Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

ÉTUDE D'UN PROCÉDÉ HYDROMÉTALLURGIQUE DE RÉCUPÉRATION DU MANGANÈSE ET DU ZINC PRÉSENTS DANS LES DÉCHETS DE PILES ALCALINES

Par

Ahlame Dalila JABIR

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de

Maître ès sciences (M.Sc.) en Sciences de l'eau

Programme bi-diplomation (ISHÉDD-INRS)

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Patrick DROGUI INRS-ETE
Examinateur externe	Kacem EL KACEMI Université Mohammed V
Directeur de recherche	Jean-François BLAIS INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Guy MERCIER INRS-ETE

Avril 2018

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes vifs remerciements à mon directeur de recherche, le Professeur Jean-François BLAIS, de m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette maîtrise au sein de l'INRS-ETE, ainsi qu'à mon codirecteur de recherche, le Professeur Guy MERCIER, qui a accepté de m'encadrer et de m'orienter tout au long de mon projet de recherche. Je souhaite également remercier les Professeurs Patrick DROGUI et Kacem EL KACEMI pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un merci tout particulier au personnel administratif de l'ISHÉDD et à sa tête Monsieur Kamal EL HAJI ainsi que le corps professoral, de m'avoir préparé à atteindre ce stade.

J'exprime toute ma gratitude à Madame Lucie COUDERT pour sa disponibilité permanente, son soutien, aussi précieux que volontaire, et surtout pour m'avoir supervisée tout au long de ma rédaction.

Ma reconnaissance va aussi à tous les membres de l'équipe d'assainissement et de décontamination avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler durant toute la période du projet, et qui m'ont réservé un accueil convivial et chaleureux dans leurs lieux de travail, en particulier, Mesdames Lan Huong TRAN et Kulchaya TANONG qui m'ont guidée dans un domaine inconnu pour moi, parfois dans des conditions assez intensives.

Je remercie particulièrement, ma mère et ma grand-mère, qui m'ont épaulée durant cette longue période. Je tiens à remercier du plus profond du cœur mon père, pour son encouragement et sa générosité. Tu es un père exceptionnel qui m'a permis d'atteindre mes objectifs de vie, tu m'as aussi permis d'avoir un support moral afin de surmonter les nombreuses épreuves vécues durant mes études. Je remercie aussi, mes deux frères pour leurs encouragements et leur amour.

Enfin, un merci à tous ceux qui m'ont fait confiance et encouragé à leur façon durant ce projet.

RÉSUMÉ

Depuis plusieurs années, les ventes de piles grand public ne cessent d'augmenter sur le marché mondial. Les piles, qu'elles soient rechargeables ou non, ont une durée de vie limitée. Par conséquent, au cours de ces dernières années, les quantités de déchets de piles rejoignant le flux de matières résiduelles acheminées vers les lieux d'élimination et/ou vers l'incinérateur deviennent de plus en plus importantes.

Différentes filières de traitement/valorisation des déchets de piles ont été développées au cours de ces dernières années en fonction de la catégorie de piles usagées considérée. Pour les piles alcalines, qui représentent plus de 80% des piles commercialisées à travers le monde, une nouvelle technologie simple, efficace, rentable et respectueuse de l'environnement a été développée au sein de l'INRS-ETE en vue de son application au secteur industriel. Ce projet de recherche vise le développement et l'optimisation, à l'échelle pilote, d'un procédé de recyclage et de valorisation des métaux d'intérêt, tels que le zinc (Zn) et le manganèse (Mn), présents dans les déchets de piles alcalines. Une filière technologique de traitement a donc été mise au point afin de récupérer les métaux présents dans les déchets de piles alcalines.

Avant tout, les piles doivent être collectées et triées afin d'être prêtes pour le déchiquetage et le concassage mécanique. Ensuite, les poudres de piles alcalines ont été extraites par un traitement physique et les métaux contenus dans ces poudres ont été lixiviés à l'aide d'une solution de H_2SO_4 et de $Na_2S_2O_5$. Chaque étape du procédé de solubilisation des métaux et de récupération sélective du Zn et du Mn a été optimisée par l'étude de l'ensemble des paramètres agissant sur les performances de récupération de ces métaux d'intérêt.

Dans un premier temps, les métaux (Zn et Mn) ont été solubilisés de manière sélective, le Zn étant solubilisé en présence d'H_2SO_4 et le Mn en présence d'H_2SO_4 et de $Na_2S_2O_5$. Les meilleures conditions opératoires pour la lixiviation du Zn sont : un ratio S/L de 40% (p/v), $[H_2SO_4]$ = 2 M, T = 20°C et temps de lixiviation = 45 min. Pour le Mn, les meilleures conditions opératoires sont : un ratio S/L de 15%, 0.45 g $Na_2S_2O_5$/g poudre de piles alcalines, $[H_2SO_4]$ = 2 M, t = 45 min et T =

20°C. Avec ces conditions, 82% du Zn et 21% du Mn ont été extraits durant la première étape de lixiviation ensuite 90% du Mn et 87% du Zn restants dans le résidu ont été extraits en deuxième lixiviation.

Par la suite, les recherches ont été concentrées sur la récupération du Mn présent dans l'effluent issu de la seconde étape de lixiviation.

Le Zn résiduel présent dans le lixiviat issu de la seconde étape de lixiviation a été récupéré par précipitation sous forme de ZnS afin de purifier l'effluent avant la récupération du Mn. Ces boues de précipitation pourront être réintroduites dans le procédé de lixiviation pour récupérer le Zn et le Mn ayant co-précipité afin de réduire la quantité de déchets à gérer et de maximiser la valeur commerciale du Zn et du Mn présents dans les déchets de piles alcalines. Le Mn présent en solution a été récupéré par précipitation sous forme de carbonates purs à 95%.

Dans son aspect final, le procédé développé et optimisé au cours de ce projet est considéré comme une solution économiquement viable et écologiquement durable permettant de résoudre la problématique actuelle de gestion des déchets de piles.

Mots-clés : Recyclage; Valorisation; Piles alcalines; Séparation physique; Hydrométallurgie; Lixiviation; Précipitation sélective; Zinc; Manganèse.

ABSTRACT

Large public sales of batteries are increasing on the international market. Rechargeable and non-rechargeable batteries have a limited life span. Consequently, the amounts of spent batteries reaching the flow of domestic wastes through the landfill sites or incinerator are becoming more and more important during the last few years.

Different recycling processes have been developed over the last few years to recover valuable metals depending on the type of spent batteries. For alkaline batteries, which represent more than 80% of batteries on the market throughout the world, a new simple, efficient, profitable, and environmentally friendly technology has been developed at the INRS-ETE. This research project aims at developing and optimising a recycling process and recovering metals such as zinc (Zn) and manganese (Mn) mainly found in alkaline spent batteries.

First of all, spent batteries have to be collected and sorted out, so that they can be torn to pieces and crushed mechanically. Then, the powder has been extracted using a physical process and metals were solubilized using H_2SO_4 and $Na_2S_2O_5$. Each step of this process including the solubilisation of metals and the selective recovery of Zn and Mn has been optimised by studying all the factors which have an effect on the recovery of these metals of interest.

First, the metals (Zn and Mn) have been solubilized in a selective way. Zinc has been solubilized with H_2SO_4, and Mn with a combination of H_2SO_4 and $Na_2S_2O_5$. The optimal parameters for Zn leaching are: S/L ratio of 40% (w/v), $[H_2SO_4]$ = 2 M, T = 20°C and leaching time = 45 min. For Mn, the optimal parameters are: S/L ratio of 15%, 0.45 g $Na_2S_2O_5$/g alkaline battery powder, $[H_2SO_4]$ = 2 M, t = 45 min and T = 20°C. In these conditions, 82% of the Zn and 21% of the Mn were removed during the first leaching step, after which 90% of the Mn and 87% of Zn the remaining in the residue were removed during the second leaching.

Then, we focused our attention on the selective recovery of Mn from the effluent emerging from the second leaching step.

The residual Zn found in the leaching solution emerging from the second leaching step was recovered by precipitation in the form of ZnS. The sludge, which contained both ZnS and MnS, can be reintroduced in the leaching process to recover Zn and Mn which have co-precipitated, to reduce the amounts of wastes to be managed and to maximize the commercial value of Zn and Mn found in the alkaline spent batteries. The residual present in the supernatant was then recovered by precipitation in the form of 95% pure carbonate.

In its final aspect, the developed and optimized process is as an efficient and environmentally friendly process, which makes it easy to resolve the current issue of managing spent batteries.

Keywords: Recycling; Valorization; Alkaline batteries; Physical separation; Hydrometallurgy; Leaching; Selective precipitation; Zinc; Manganese.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS ..... *iii*
RÉSUMÉ ..... *v*
ABSTRACT ..... *vii*
TABLE DES MATIÈRES ..... *ix*
LISTE DES TABLEAUX ..... *xi*
LISTE DES FIGURES ..... *xiii*
LISTE DES ÉQUATIONS ..... *xv*
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES ..... *xvii*
INTRODUCTION *1*
1 REVUE DE LITTÉRATURE *3*
1.1 Contexte général **3**
1.2 Vente des piles alcalines à l'échelle mondiale et au Canada **3**
1.3 Composition et fonctionnement des piles alcalines **5**
1.4 Gestion des déchets de piles alcalines au niveau mondial **9**
1.4.1 Dans l'Union Européenne 9
1.4.2 Aux États-Unis 11
1.4.3 Au Canada 11
1.4.3.1 Cas de l'Alberta 12
1.4.3.2 Cas du Manitoba 12
1.4.3.3 Cas du Nouveau-Brunswick 13
1.4.3.4 Cas du Québec 13
1.5 Procédés de traitement des déchets de piles **15**
1.5.1 Procédés physiques 15
1.5.2 Procédés biologiques 16
1.5.3 Procédés pyrométallurgiques 17
1.5.4 Procédés hydrométallurgiques 18
1.5.4.1 Solubilisation des éléments métalliques par lixiviation chimique 20
1.5.4.2 Récupération sélective des métaux à partir du lixiviat 23
1.5.4.2.1 Précipitation des métaux sous formes d'hydroxydes 24
1.5.4.2.2 Précipitation des métaux sous formes de sulfures 26
1.5.4.2.3 Précipitation des métaux sous formes de carbonates 28
2 HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ *29*
2.1 Hypothèse de recherche **29**
2.2 Objectifs du projet de recherche **29**
2.3 Originalité de l'étude **30**
3 MÉTHODOLOGIE *33*
3.1 Caractérisation des déchets de piles alcalines **33**
3.1.1 Préparation des déchets de piles 33
3.1.2 Caractérisation granulométrique des déchets de piles alcalines 34
3.1.3 Caractérisation granulochimique des déchets de piles alcalines 35
3.2 Description du procédé global **36**
3.3 Applicabilité d'une étape de prétraitement (traitement physique) **37**

