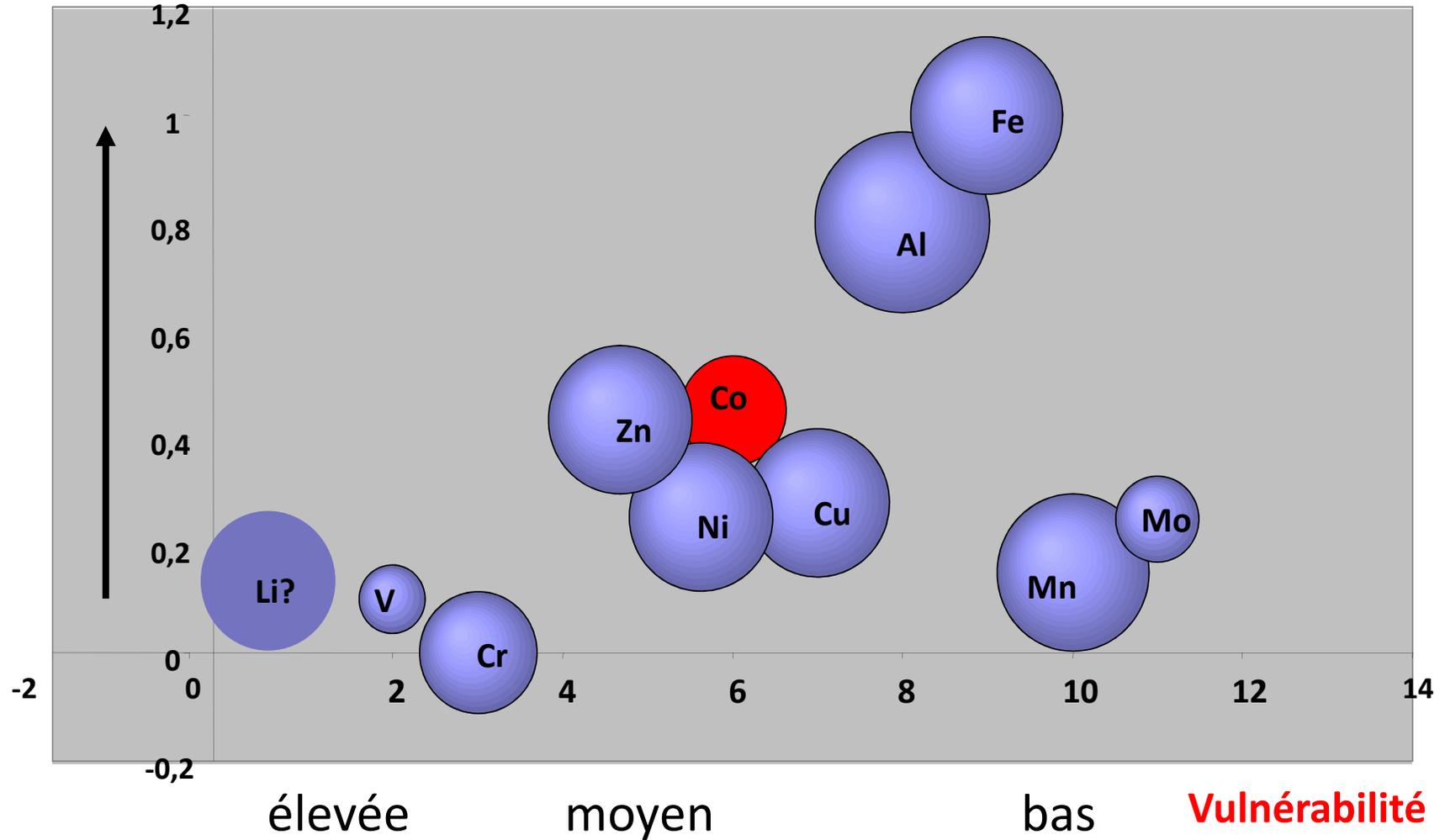




Sources OMPM 2007



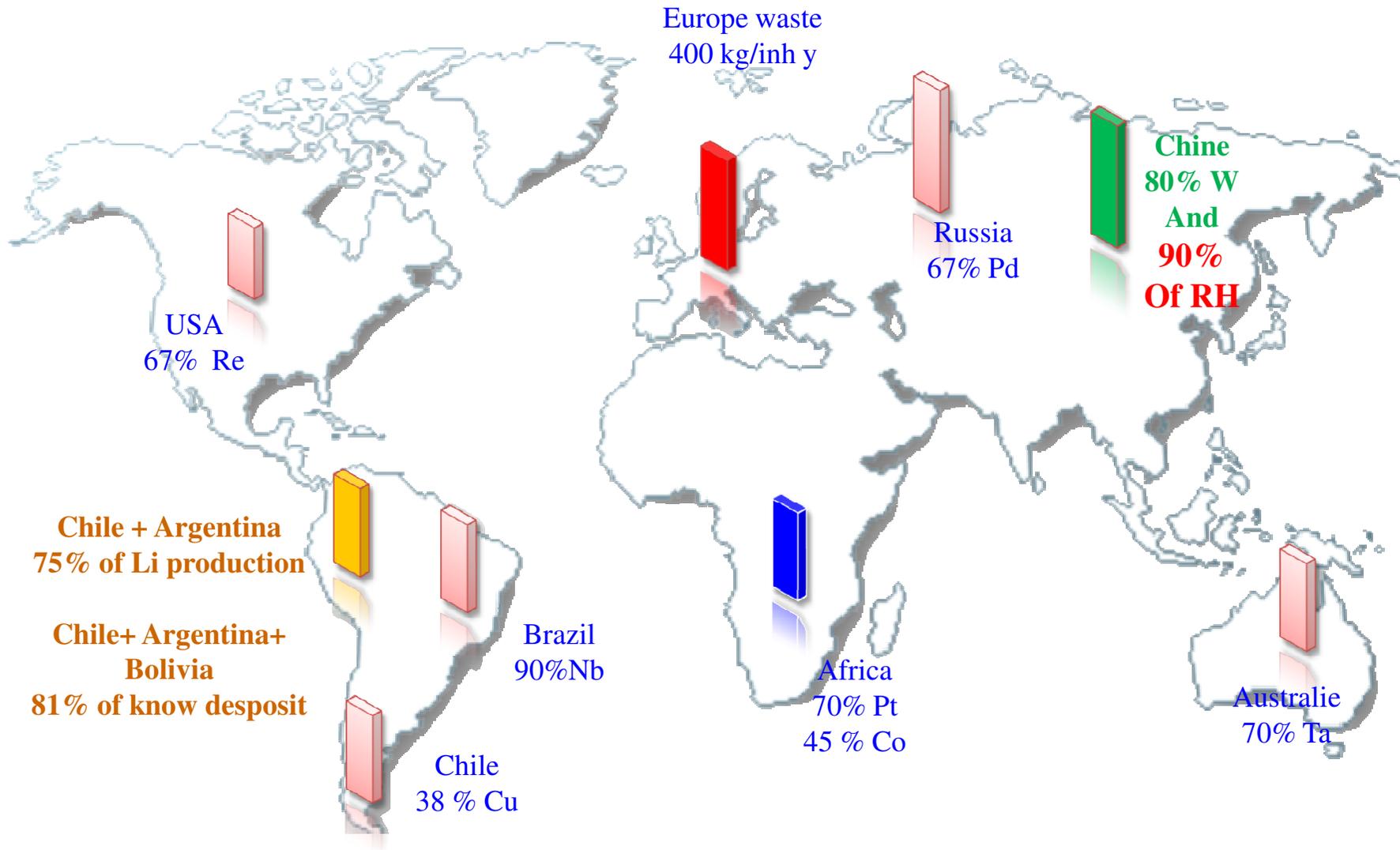
Automonomie



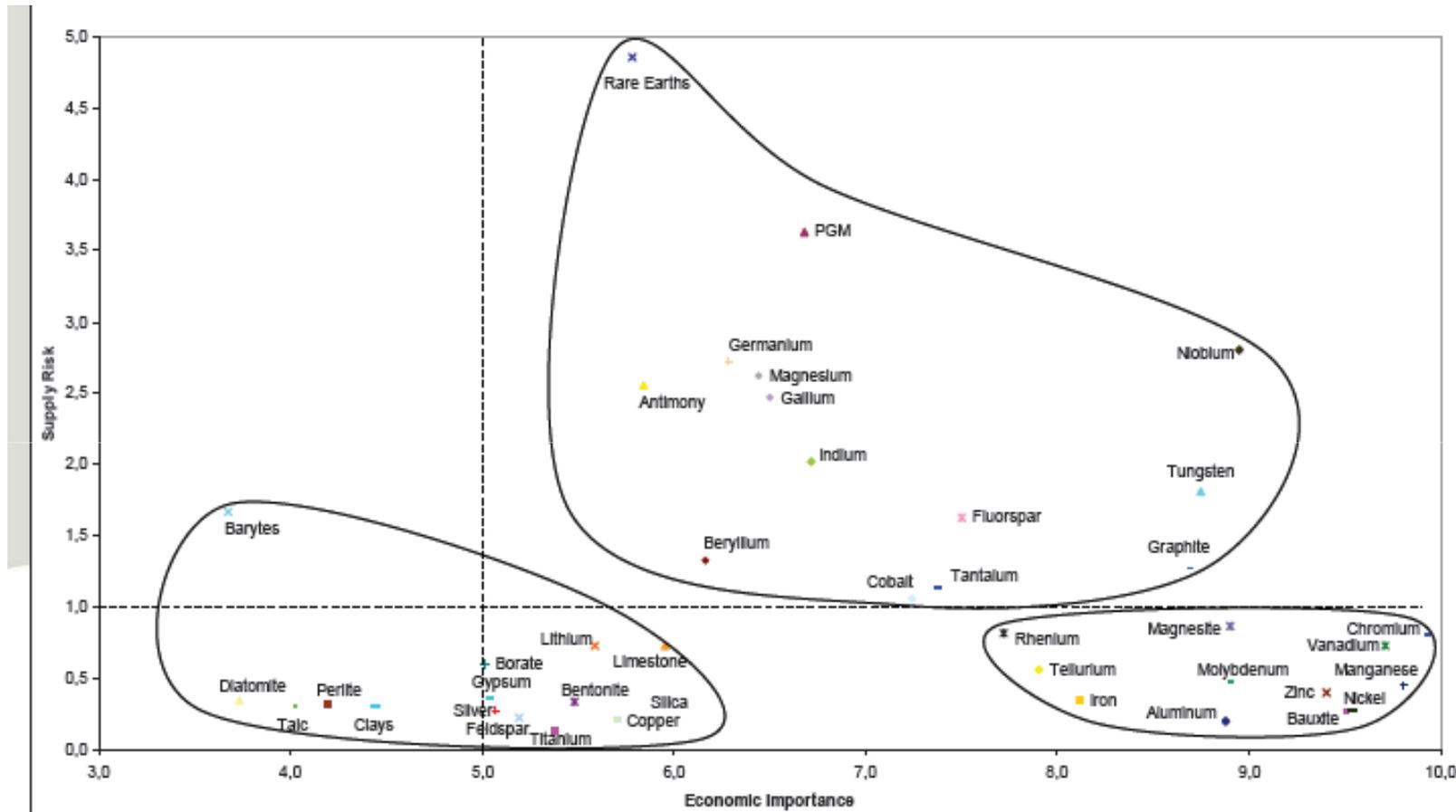


Aspect Géopolitique

Concentration des ressources stratégiques



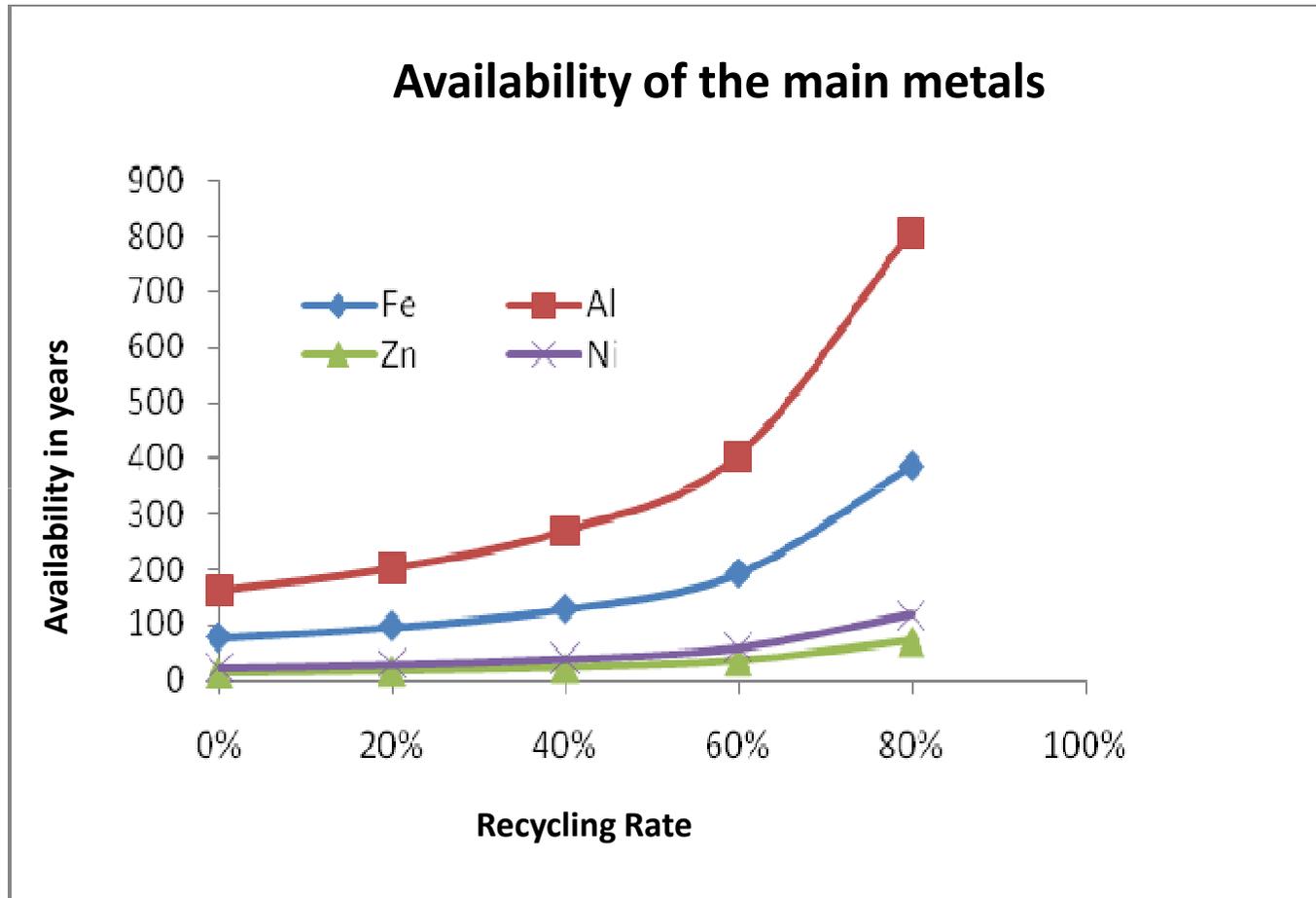
Classification of the 14 critical metals for EC (Madrid report July 2010)



The “Raw Materials Initiative”: a new challenge for the EU recycling industry” DG Industry and enterprise (Brussels , September 15, 2010)



Nécessité de rechercher d'autres sources!!!!

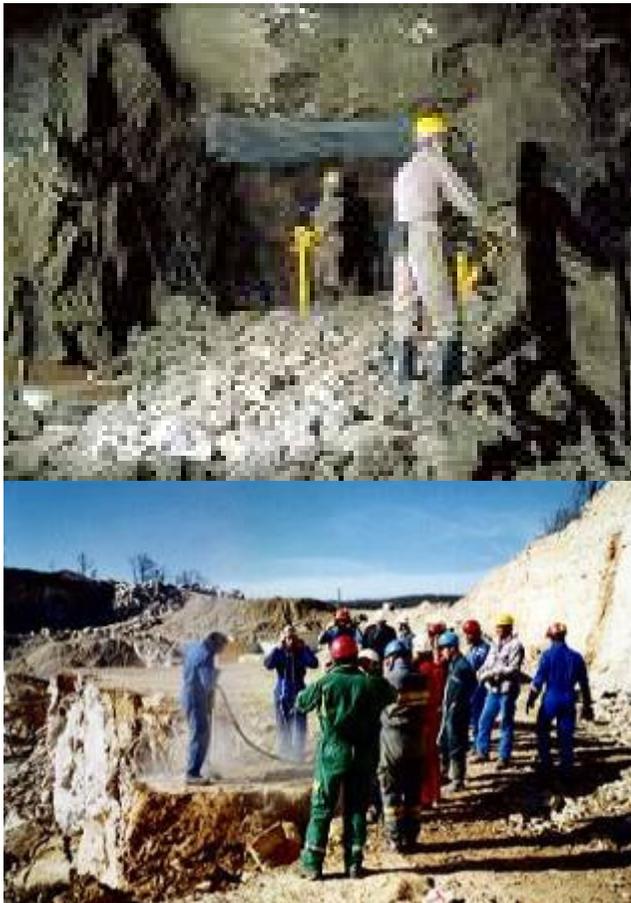


Durabilité des ressources métalliques

La solution est autour de nous

De l'ancienne mine ...

