

RECUPYL exploite la mine Urbaine®




Déchets et Développement Durable

La réincarnation des métaux

Farouk TEDJAR
Président RECUPYL SA
Professeur associé INPG Grenoble

Les 4 défis du 21^{em} siècle

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



2

Les réponses

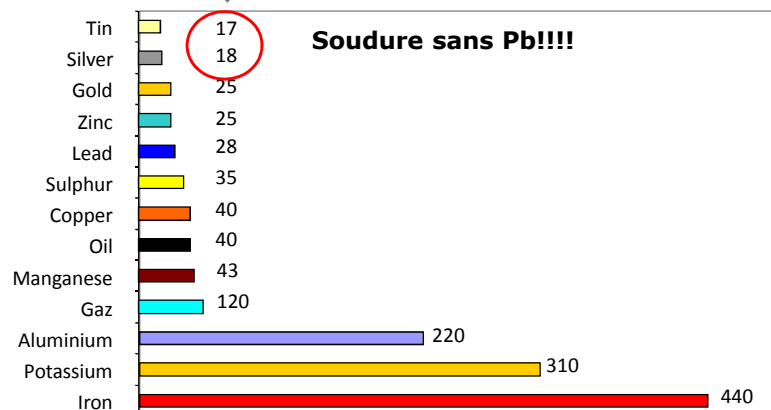
1. Changement Climatique → baisse des émissions CO2
2. Energie → baisse part énergie fossile
3. Eaux → économie and recyclage
4. Ressources minérales → substitution et RECYCLAGE

3

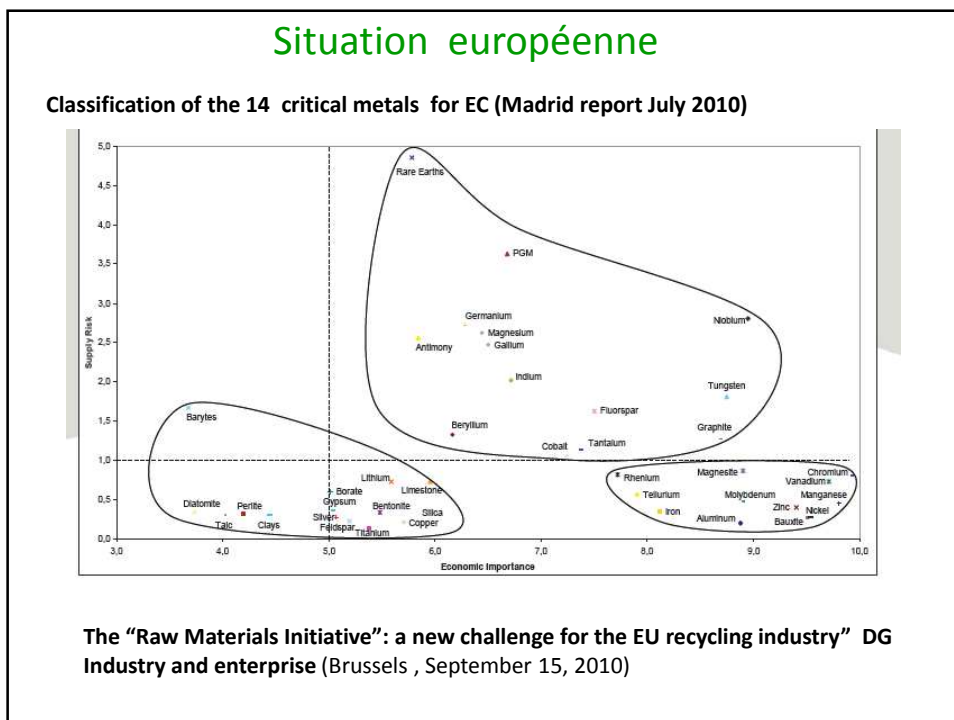
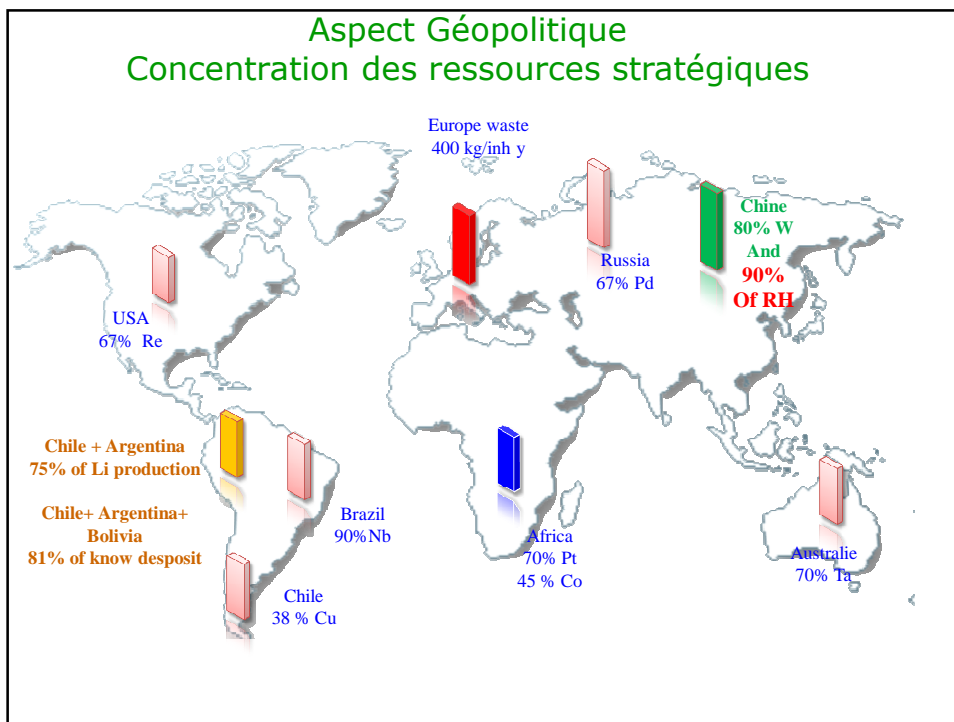
"Durabilité" des ressources stratégiques