3.4 Optimisation d'une filière de lixiviation des métaux présents dans les poudres de piles alcalines 41
3.5 Récupération sélective des métaux (Zn, Mn et Fe) après lixiviation chimique 45
3.5.1 Précipitation du fer sous forme d'hydroxydes 46
3.5.2 Précipitation du zinc sous forme de sulfures 47
3.5.3 Précipitation du manganèse sous forme de carbonates 49
3.6 Méthodologie analytique 50
3.6.1 Mesure du pH 50
3.6.2 Digestion des poudres de piles, des résidus du procédé et des précipités 50
3.6.3 Détermination des teneurs en métaux par ICP-AES 51
4 RÉSULTATS ET DISCUSSION 53
4.1 Caractérisation des déchets de piles alcalines 53
4.1.1 Caractérisation granulométrique des déchets de piles alcalines 53
4.1.2 Caractérisation granulochimique des déchets de piles alcalines 55
4.2 Applicabilité d'une étape de prétraitement (traitement physique) 57
4.2.1 Optimisation des paramètres opératoires du lavage des déchets de piles alcalines 57
4.2.2 Réutilisation des eaux de lavage en boucle pour une application à grande échelle du procédé 60
4.3 Optimisation d'une filière de lixiviation des métaux présents dans les poudres de piles alcalines 67
4.3.1 Influence du ratio (S/L) et de la concentration en acide sur les performances de solubilisation des métaux (Zn et Mn) 67
4.3.2 Performances d'une lixiviation sélective pour favoriser la dissolution du Zn (1ère lixiviation en présence d'acide sulfurique) 69
4.3.3 Influence du temps de rétention de la 1ère lixiviation (étude de la cinétique) 71
4.3.4 Performances de la deuxième étape de lixiviation pour la solubilisation du Mn (2ème lixiviation en présence de l'agent réducteur) 72
4.4 Récupération sélective des métaux (Zn, Mn et Fe) après lixiviation chimique 74
4.4.1 Précipitation du Fer sous forme d'hydroxydes 75
4.4.2 Précipitation du Zn sous forme de sulfures 77
4.4.3 Précipitation du Mn sous forme de carbonates 79
4.4.4 Validation des conditions de récupération du Mn à l'échelle pilote (20 L) 81
5 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS 85
6 BIBLIOGRAPHIE 87
ANNEXE 1 97
ANNEXE 2 99
ANNEXE 3 100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Répartition des ventes de piles au Québec en 2007 et des prévisions pour 2015 (Tiré de Kelleher Environmental, 2009) 5

Tableau 2 Composition d'un mélange résultant du démantèlement de 1 kg de piles alcalines 8

Tableau 3 Composition des poudres métalliques (exprimée en pourcentage massique) provenant des piles alcalines usagées et des déchets de piles mélangés 9

Tableau 4 Quantités (tonnes métriques) de polluants toxiques métalliques éliminés dans les déchets de piles au Québec et au Canada en 2007 (Kelleher, 2009) 14

Tableau 5 Capacités de traitement des installations de recyclage de piles grand public présentes au Canada et aux États-Unis (Roberge, 2010) 15

Tableau 6 Récapitulatif des avantages et des inconvénients de chaque famille de traitement des déchets de piles 20

Tableau 7 Performances de solubilisation des métaux présents dans des déchets de piles en présence de divers agents de lixiviation 22

Tableau 8 Comparaison des procédés hydrométallurgiques existants pour le traitement des piles alcalines avec le procédé de ce projet de recherche 32

Tableau 9 Séries d'optimisation des conditions opératoires pour la lixiviation des poudres de piles alcalines 43

Tableau 10 Caractérisation des différentes fractions de déchets de piles alcalines 55

Tableau 11 Composition en éléments métalliques (en g/kg et en %) des poudres de déchets de piles alcalines 56

Tableau 12 Performances des essais d'optimisation du ratio Solide/Liquide de l'étape de lavage 57

Tableau 13 Influence du nombre d'étapes de lavage sur la récupération du K présent dans les déchets de piles alcalines 58

Tableau 14 Répartition massique des composantes des déchets de piles alcalines après l'étape de prétraitement 59

Tableau 15 Résultats de l'efficacité d'enlèvement des poudres métalliques pour chacune des trois étapes de lavage L1, L2 et L3 (à travers cinq boucles de réutilisation) 61

Tableau 16 Bilan en eau estimé pour les cinq boucles de réutilisation des eaux de lavage dans le procédé de récupération des poudres de piles alcalines 62

Tableau 17 Bilan de masse (exprimé en %) des différents entrants et extrants du procédé de lavage en boucles (avec réutilisation des eaux de lavage L1, L2 et L3) 67

Tableau 18 Composition moyenne en métaux dans le lixiviat (de la 2ème étape de lixiviation) produit dans les conditions optimales : 2 M H_2SO_4, 0.45 g $Na_2S_2O_5$/g de poudre de piles, ratio S/L = 15% (p/v), temps de réaction = 45 min et T = 25°C 75

Tableau 19 Pourcentages (%) d'élimination des métaux pour différentes quantité de H_2O_2..... 76

Tableau 20 Pourcentages (%) d'élimination des métaux pour différentes quantités de Na_2S 77

Tableau 21 Pourcentages (%) d'élimination des métaux pour différentes quantités de Na_2CO_3 79

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Structure typique d'une pile alcaline (Duracell, 2012) 6

Figure 2 Matières récupérées à partir des déchets de piles alcalines (inspirée de COREPILE (2017)) 10

Figure 3 Chaîne industrielle de recyclage des déchets de piles utilisée en Chine (Song *et al.*, 2017) 19

Figure 4 Diagramme de précipitation des hydroxydes de métaux à 25°C (Monhemius, 1977) 25

Figure 5 Diagramme de précipitation des sulfures de métaux à 25°C (Gupta & Mukherjee, 1990) 27

Figure 6 Déchets de piles alcalines après concassage/déchiquetage (photo prise par Ahlame Dalila Jabir) .. 34

Figure 7 Tamisage sec des déchets de piles alcalines concassés sur trois tamis de tailles différentes (850 µm, 2 mm et 3.18 mm) (prise par Ahlame Dalila Jabir) 35

Figure 8 Résumé des étapes du procédé global 37

Figure 9 Équipements utilisés pour les étapes d'attrition et de tamisage humide (photos prises par Ahlame Dalila Jabir) 38

Figure 10 Aperçu des étapes du traitement physique suivies pour extraire les poudres de piles alcalines 39

Figure 11 Décantation des poudres de piles alcalines (photos prises par Ahlame Dalila Jabir) 40

Figure 12 Schéma de recirculation des eaux de lavage dans le procédé physique de récupération des poudres de piles (R_0, R_1 et R_2 sont la première, la deuxième et la troisième boucle de prétraitement, respectivement) 41

Figure 13 Centrifugeuse Allerga TM6, 60 Hz, 120 V, Series By Beckman Coulter™, États-Unis (photo prise par Ahlame Dalila Jabir) 44

Figure 14 Schéma adopté pour le procédé de récupération des métaux (Zn et Mn) après deux étapes de lixiviation chimique des poudres de piles alcalines 45

Figure 15 Montage expérimental utilisé pour la précipitation sélective du fer sous forme d'hydroxydes 47

Figure 16 Montage expérimental utilisé pour la précipitation sélective du Zn sous forme de sulfures 48

Figure 17 Montage expérimental de précipitation du Mn sous forme de carbonates 49

Figure 18 Dispositif pour la digestion des résidus 51

Figure 19 Répartition massique des quatre fractions granulométriques issues du tamisage sec des déchets de piles alcalines concassées avant et après grattage de la poudre métallique (masse utilisée = 550 g) 54

Figure 20 Schéma descriptif du procédé de lavage des déchets de piles en trois étapes 60

Figure 21 Suivi du pH de chacune des eaux de lavage (L1, L2 et L3) au fur et à mesure des boucles de réutilisation 63

Figure 22 Suivi de l'évolution de la turbidité dans chacune des eaux de lavage L1, L2 et L3 au fur et à mesure des réutilisations 64

Figure 23 Suivi de la concentration en potassium présent dans chacune des eaux de lavage L1, L2 et L3 au fur et à mesure des boucles de réutilisation 66
Figure 24 Rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés en fonction du ratio S/L (Conditions : 1 étape de lixiviation, 0.45 g de $Na_2S_2O_5$/g de poudre de piles alcalines, t = 45 min et T = 20°C) 69
Figure 25 Rendements d'extraction (%) des métaux durant la 1ère étape de lixiviation en fonction du ratio S/L (Conditions : lixiviation sélective en deux étapes, t = 45 min et T = 20°C) 70
Figure 26 Cinétique de solubilisation des métaux présents dans les poudres métalliques (Conditions : une étape de lixiviation, [H_2SO_4] = 2 M, T = 25°C et ratio S/L = 40%) 72
Figure 27 Rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés lors de la deuxième étape de lixiviation en fonction du ratio S/L (Conditions : 2 étapes de lixiviation, 0.45 g de $Na_2S_2O_5$/g de poudre de piles alcalines, [H_2SO_4] = 2 M, t = 45 min et T = 20 °C) 74
Figure 28 Teneurs en métaux (g/kg) présents dans les hydroxydes de Fe récupérés en conditions optimales de précipitation 76
Figure 29 Teneurs en métaux (g/kg) présents dans les sulfures de Zn récupérés en conditions optimales de précipitation (avant et après lavage du précipité) 78
Figure 30 Teneurs en métaux (g/kg) présent dans le carbonate de Mn récupéré en conditions optimales de précipitation (avant et après lavage du précipité) 80
Figure 31 Photo des carbonates de Mn en triplicata (récupéré après le lavage et le séchage) 81
Figure 32 Résultats des précipitations sélectives des métaux (Fe, Zn et Mn) à partir de la solution de la 2ème étape de lixiviation 82
Figure 33 Apparition de petites particules blanches dans le précipité de Fe (NaOH qui n'a pas été dissout dans le lixiviat) 83

LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1 Réaction électrochimique à l'anode (oxydation) 6

Équation 2 Réaction électrochimique à la cathode (réduction) 7

Équation 3 $ZnO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow ZnSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$ 21

Équation 4 $MnO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow MnSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}$ 21

Équation 5 $Mn_2O_{3(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow MnSO_{4(aq)} + MnO_{2(s)} + H_2O_{(l)}$ 21

Équation 6 $Mn_3O_{4(s)} + 2\ H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 2\ MnSO_{4(aq)} + MnO_{2(s)} + 2\ H_2O_{(l)}$ 21

Équation 7 $MnO_{2(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow MnSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} + ½\ O_{2(g)}$ 21

