

# Déchets et Développement Durable

## La réincarnation des matériaux

**Farouk TEDJAR**

**Président RECUPYL SA**

**Professeur associé Grenoble -INP**





## Les 4 défis du 21<sup>em</sup> siècle

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

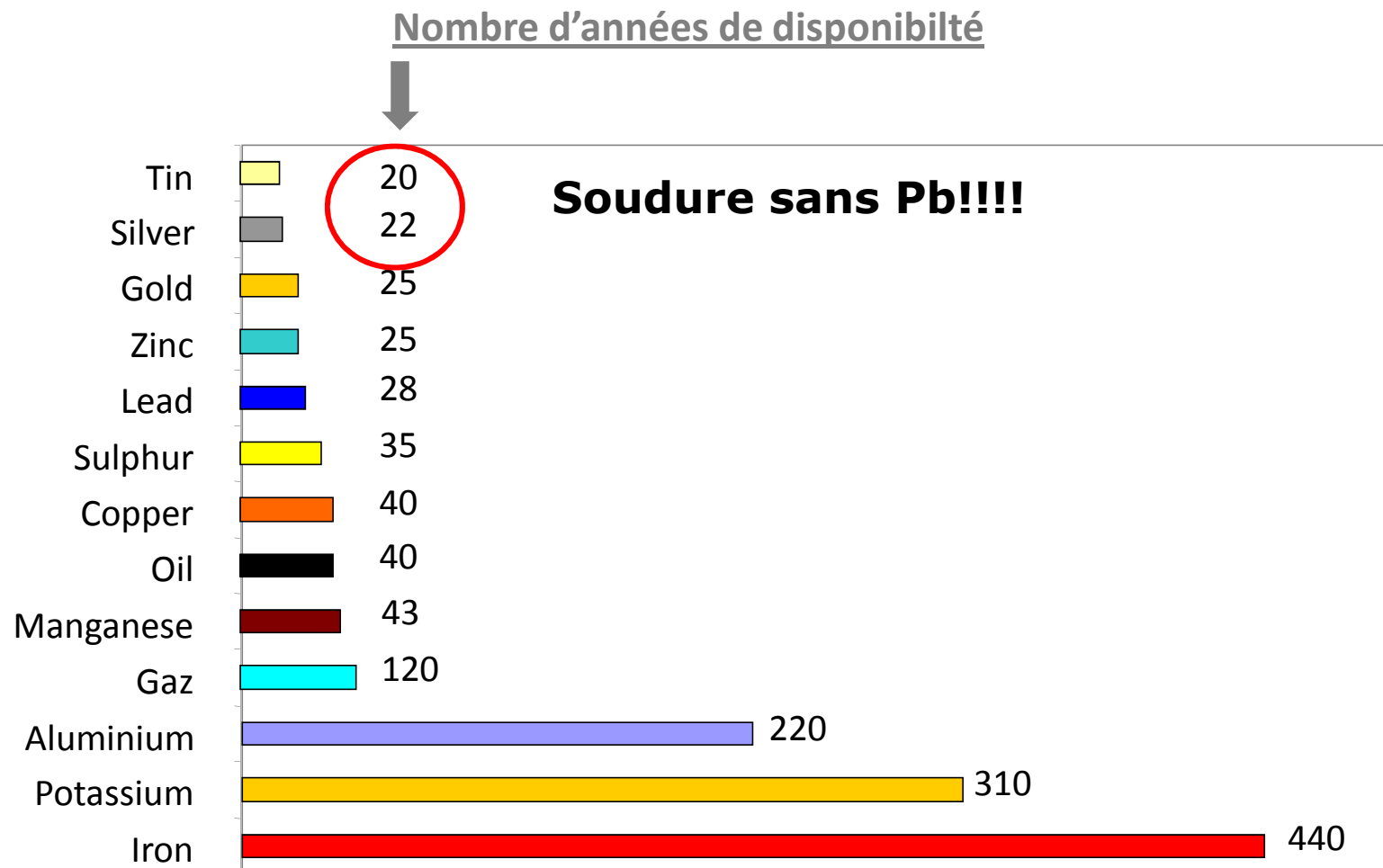




## Les réponses

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



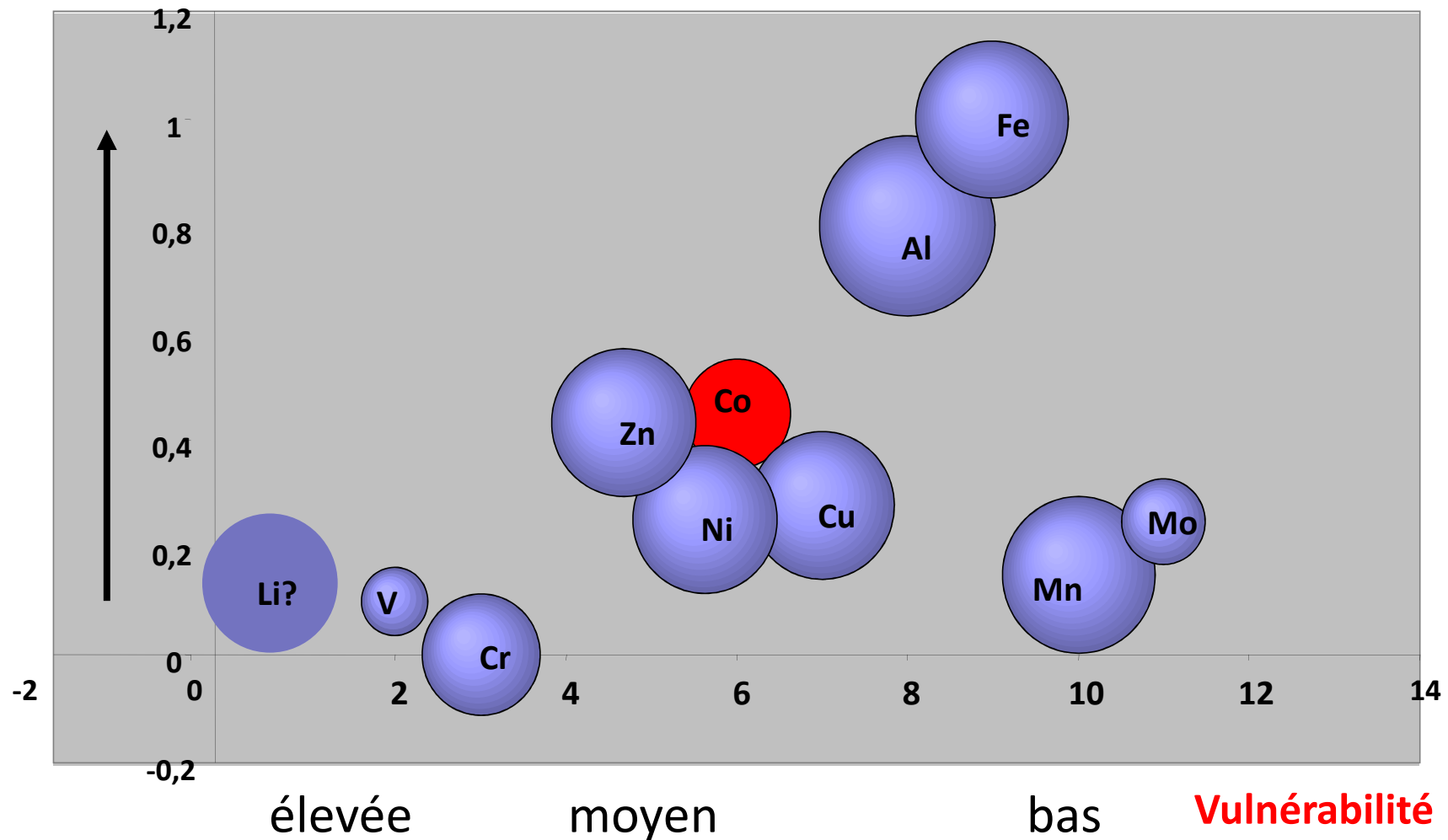


Sources OMPM 2007





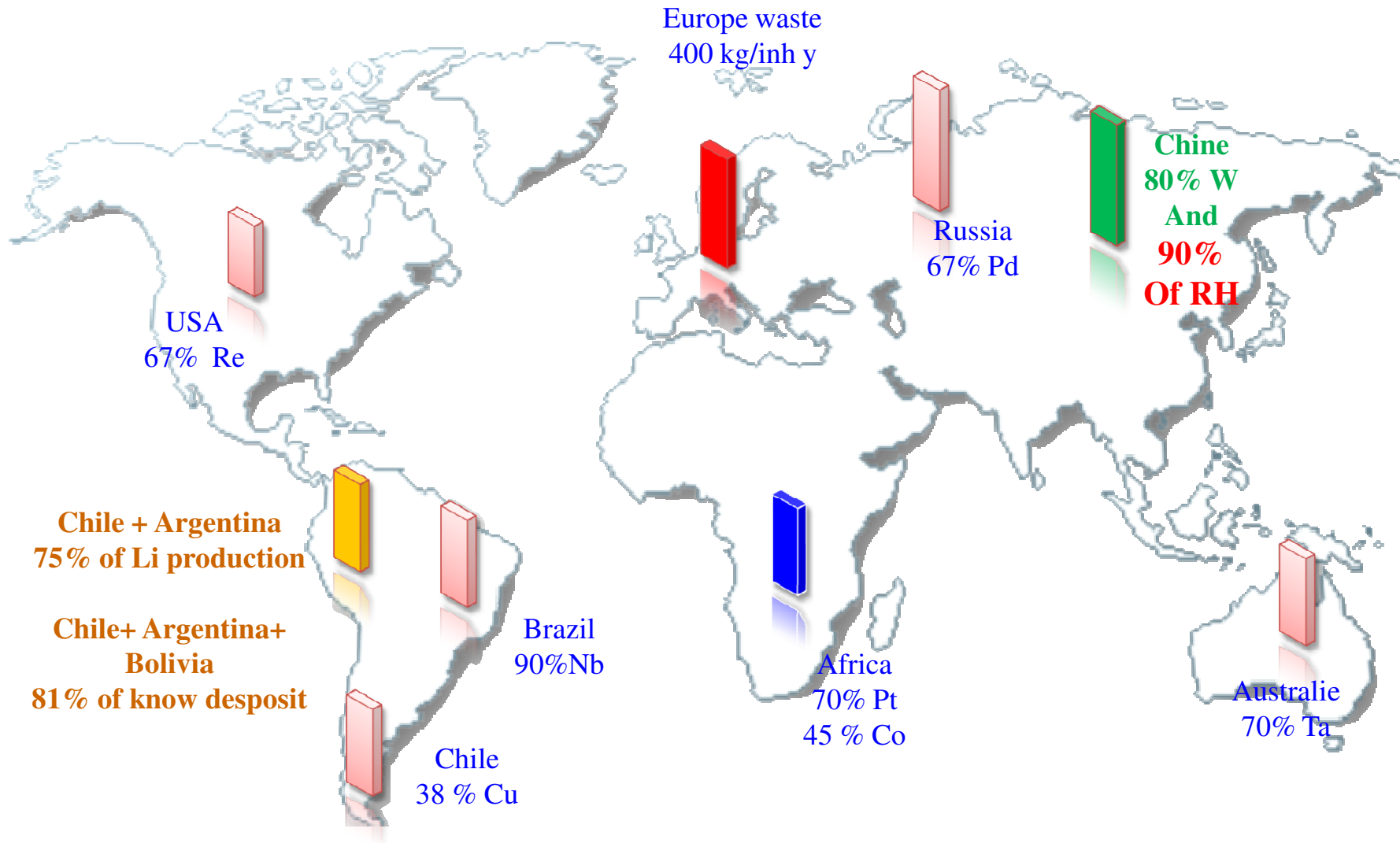