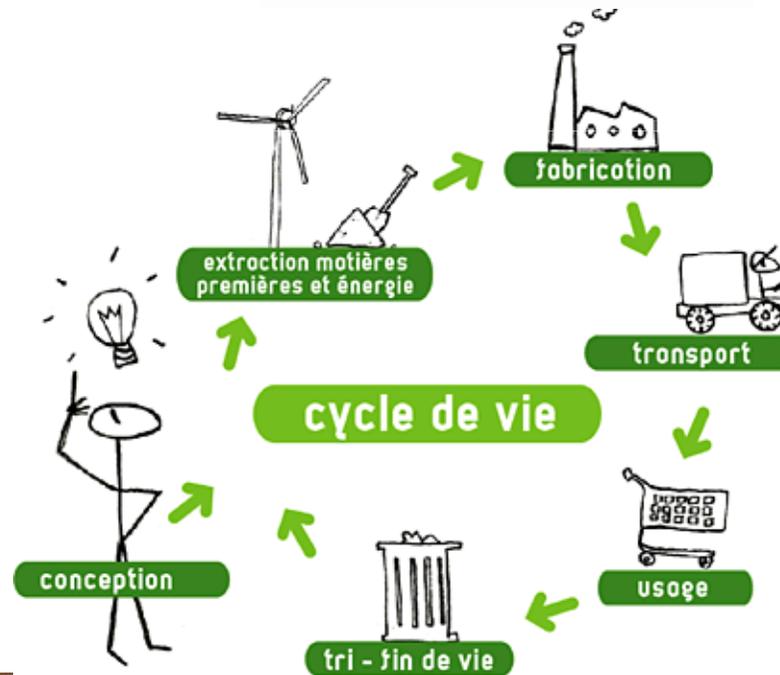
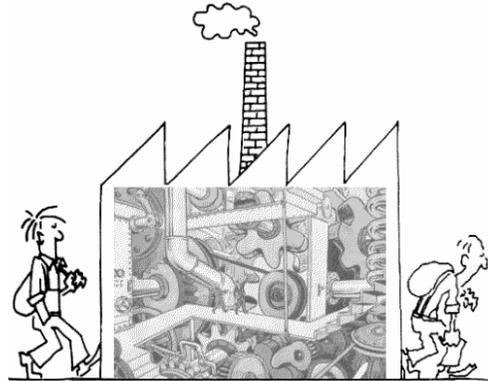
... À la mine "urbaine"



Mais l'organisation de la "réincarnation" des matériaux nécessite l'adhésion de tous les acteurs de la chaîne

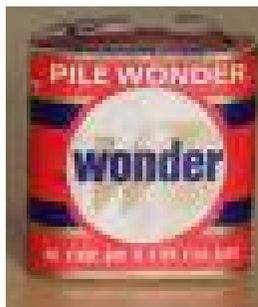


Pour cela nécessité ABSOLUE d'organiser une chaîne ou cycle de vie pour tout PRODUIT



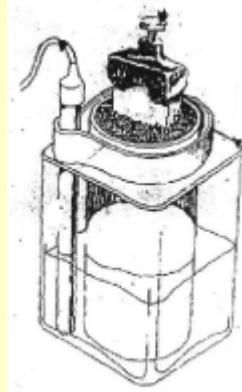


Exemple du segment des piles et accumulateurs





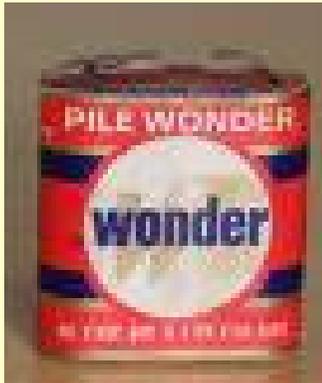
Evolution des piles et accumulateurs



1890



2010



1930



1998

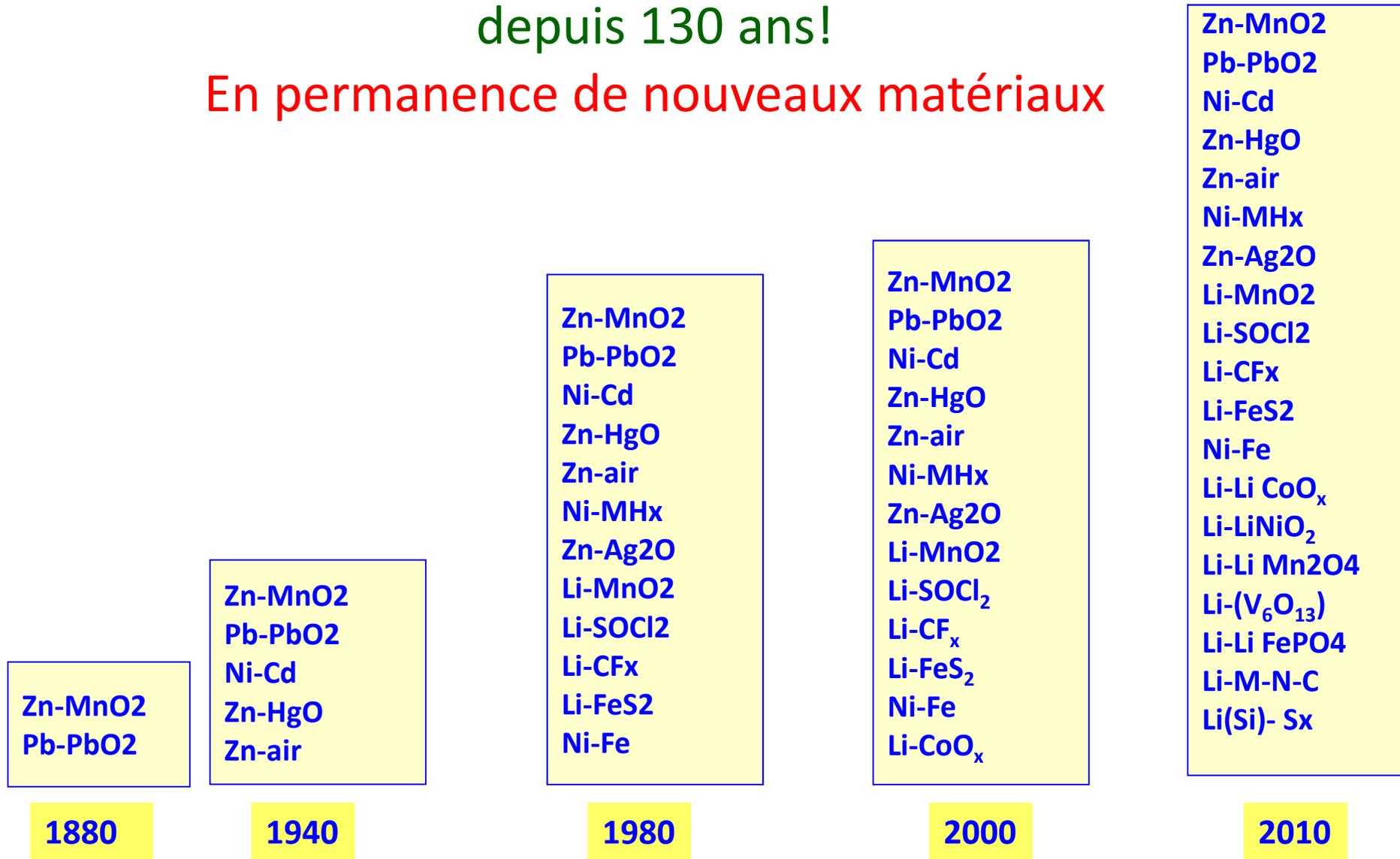


Evolution de la consommation



Évolution de la chimie des générateurs électrochimiques depuis 130 ans!