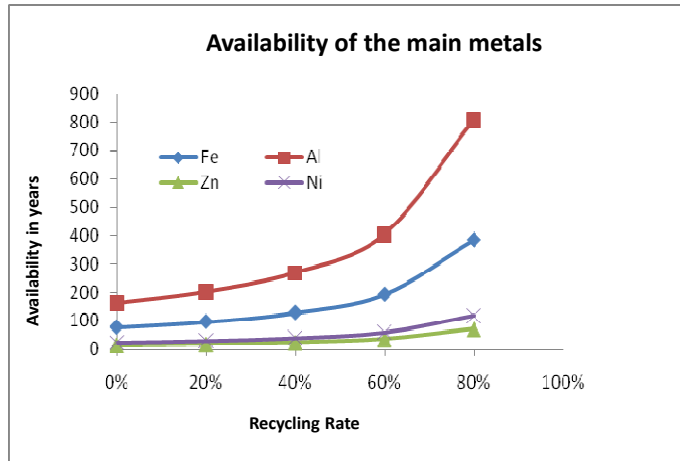
Nombre d'années de disponibilité



Sources OMPM 2007



Durabilité des ressources métalliques



La solution est autour de nous

De l'ancienne mine ...



... À la mine "urbaine"



Quelques exemples de mines « urbaines »