## Automonomie



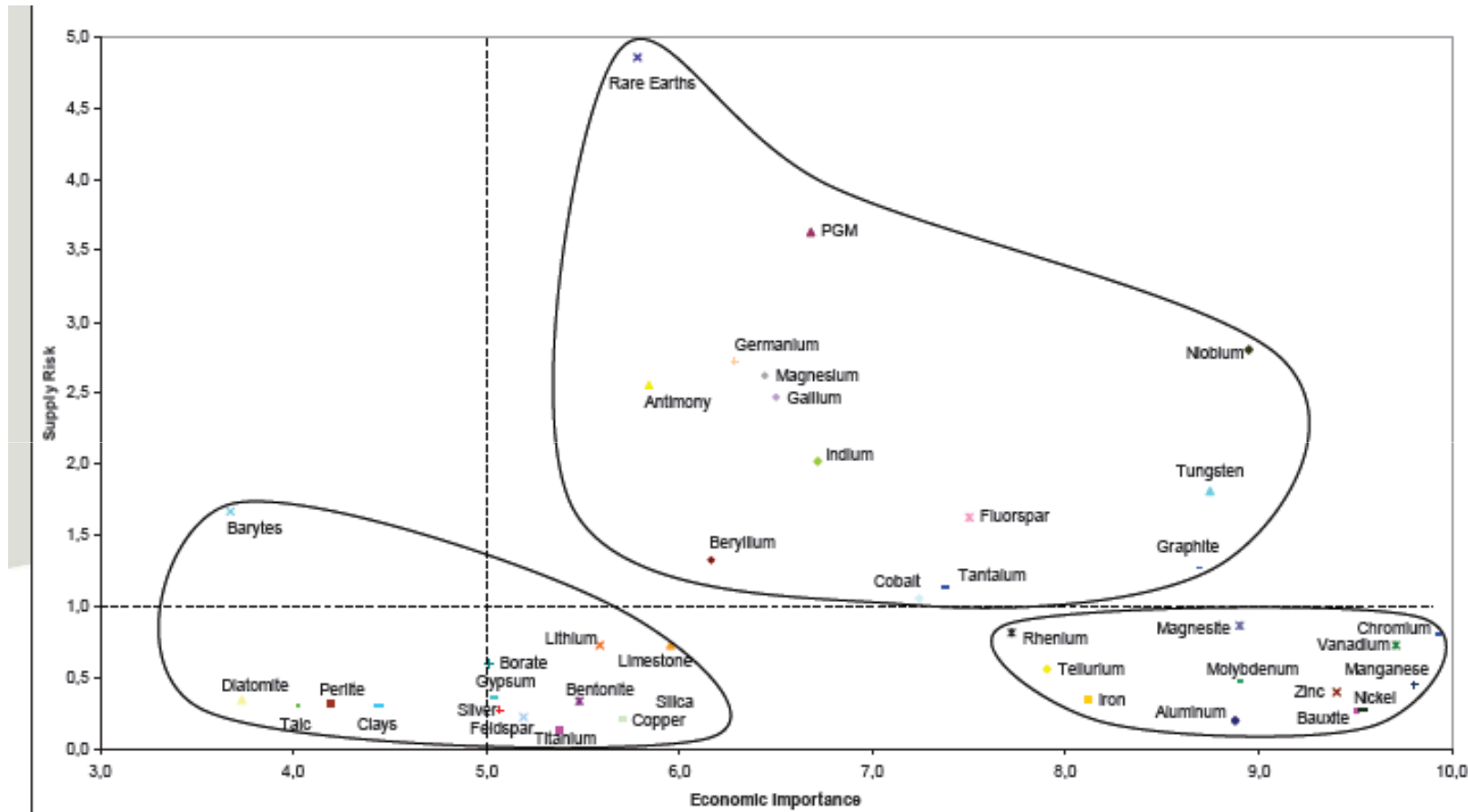


# Aspect Géopolitique

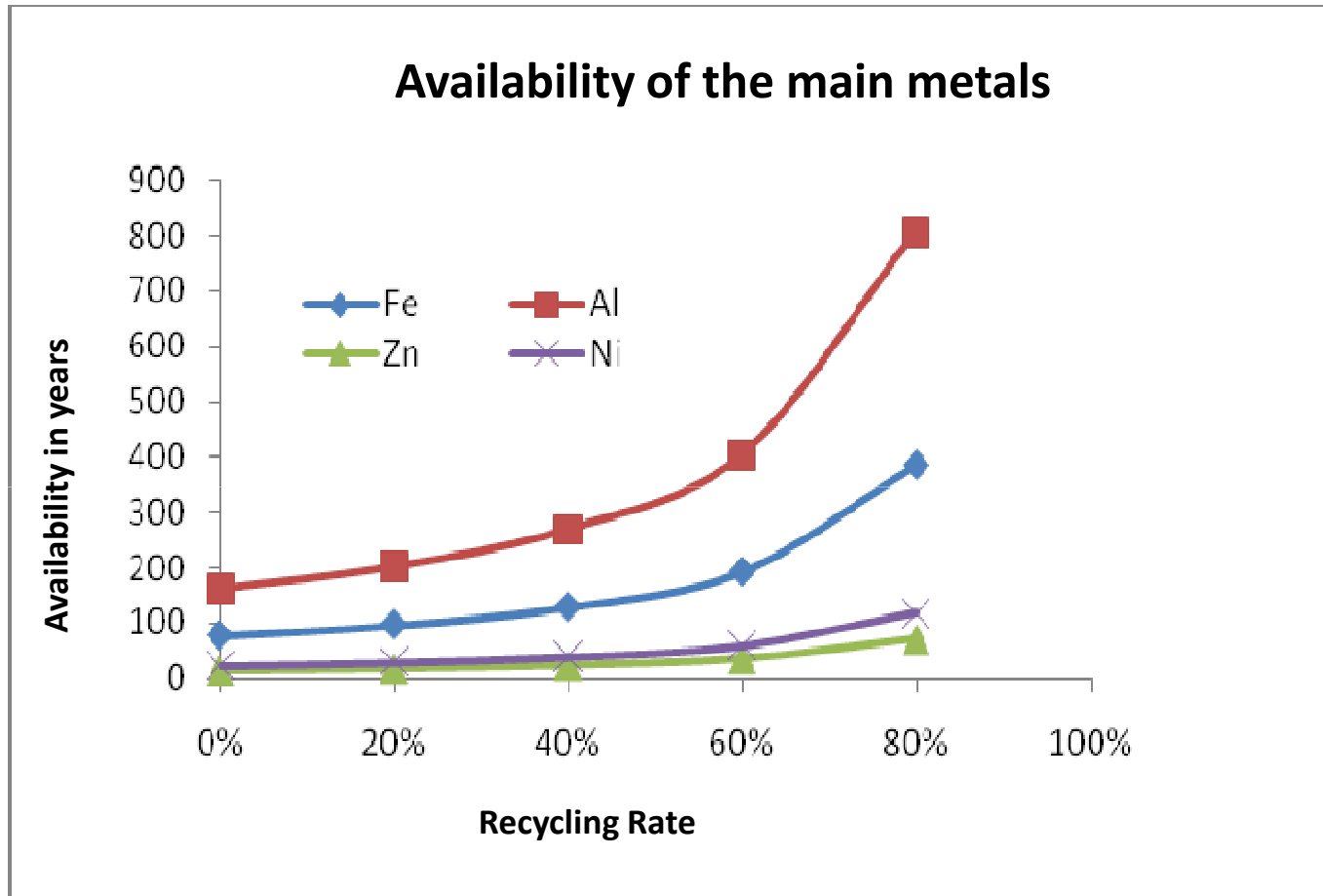
## Concentration des ressources stratégiques



## 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)



## Durabilité des ressources métalliques



# La solution est autour de nous

De l'ancienne mine ...

... À la mine "urbaine"

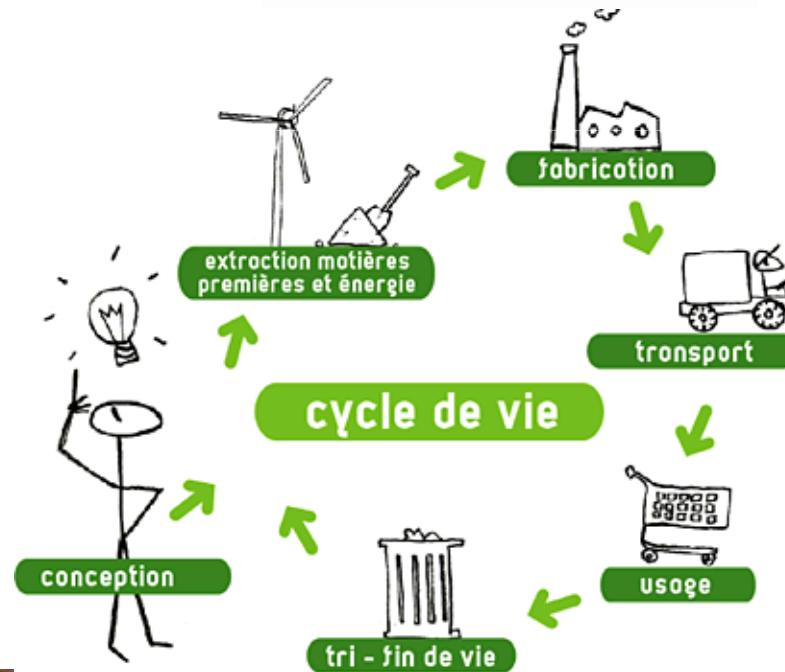
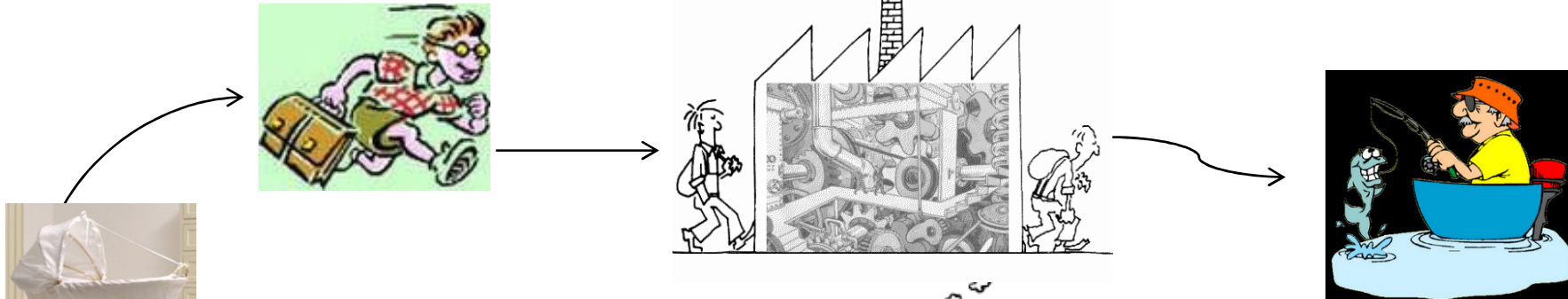