Équation 8 $M^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^-_{(aq)} \leftrightarrow M(OH)_{2(s)}\downarrow$ 24

Équation 9 $M^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \leftrightarrow MS_{(s)}\downarrow$ 26

Équation 10 $M^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrow MCO_{3(s)}\downarrow$ 28

Équation 11 $Mn^{2+}_{(aq)} + Na_2CO_{3(s)} \leftrightarrow MnCO_{3(s)}\downarrow + 2\ Na^+_{(aq)}$ 28

Équation 12 $2\ MnO_2 + Na_2S_2O_5 + H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 2\ Na^+ + SO_4^{2-} + H_2O$ 44

Équation 13 $2\ Fe^{2+} + 2\ H^+ + H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 2\ Fe^{3+}$ 46

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

C	Carbone
CIT	Carbone inorganique total
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
ESRD	*Environment and Sustainable Resource Development*
GES	Gaz à effet de serre
ICP-AES	*Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy*
INRS-ETE	Institut national de la recherche scientifique – Centre Eau Terre et Environnement
IRDA	Institut de recherche et de développement en agroenvironnement
KOH	Hydroxyde de potassium
Li-ion	Lithium-ion
$LiMnO_2$	Lithium-Dioxyde de Manganèse
Li-polymère	Lithium-polymère
MDDELCC	Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
Ni-Cd	Nickel-Cadmium
Ni-MH	Nickel-Hydrure de métal
PPSPA	Petites piles scellées au plomb-acide
PVC	Polyvinylchlorure
RDD	Résidus domestiques dangereux
rpm	Rotation par minute
UE	Union européenne
US	*United States*
US EPA	*United States Environmental protection agency*
Zn-C	Zinc-Carbone
$Zn\text{-}MnO_2$	Zinc-Dioxyde de manganèse

INTRODUCTION

De nos jours, les piles sont des produits extrêmement utiles à la vie de tous les jours, fournissant l'énergie dont nous avons besoin au quotidien. Leur utilisation augmente de plus en plus car elles s'avèrent essentielles au fonctionnement de la plupart des appareils électroniques et électriques portatifs, mais également en cas de panne d'électricité. Les piles à usage unique (non rechargeables) dominent aujourd'hui le marché des piles, constituant au moins la moitié de la masse totale des piles vendues aux États-Unis, au Canada et en Europe (Masanet & Horvath, 2012; Sayilgan *et al.*, 2009).

Cependant, comme tous les produits, les piles ont une durée de vie limitée, ce qui fait qu'elles rejoignent à leur fin de vie le flux de matières résiduelles acheminées vers les lieux d'élimination et/ou les incinérateurs. Dans la majorité des cas, ces déchets de piles sont mélangés aux déchets domestiques, rendant leur recyclage/valorisation difficile voire impossible.

Les piles usagées contiennent une quantité importante d'éléments métalliques (entre 60 et 70% en masse) pouvant être valorisés. Actuellement, seuls 10 à 14% des déchets de piles produits au Québec et au Canada sont recyclés en raison des difficultés rencontrées pour les détourner des sites d'enfouissement ou de l'incinération et des procédés développés peu efficaces ou peu rentables et souvent non-respectueux de l'environnement (Gasper *et al.*, 2013). Afin d'améliorer la filière de gestion/valorisation de ces déchets, des programmes de recyclage des déchets de piles, tels que Recyc-Québec et Appel@Recycler, ont été mis en place.

Cependant, les procédés de gestion actuels ne s'avèrent pas rentables (RETRIEV, 2016) et ne sont pas très respectueux de l'environnement (émissions importantes de gaz à effet de serre). Par exemple, les procédés pyrométallurgiques sont très énergivores (basés sur la réduction des oxydes métalliques à haute température : 1000 – 1500°C), réduisant ainsi leur rentabilité (coûts élevés liés aux besoins énergétiques). D'autre part, les procédés développés doivent répondre à plusieurs exigences du marché tel que l'efficacité (performances de recyclage atteintes dans des conditions opératoires économiques et réalistes en industrie), la facilité d'opération, les revenus issus de la technologie (valeur commerciale des produits et des sous-produits en terme de qualité ou de pureté) mais aussi la faible consommation d'énergie et de produits chimiques.

Les métaux présents dans les déchets de piles sont des éléments inorganiques à haute valeur ajoutée. Il existe différentes filières de traitement/gestion qui sont sélectionnées en fonction de la catégorie de piles considérée. En 2009, les piles alcalines usagées ont représenté une source de près de 553 500 t de métaux secondaires non utilisés en Europe et aux États-Unis (Gasper *et al*., 2013). Au Canada et au Québec, les piles alcalines sont les piles les plus commercialisées. Selon les données de Lachapelle-Charette (2014), elles représentent 97% des piles primaires et secondaires et près de 72% des piles primaires vendues au Québec en 2015.

En Amérique du Nord, la gestion des déchets de piles alcalines est devenue, de plus en plus, une préoccupation environnementale et politique en raison des volumes grandissants de déchets à gérer et des risques environnementaux liés à la présence de métaux lourds.

Pour les piles alcalines, une nouvelle technologie simple, efficace et respectueuse de l'environnement a été développée au sein de l'INRS-ETE en vue de son application au secteur industriel. L'objectif principal de ce projet de recherche est d'optimiser, à l'échelle pilote, les performances de récupération sélective du Zn et du Mn présents dans les déchets de piles alcalines à partir du procédé hydrométallurgique développé récemment.

1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Contexte général

La consommation des piles au cours de ces dernières décennies a connu une augmentation en raison de l'avancement de nombreuses technologies utilisant des piles comme source d'énergie. Ceci a entraîné une augmentation des quantités de piles usagées qui se retrouvent dans les sites d'enfouissement ou dans les incinérateurs en raison des coûts élevés de gestion et du manque de technologies efficaces, rentables et respectueuses de l'environnement (Inglezakis & Moustakas, 2015). Les piles domestiques peuvent être classées en deux types principaux :

- Les **piles primaires** qui sont relativement économiques à produire et sont conçues pour être jetées ou recyclées après la consommation de leur charge initiale, mais elles ne sont pas très écologiques. Les piles primaires présentent sur le marché actuel comptent cinq types : zinc-carbone (Zn-C), alcaline-dioxyde de manganèse (Zn-MnO_2), zinc-air (Zn-O_2), lithium-dioxyde de manganèse (Li-MnO_2) et oxyde d'argent (Zn-AgO_2).
- Les **piles secondaires** qui peuvent être rechargées et qui sont généralement plus chères que les piles primaires. Elles sont plus économiques et respectueuses de l'environnement à long terme. Cette catégorie de piles comprend les piles au nickel-cadmium (Ni-Cd), à l'hydrure de nickel (Ni-MH), au lithium-ion (Li-ion) et au lithium-polymère (Li-polymère), ainsi que les petites piles scellées au plomb-acide (PPSPA).

1.2 Vente des piles alcalines à l'échelle mondiale et au Canada

Les piles alcalines sont principalement utilisées dans les radios, les jouets, les caméscopes, les télécommandes, les montres, les calculatrices, les caméras et dans d'autres applications où de petites quantités de puissance sont requises (Sayilgan *et al*., 2009). Les piles alcalines sont les plus communément utilisées à travers le monde comparativement aux autres types de piles (RIS, 2007). Selon Olivetti *et al.* (2011), près de 80% des piles fabriquées aux États-Unis sont appelées cellules sèches alcalines, avec une production annuelle globale supérieure à 10 milliards d'unités. En 2013, la quantité de piles usagées a atteint 570 Kt en Chine, dont les déchets de piles

primaires, alcalino-secondaires et lithium-ion représentaient environ 36%, 28% et 35%, respectivement (Song *et al.*, 2017). Au Japon et au Canada, près de 46% et 72% des piles primaires vendues au cours de ces dernières années étaient des piles alcalines (Gasper *et al*., 2013).

Selon une estimation des quantités de piles vendues en 2015 au Canada réalisée par Lachapelle-Charette (2014), les piles alcalines sont les piles les plus commercialisées (74%), suivies par les batteries au Zn-C (15%), les batteries au Li-MnO_2 (5%), les piles à bouton Zn-O_2 (4%) et les piles à bouton Zn-AgO_2 (2%). Au niveau du territoire québécois, les piles primaires proviennent des grands fabricants établis majoritairement en Amérique du Nord et en Asie, tels que Duracell^{MD} (Procter et Gamble), Energizer^{MD} et Rayovac^{MD} (Spectrum Brands), qui possèdent des installations de production établies au Canada (Lachapelle-Charette, 2014). En 2007, les ventes québécoises de piles et de batteries ont atteint un total de 162 M d'unités, alors qu'il était prévu que ce nombre augmente à 179 M d'unités en 2015 (Kelleher, 2009). Le Tableau 1 présente la répartition des ventes de piles primaires et secondaires au Québec effectuée selon le type de piles.

Tableau 1 Répartition des ventes de piles au Québec en 2007 et des prévisions pour 2015 (Tiré de Kelleher Environmental, 2009)

Types de piles	Ventes en 2007		Prévisions en 2015	
	Nb unités (en milliers)	t.m.	Nb unités (en milliers)	t.m.
Piles primaires (non-rechargeables)				
Zinc-carbone (Zn-C)	43 787	1 182	26 584	718
Zinc-air (Zn-O_2)	34.5	1.2	41.9	1.4
Alcalines (Zn-MnO_2)	97 444	2 728	128 538	3 599
Lithium (Li-MnO_2)	6 508	104	7 929	127
Piles boutons – Zinc-air	2 392	2.8	2 915	3.5
Piles boutons – Oxyde d'argent	6 140	5.6	7 481	6.8
Sous-total	***156 305***	***4 024***	***173 489***	***4 455***
Piles secondaires (batteries rechargeables)				
Nickel-cadmium (Ni-Cd)	3 833	778	1 703	346
Nickel-hydrure métallique (Ni-MH)	1 491	139	2 211	206
Lithium-ion (Li-ion)	590	23.5	1 140	45.7
Lithium-polymère (Li-polymère)	58.3	2.3	106.9	4.2
Petites piles scellées au Pb-acide (PPSPA)	85.3	89.0	89.5	94
Sous-total	***6 057***	***1 032***	***5 250***	***695***
TOTAL	**162 362**	**5 056**	**178 739**	**5 150**

1.3 Composition et fonctionnement des piles alcalines

Une pile alcaline est un type de pile fonctionnant par oxydo-réduction entre le zinc (Zn) et le dioxyde de manganèse (MnO_2). La Figure 1 présente la composition générale d'une pile alcaline. La coque de la pile est en acier, ce qui explique la présence de fer dans les déchets de pile. La cathode est constituée de poudre de dioxyde de manganèse et de carbone. Quant à l'anode, elle est constituée de poudre de zinc de très haute pureté, produite soit par aspiration électrothermique, soit par distillation (Sayilgan *et al.*, 2009). Une solution d'électrolyte d'hydroxyde de potassium (KOH) est introduite pour assurer la conductivité ionique entre l'anode

et la cathode. Le collecteur de courant d'anode est une broche en laiton, tandis que la coque en fer agit comme collecteur de courant cathodique.