En permanence de nouveaux matériaux



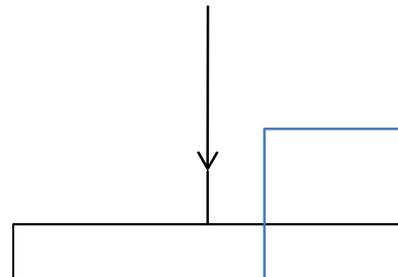


Recyclage des piles alcalines et salines



Europe = 180 000 T/an

Réincarnation en.....



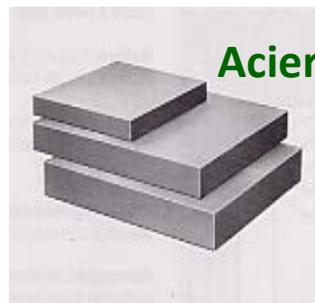
28 000 acier

32 000 T Zinc

35 000 manganèse



bordures d'autoroute
Acier galvanisé

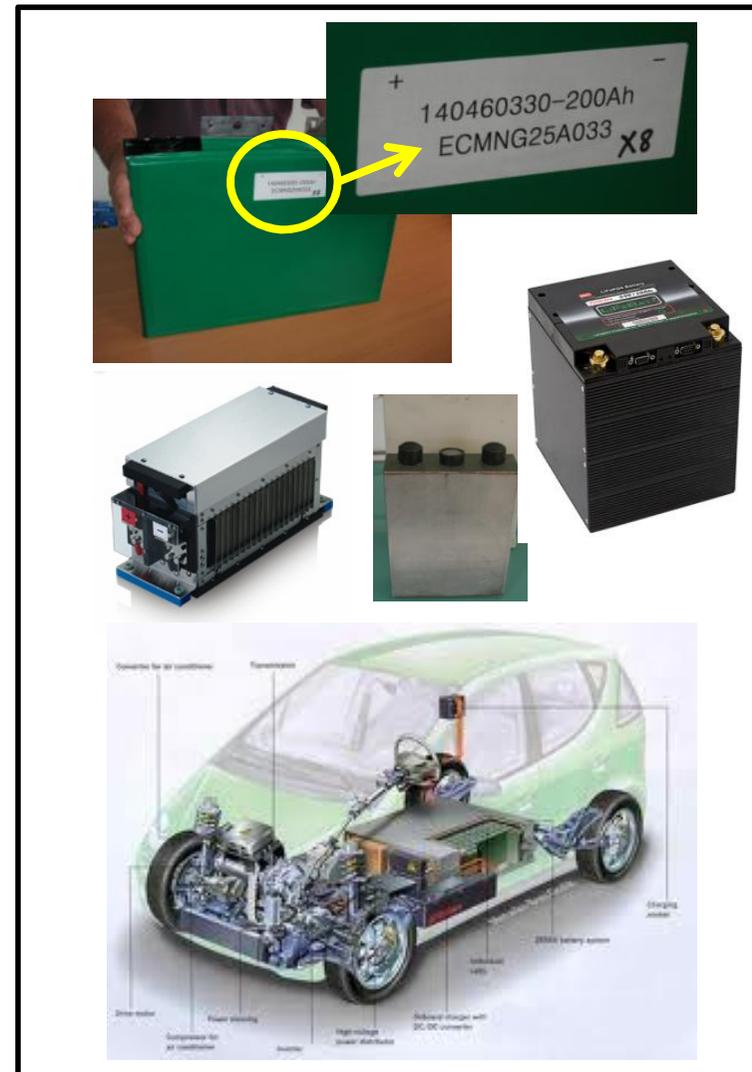


Acier dur au Mn

Céramiques
Au manganèse

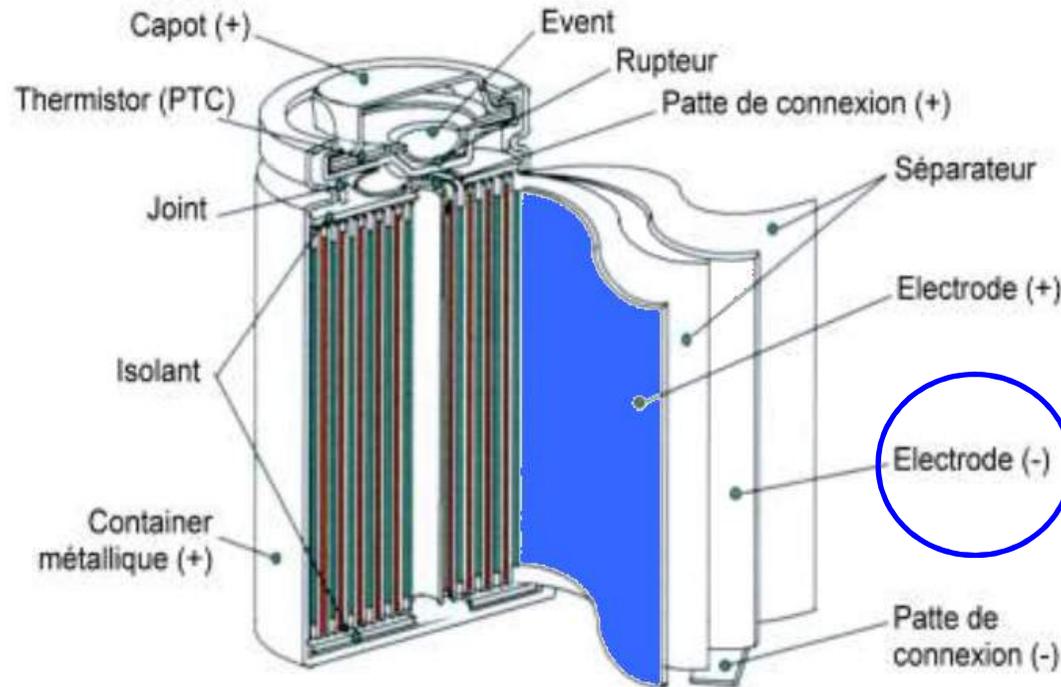


Les batteries Li-ion un segment très riche et très dynamique

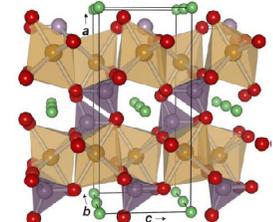
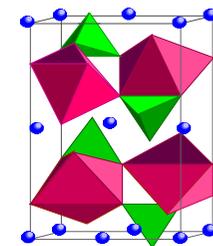
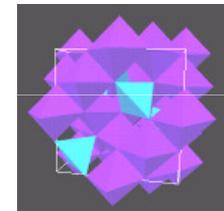
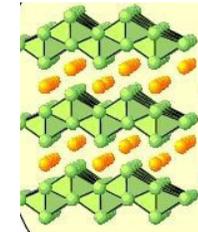




Les batteries Li-ion: une chimie très variée



- LiCoO₂
- LiMn₂O₄
- LiFePO₄
- LiMPO₄
- LiNCA
- LiNCM

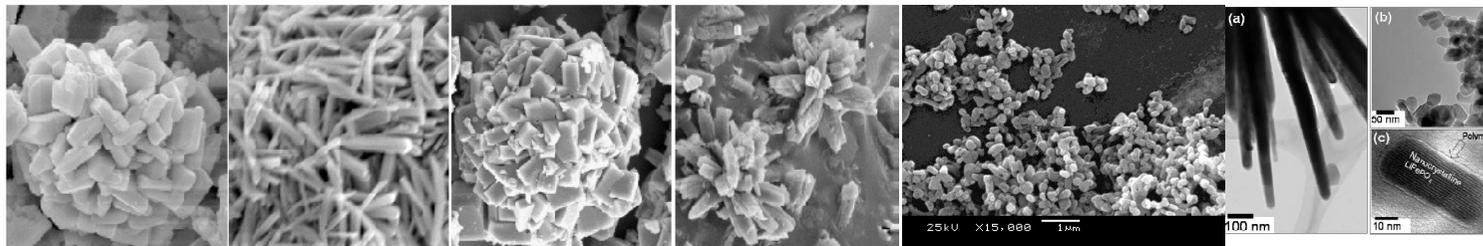


$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$

LiMnPO_4

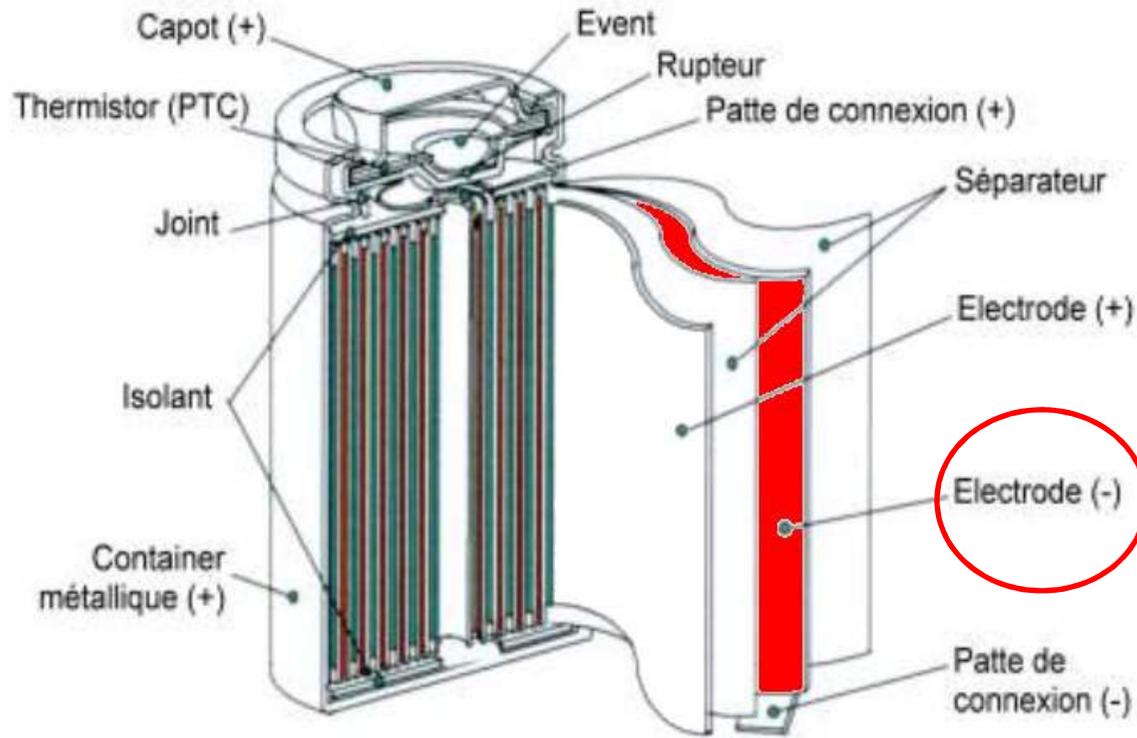
$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.33}\text{PO}_4$