Mais l'organisation de la "réincarnation" des matériaux nécessite l'adhésion de tous les acteurs de la chaîne



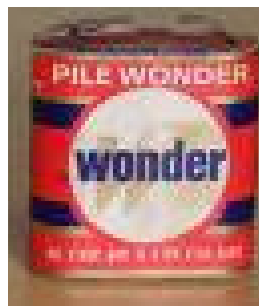


# Pour cela nécessité ABSOLUE d'organiser une chaîne ou cycle de vie pour tout PRODUIT





## Exemple du segment des piles et accumulateurs







# Evolution des piles et accumulateurs



2010



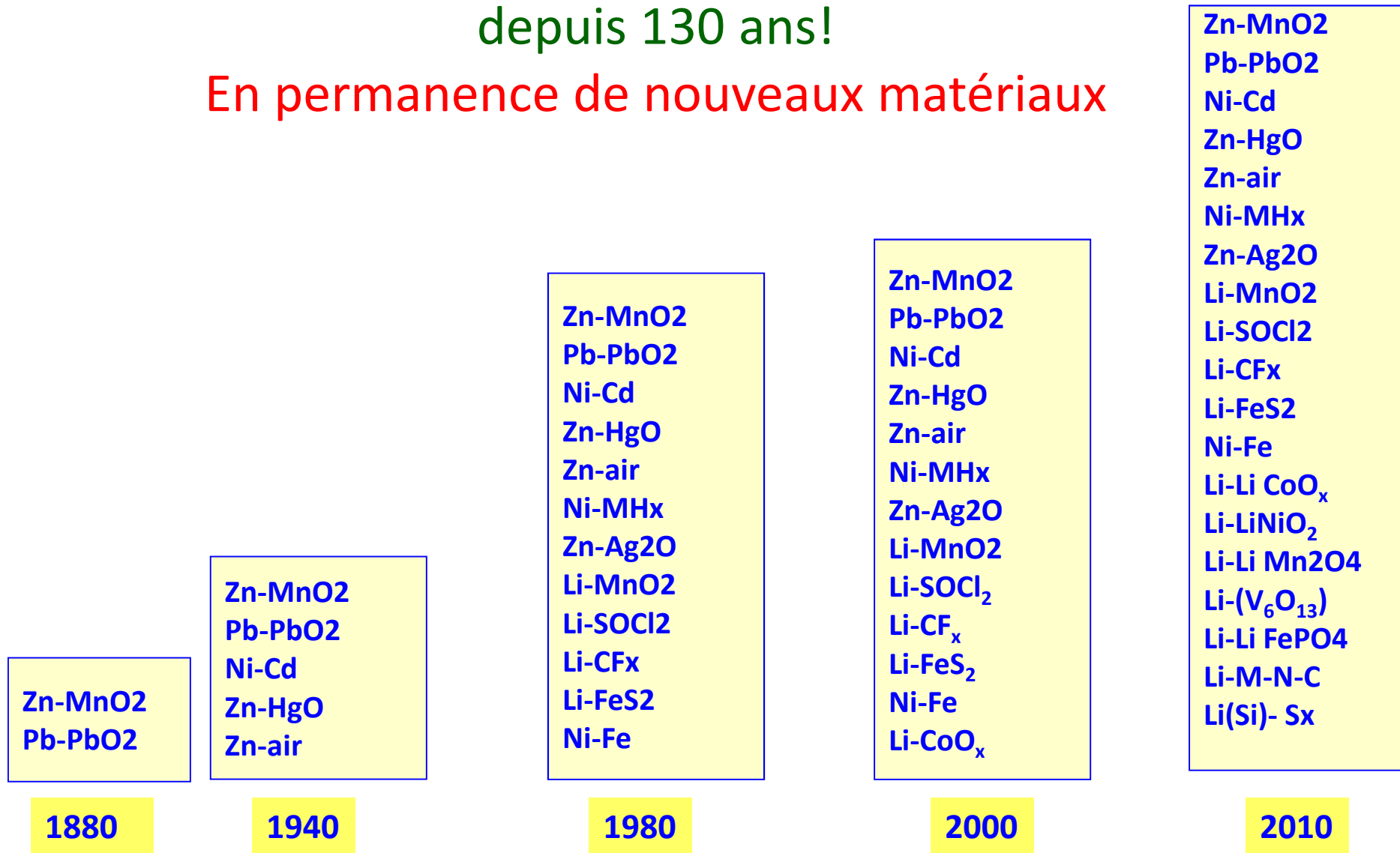
1998

# Evolution de la consommation



# Évolution de la chimie des générateurs électrochimiques depuis 130 ans!

En permanence de nouveaux matériaux



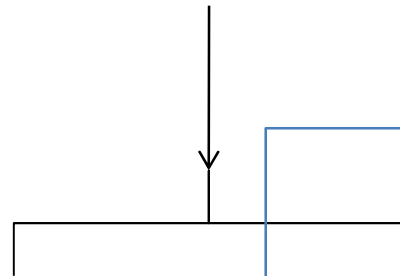


# Recyclage des piles alcalines et salines



Europe = 180 000 T/an

## Réincarnation en.....



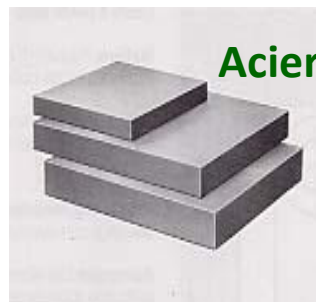
28 000 acier

32 000 T Zinc

35 000 manganèse

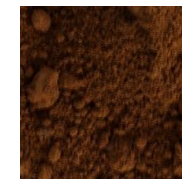


bordures d'autoroute  
Acier galvanisé



Acier dur au Mn

Céramiques  
Au manganèse



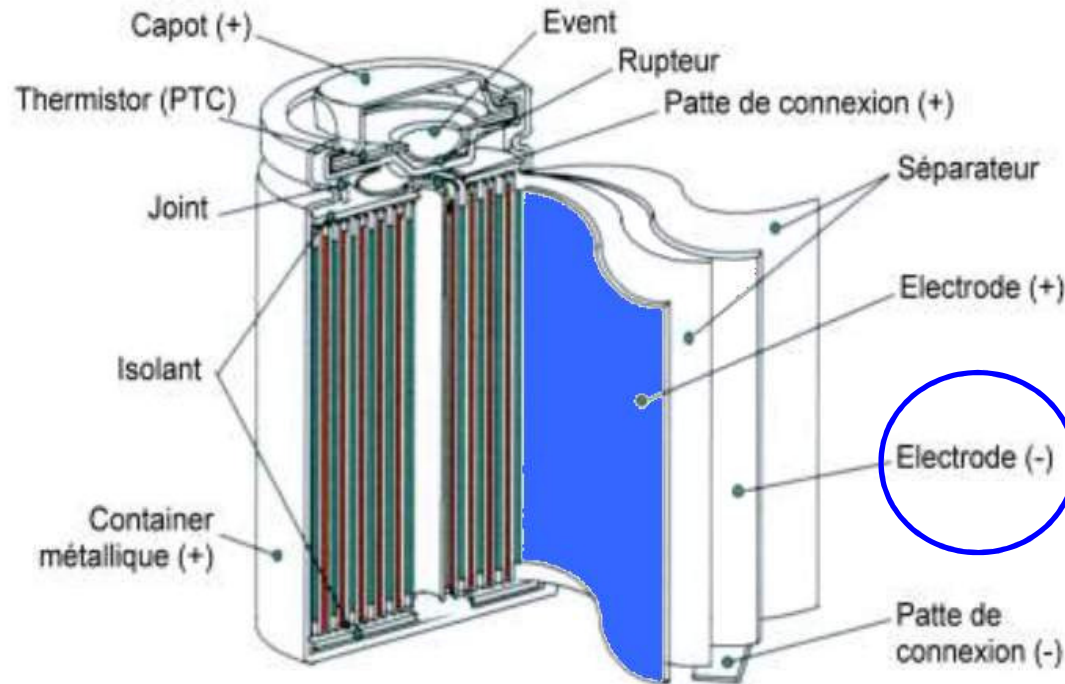


# Les batteries Li-ion un segment très riche et très dynamique

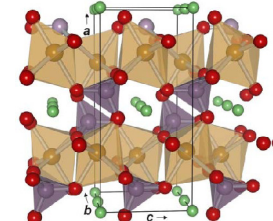
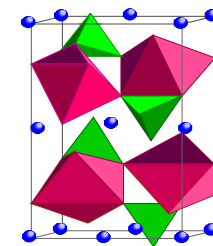
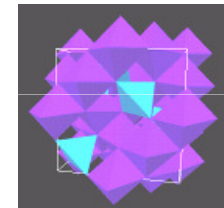
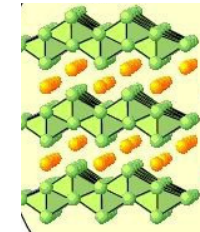




# Les batteries Li-ion: une chimie très variée



- LiCoO<sub>2</sub>
- LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- LiFePO<sub>4</sub>
- LiMPO<sub>4</sub>
- LiNCA
- LiNCM