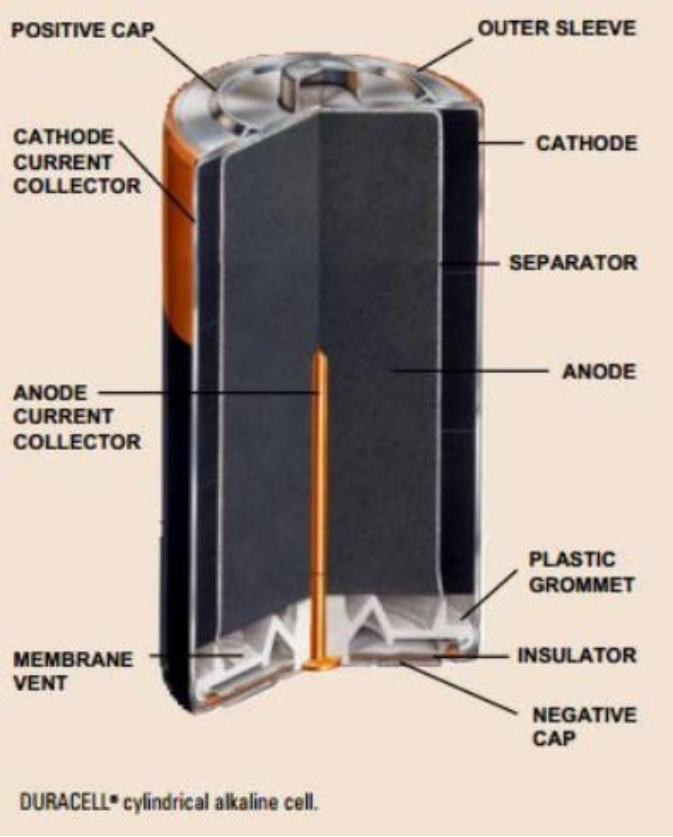


Figure 1 Structure typique d'une pile alcaline (Duracell, 2012)

La tension nominale de ce type de piles est de 1.5 V (Duracell, 2012). Les réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes sont décrites aux Équations 1 et 2.

Équation 1 Réaction électrochimique à l'anode (oxydation)

$$Zn_{(s)} + 2\ OH^{-}_{(aq)} \leftrightarrow ZnO_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2\ e^{-}$$

Équation 2 Réaction électrochimique à la cathode (réduction)

$$MnO_{2(s)} + H_2O_{(l)} + e^- \leftrightarrow MnO(OH)_{(s)} + OH^-_{(aq)}$$

Ces réactions sont simplifiées par rapport à ce qui se produit réellement dans la pile, où de nombreuses compositions différentes d'oxydes de manganèse sont formées tels que MnO_2, MnOOH, $Mn(OH)_2$, Mn_3O_4 et Mn_2O_3. Par conséquent, lorsque les piles alcalines arrivent en fin de vie, les électrodes n'ont pas une composition chimique constante, mais sont composées de nombreux oxydes de Mn, ainsi que d'un mélange de Zn et d'oxyde de Zn (Almeida *et al.*, 2009; De Souza & Tenório, 2004; Olivetti *et al.*, 2011). En dehors de ces constituants, tous les matériaux actifs ne sont pas utilisés pendant la décharge de la pile.

Plusieurs études se sont intéressées à la composition générale des déchets de piles alcalines. La composition moyenne est de 37% de poudre de dioxyde de manganèse, de 23% de fer, de 16% de poudre de zinc, de 9% d'eau, de 5% d'hydroxyde de potassium, de 4% de carbone, de 2% de laiton et de 4% d'autres éléments (Almeida *et al*., 2009; EPBA, 2007). Olivetti *et al*. (2011), ont aussi étudié en détails la composition d'un mélange résultant d'un kilogramme de piles alcalines, leurs résultats sont présentés au Tableau 2.

Selon Buzatu *et al.* (2014), la composition des piles alcalines Zn-MnO_2 usagées a été déterminée après le démontage manuel (coupe longitudinale, enlèvement du revêtement extérieur en acier et du laiton) et leurs résultats ont déterminé que les pâtes anodique et cathodique sont composées de Zn, ZnO et KOH ainsi que de MnO_2, C et KOH, respectivement.

Tableau 2 Composition d'un mélange résultant du démantèlement de 1 kg de piles alcalines

Matière	Masse (g)	Pourcentage (%)
Manganèse	250	25
Zinc	190*	19
Acier	190	19
Potassium	26	2.6
Graphite	36	3.6
Cuivre	20	2.0
Nickel	4.0	0.4
PVC	15	1.5
Nylon	15	1.5
Papier	15	1.5
Teneur en humidité (en poids)	60	6.0
Autres : oxygène et autres métaux	179	18

* Ce nombre combine le zinc de l'électrode ainsi que le laiton et l'acier galvanisé.

D’autre part, plusieurs chercheurs ont essayé de déterminer plus spécifiquement la composition en métaux présents dans les poudres provenant de la cathode et de l’anode d’une pile alcaline. Le Tableau 3 résume les différentes compositions mises en évidence par chaque auteur.

Tableau 3 Composition des poudres métalliques (exprimée en pourcentage massique) provenant des piles alcalines usagées et des déchets de piles mélangés

Éléments	Poudre de piles alcalines	Poudre de piles alcalines	Poudre de piles alcalines	Poudre de piles alcalines	Poudre de piles mixtes
Zn	21	12-21	20	17	15
Mn	45	26-33	31	37	34
K	4.7	5.5-7.3	7.3	4.5	3.3
Fe	0.36	0.17	0.17	0.07	0.5
Pb	0.03	0.01	0.01	-	-
Hg	1.0	-	0.02	< 0.002	-
Cr	-	-	-	-	0.19
Cd	0.06	-	-	-	-
Na	-	-	0.10	0.13	-
Al	-	-	-	-	0.36
Cl	-	-	-	-	3.38
Ti	-	-	-	-	0.27
Si	-	-	-	-	0.49
Ni	-	0.01	-	-	-
Autres : papier, PVC…	30	-	42	42	-
Références	(De Souza & Tenório, 2004)	(de Souza *et al.*, 2001)	(Salgado *et al.*, 2003)	(Veloso *et al.*, 2005)	(De Michelis *et al.*, 2007)

1.4 Gestion des déchets de piles alcalines au niveau mondial

1.4.1 Dans l'Union Européenne

En 2006, l'Union Européenne a mis en place une nouvelle directive (Directive 2006/66/CE) concernant les déchets de piles et les accumulateurs remplaçant la directive 91/157/CEE. La nouvelle loi s'applique à tous les types de piles et accumulateurs, quelques soient leur poids, leurs matériaux constitutifs et/ou leur utilisation.

Selon l'Association européenne des recycleurs de batteries, les pays suivants avaient adopté la directive dans leur législation en date du 16 octobre 2008: l'Espagne, l'Autriche, l'Estonie, l'Irlande, la Hongrie, la Lettonie, la Hollande, l'île de Malte et la Slovénie (Roberge, 2010).

Pour le cas de la France, les producteurs de piles ont la responsabilité de traiter leurs piles et accumulateurs arrivés en fin de vie. De plus, il existe en France des éco-organismes comme COREPILE et SCRELEC qui s'occupent de la collecte des piles et des accumulateurs usagés ainsi que de leurs traitements. L'organisme COREPILE permet ainsi la récupération d'environ 5 000 t de métaux chaque année grâce au traitement des déchets de piles et de petites batteries (COREPILE, 2017). La Figure 2 décrit les proportions de matières récupérées à partir d'une tonne de piles alcalines. Le zinc est utilisé dans la fabrication de toitures et de gouttières alors que le nickel et le fer sont réutilisés pour fabriquer de l'acier. Le plomb, le cuivre et le cobalt sont réutilisés pour fabriquer de nouveau des piles. Les autres éléments (manganèse, graphite, papier et résidu) ne sont pas valorisés.

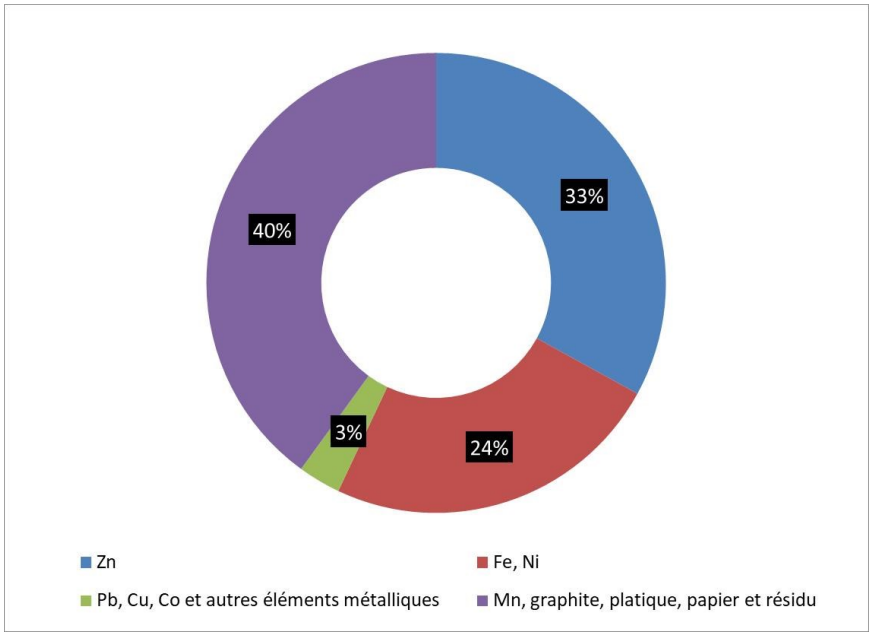


Figure 2 Matières récupérées à partir des déchets de piles alcalines (inspirée de COREPILE (2017))

En Belgique, il existe une organisation à but non lucratif, BEBAT, qui est responsable de la récupération des piles grand public usagées. Depuis 2013, le gouvernement belge a supprimé

l'écotaxe fédérale. Cependant, une « cotisation environnementale » régionale a remplacé la cotisation de collecte et de recyclage qui était de 0.1239 €, soit 0.18 $CAD (BEBAT, 2011).

1.4.2 Aux États-Unis

Aux États-Unis, le programme de collecte et de traitement des piles rechargeables, Call2Recycle, a été mis en place en 1994 dans le but de détourner les déchets de piles grand public du flux des matières résiduelles sur l'ensemble des États-Unis (RIS, 2007). Ce système de récupération comprend les déchets de piles alcalines et de piles rechargeables générés sur l'ensemble du territoire (RIS, 2007).