$\text{LiMn}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{PO}_4$



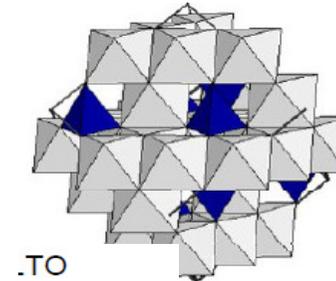
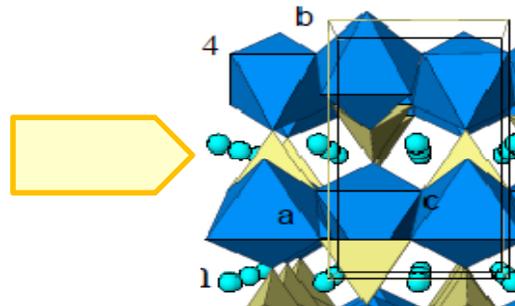
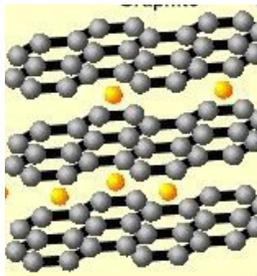


Tendance des anodes



- Graphite
- Silicon based anode
- SiO₂ based anode
- Tin base anode
- Titanium based anode

Évolution de matériaux 2D aux matériaux 3D



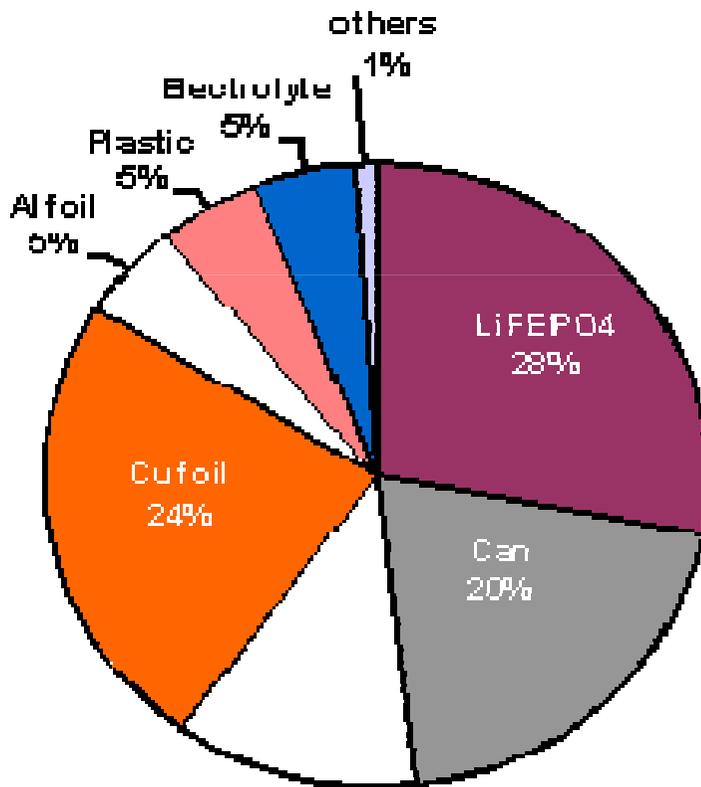


Equation de recyclage et conservation de ressources Grenoble INP

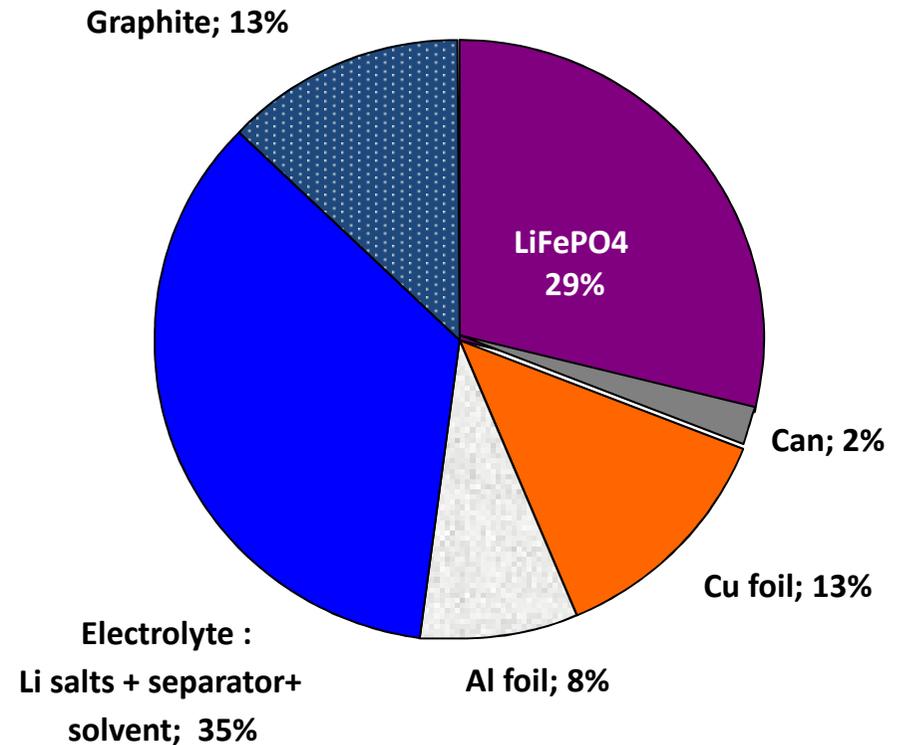
Exemple de batteries lithium ion à base de LiFePO4



Composition gravimétrique



Composition du coût



Cibler tous les composants



La durabilité de ce segment
passe par la maîtrise du lithium

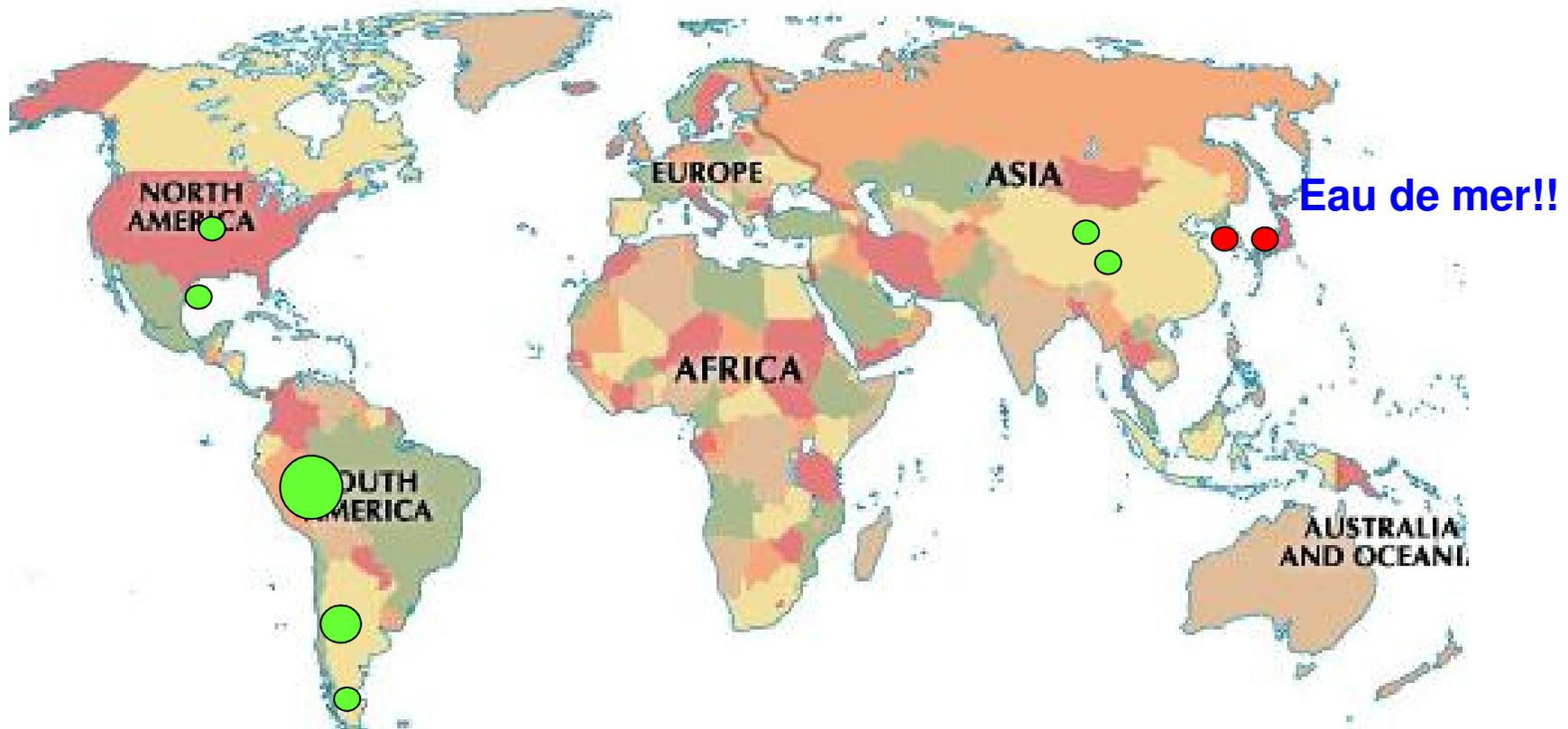


Demande / offres ???



Ressources Limitée?

Difficulté d'accès





Ressources naturelles en Lithium



Salar de Uyuni (Bolivia)

0.025%



Salar de Atocama (Chile)

0.14%



Silver peak Nevada

0,023 %

To be concentrated until 6%

And separate Na; K; Mg and ca

needs from 3 to 6 months par campagne



Average Li in batteries

3.5 %

continuous Process from 100 to 1000 kg/h





Exemple : Durabilité des ressources en lithium de l'ancienne mine à la mine "urbaine"



250 T de mienrai
(spodumène)

ou

750 T de saumure



Pour produire
1 Tonne de Li
On a besoin de...



28 T de batterie Li-ion
portable

113g Li /kWh

Ou **de** batteries
EV





Recyclage des batteries lithium ion

Quelle voie ?

Au cours du recyclage ne pas « baisser » en fin de vie
l'économie de CO2 du VE et HEV

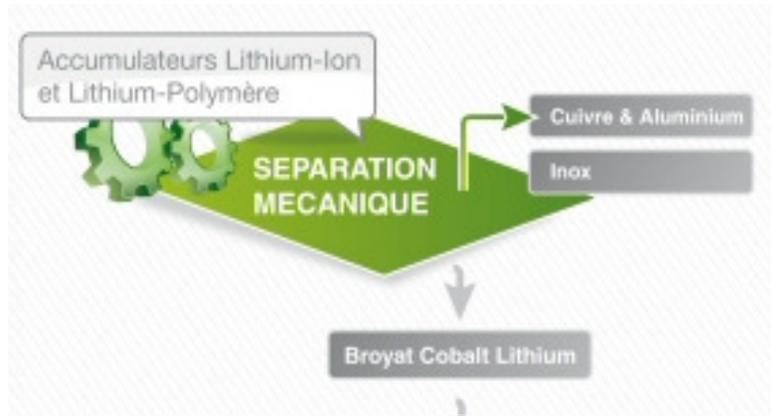
**Les électrons « verts »
doivent le rester jusqu'au bout!!!**





Recyclage des batteries lithium ion par voie Mécano-chimique

Réincarnation des métaux en



Acier inox



Sels de cobalt



Carbonate de Li



Secteur des Terres Rares Batteries nickel métal hydrures



Terres Rares...vraiment rares ...sauf en Chine!!!!