Ba , Pb, Y, Eu



In, Sn , Ag



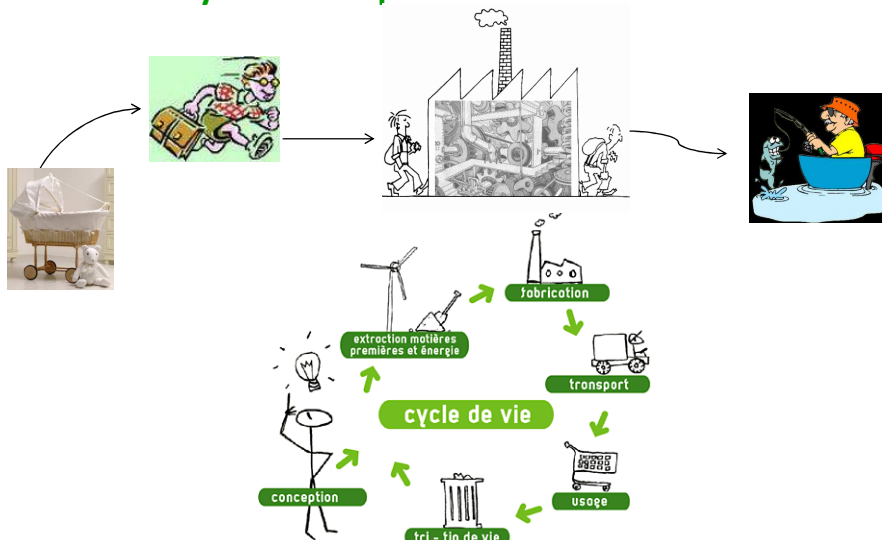
Au, Ag, Pd, Co



Electrical and hybrid cars
RH, Li, Co-Mn-Ni



Pour cela nécessité ABSOLUE d'organiser un cycle de vie pour tout PRODUIT



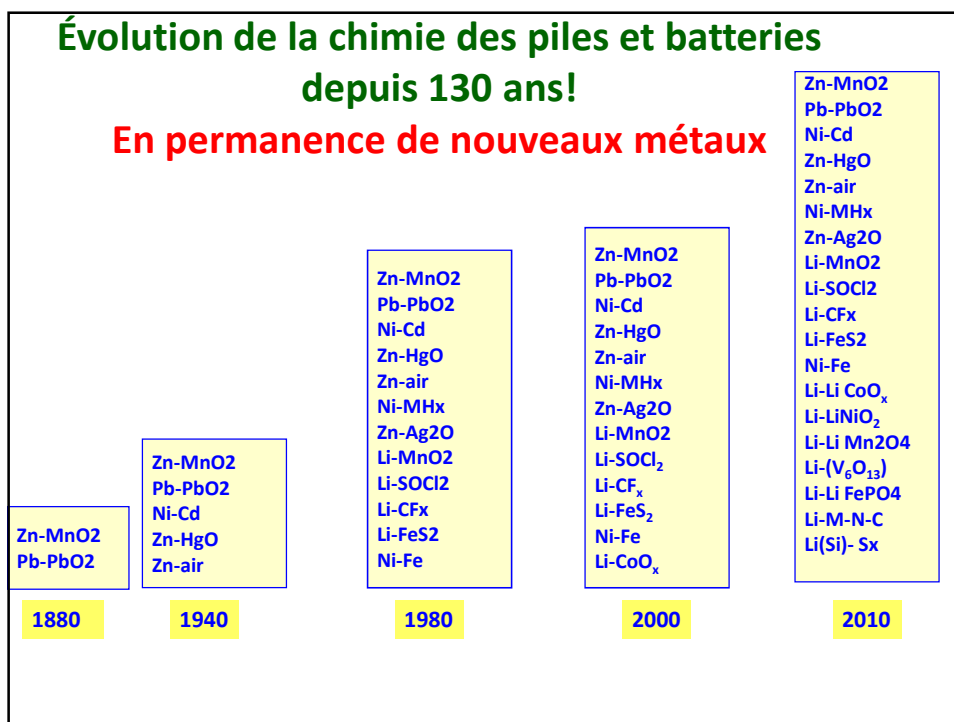
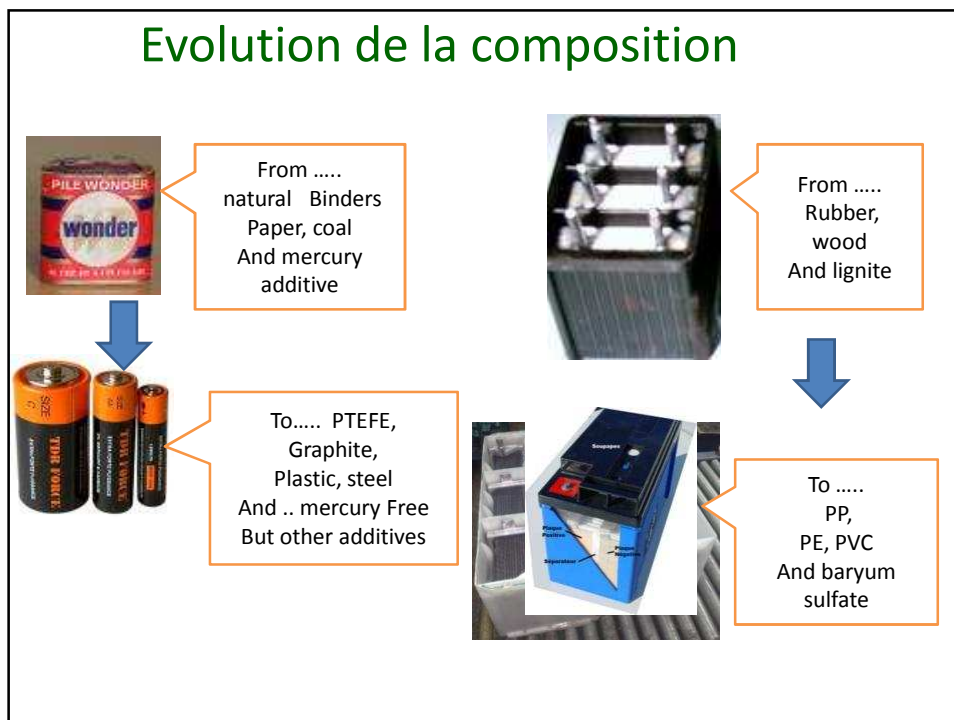


Segment des piles et batteries



Evolution des batteries





Evolution de la consommation

1960

1990= 1960 +

2010= 1990 +

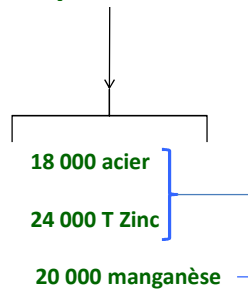
Recyclage des piles alcalines et salines résoudre un problème, préserver une ressource

Recyclage des piles alcalines et salines



Europe = 120 000 T/an

Réincarnation en.....