En 2006, l'État de Californie a adopté le programme *Rechargeable Battery Act* favorisant la récupération des piles. En effet, la Californie a mis en place une loi qui oblige les détaillants qui vendent des piles rechargeables à les reprendre lorsqu'elles arrivent en fin de vie et ce, sans frais (Roberge, 2010). D'autre part, un certain nombre d'États comme le Maine, la Floride, le Connecticut, l'Iowa, le Maryland, le Minnesota, le New Jersey, le New Hampshire, le Rhode Island et le Vermont ont choisi d'interdire le rejet des déchets de piles au Nickel-Cadmium et des piles boutons avec les ordures domestiques (Roberge, 2010). D'autres États (Arkansas, Californie, Vermont, Virginie de l'Ouest), quant à eux, ont choisi d'interdire la mise au rebut de tous les types de piles, excepté les piles au plomb-acide (Roberge, 2010).

1.4.3 Au Canada

Bien que la demande de piles alcalines soit élevée, le recyclage des piles usagées n'est pas très important. Présentement, la majorité des déchets de piles est éliminée dans des décharges ou incinérée avec les déchets ménagers. Les piles usagées sont, en général, considérées comme des résidus domestiques dangereux (RDD) étant donné leur contenu en métaux lourds et leur potentiel de réactivité et de corrosivité. Cependant, contrairement à d'autres types de déchets de piles, les piles alcalines ne sont pas réellement considérées comme des matières dangereuses. En effet, selon l'US EPA, les matériaux qui les constituent ne sont pas considérés comme toxiques pour l'environnement (Duracell, 2012).

Les métaux présents dans les piles alcalines sont une source inexploitée qui pourrait générer des centaines de milliers de tonnes de métal à haute valeur ajoutée. Le recyclage des déchets de piles

alcalines permettrait ainsi de détourner ces métaux des sites d'enfouissement et d'éviter les risques de lixiviation de ces contaminants.

Au Canada, le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME) a établi le plan d'action pancanadien pour la responsabilité élargie des producteurs, qui vise à renforcer la responsabilité des producteurs de piles (Lachapelle-Charette, 2014). Selon Klaassen & Lagourgue (2015), les quantités de piles usagées recyclées au Canada en 2014 étaient composées d'environ :

- 79% de piles alcalines;
- 9.4% de piles Ni-Cd;
- 6.5% de piles Li-ion;
- 2.5% de piles Ni-MH;
- 2.2% de piles au lithium;
- 0.7% de piles Zn-C.

La gestion des déchets de piles diffère d'une province à une autre. Les sections suivantes décrivent les programmes et/ou réglementations mises en place dans certaines provinces du Canada.

1.4.3.1 Cas de l'Alberta

En Alberta, il n'existe aucun programme de recyclage pour les déchets de piles domestiques (Lachapelle-Charette, 2014). Tous les habitants de la province sont censés déposer leurs piles usagées dans les écocentres. Ensuite, l'organisme Call2Recycle s'assure de récupérer les déchets de piles et de les trier en fonction de leur type. Les piles rechargeables sont transportées hors de la province pour leur recyclage (ESRD, 2012). Quant aux piles non rechargeables, elles sont acheminées vers l'entreprise Toxco à Trail en Colombie-Britannique pour être recyclées (Lachapelle-Charette, 2014).

1.4.3.2 Cas du Manitoba

La province du Manitoba a mis en place deux programmes de collecte et de recyclage pour les piles grand public (Call2recycle et Recycle My Battery) inscrits dans le cadre du règlement

Manitoba's product stewardship regulations en vertu de la loi *Waste Reduction and Prevention* (Green-Manitoba, 2013). Le programme *Recycle My Battery* a été créé par l'organisme Canadian *Battery Association* pour récupérer et traiter les piles rechargeables de toute dimension et plus particulièrement les piles plomb-acide (Green-Manitoba, 2013).

1.4.3.3 Cas du Nouveau-Brunswick

Depuis 1997, de nombreux points de collecte ont été instaurés par l'association canadienne des piles domestiques pour récupérer les piles usagées sur l'ensemble de la province du Nouveau-Brunswick (Nouveau-Brunswick.gov, 2013).

1.4.3.4 Cas du Québec

Le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques (MDDELCC) a permis la mise en œuvre du concept de la responsabilité élargie des producteurs en collaboration avec Recyc-Québec (Lachapelle-Charette, 2014). La politique mise en place dans la province de Québec vise à impliquer davantage les producteurs et les utilisateurs dans le recyclage des déchets. En effet, la majorité des fabricants récupèrent leurs piles usagées de façon volontaire. De plus, les consommateurs peuvent disposer gratuitement de leurs piles alcalines et de leurs piles rechargeables usagées de façon sécuritaire par l'intermédiaire de l'organisme Appel@Recycler, responsable de la collecte, du tri et du recyclage des déchets de piles.

Selon Recyc-Québec (2017), plus de 850 t de piles et de batteries usagées ont été récupérées par Appel@Recycler en 2013, ce qui représente l'équivalent de près de 40 M de piles AA (type de piles le plus répandu). Les quantités de polluants toxiques retrouvées dans les piles éliminées sont très importantes. Le Tableau 4 présente les quantités de contaminants métalliques retrouvées dans les piles éliminées au Québec et au Canada en 2007.

Tableau 4 Quantités (tonnes métriques) de polluants toxiques métalliques éliminés dans les déchets de piles au Québec et au Canada en 2007 (Kelleher, 2009)

Métaux	Québec	Canada
Cadmium	61.5	264
Mercure	0.05	0.20
Nickel	113	485
Plomb	45.2	194
Zinc	5 530	2 370

La totalité de ces métaux ne se retrouvent pas dans les sites d'enfouissement, car une certaine fraction des piles grand public rejoint les incinérateurs de déchets domestiques tels que l'incinérateur de la communauté métropolitaine de Québec et/ou de Lévis. L'incinération de ces déchets de piles entraîne bien évidement la libération de matières toxiques non combustibles qui s'incorporent aux cendres et vont rejoindre les lieux d'enfouissement (Lachapelle-Charette, 2014).

De nos jours, il n'existe pas d'entreprise spécialisée permettant de valoriser les déchets de piles alcalines sur le territoire québécois. Certaines installations de recyclage spécialisées en traitement de matières résiduelles présentes au Canada et aux États-Unis vont prendre en charge ces piles usagées. Roberge (2010) a dressé un récapitulatif des transformateurs de piles domestiques présents au Canada et aux États-Unis (Tableau 5).

Tableau 5 Capacités de traitement des installations de recyclage de piles grand public présentes au Canada et aux États-Unis (Roberge, 2010)

Entreprises	Types de piles
Toxco (Trail, Colombie-Britannique, Canada)	Piles au lithium
International Marine Salvage - Raw Materials Corporation (Port Colborne, Ontario)	Piles alcalines et au zinc-carbone, piles secondaires au lithium-ion
Fonderie de zinc de Teck (Trail, Colombie-Britannique, Canada)	Piles alcalines et au zinc-carbone
Xstrata (Sudbury, Ontario, Canada)	Piles contenant du cobalt
Kinsbursky Brothers - Toxco (Baltimore, Maryland, USA et Lancaster, Ohio, USA)	Piles contenant du cadmium
Inmetco (Ellwood City, Pennsylvanie, USA)	Piles contenant du nickel

1.5 Procédés de traitement des déchets de piles

Depuis quelques années, il existe différents procédés de traitement permettant, entre autres, de récupérer et de valoriser les métaux (Zn, Mn, Fe, Ni, etc.) présents dans les déchets de piles. Avant tout, les piles doivent être collectées et triées afin d'être prêtes pour le traitement qui diffère selon le type de pile. Les différents types de procédés de traitement (physiques, biologiques, pyrométallurgiques et hydrométallurgiques) qui ont été explorés afin d'extraire et de récupérer les éléments métalliques présents dans les déchets de piles et de batteries seront détaillés dans les sections suivantes (Tableau 6).

1.5.1 Procédés physiques

Les procédés physiques de traitement des déchets de piles éliminent généralement les matériaux spécifiques de la pile qui ont certaines propriétés (magnétiques ou gravimétriques) afin que ces matériaux ne compromettent pas la pureté des produits finis désirés. La plupart du temps, ces procédés font partie du prétraitement qui sera souvent suivi par un traitement chimique.

Les piles alcalines sont d'abord triées et ensuite démantelées à l'aide d'un broyeur ou d'un déchiqueteur industriel. Le criblage est souvent utilisé pour séparer les poudres d'électrodes des autres composantes de la pile. Le fer et les matières non ferreuses sont ensuite séparés à l'aide de méthodes magnétiques. Les enveloppes d'acier et les poudres d'électrodes sont souvent lavées séparément. Pendant le lavage, l'électrolyte de potassium est éliminé de la solution avec

du mercure soluble (Nan *et al.*, 2006). Plusieurs options telles que la séparation par gravité spécifique et la séparation électrostatique permettent de séparer les composants non ferreux (papier, plastique, graphite, laiton) de la batterie (Ferella *et al*., 2008; Stevens, 2012).

Selon Bernardes *et al.* (2004) et Sayilgan *et al.* (2009), la plupart des procédés physiques en exploitation sur le marché (RMC – Canada et Redux – Allemagne) comprennent des étapes de broyage et/ou de séparation magnétique afin de séparer les composantes des piles qui seront ensuite valorisés individuellement.

1.5.2 Procédés biologiques

La bio-extraction des métaux à partir des déchets de piles en présence de microorganismes tels que les bactéries, les champignons et les archées, est de plus en plus explorée pour atteindre certains objectifs de recyclage et d'atténuation de la pollution environnementale. Selon Mahmoud *et al.* (2017), les procédés de lixiviation bactérienne assistée sont basés sur la capacité de certains microorganismes à solubiliser ou exposer les métaux contenus dans les minerais et les concentrés par oxydation directe ou par oxydation chimique indirecte provoquée par les sous-produits métaboliques corrosifs générés par une option électrochimique ou par une combinaison de ces deux.

Par exemple, l'étude de Lee & Pandey (2012) s'est concentrée sur le traitement biologique des déchets/sous-produits solides issus des industries métallurgiques et manufacturières, des installations chimiques/pétrochimiques, des déchets électroniques et des piles usagées. D'autres chercheurs ont mis en évidence que les bactéries acidophiles peuvent être efficaces pour le traitement des déchets de piles et de batteries (Pant *et al.*, 2012). Velgosová *et al.* (2013) ont démontré, quant à eux, que les rendements de biolixiviation du Cd présent dans les déchets de piles Ni-Cd peuvent atteindre 100% pour le Cd présent à la cathode et 98% pour le Cd présent à l'anode. Cependant, les temps de réaction nécessaires pour les procédés biologiques sont souvent plus longs comparativement aux procédés chimiques, mais les coûts d'extraction restent plus faibles (Ndlovu, 2008). Il a été récemment prouvé que le *biomining* permet la récupération de métaux à partir de minerais de sulfures de faibles teneurs et de concentrés qui ne peuvent

être traités économiquement par des techniques conventionnelles, ainsi que la production de solutions concentrées de sels métalliques, qui pourraient être recyclées (Mahmoud *et al.*, 2017).