88% de la production mondiale



The richest in Bayar Obo **Mine** (Inner Mongolia)
View Google earth

Monazite deposit
with 2.8 % of RE



Urban **Mine**



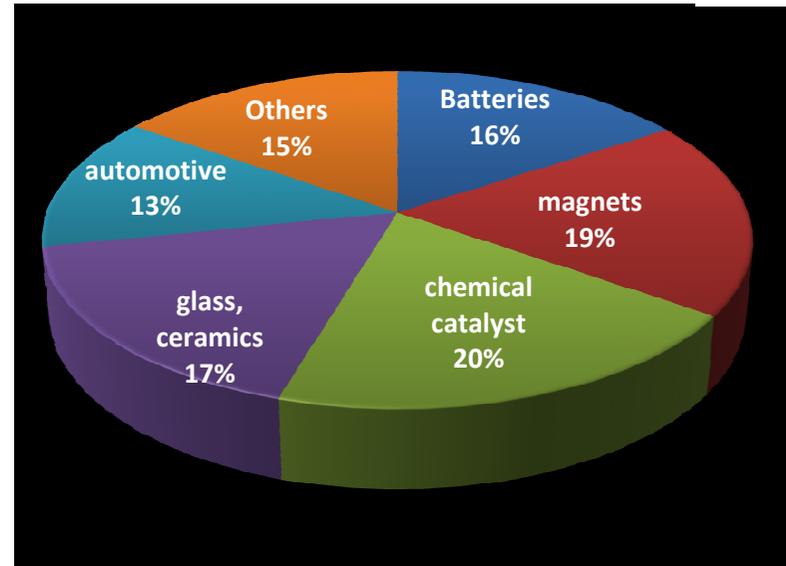
Negative Electrode (3 brands)

La, Ce, Nd, Pr

90 à 150 kg/T of batteries



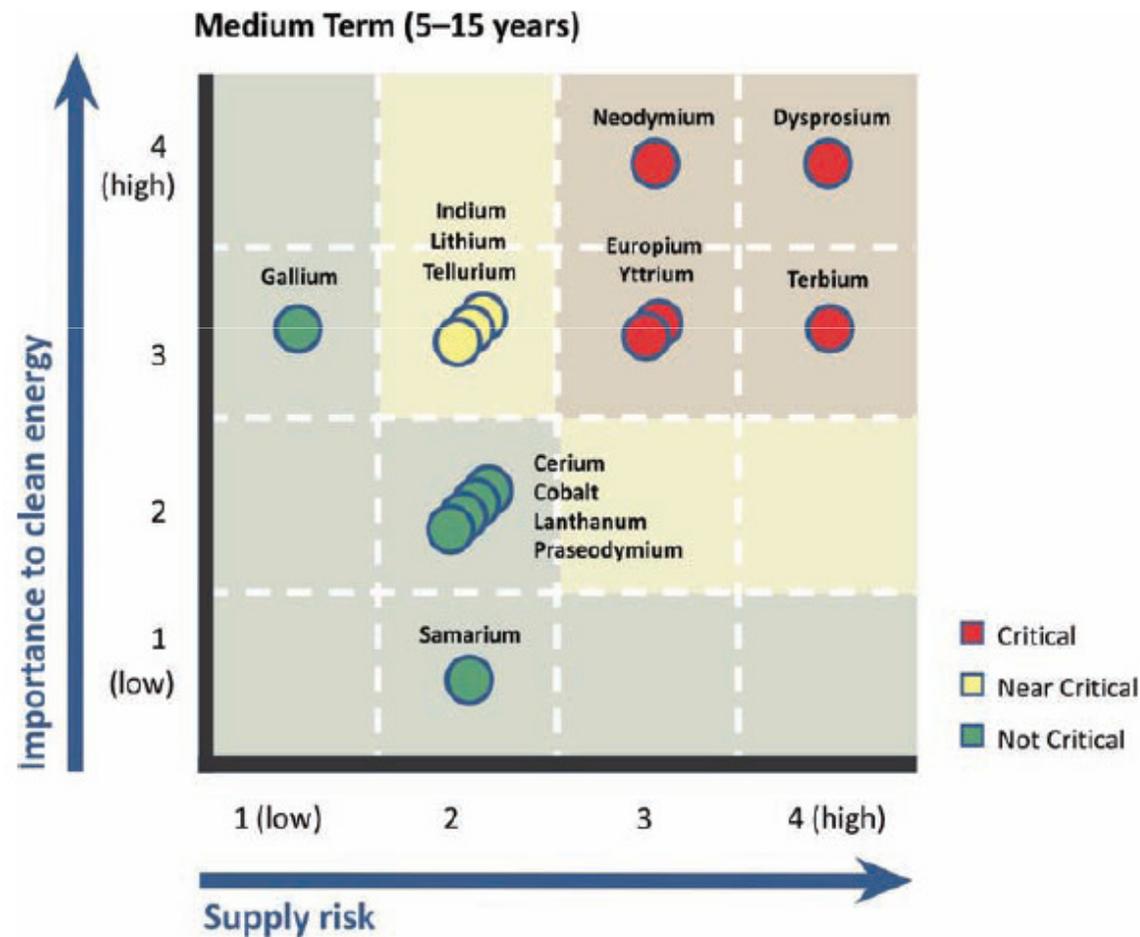
Utilisation des Terres Rares



Ex. **Wind turbine**
1MW need 500 to 800 kg
of Neodyme
(NdB magnet)

Application	Magnets	NiMH batteries	Catalysis	Display and optic	Glass Additives
Metals	Nd, Pr, Dy, Tb, Sm	La, Ce, Pr, Nd	Ce, La, Nd La, Ce, Pr, Nd	Eu, Y, Tb, La, Dy, Ce, Pr, Gd ,	Ce, La, Nd, Er, Gd, Yb

Situation de la disponibilité de Terres Rares



Sources: US Dpt of Energy, critical materials January 2011



Réincarnation des fractions de la batterie Ni-MH



100 kg of batteries

Ni concentrate
38-42%

Anode powder
25-31%

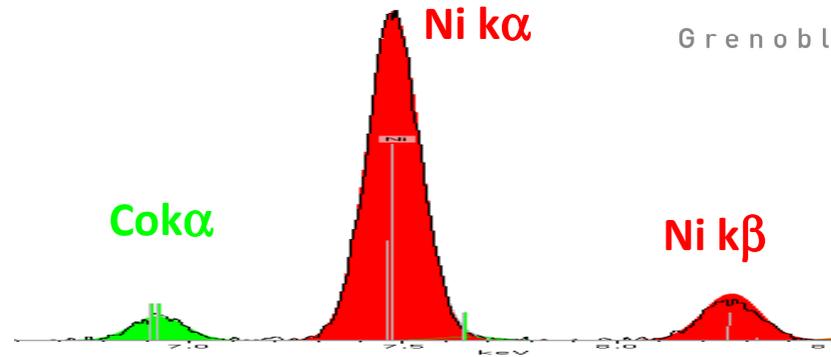
Stainless steel
15-18%

Mixed plastics
8-12%

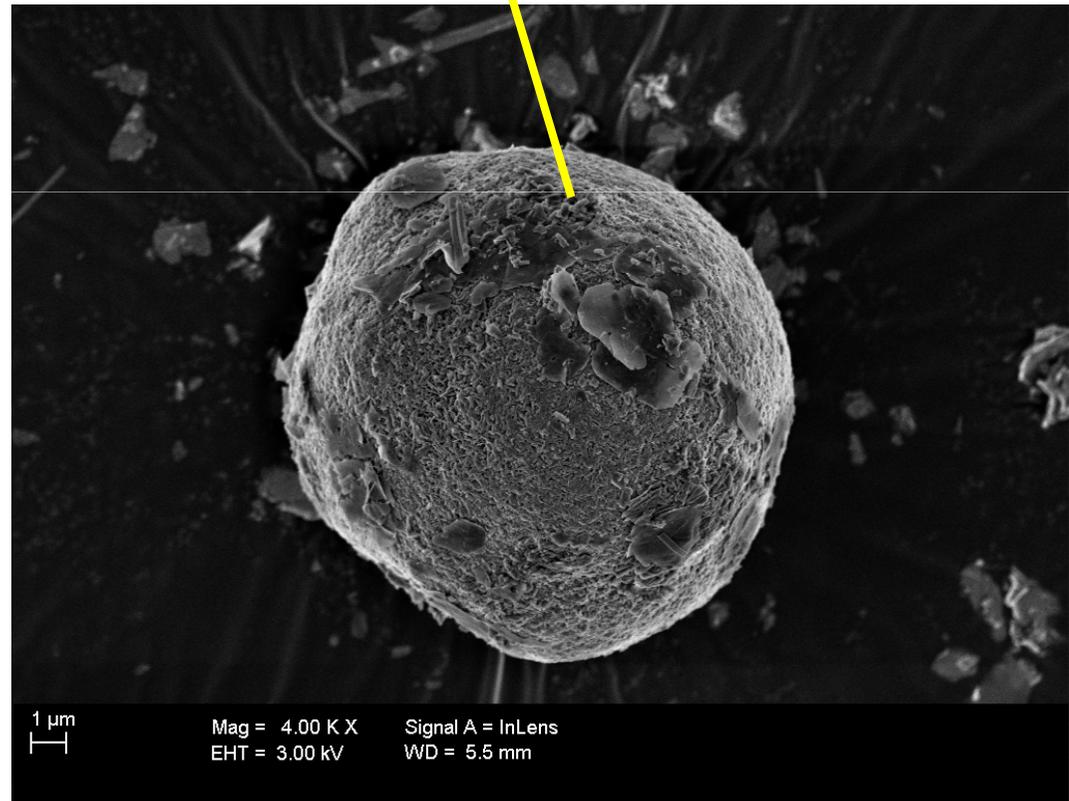




Fraction magnétique Retour vers chimie du nickel

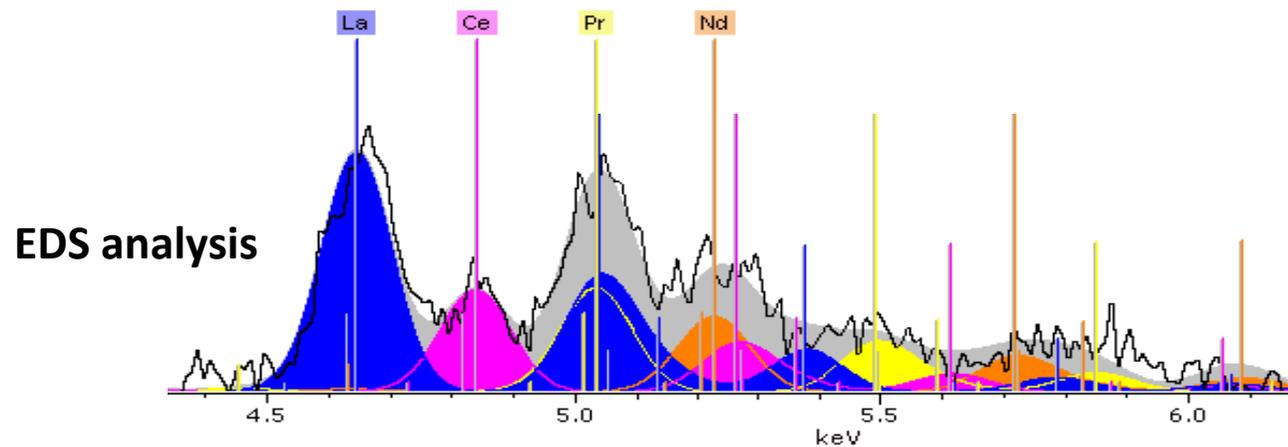
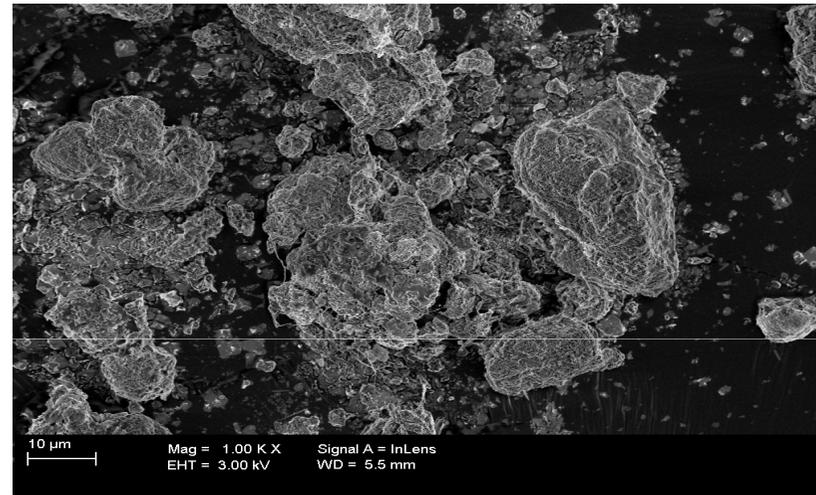