bordures d'autoroute
Acier galvanisé



Acier dur au Mn



Segment des batteries lithium ion

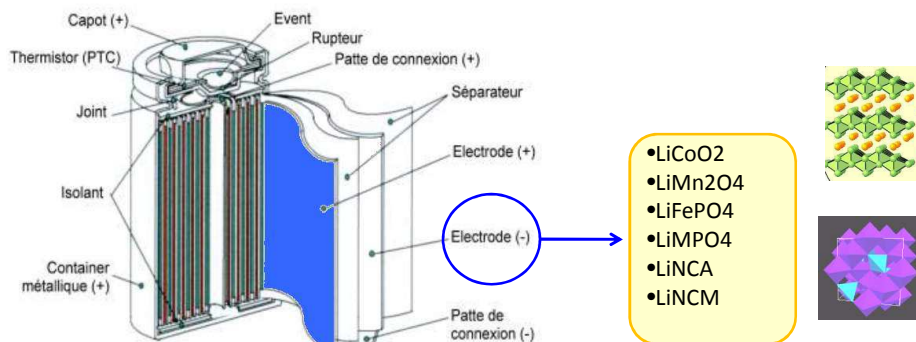


les batteries Li-ion un segment très riche et très dynamique

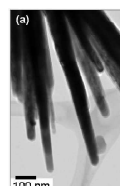
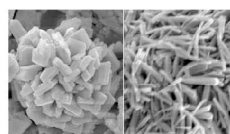
Anode	Separator	Electrolyte	Cathode	Stoichiometry
graphite	polyolefin	carbonates and lithium salt	lithiate cobalt-oxide	LiCoO_2
graphite	polyolefin	carbonates and lithium salt	lithiated nickel-cobalt-aluminum-oxide	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$
graphite	polyolefin	carbonates and lithium salt	lithiated nickel-manganese cobalt oxide	$\text{LiNi}_x\text{Co}_2\text{Mn}_y\text{O}_2$
amorphous carbon	ceramic-coated polyolefin	carbonates, lithium salt, and polymer	lithiated manganese-oxide	LiMn_2O_4
amorphous carbon	polyolefin	carbonates and lithium salt	lithiated manganese-oxide	LiMn_2O_4
lithium-titanate	polyolefin	carbonates, lithium salt, and polymer	lithiated manganese-oxide	LiMn_2O_4
graphite	polyolefin	carbonates and lithium salt	lithiated iron-phosphate	LiFePO_4

Le lithium présent dans tous les systèmes

Tendance de cathodes



Évolution vers les nanomatériaux



Matériaux avancés

LiFePO4

LiMnPO4

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

LiMnPO_4

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

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

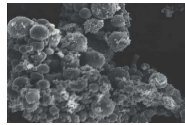
Tendance des anodes

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

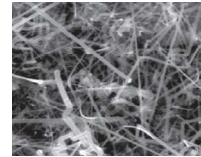
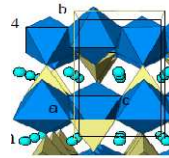
Évolution de matériaux 2D aux matériaux 3D

➔

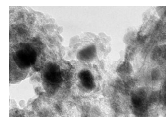
Matériaux avancés pour anodes



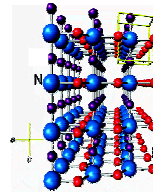
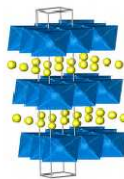
CuSn anode



Nano silicon anode



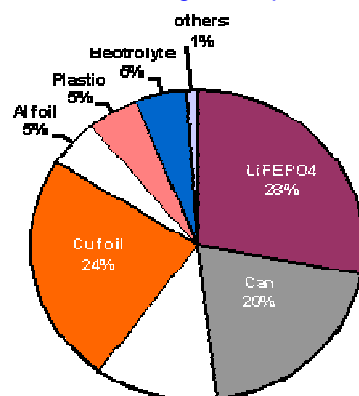
Carbon-tin anode



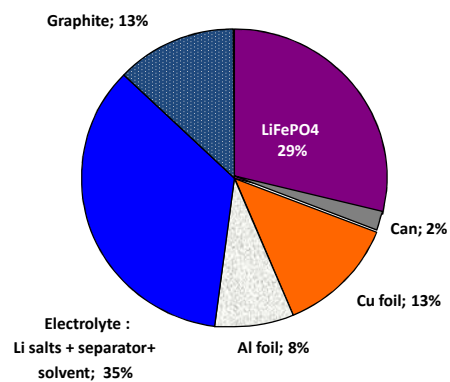
Li-Ti-Ni anode

equation de recyclage et conservation de ressources Exemple de batteries lithium ion à base de LiFePO4

Weight composition



"cost" composition



Cibler tous les composants

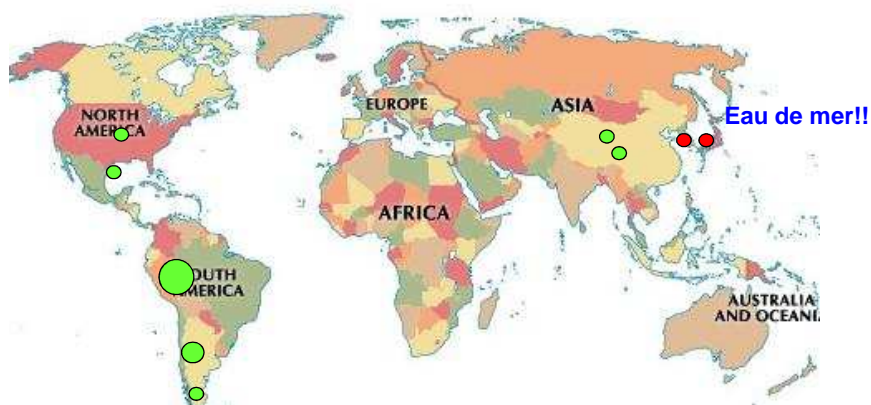


La durabilité de ce segment passe par la maîtrise du lithium





Demande / offres ???