Kim *et al.* (2016) affirment que l'espèce *A. tunbingensis KUC5037* pourrait être un champignon utile pour l'industrie de traitement des déchets de piles en raison de ses caractéristiques non-ochratoxigéniques et d'une excellente capacité d'extraction des métaux. Cependant, selon ces auteurs, de nouvelles technologies d'exploitation devraient être développées pour améliorer l'efficacité du processus métallurgique à l'aide de champignons.

1.5.3 Procédés pyrométallurgiques

Dans un procédé pyrométallurgique, les déchets subissent un traitement thermique qui génère des changements d'états permettant la création d'alliages ainsi que des réactions d'oxydo-réduction responsables de la séparation des métaux. En général, ce type de procédé est basé sur la réduction des oxydes métalliques à haute température variant de 1 000 à 1 500°C. Parmi ceux utilisés à l'échelle industrielle en Europe et aux États-Unis, nous pouvons citer : Batrec (Suisse – procédé thermique en deux étapes), DK Recycle and Rohesion (Allemagne – procédé pyrométallurgique), Recytech (France - procédé pyrométallurgique), Snam du groupe Floridienne (France - procédé thermique de séparation des métaux par distillation) et Inmetco (États-Unis – procédé thermique à haute température) (Bernardes *et al.*, 2004; De Michelis *et al*., 2007; Espinosa *et al*., 2004). Cependant, ces procédés sont très énergivores, réduisant ainsi leur rentabilité. Par exemple, pour le procédé Inmetco, des frais d'entrée de 560 $US/t sont exigés pour le traitement des piles alcalines usagées (Inmetco, 2017).

Il est connu que la pyrométallurgie consomme des niveaux d'énergie élevés, augmentant ainsi les émissions de gaz à effet de serre (Veloso *et al.*). D'après RMC (2017), si l'acier, le zinc et le manganèse sont tous recyclés à l'aide de procédés pyrométallurgiques, le meilleur taux de recyclage réalisable est de 44%. L'amélioration des performances de recyclage des déchets de piles impliquerait des traitements multiples, augmentant d'autant plus les émissions de GES, la consommation d'énergie ainsi que les coûts de traitement.

1.5.4 Procédés hydrométallurgiques

Depuis les années 1980, des procédés hydrométallurgiques ont été utilisés pour traiter les déchets contenant des métaux et, ainsi, récupérer des produits métalliques finis purs (Sayilgan *et al*., 2009). Le traitement hydrométallurgique implique généralement une étape de prétraitement mécanique et l'utilisation d'eau et de produits chimiques pour solubiliser les métaux et purifier les matériaux de la pile (Freitas *et al.*, 2007). Bien qu'il existe de nombreuses opérations chimiques possibles pour les processus hydrométallurgiques de recyclage, la plupart commence par la dissolution des poudres d'électrodes dans une solution souvent acide. Après cela, les métaux peuvent être séparés les uns des autres par précipitation sélective en modifiant le pH de la solution et/ou en ajoutant des agents de réaction pour précipiter les sels métalliques désirés. Les métaux peuvent également être séparés en utilisant le procédé d'extraction liquide-liquide basé sur les propriétés des solvants organiques ou par électrolyse en fonction des différents potentiels d'oxydo-réduction (Espinosa *et al.*, 2004; Sayilgan *et al.*, 2009).

De nos jours, les traitements hydrométallurgiques sont considérés comme préférables aux procédés pyrométallurgiques pour le recyclage des piles, car leurs coûts d'investissement sont plus faibles et ils produisent moins de pollution atmosphérique étant donné qu'ils s'effectuent à basse température et n'émettent qu'une faible quantité de CO_2. Actuellement, les méthodes hydrométallurgiques les plus utilisées pour le traitement des piles dans le monde sont : la lixiviation suivie d'étapes de précipitation-coagulation, d'adsorption sur résines échangeuses d'ions, d'électrodéposition et/ou d'extraction par solvant. La Figure 3 représente un exemple de procédé hydrométallurgique de traitement de déchets de piles.

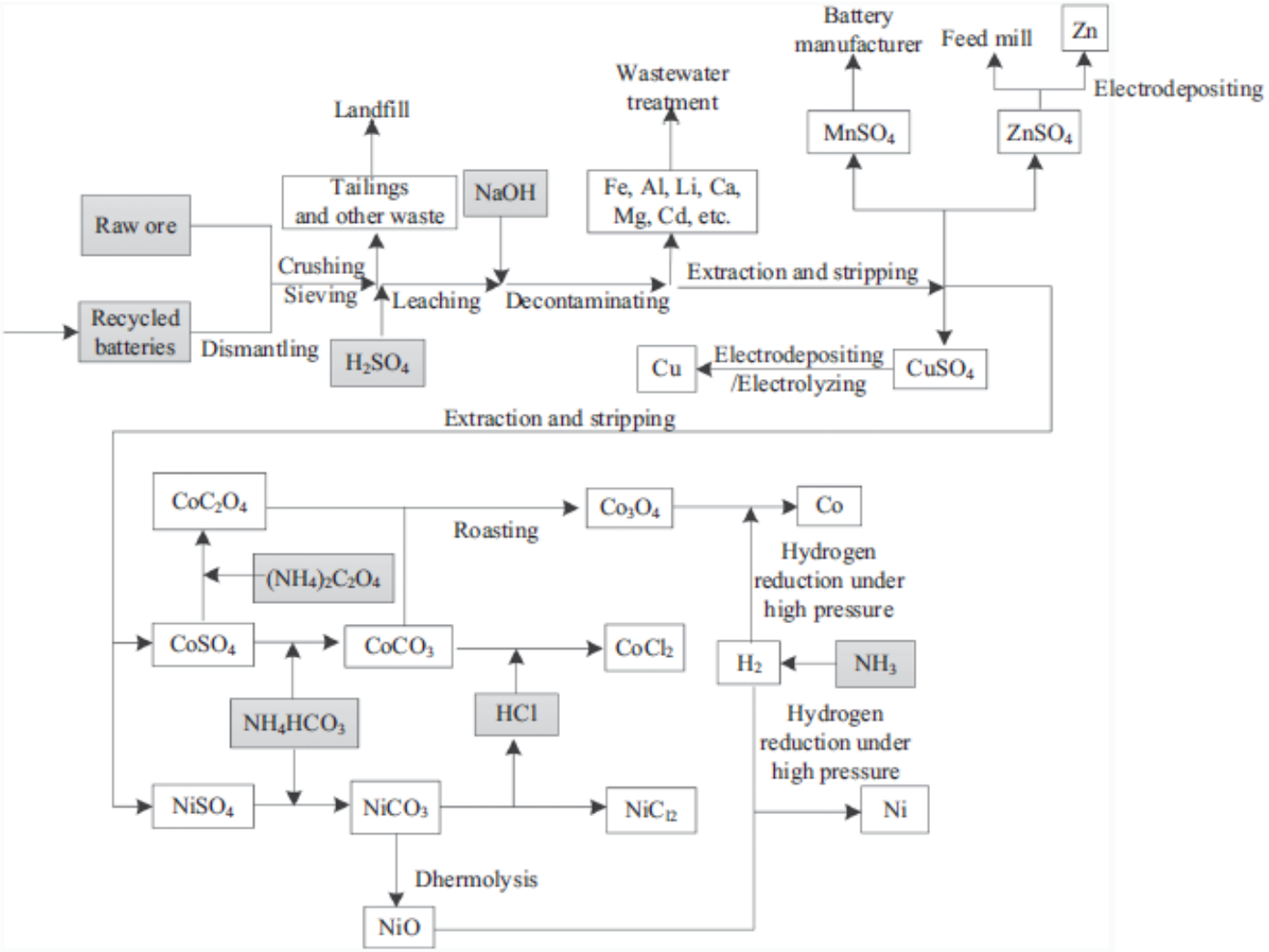


Figure 3 **Chaîne industrielle de recyclage des déchets de piles utilisée en Chine (Song *et al.*, 2017)**

Tableau 6 Récapitulatif des avantages et des inconvénients de chaque famille de traitement des déchets de piles

Type de procédé de traitement	Avantages	Inconvénients
Biologique	Respectueux de l'environnement Faible consommation d'énergie Faible investissement	Nécessite souvent d'être combiné à un autre type de procédé (hydrométallurgique) Nécessite encore des avancées technologiques pour l'adapter au secteur industriel (limites opérationnelles et contraintes microbiologiques)
Pyrométallurgique	Simple (moins complexe) Efficace à l'échelle industrielle	Très énergivore (consommation énergétique élevée) Émission de GES Récupération non sélective des métaux Faible taux de recyclage
Hydrométallurgique	Efficacité Coût d'investissement plus faible S'effectue à basse température Produit moins de pollution atmosphérique (faible émission de GES) Qualité et pureté du produit final Rentable (prix de commercialisation du produit final)	Consommation d'eau et de produits chimiques Nécessite généralement plusieurs étapes de traitement pour la récupération sélective des métaux Parfois des étapes de traitement complexes (extraction par solvant, échange ionique, électrodéposition)

Dans le cadre de ce projet de recherche, uniquement les procédés de lixiviation chimique et les techniques de récupération des métaux par précipitation sélective et par électrodéposition ont été considérés.

1.5.4.1 Solubilisation des éléments métalliques par lixiviation chimique

La lixiviation consiste en une attaque chimique en milieu acide ou basique permettant de solubiliser les éléments métalliques d'intérêt présents dans une solution appelée lixiviat. Les études de Biswas *et al.* (2015) et Buzatu *et al.* (2013) ont mis en évidence que l'utilisation d'un agent réducteur augmente de manière significative la solubilisation du Mn en raison de la transformation du MnO_2 en oxyde de manganèse (MnO), une forme plus soluble. En effet, plusieurs études ont été menées pour l'optimisation des conditions opératoires de solubilisation du Zn et du Mn dans des milieux de lixiviation différents (Biswas *et al.*, 2015; Buzatu *et al.*, 2014;

Buzatu *et al.*, 2013; Chen *et al.*, 2017; De Michelis *et al.*, 2007; De Souza & Tenório, 2004; Nogueira & Margarido, 2015; Sadeghi *et al.*, 2017; Shin *et al.*, 2009). Le Tableau 7 présente les performances de solubilisation des métaux présents dans les déchets de piles en présence de divers agents de solubilisation.