EDS analysis



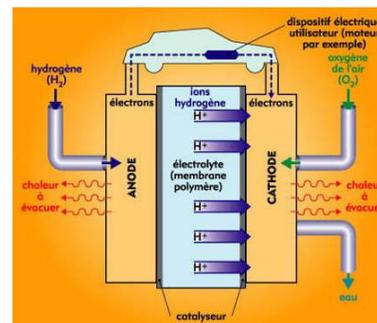


Fraction de composé « hydrures » Véritable concentré à base de Terres Rares (plus riche que le meilleur minerai disponible)



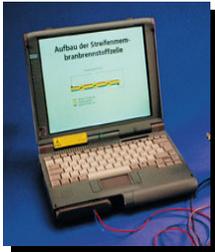


Un autre segment d'énergie, une autre sources de métaux: Les Piles à Combustibles



Un champ d'application varié

portable



Transportation



Spatial



Stationary



10 W

100W

1 kW

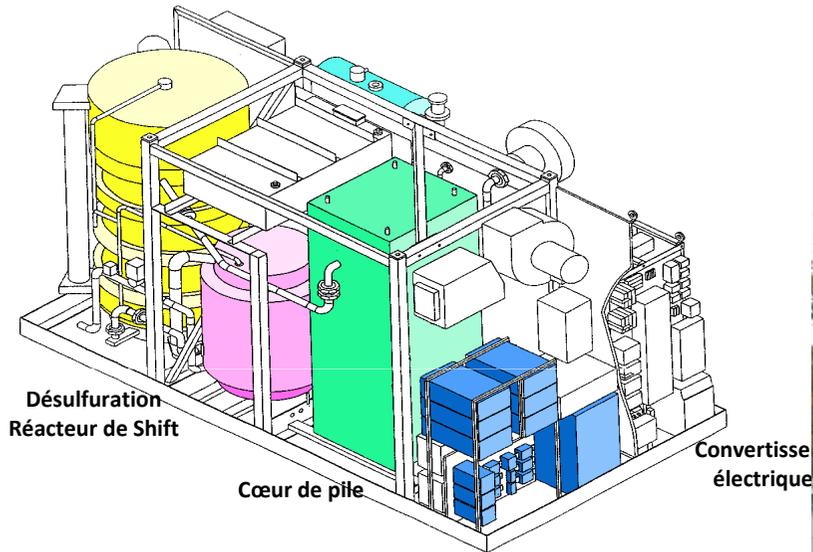
10 kW

100kW

1 MW



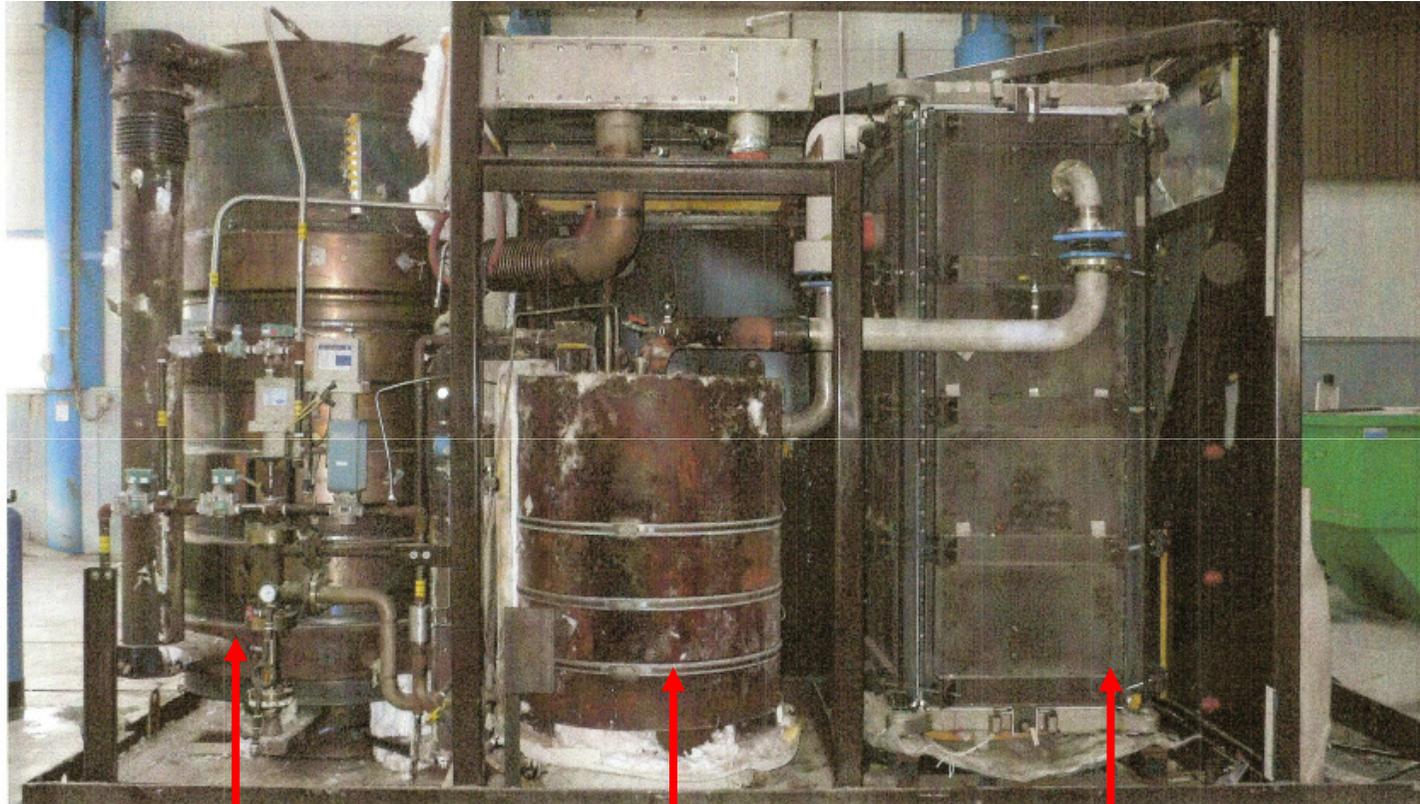
Première expérience européenne pour RECUPYL: Démantèlement de la 1^{er} pile à combustible de 200 kW Arrivée en fin de vie (station essai GDF-EDF de Chelles)



Démantèlement (1)



Démantèlement (2)



Réforming

desulfurator

Heart of cell



Récupération intégrale des Composants électriques



Traitement du cœur de pile



Bilan massique et taux de recyclage

Item	concentration	gross mass	Net recovered	réincarnation
Acier normal	100%	12720	12720	Plaque acier
Acier Inox	100%	2642	2642	Barre inox
catalyseur1		360		
Zinc	41.1%		148	Métallurgie
Cuivre	37.8%		136	Métallurgie
Résidue	11.0%			
Catalyseur 2		90		
Zinc	72.0%		63	Métallurgie
Alumine	1.0%			réfractaire
Nickel	27.0%		24	métallurgie
Electrode+				Platine secondaire
Graphite	0.05%	1974	0.987	Procédés métallurgique
électrolyte		210		
DEEE	77%	2560	1980	Concentré de cuivre
Packaging		1100		
Total weight kg		21656	17714	

Taux de recyclage de 88%



Ecrans CRT ou LCD



**De véritables mines de Terres Rares (Y, Eu),
d'Indium et de Baryum**



Le produit

Composants en fin de vie

La « réincarnation »



Composants électriques



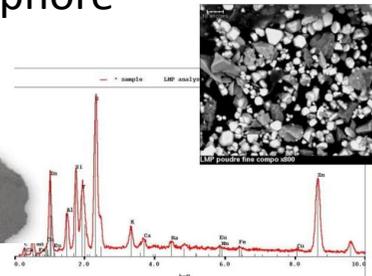
Dalle



Cone



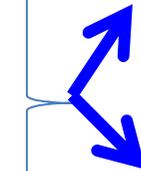
Poudre luminophore



Le produit

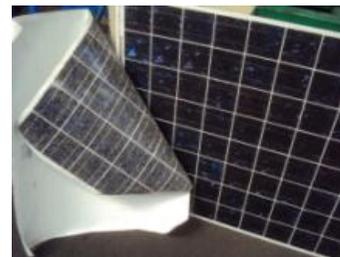
Composants en fin de vie

La « réincarnation »



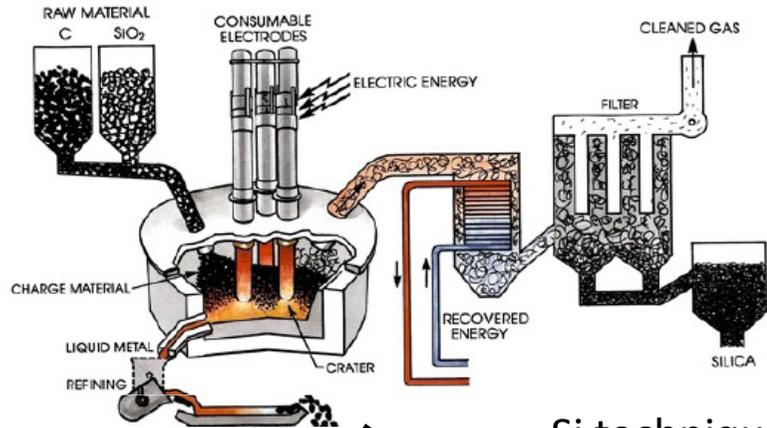


Cellules photovoltaïques



Production Si primaire

Carbo-réduction du Quartz
 $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}, 1900^\circ\text{C}$



Si technique



Voie métallurgique

Affinage
(principalement Bore, Phosphore)

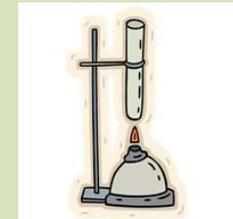


Voie chimique

Voie chimique, Chloration
 $\text{Si} + 3\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{SiHCl}_3$



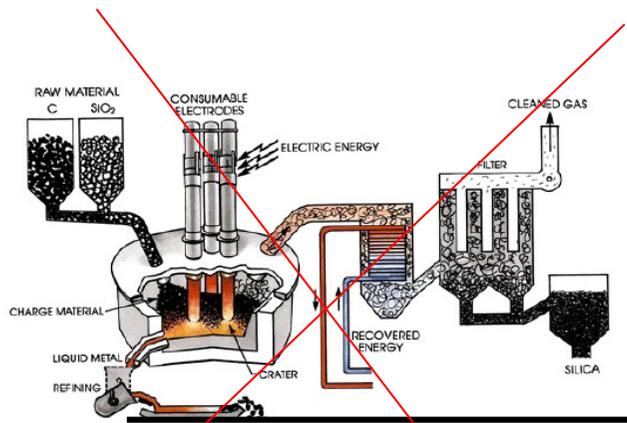
Distillation



Réduction
 $\text{SiHCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3 \text{HCl}$



Globalement il faut entre 8 et 14 kWh/kg de Si métallurgique produit et environ 3 T de CO₂/T de Si produit



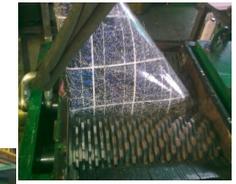
Economie d' environ 10 kWh et 3 kg de CO2 par Kg de Si produit

Si technique



Voie métallurgique

Voie chimique



Verre trempé



Back sheet (mélange de polymères)

Résidus (poussière) de production de l'acier par four à arc





Production d'acier par four à arc (EAF) Grenoble INP



↑
**Déchets de ferrailles
Y compris acier galvanisé
Et véhicules hors d'usage**

**Poussières aciéries électriques
20 à 30 kg/T acier**



Fe, Z, Pb, Cd, S, Cl etc...