Ressources Limitée? Difficulté d'accès




Ressources naturelles en Lithium






Salar de Uyuni (Bolovia)
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"


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




250 T de mienrai
(spodumène)

ou

750 T de saumure







28 T de batterie Li-ion
portable

113g Li /kWh

Ou **de** batteries
EV



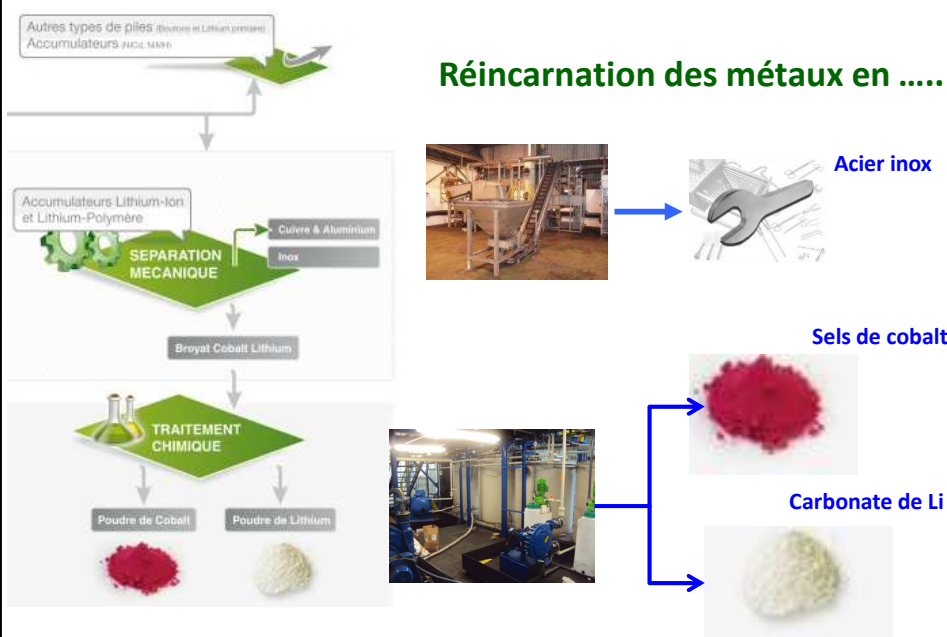
Recyclage des batteries lithium ion

Quelle voie ?

Au cours du recyclage ne pas « annuler »
l'économie de CO2 du VE et HEV



Recyclage des batteries lithium ion

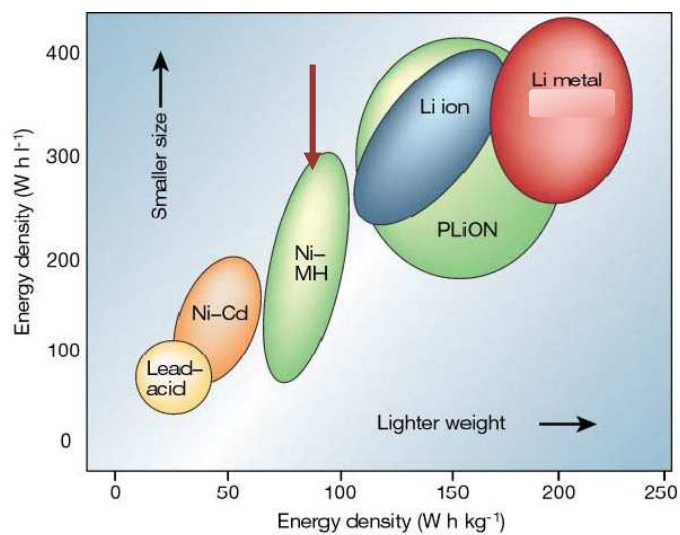




Battery nickel métal hydrure (anode à base de Terres Rares)

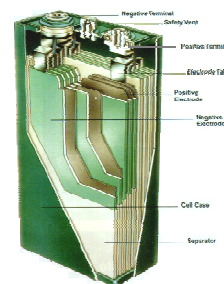
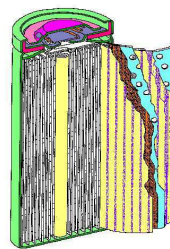


Quelle place pour la batterie Ni-MH?



Composition massique de batteries Ni-MH (moyenne prismatiques et cylindriques)

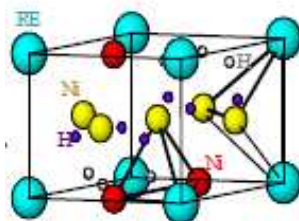
	AB5	AB2
Cathode	23-29%	28-31%
Anode	31-35%	30-33%
Separator, plastics and additives	9-13%	15-20%
Steel jacket	14-22%	19-21%