Des essais de solubilisation sélective ou non des métaux présents dans les déchets de piles ont été réalisés par Tanong *et al.* (2016) en présence de divers agents de lixiviation. Parmi les agents testés, l'acide sulfurique s'est avéré être le plus efficace pour la solubilisation simultanée de l'ensemble des métaux présents dans les déchets de piles. Selon ces auteurs, l'acide sulfurique (H_2SO_4) est l'acide le plus utilisé dans les procédés de lixiviation chimique pour dissoudre les composés inorganiques, en raison de son faible coût et de son fort pouvoir corrosif. Plusieurs études ont mis en évidence que certains métaux présents dans les déchets de piles peuvent être solubilisés efficacement en présence d'acide sulfurique sous forme de sulfates comme l'indiquent les Équations 3 à 7.

Équation 3 $\mathbf{ZnO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow ZnSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}}$

Équation 4 $\mathbf{MnO_{(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow MnSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)}}$

Équation 5 $\mathbf{Mn_2O_{3(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow MnSO_{4(aq)} + MnO_{2(s)} + H_2O_{(l)}}$

Équation 6 $\mathbf{Mn_3O_{4(s)} + 2\ H_2SO_{4(aq)} \rightarrow 2\ MnSO_{4(aq)} + MnO_{2(s)} + 2\ H_2O_{(l)}}$

Équation 7 $\mathbf{MnO_{2(s)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow MnSO_{4(aq)} + H_2O_{(l)} + ½\ O_{2(g)}}$

Tableau 7 Performances de solubilisation des métaux présents dans des déchets de piles en présence de divers agents de lixiviation

Type de piles	Agent de lixiviation	Concentration en agent de lixiviation (M)	Agent réducteur	Ratio S/L (g/L)	Vitesse d'agitation (rpm)	T (°C)	Temps (min)	Performances d'extraction (%)	Référence
Zn-MnO_2	Acide sulfurique	0.13	-	170	-	70	240	100% Zn et 40% Mn	De Souza *et al.* (2004)
Zn-MnO_2 et Zn-C	Acide sulfurique	2.70	Acide oxalique (178 g/L)	100	200	80	300	100% Zn et 70% Mn	De Michelis *et al.* (2007)
Zn-C	Hydroxyde de sodium	4.00	-	100	200	80	30	82% Zn et 0.1% Mn	Shin *et al.* (2009)
Zn-MnO_2	Acide sulfurique	2.00	-	100	200	60	60	96% Zn et 43% Mn	Buzatu *et al.* (2013)
Zn-MnO_2	Hydroxyde de sodium	6.00	-	100	200	80	120	64% Zn	Buzatu *et al.* (2013)
Zn-MnO_2	Acide sulfurique	2.00	H_2O_2 30% (1.5 x stœch.)	100	200	60	60	98.4% Zn et 97.5% Mn	Buzatu *et al.* (2014)
Zn-MnO_2	Chlorure d'ammonium	5.00	-	50	250	100	240	72% Zn et 1% Mn	Nogueira & Margarido (2015)
Zn-C	Acide sulfurique	2.00	Glucose (2 g/L)	20	300	100	60	100% Zn et Mn, 80% Fe	Biswas *et al.* (2015)
Zn-MnO_2	Acide sulfurique	1.50	-	100	200	80	180	90% Zn	Sadeghi *et al.* (2017)
Zn-MnO_2	Acide sulfurique	0.50	Acide ascorbique (10 g/L)	50	200	25	120	98% Zn et Mn	Chen *et al.* (2017)

Plusieurs paramètres tels que la concentration en acide, le rapport solide/liquide, le temps de rétention et le nombre d'étapes de lixiviation influencent la solubilisation des métaux présents dans les déchets de piles. Selon Tanong *et al.* (2016), les conditions optimales de lixiviation des métaux présents dans les poudres de piles mélangées, définies à l'aide du logiciel Design Expert 8.0, sont les suivantes :

- Ratio S/L = 180 g/L (p/v);
- [H_2SO_4] = 1.0 M;
- Trois étapes de lixiviation;
- Température = 20°C;
- Temps de lixiviation = 30 min.

Dans ces conditions, les rendements d'élimination obtenus étaient de 65% pour le Mn, de 99.9% pour le Cd, de 100% pour le Zn, de 74% pour le Co et de 68% pour le Ni. En raison du faible taux de lixiviation obtenu pour le Mn, un agent réducteur a été utilisé afin d'améliorer la dissolution de cet élément. Selon Tanong (2016), la lixiviation des métaux présents dans les poudres de piles mélangées en présence d'une solution contenant de l'acide sulfurique (1.34 M) et un agent réducteur (métabisulfite de sodium [$Na_2S_2O_5$] = 0.45 g/g de poudre de pile) avec un ratio solide/liquide de 10.9% (p/v) a permis d'extraire 94% du Mn, 81% du Cd, 99% du Zn, 96% du Co et 68% du Ni après 120 min de réaction.

1.5.4.2 Récupération sélective des métaux à partir du lixiviat

En général, la lixiviation est rarement sélective. Le lixiviat obtenu contient des impuretés qui peuvent nuire à la production de composés purs. La précipitation sélective est une technique de purification qui consiste à transférer les impuretés présentes dans la solution aqueuse à une phase solide en formant des précipités métalliques insolubles. Les métaux peuvent être éliminés par précipitation sous formes d'oxydes/hydroxydes, de sulfures, de carbonates et de phosphates (Blais *et al.*, 2008).

1.5.4.2.1 Précipitation des métaux sous formes d'hydroxydes

Les composés métalliques peuvent être précipités sous formes d'hydroxydes suivant l'Équation 8 suite à l'ajout d'un des réactifs alcalins suivants : CaO ou $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, NaOH et NH_4OH (Kurniawan *et al.*, 2006; Meunier *et al.*, 2002; Meunier *et al.*, 2006; Mirbagheri & Hosseini, 2005; Viadero Jr *et al.*, 2006).

Équation 8 $$M^{2+}_{(aq)} + 2\ OH^{-}_{(aq)} \leftrightarrow M(OH)_{2(s)}\downarrow$$

La solubilité des hydroxydes métalliques formés dépend de plusieurs facteurs tels que le pH de la solution, la concentration initiale en composés métalliques et l'état d'oxydation sous lequel se trouve l'élément métallique. Théoriquement, les ions Al^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} et Pb^{2+} peuvent être facilement séparés des ions Mn^{2+} par précipitation sous formes d'hydroxydes (Figure 4). En effet, l'étude de Sayilgan *et al.* (2009) a mis en évidence que le Zn précipite sous forme d'hydroxydes ($Zn(OH)_2$) à pH 6.5, alors que le Mn précipite sous forme d'hydroxydes ($Mn(OH)_2$) à pH 10. Cependant, la séparation des ions Ni^{2+} et Ca^{2+} est plus difficile et entraîne la précipitation d'une partie des ions Mn^{2+} présents en solution (Zhang & Cheng, 2007).

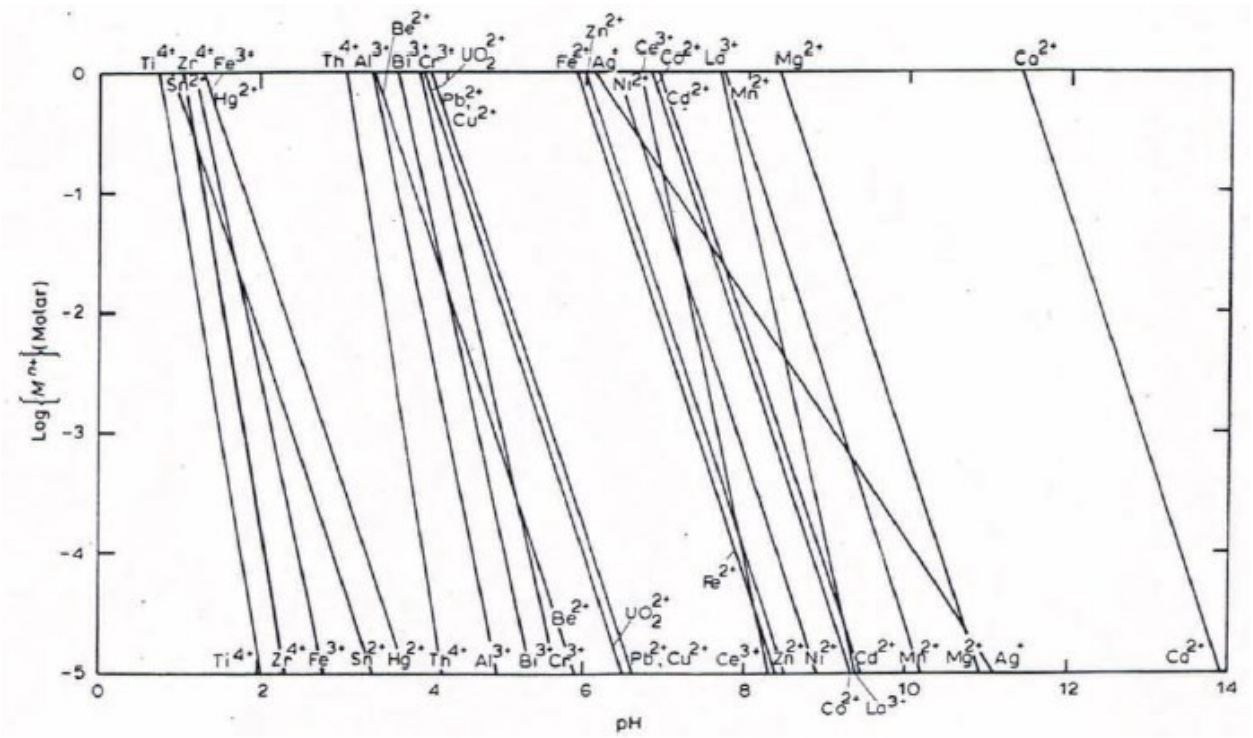


Figure 4 Diagramme de précipitation des hydroxydes de métaux à 25°C (Monhemius, 1977)

Selon l'étude de Rao *et al.* (1994), le fer contenu dans une solution de drainage minier acide peut être entièrement précipité en présence de chaux sous forme d'hydroxyde ferrique à un pH de 3.5 après oxydation des ions ferreux en ions ferriques en présence de H_2O_2. Les essais de Provazi *et al.* (2011), réalisés sur un effluent très concentré en métaux issu de la lixiviation des déchets de piles mélangées, indiquent que le Mn est précipité à pH 3.0 en l'absence de H_2O_2 (34%), tandis que la précipitation du fer nécessite l'ajout de H_2O_2 pour obtenir de bons rendements de précipitation (77%). Une étude intéressante a été menée par Tanong (2016) pour déterminer si le fer peut être sélectivement enlevé d'une solution de lixiviation de poudre de piles mélangées par précipitation sous forme d'hydroxydes à pH = 4.0 après oxydation des ions ferreux (Fe^{2+}) en ions ferriques (Fe^{3+}). D'après ses résultats, la précipitation du Fe comme hydroxyde ferrique ($Fe(OH)_3$) lors de l'utilisation de 125% de stœchiométrie de H_2O_2 à pH 4, était très efficace, atteignant 92% d'élimination du Fe.