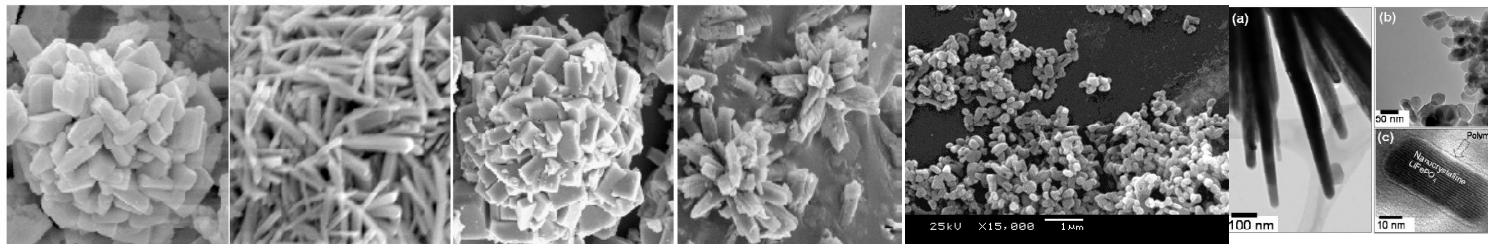


$\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$

$\text{LiMnPO}_4$

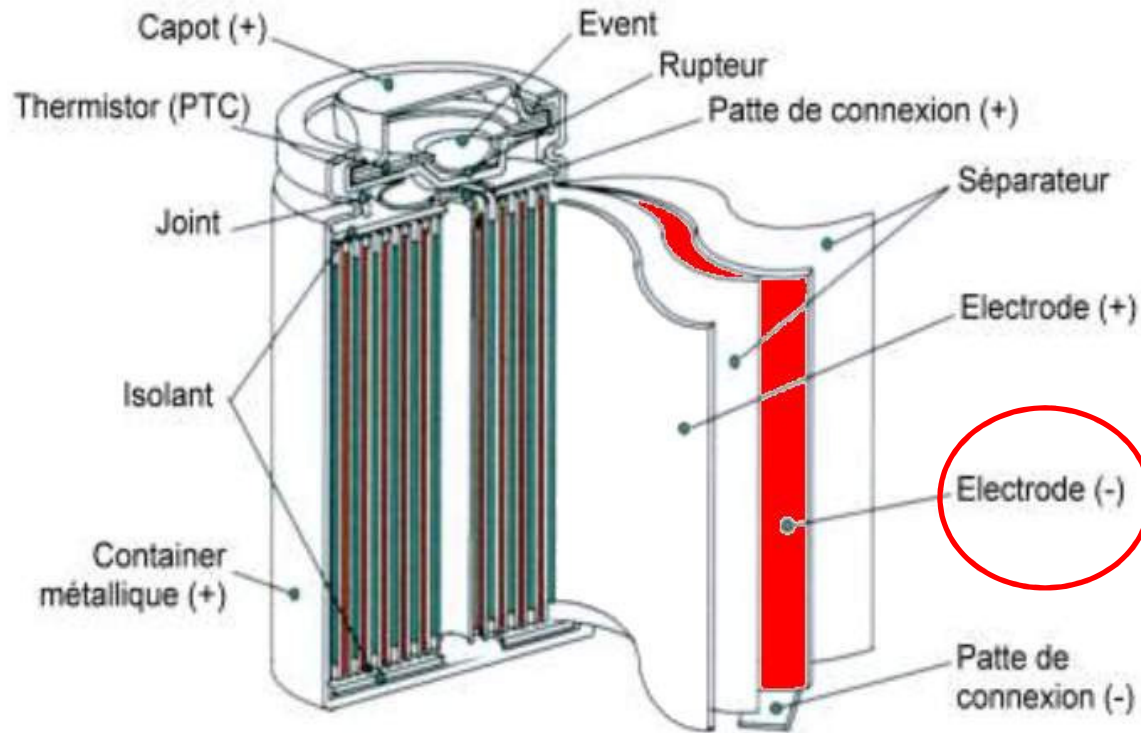
$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Cu}_{0.33}\text{PO}_4$

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



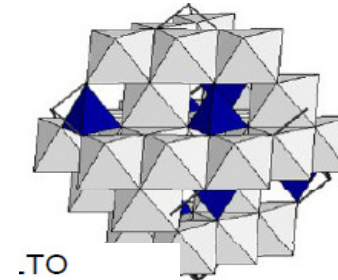
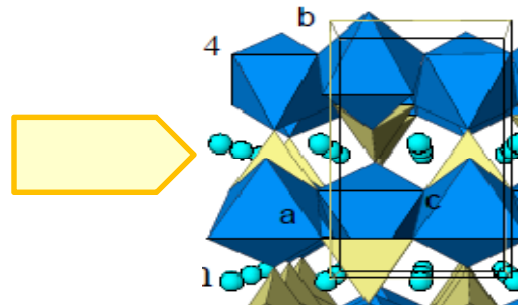
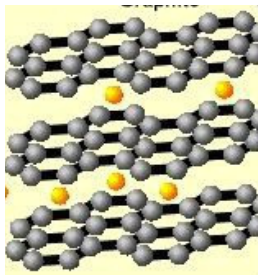


# Tendance des anodes



- Graphite
- Silicon based anode
- SiO<sub>2</sub> based anode
- Tin base anode
- Titanium based anode

## Évolution de matériaux 2D aux matériaux 3D



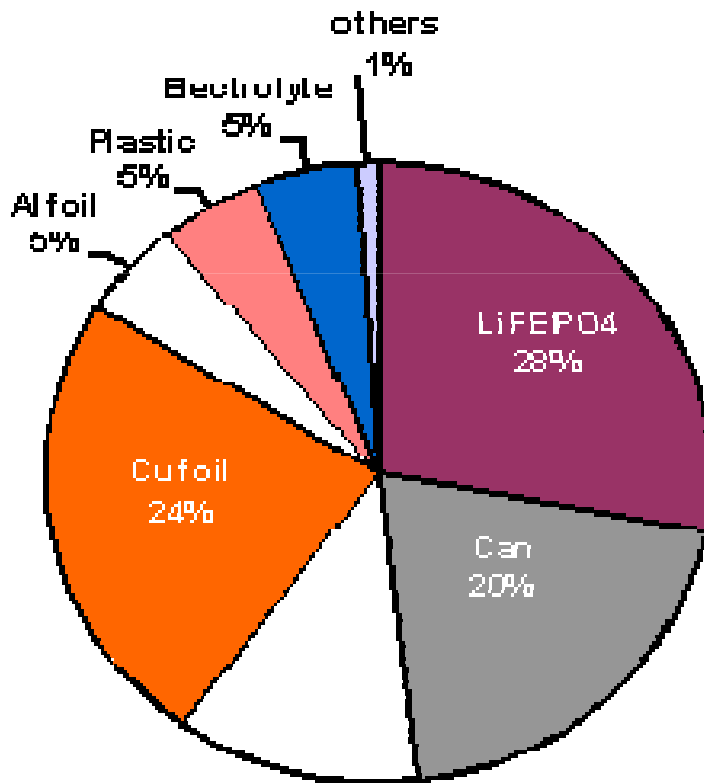


# Equation de recyclage et conservation de ressources Grenoble INP

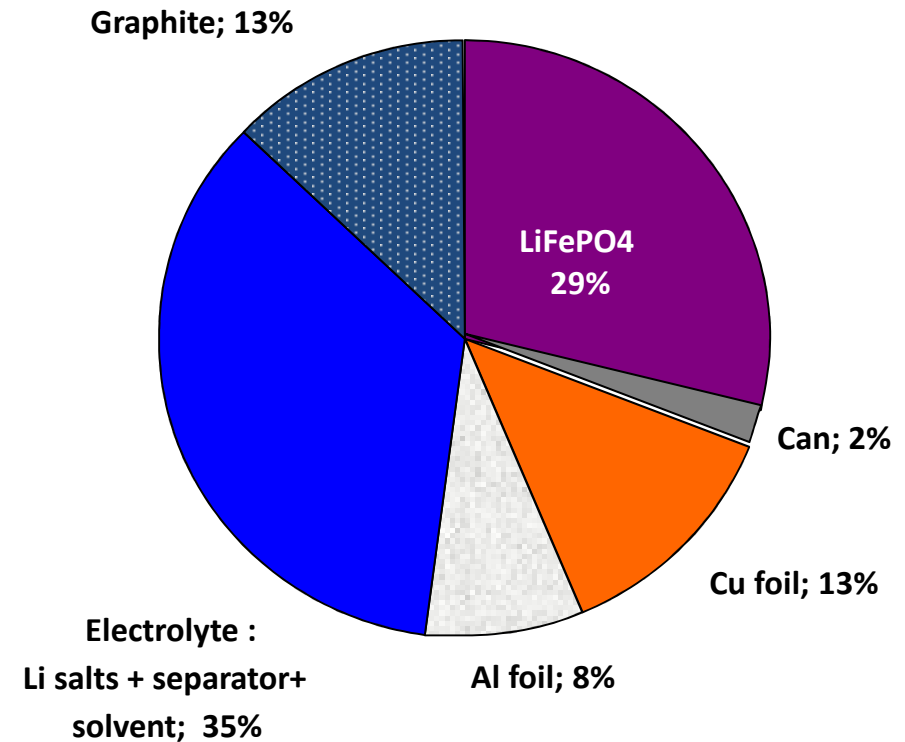
## Exemple de batteries lithium ion à base de LiFePO4