Filière classique de recyclage des poussières d'aciérie

- 1- réduction du zinc et volatilisation
- 2- oxydation du zinc en oxyde
- 3- formation de laitier à base de fer



Zinc oxyde (+Pb, Cd, Cl)
De 20 à 35%



Slag contenant tout le Fe (de 65 à 85%)

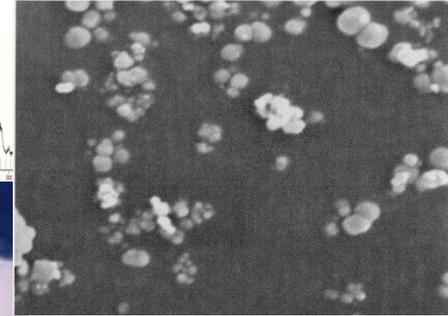
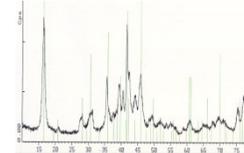
Le produit

Le procédé de conversion

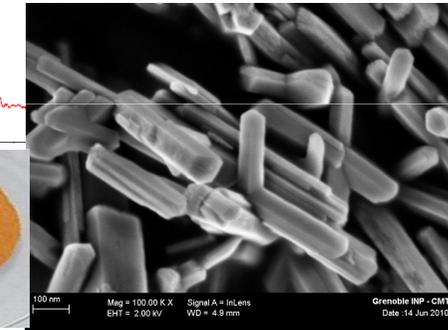
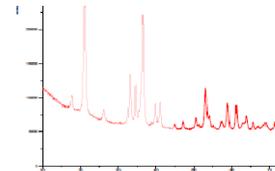
La « réincarnation »



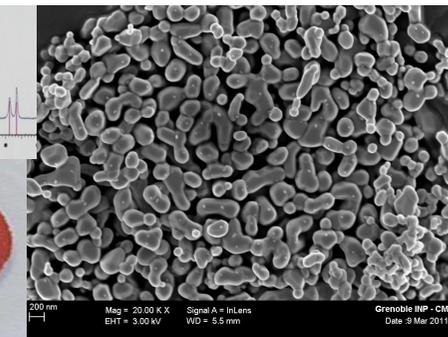
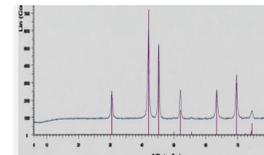
Hydrométallurgie acide



Hydrozincite



Goethite, pigment jaune



Hématite, pigment rouge



En traitant les déchets pour minimiser
leur impact environnemental.....

Eviter de créer de nouveaux impacts!!!!





Quelle futur pour un recyclage conciliant toutes les nouvelles contraintes?



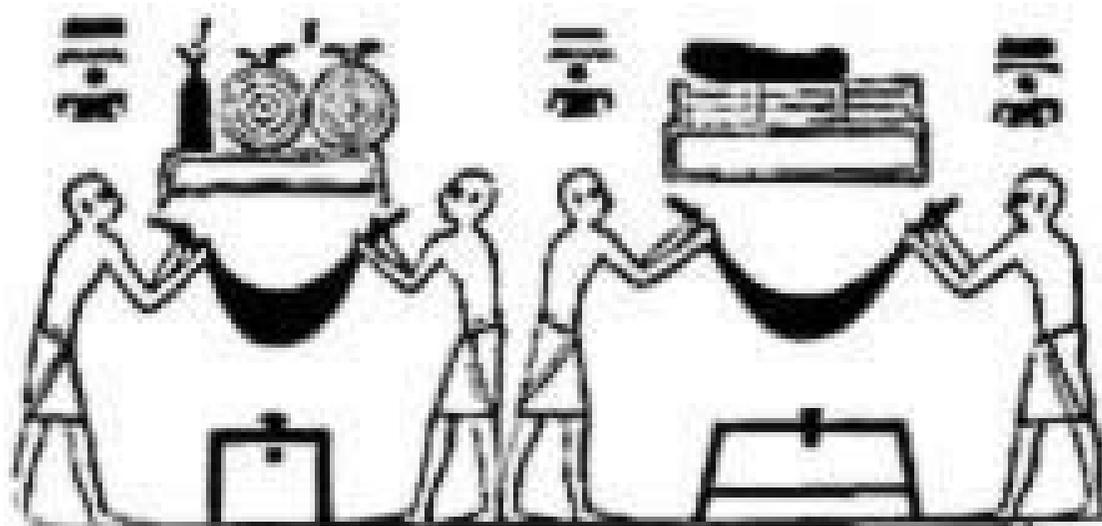
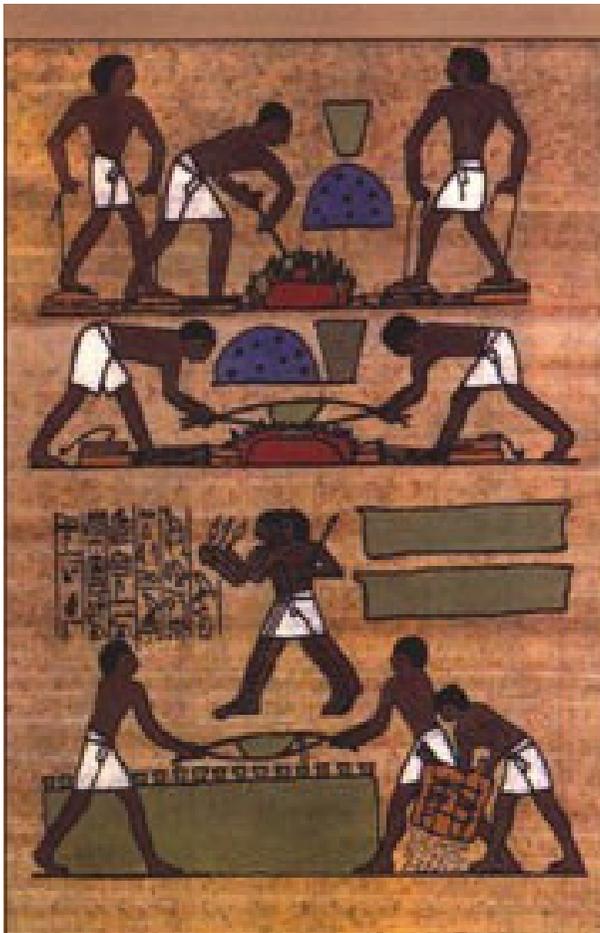
- Production de CO₂,
- émissions dans l'air et dans l'eau,
- préservation des ressources
- Limitation de nouveaux impacts



L'hydrométallurgie est une solution!!

Certes la métallurgie est millénaire!!!

Mais l'hydrométallurgie aussi!!!