Electrode hydrure

Anode of Mish metals

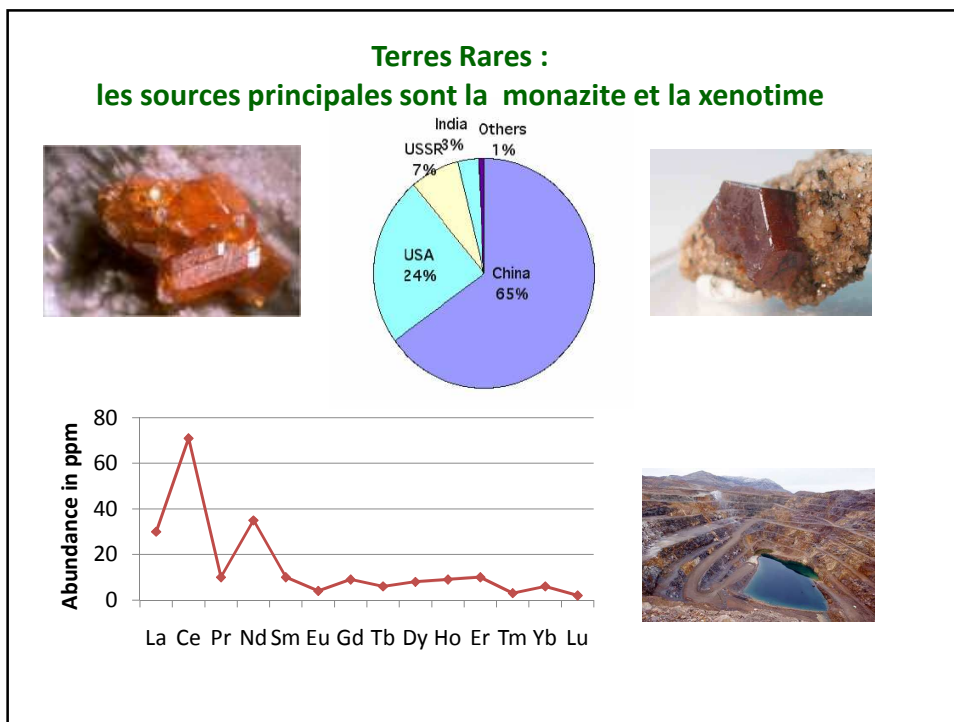
It is an intergrowth of Ni-RE with free position for H



- RE
- Nickel position 1,
- Nickel position 1/2
- H2 insered

Average composition

A_xB_y anode	Components
AB_5	A: La, Ce, Nd, Pr B: Ni, Co, Mn, Al
AB_2	A: La, Ti B: Pr, Ni (+Nd, Co, Fe, Mn)



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

RECUPYL

Urban Mine

Negative Electrode (3 brands)	La, Ce, Nd, Pr	90 à 150 kg/T of batteries
--------------------------------	----------------	----------------------------

Utilisation des Terres Rares



Catégorie	Pourcentage
chemical catalyst	20%
magnets	19%
glass, cera mics	17%
automotive	13%
Batteries	16%
Others	15%

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

Terres Rares et batteries

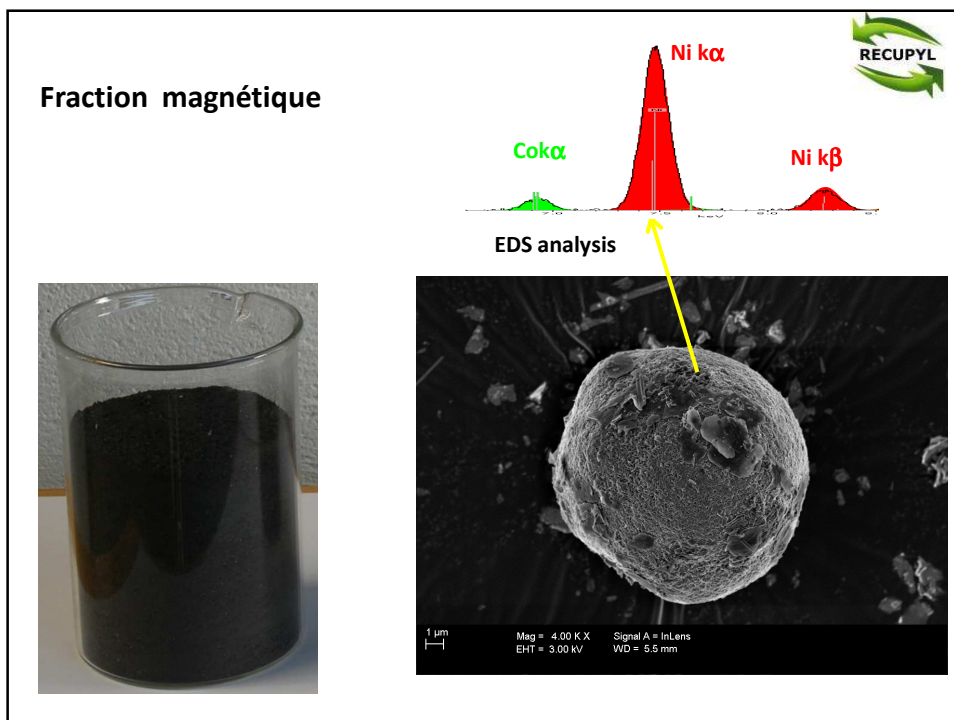
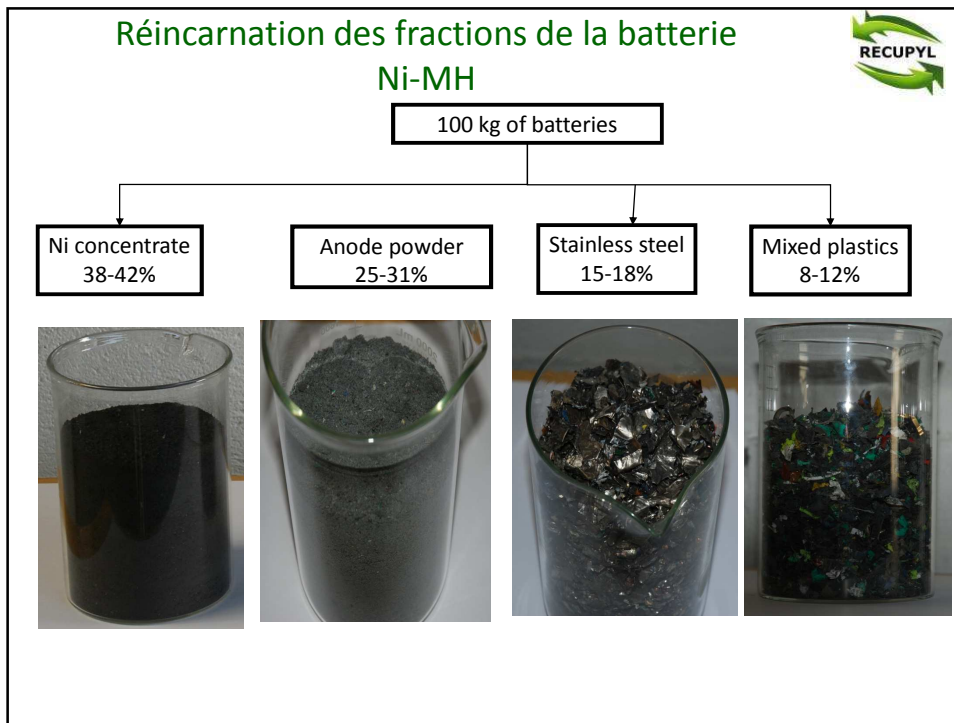