### Composition gravimétrique



### Composition du coût



Cibler tous les composants





La durabilité de ce segment  
passe par la maîtrise du lithium

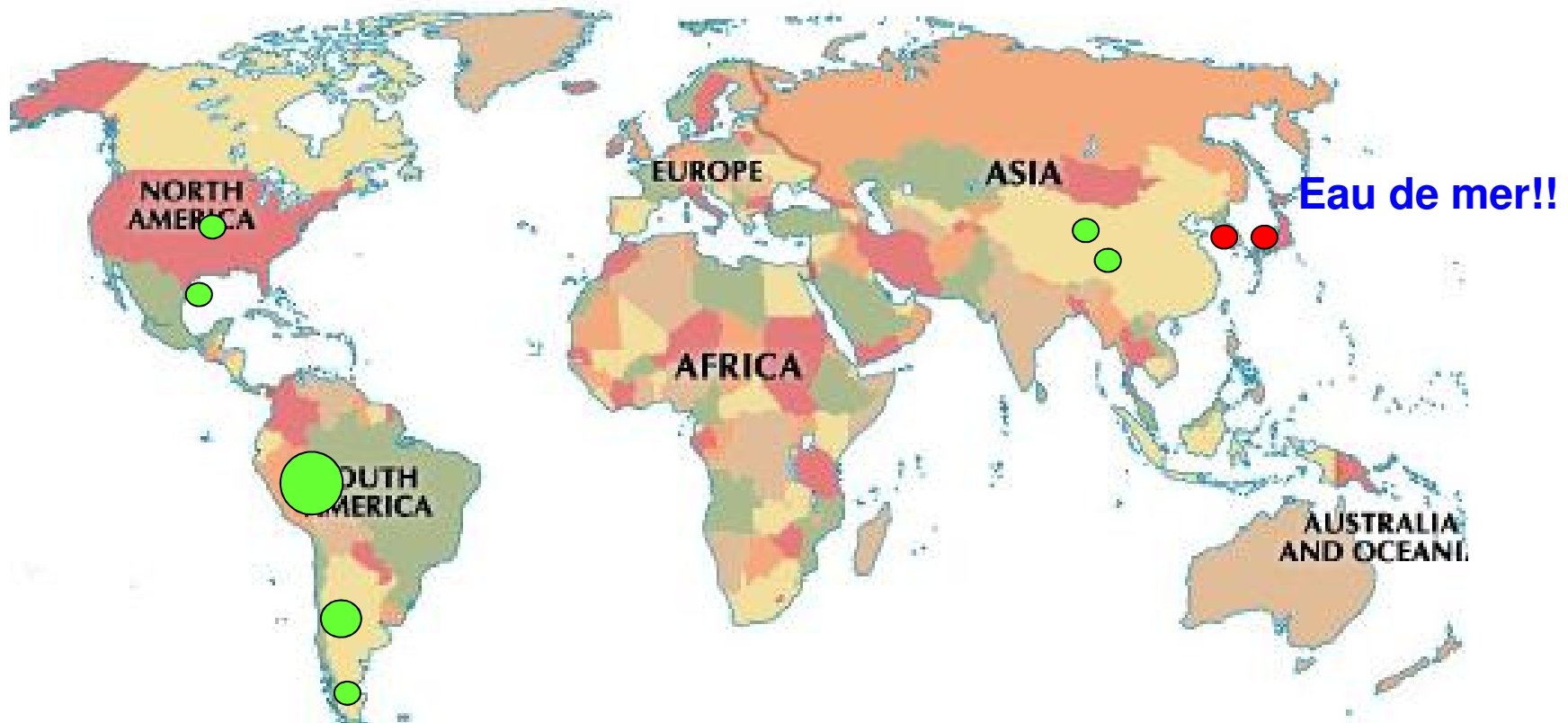


**Demande / offres ???**



**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

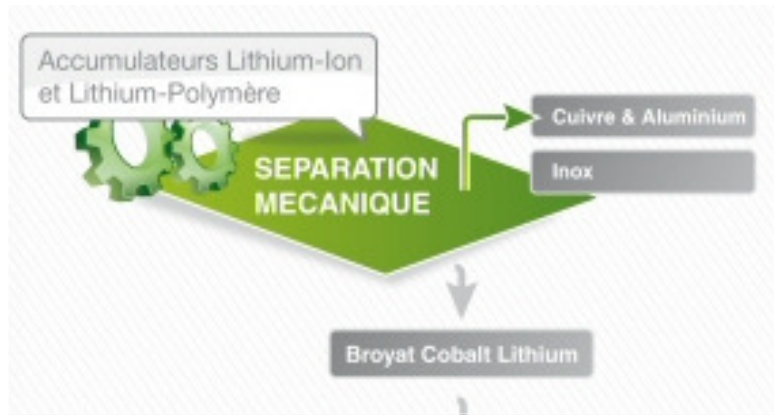
**Les électrons « verts »  
doivent le rester jusqu'au bout!!!**





# Recyclage des batteries lithium ion par voie Mécano-chimique

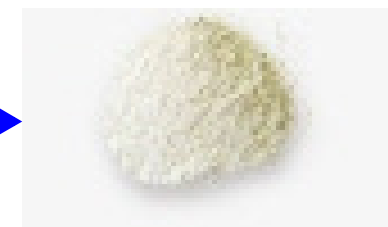
## Réincarnation des métaux en ....



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)