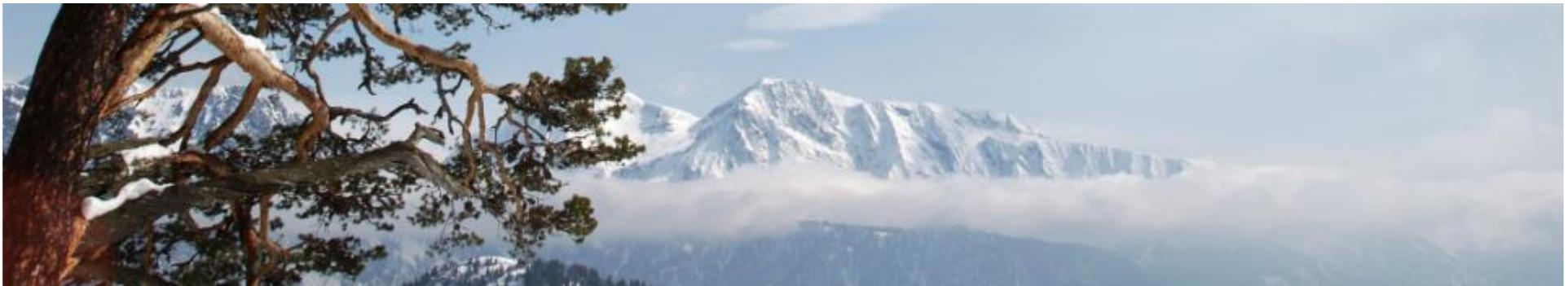


Filtration de sulfures métalliques



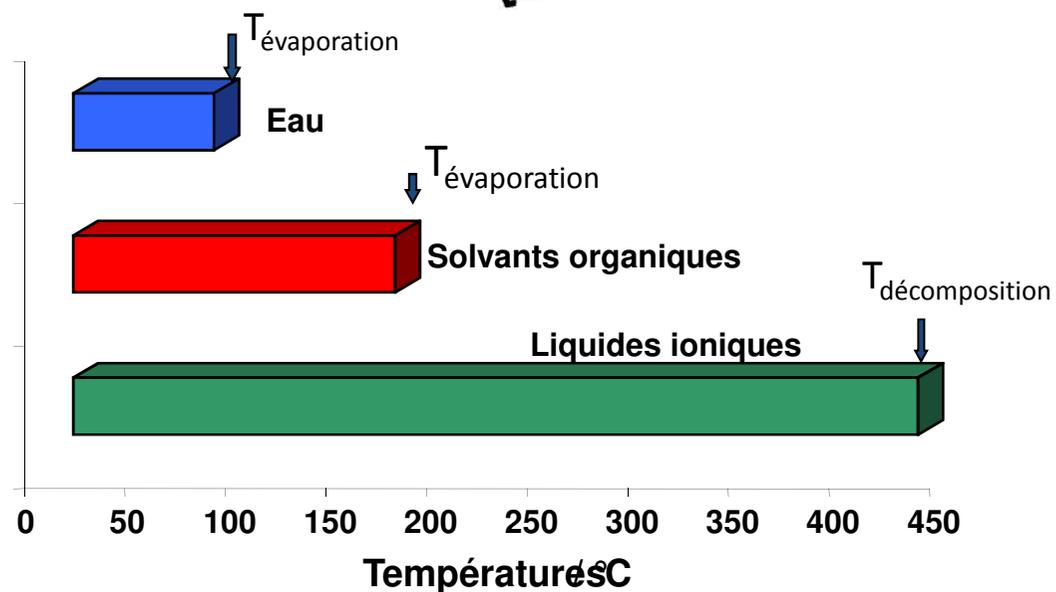
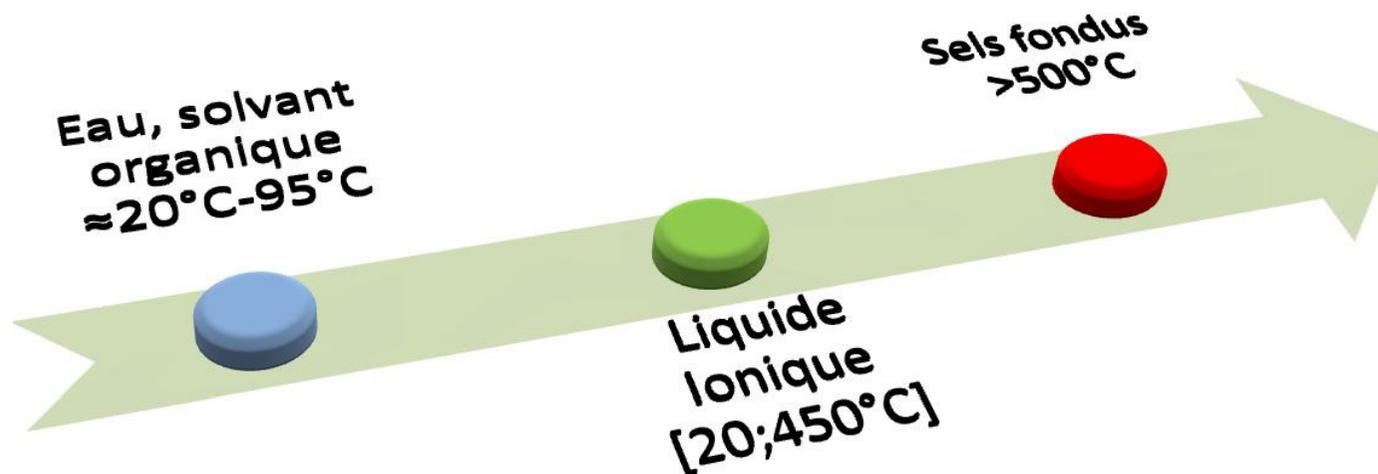


Au-delà de la chimie classique, il y a un besoin
d'une chimie verte non seulement
pour la Production mais aussi pour le Recyclage





Les Liquides Ioniques un nouveau milieu réactionnel appliqué au recyclage





De larges avantages!!!



Liquides ioniques



Solvants organiques

Pression de vapeur saturante

Négligeable : **Non-inflammable**
Non-volatile

Importante: **Inflammable**
Volatile

Propriétés physico-chimiques

Fenêtre électrochimique / V: **4-6**

Fenêtre électrochimique / V: **4**

Viscosité / cP: **22-200**

Viscosité / cP: **0,2-100**

Solvatation: **Variable**

Solvatation: **Faible**

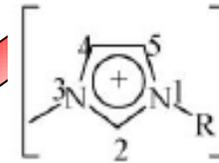
Problématique majeure pour l'industrie

Le prix

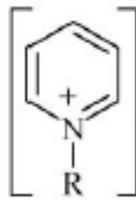
La pollution

Des propriétés « à la carte »

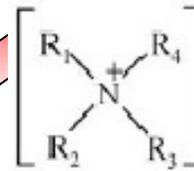
- Limite du potentiel cathodique pour dépôt
- Viscosité
- Propriétés thermiques: $T_{\text{décomposition}}$, T_{fusion}
- Prix
- Impact environnemental



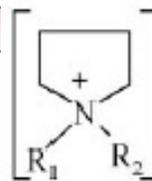
1-alkyl-3-methyl-imidazolium



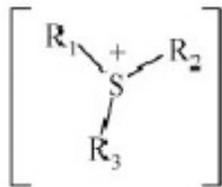
N-alkyl-pyridinium



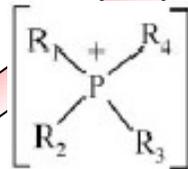
Tetraalkyl-amonium



N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium

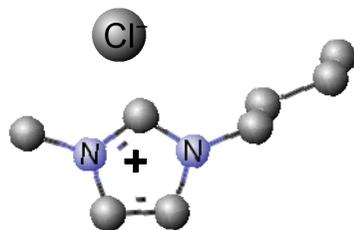


Trialkyl-sulfonium



Tetraalkyl-phosphonium

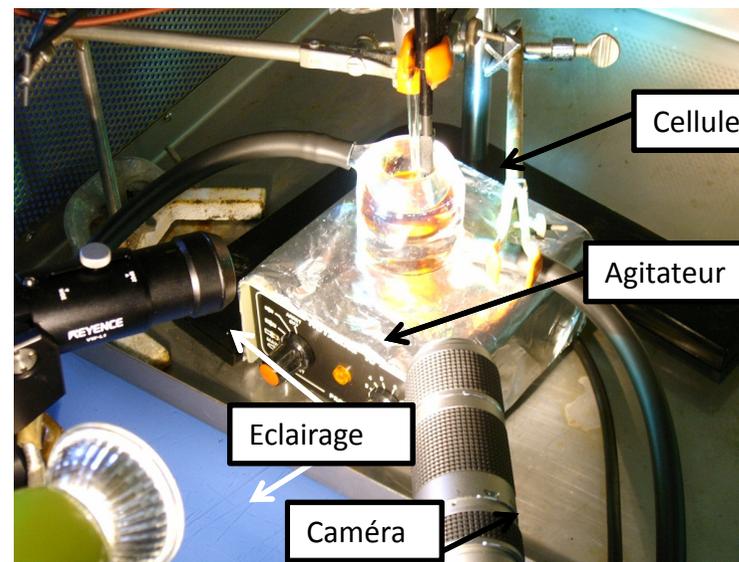
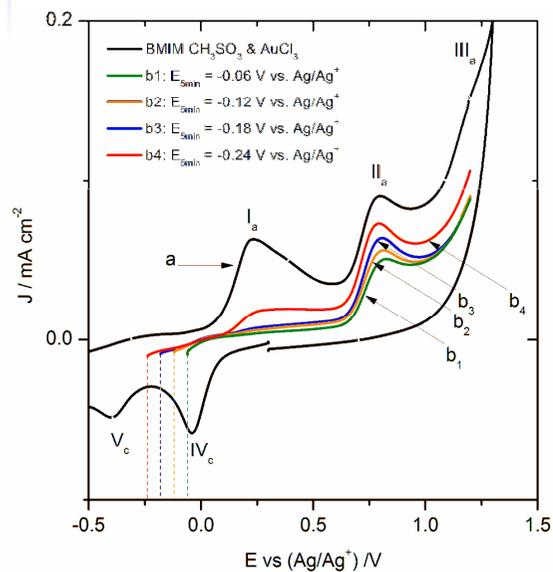
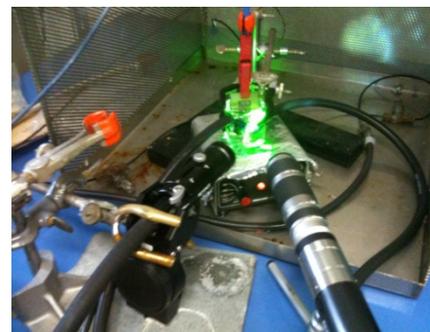
Application à la récupération de l'or à partir de DEEE



BMIM Cl

5h, 80°C, Air

Ox1 + Add1

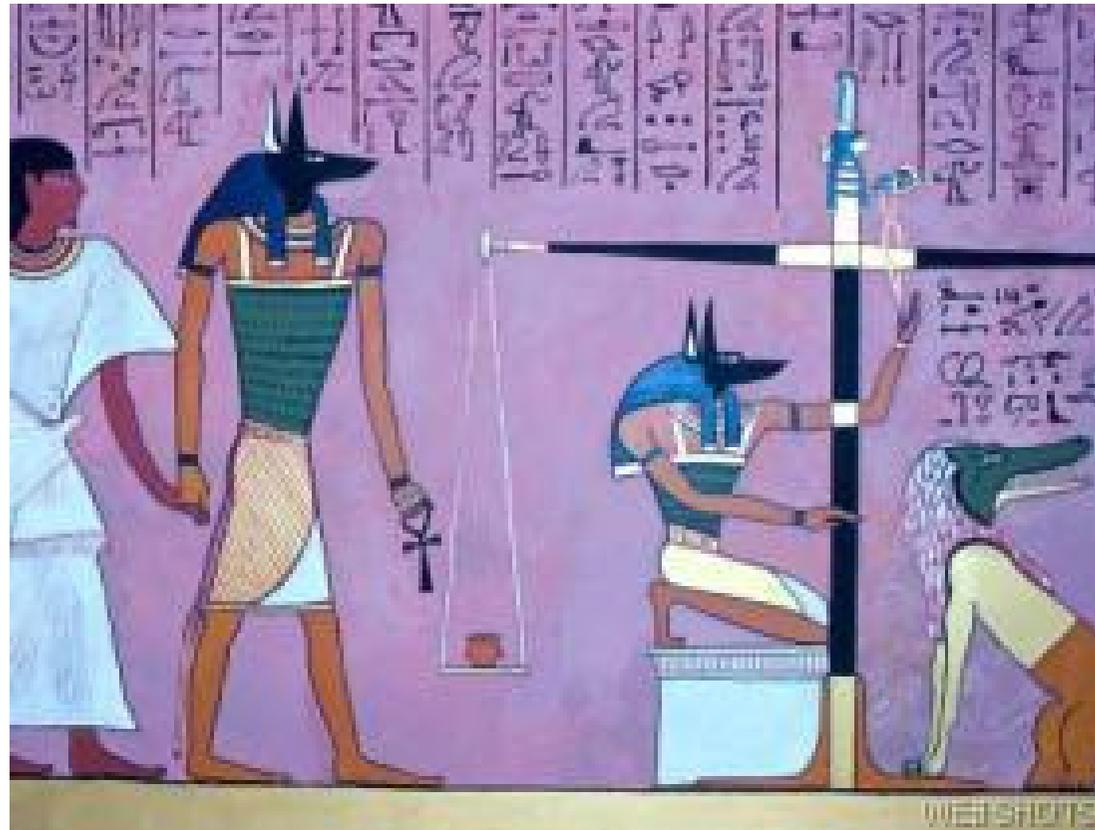


(*)E. Billy, E. Chaînet and F. Tedjar, *Electrochimica Acta* **2010**, *In Press*,

Ceci ouvre la porte à un procédé industriel
de récupération de l'or sans cyanure

En conclusion
On peut dire ...

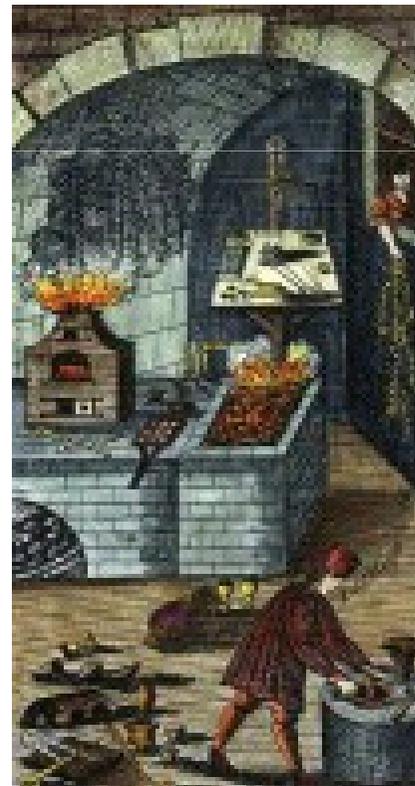
Il est possible de réincarner les métaux



mais on peut aussi dire ...

Si les anciens alchimistes

Tentaient de changer le plomb en or



.....les nouveaux “alchimistes”

Changent les déchets en or !!!