Batteries Ni MH pour véhicule hybride
de 12 à 15 kg de TR par batterie

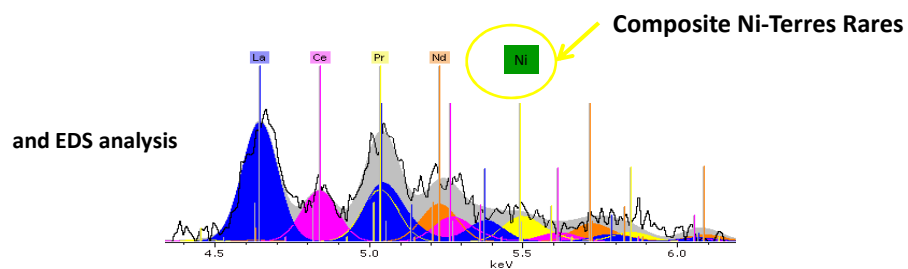
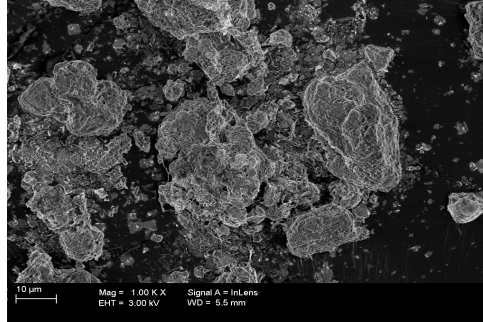
En plus du besoin pour le portable et l'outillage







Fraction de composé « hydrures »



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



TECHNOLOGIES



Type		Working Temp. [°C]	Temp.	Primer Gas	Oxidants	Electrical Efficiency [%]
Alkane Fuel Cell	AFC	60-90	Low Temp. FC	pure Hydrogen	pure Oxygen	40-45
Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell	PEMFC	50-90		Hydrogen	Oxygen, Air	35-40
Direct Methanol Fuel Cell	DMFC	80-130		Methanol	Oxygen, Air	25-35
Phosphor Acid Fuel Cell	PAFC	160-220	Middle Temp. FC	Hydrogen	Air	38-42
Molten Carbonate Fuel Cell	MCFC	550-650	High Temp. FC	Natural Gas, Biogas, Coal Gas,	Air	45-55
Solid Oxide Fuel Cell	SOFC	800-1000		Natural Gas, Biogas, Coal Gas	Air	40-60