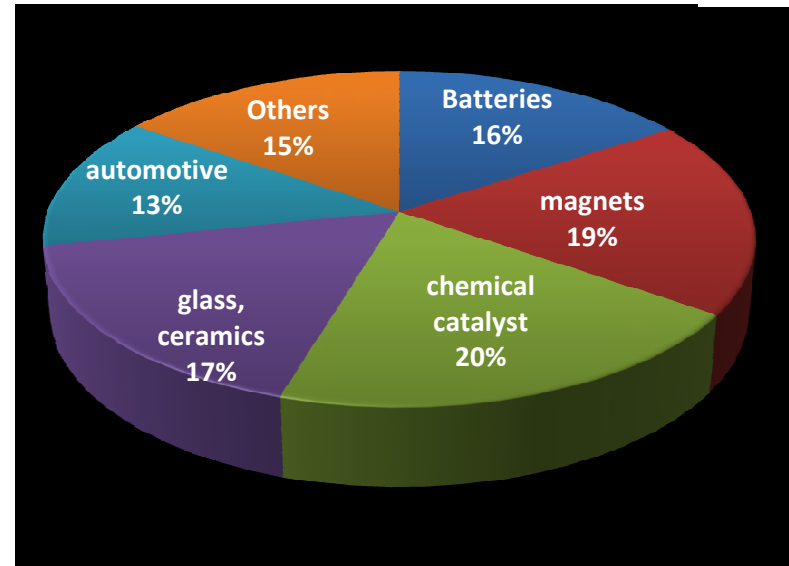
La, Ce, Nd, Pr

90 à 150 kg/T of batteries





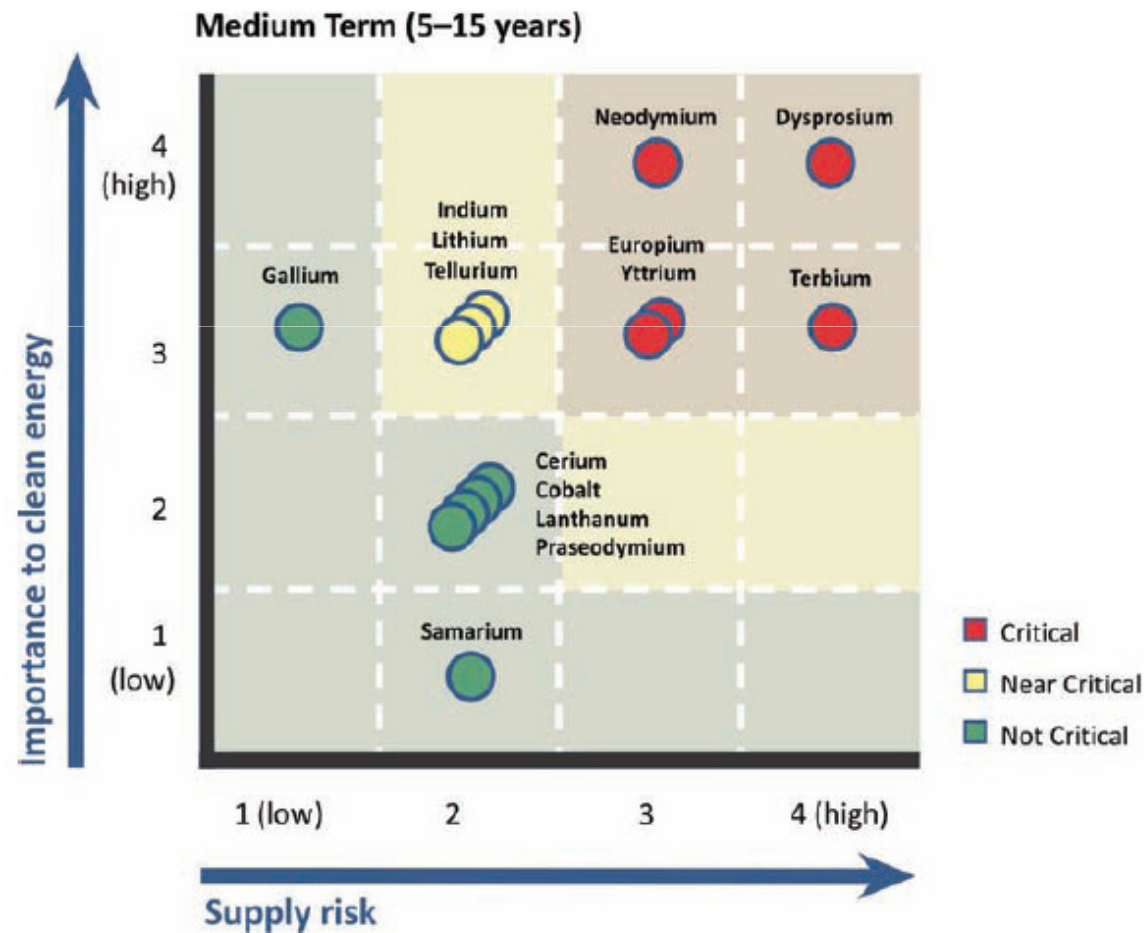
# Utilisation des Terres Rares



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%

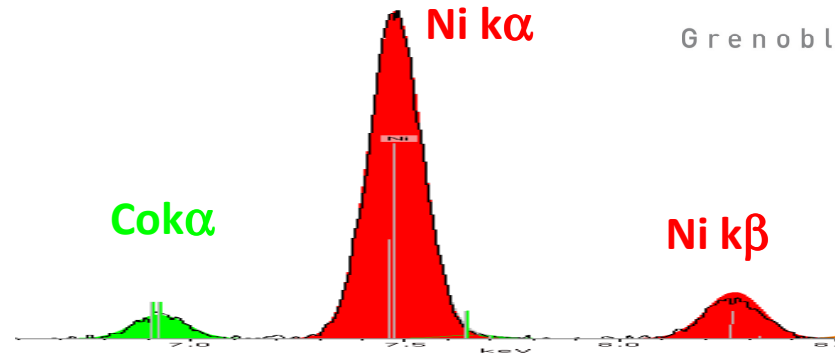
Mixed plastics  
8-12%



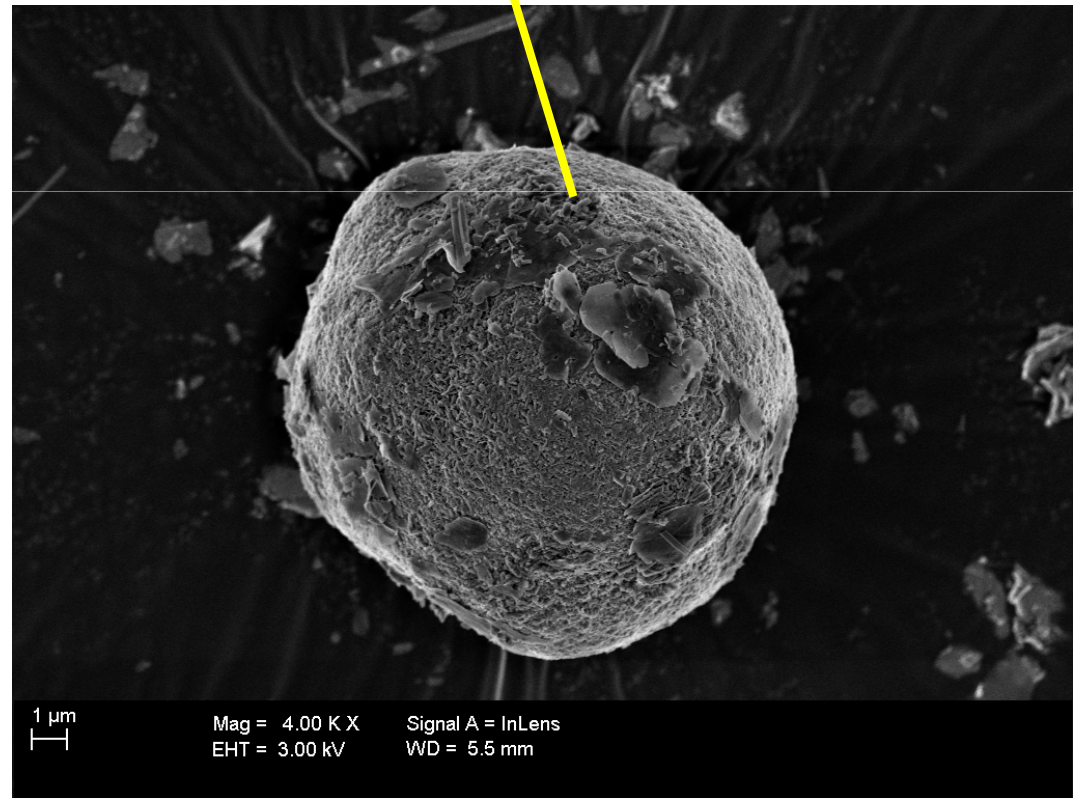




# Fraction magnétique Retour vers chimie du nickel



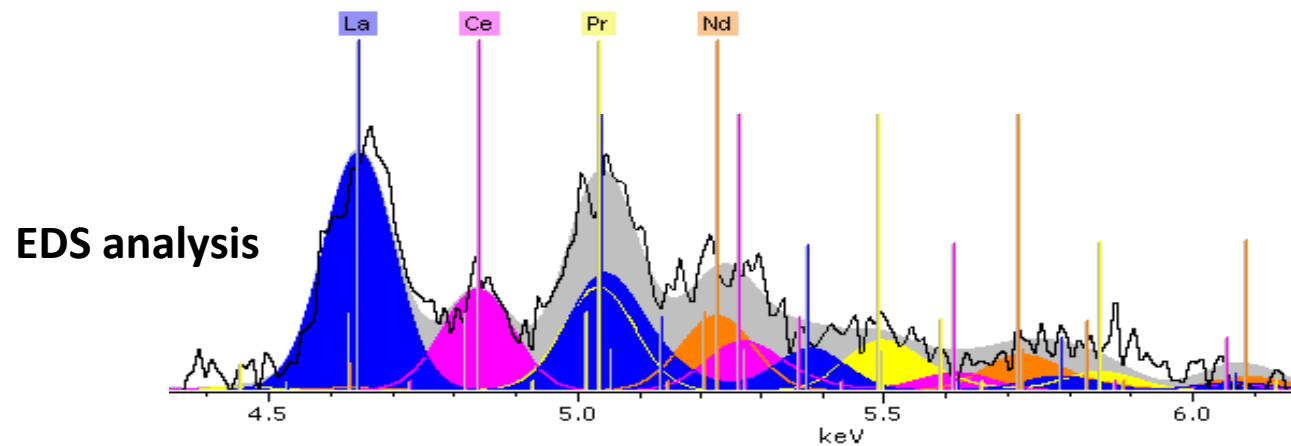
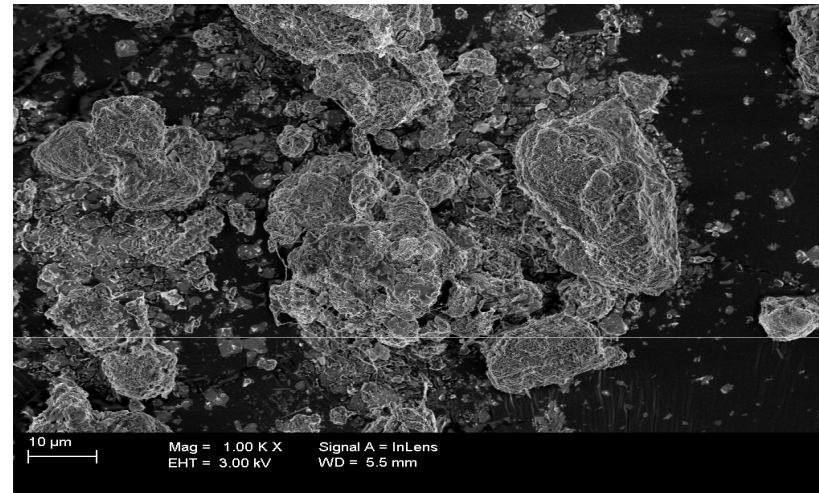
EDS analysis





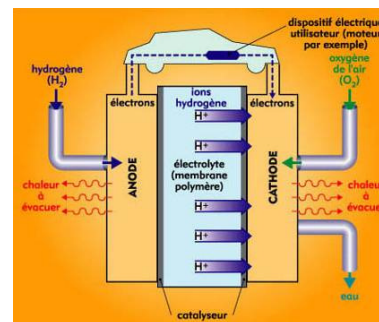


# Fraction de composé « hydrures » Véritable concentré à base de Terres Rares (plus riche que le meilleur minerai disponible)





# 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

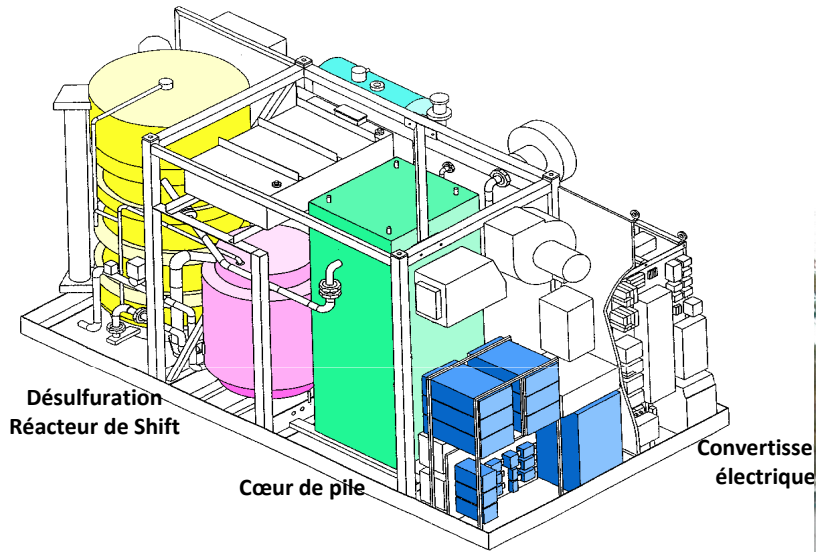
100kW

1 MW



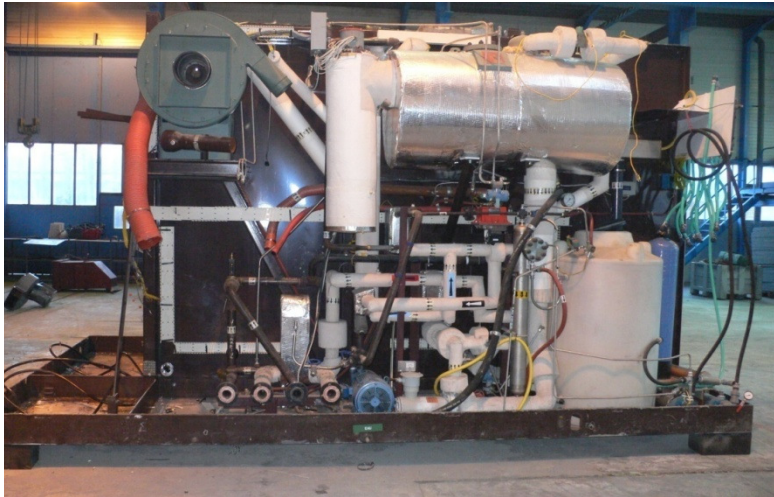


# Première expérience européenne pour RECUPYL: Démantèlement de la 1<sup>er</sup> pile à combustible de 200 kW Arrivée en fin de vie (station essai GDF-EDF de Chelles )