Un champ d'application varié



portable

Transportation

Spatial

Stationary



10 W

100W

1 kW

10 kW

100kW

1 MW



Segment portable en accélération

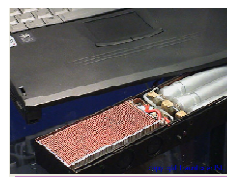
- NEC/Fujitsu



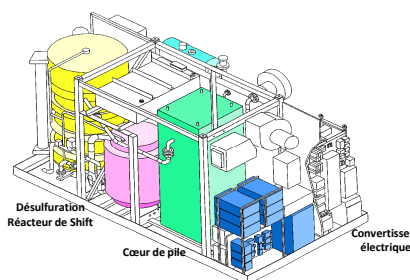
- PANASONIC



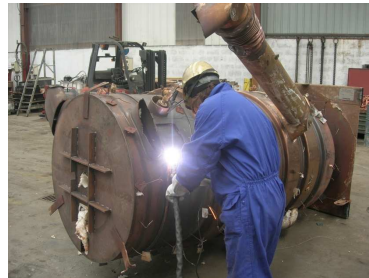
- SIEMENS



**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



démantèlement



Réforming

desulfurator

Heart of cell



Récupération intégrale des Composants électriques



Traitement du cœur de pile



Bilan massique et taux de recyclage

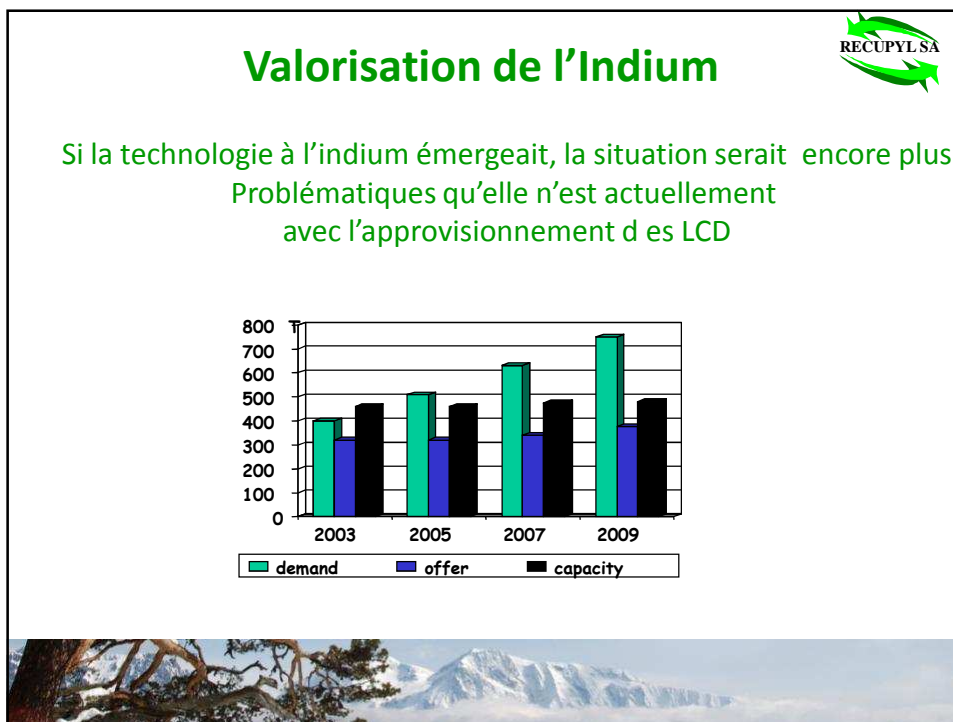
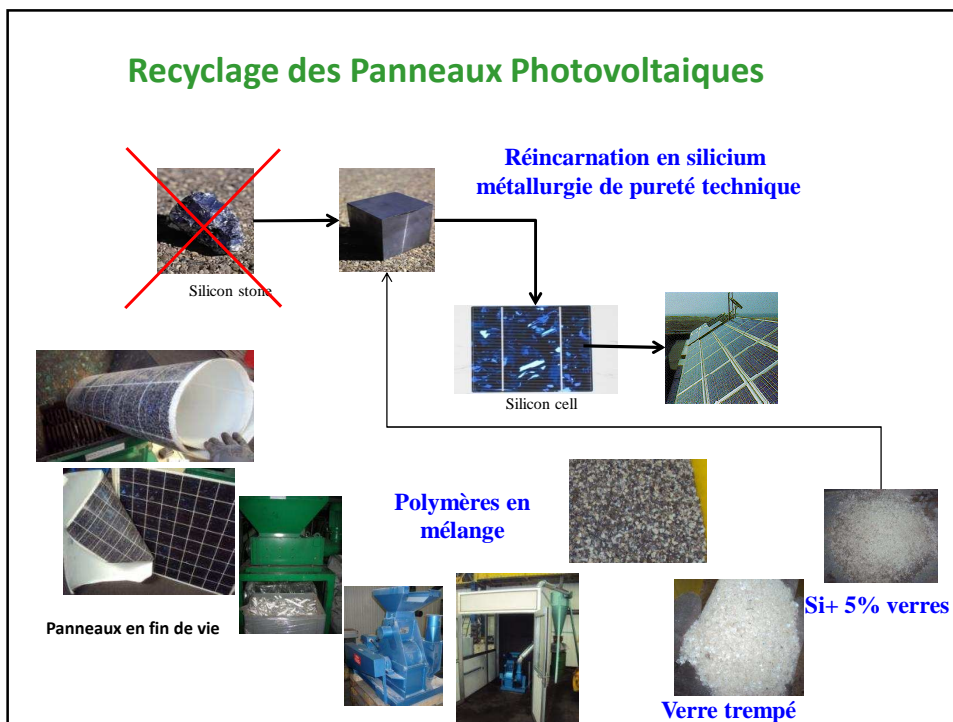
Item	concentration	gross mass	Net recovered
Carbon steel	100%	12720	12720
Stainless steel	100%	2642	2642
catalyst 1		360	
Zinc	41.1%		148
Cuivre	37.8%		136
Residue	11.0%		
Catalyst 2		90	
Zn	72.0%		63
Alumina	1.0%		
Ni	27.0%		24
electrode+ Graphite	0.05%	1974	0.987
electrolyte waste	0.00%	210	
electronic waste	77%	2560	1980
Packaging	0.0%	1100	
Total weight kg		21656	17714

Taux de recyclage de 88%



Cellules photovoltaïques





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 !!!