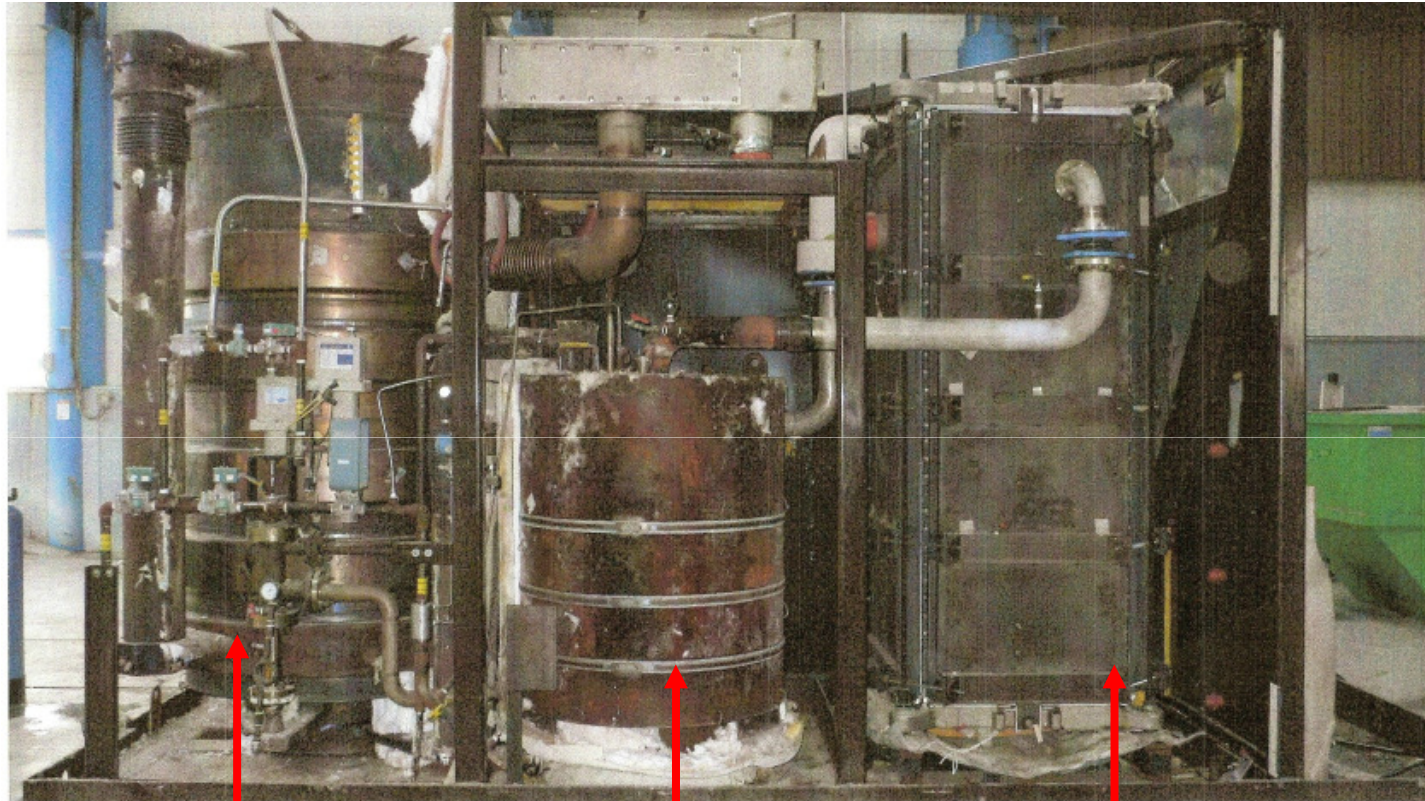


# Démantèlement (1)





# 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**



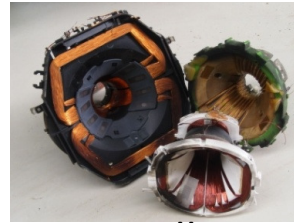
**Le produit**

**Composants en fin de vie**

**La « réincarnation »**



Composants électriques



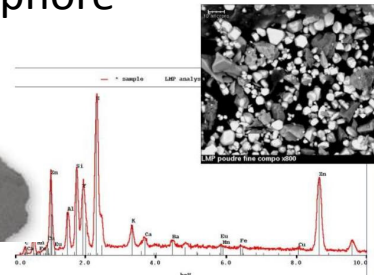
Dalle



Cone



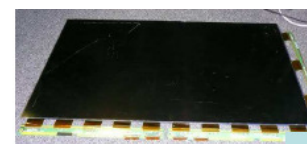
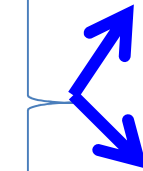
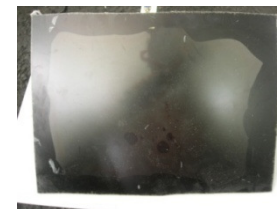
Poudre luminophore



**Le produit**

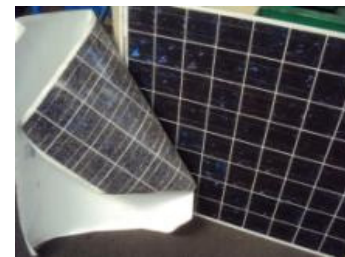
**Composants en fin de vie**

**La « réincarnation »**





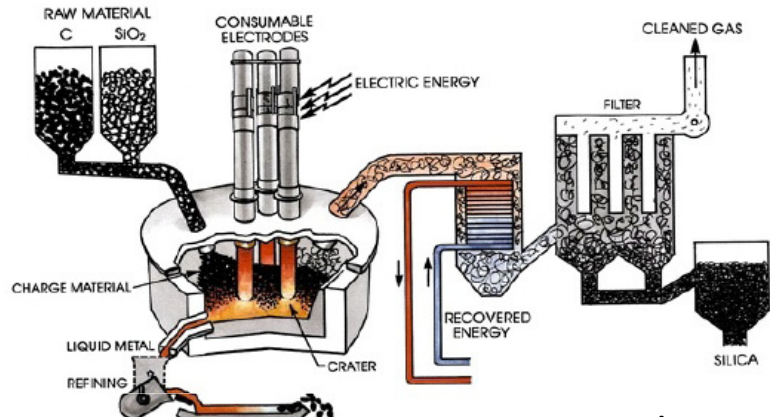
# Cellules photovoltaïques





# 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

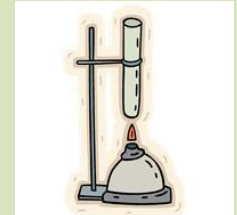


## Voie chimique

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



Distillation



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



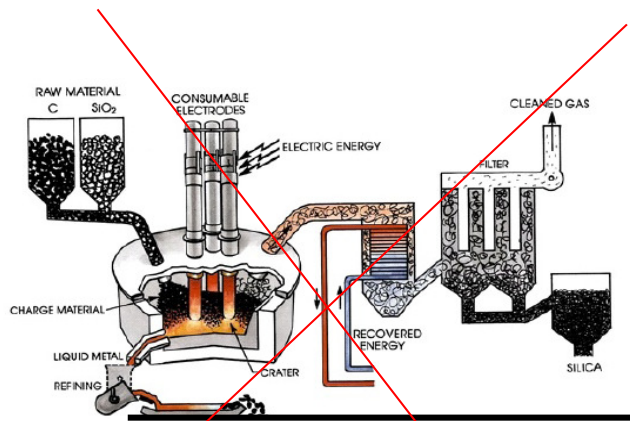
## Voie métallurgique

Affinage  
 (principalement Bore, Phosphore)



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%)



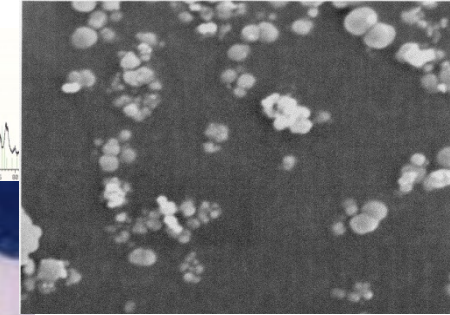
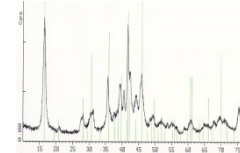
Le produit

Le procédé de conversion

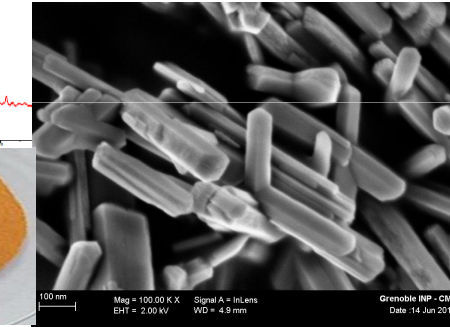
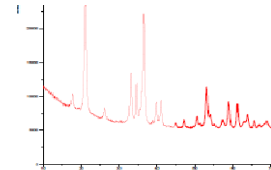
La « réincarnation »



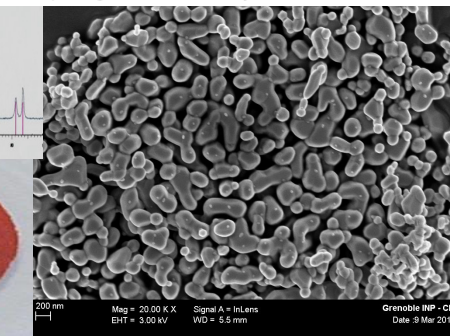
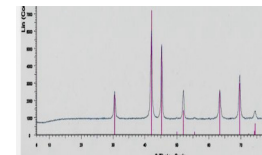
Hydrométallurgie acide



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?



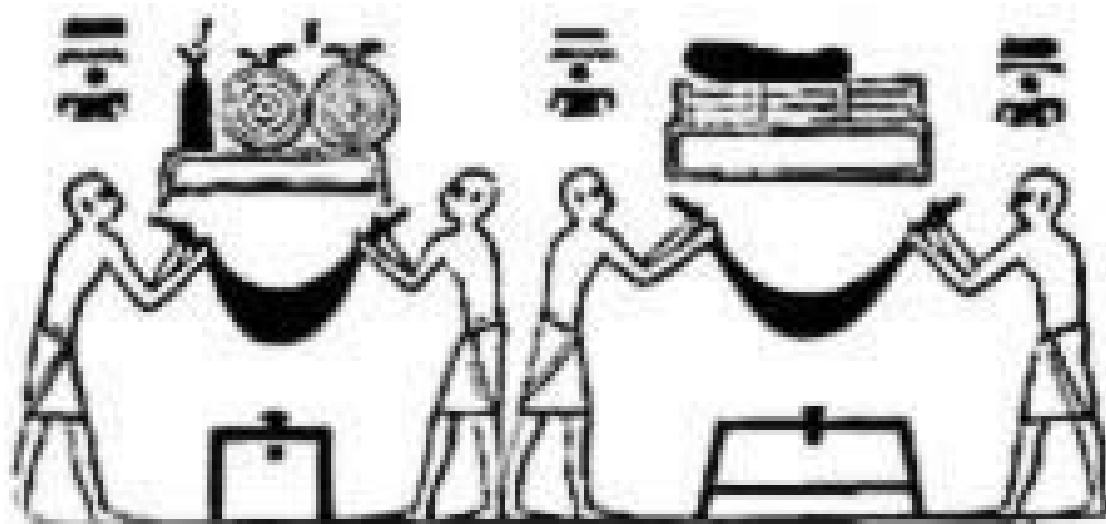
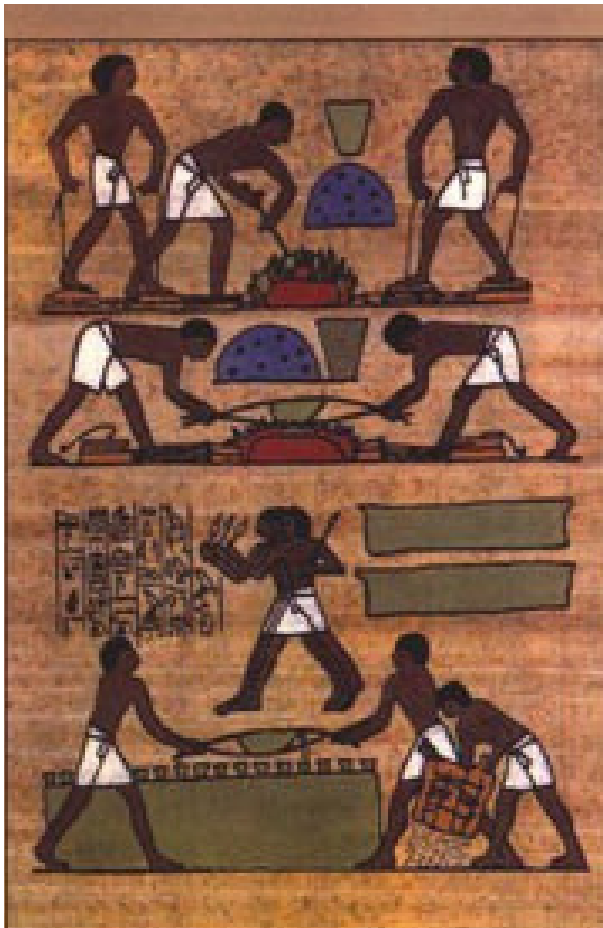
- Production de CO<sub>2</sub>,
- émissions dans l'air et dans l'eau,
- préservation des ressources
- Limitation de nouveaux impacts



# L'hydrométallurgie est une solution!!

Certes la métallurgie est millénaire!!!

Mais l'hydrométallurgie aussi!!!



Filtration de sulfures métalliques





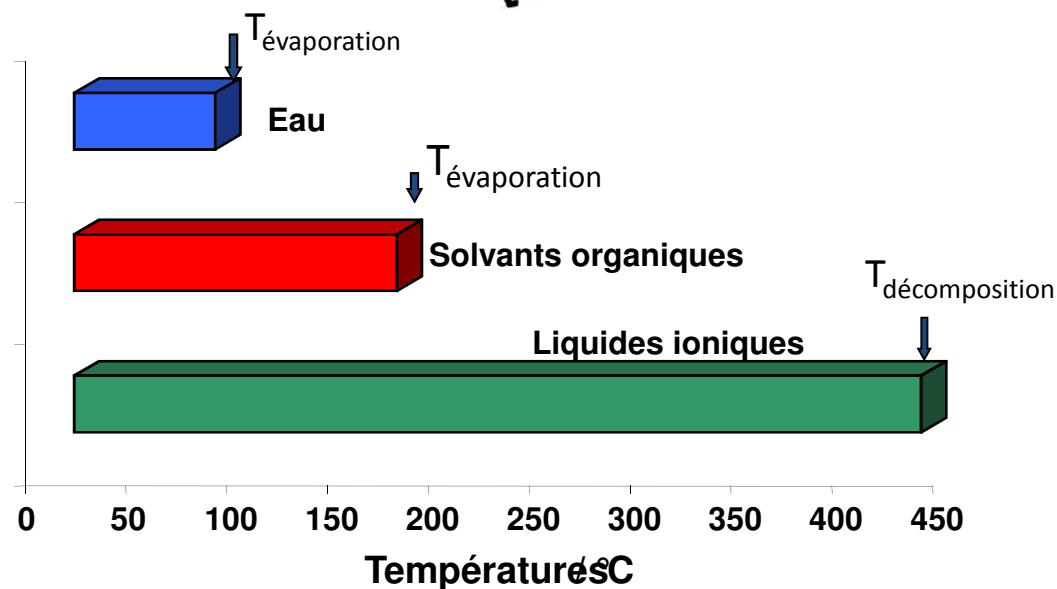
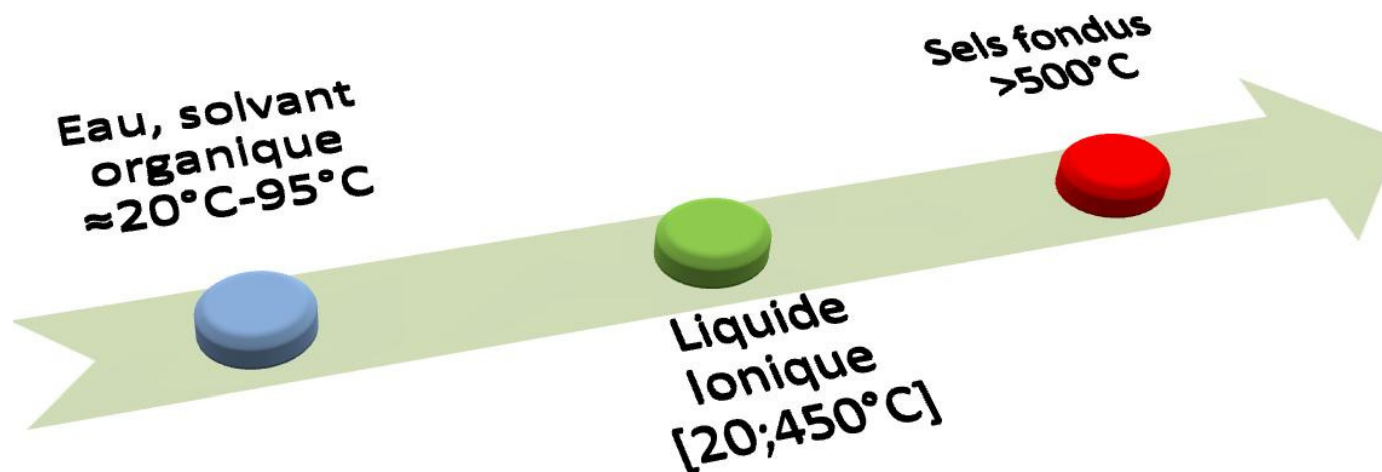


Au-delà de la chimie classique, il y a un besoin  
d'une chimie verte non seulement  
pour la Production mais aussi pour le Recyclage





# 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**

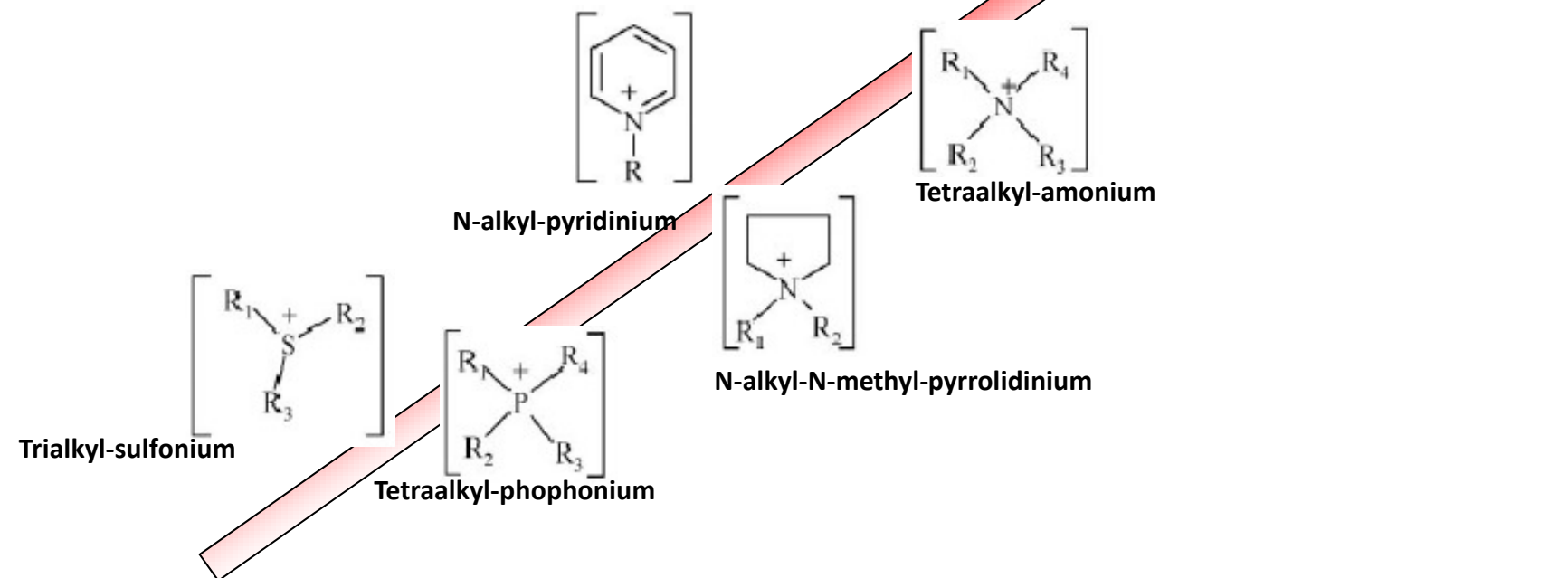
Problématique majeure pour l'industrie

**Le prix**

**La pollution**

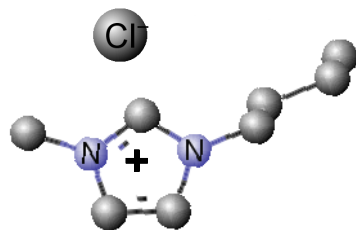
# Des propriétés « à la carte »

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





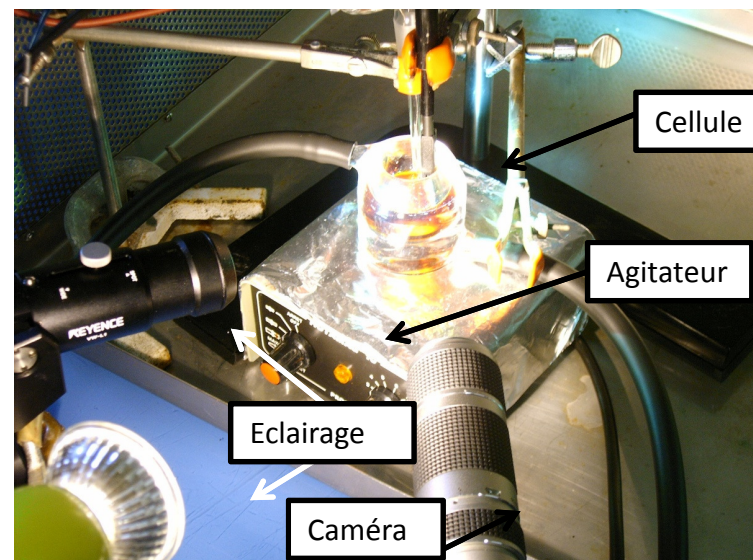
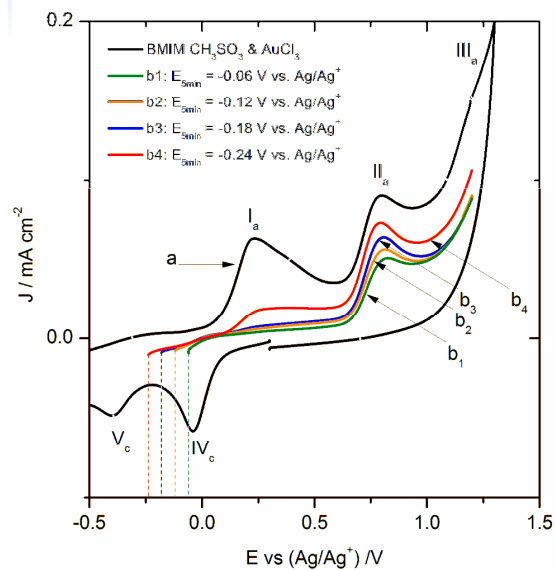
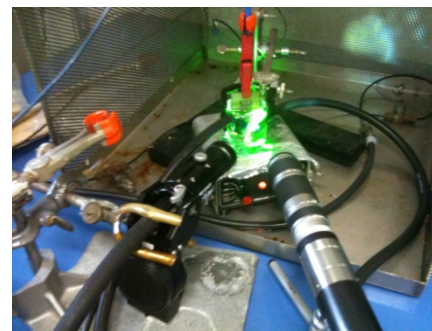
# Application à la récupération de l'or à partir de DEEE



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 !!!