Le pH des effluents industriels acides est souvent ajusté à l'aide d'une solution de soude ou de chaux. Cependant, l'utilisation de chaux, moins coûteuse que la soude, peut entraîner la formation de gypse ($CaSO_4$, $2H_2O$) lorsque des ions sulfates sont présents en solution, réduisant ainsi le potentiel de valorisation des métaux présents (Blais *et al.*, 2008). En outre, la formation des hydroxydes métalliques est souvent accompagnée par des phénomènes d'adsorption et/ou de co-précipitation sur les hydroxydes métalliques, engendrant des précipités mixtes et rendant la récupération sélective des éléments métalliques difficile, voire impossible dans certains cas (Blais, 1999; Couillard & Mercier, 1992; Marchioretto *et al.*, 2005).

1.5.4.2.2 Précipitation des métaux sous formes de sulfures

En milieu acide, la solubilité plus faible des sulfures de cadmium, de cobalt, de cuivre, de chrome, de nickel, de manganèse et de zinc, permet d'atteindre des concentrations plus faibles que celles obtenues par précipitation avec les hydroxydes (Blais *et al.*, 1999). La précipitation des impuretés, tels que le Zn et le Ni, sous forme de sulfures est souvent appliquée après la précipitation des ions Fe^{3+} et Al^{3+} sous forme d'hydroxydes à pH > 4. Le sulfure d'hydrogène (H_2S), le sulfure de sodium (Na_2S), l'hydrogénosulfure de sodium (NaHS) et le sulfure de fer (FeS) sont généralement employés pour précipiter les métaux sous forme de sulfures, comme l'indique l'Équation 9.

Équation 9 $\mathbf{M^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \leftrightarrow MS_{(s)}\downarrow}$

Le diagramme de solubilité des sulfures métalliques (Figure 5) montre que le Mn est le plus soluble des sulfures. Par conséquent, il est possible de précipiter le Fe, le Zn, le Co et le Ni qui n'ont pas pu être éliminés par la précipitation sous forme d'hydroxydes (Zhang & Cheng, 2007). Les résultats d'une étude menée sur des eaux usées ont démontré qu'en présence de H_2S, le Cu, le Ni et le Zn peuvent être précipités sélectivement à différentes valeurs de pH (pH = 1.5 pour le CuS, pH = 4.5 pour le ZnS, pH = 6.5-7.5 pour le NiS) (Tokuda *et al.*, 2008).

En effet, selon Rao *et al.* (1994), plus de 90% du Zn peut être récupéré lors de l'utilisation de la chaux et du Na_2S pour augmenter le pH à 4.5 et précipiter le sulfure de zinc (avec une teneur en Zn de plus de 50%). Cependant, ce type de précipitation n'est pas avantageux sur le marché en ce qui concerne le coût de produits chimiques. En outre, il existe aussi des problèmes de sécurité associés à la possibilité de dégagement de H_2S en milieu acide, ou lorsque la concentration en ions sulfures ajoutés à l'effluent est supérieure à la concentration des métaux en solution (Veeken & Rulkens, 2003). Afin d'éviter tout dégagement gazeux toxique, le pH de l'effluent acide doit être augmenté jusqu'à atteindre 3.5–4.0 à l'aide d'une solution basique avant d'ajouter le réactif sulfuré.

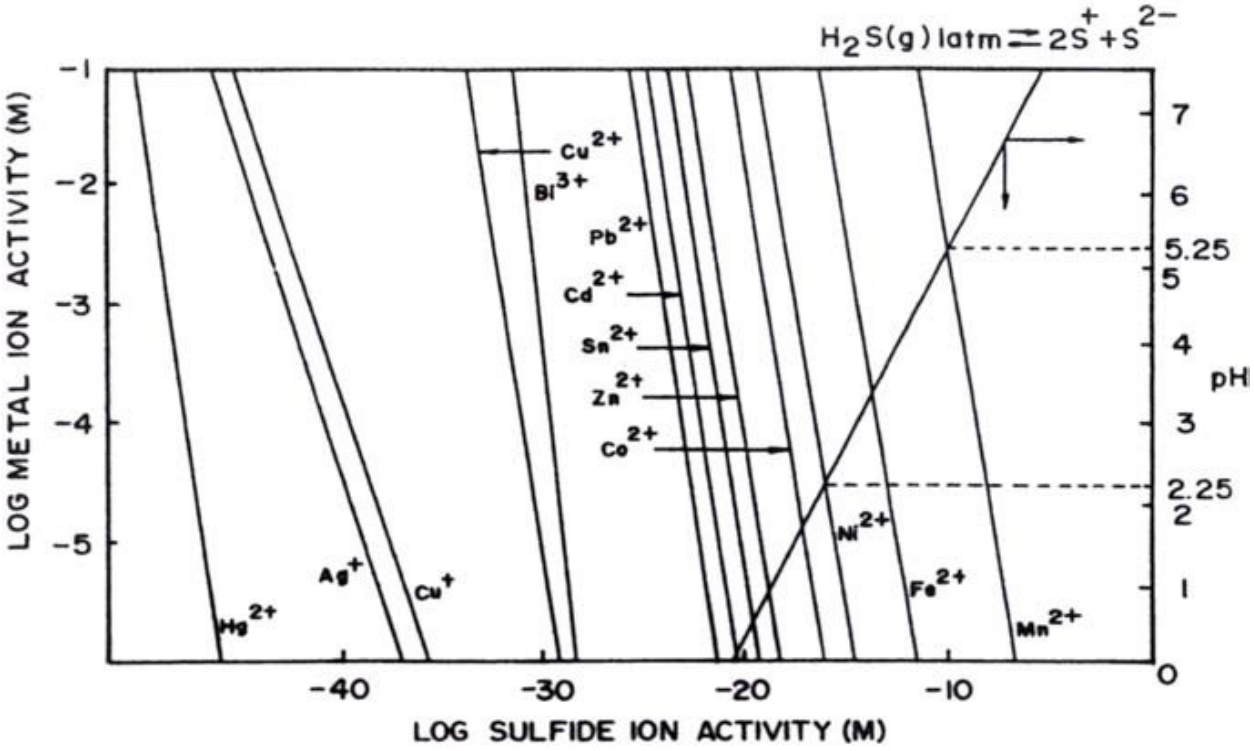


Figure 5 **Diagramme de précipitation des sulfures de métaux à 25°C (Gupta & Mukherjee, 1990)**

1.5.4.2.3 Précipitation des métaux sous formes de carbonates

La plupart des carbonates métalliques possède une solubilité supérieure à celle des hydroxydes. Selon Blais *et al.* (2008), des agents carbonatés, tels que le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et le carbonate de calcium ($CaCO_3$), peuvent être utilisés pour la neutralisation et la précipitation des métaux selon l'Équation 10.

Équation 10 $\mathbf{M^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrow MCO_{3(s)}\downarrow}$

Une étude a été réalisée sur la précipitation sélective du Mn et du Fe à partir d'une solution contenant des ions sulfates (Pakarinen & Paatero, 2011). Au cours de cette étude, le carbonate de calcium a été utilisé comme agent de précipitation. Les auteurs ont mis en évidence que le Fe peut être précipité sélectivement aux alentours de pH 6 en présence d'oxygène avec l'obtention d'une solution purifiée contenant seulement des ions Mn^{2+}. Dans son procédé, Chow (2012) a précipité l'As, le Fe et l'Al sous forme d'hydroxydes à pH 5.6. Il a ensuite précipité le Zn sous forme de sulfures et le Mn sous forme de carbonates par l'ajout de Na_2CO_3 (Équation 11).

Équation 11 $\mathbf{Mn^{2+}_{(aq)} + Na_2CO_{3(s)} \leftrightarrow MnCO_{3(s)}\downarrow + 2\ Na^{+}_{(aq)}}$

2 HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ

2.1 Hypothèse de recherche

À notre connaissance, bien que les études scientifiques concernant la valorisation/recyclage des déchets de piles soient nombreuses, il existe peu d'applications à l'échelle industrielle de procédés hydrométallurgiques permettant le traitement des déchets de piles et ce, surtout au Canada. À ce jour, il apparaît clairement que l'ensemble des études menées sur le développement de ce type de procédé ne répondent pas aux exigences économiques et/ou environnementales, limitant ainsi leur commercialisation. Notre hypothèse de recherche est qu'il est possible d'améliorer le procédé hydrométallurgique de recyclage des déchets de piles mélangées (brevet CA 2.915.371) pour qu'il s'applique parfaitement aux besoins spécifiques des piles alcalines usagées et pour qu'il réponde aux exigences économiques (procédé rentable) et environnementales (respect du taux de recyclage à atteindre) pour se qualifier comme remplaçant des procédés pyrométallurgiques onéreux et producteurs de GES.

Selon Blais *et al.* (2016), un procédé de récupération de métaux à partir de piles alcalines usagées comprenant une étape de récupération des poudres métalliques suivie d'une étape de lixiviation et ensuite une étape de purification du lixiviat pour la récupération des métaux, peut être proposé mais son applicabilité reste à étudier en vue de sa commercialisation. En d'autres termes, les conditions opératoires du procédé de piles mélangées peuvent être adaptées au traitement des piles alcalines à l'échelle industrielle.

2.2 Objectifs du projet de recherche

Ce projet de recherche vise le recyclage des piles alcalines usagées et la valorisation des métaux d'intérêt, tels que le zinc (Zn) et le manganèse (Mn) présents dans ces déchets de piles à travers l'utilisation d'un procédé hydrométallurgique efficace, rentable et respectueux de l'environnement.

Les sous-objectifs de ce projet de recherche se définissent comme suit :

- Caractériser les déchets de piles alcalines par une étude granulométrique et granulochimique;

- Déterminer l'applicabilité de la séparation physique et magnétique (étape de prétraitement) pour séparer les différents constituants (fraction magnétique, fraction non magnétique (papier, carton, etc.), poudre métallique) en vue de leur valorisation;
- Optimiser la lixiviation des métaux présents dans les poudres métalliques et leur récupération sélective une fois solubilisés;
- Recirculer en mode contre-courant les effluents du procédé et étudier sa mise à l'échelle.

2.3 Originalité de l'étude

Au cours de ces deux dernières décennies, plusieurs technologies ont été développées afin de traiter les déchets de piles alcalines et récupérer les métaux valorisables présents dans ces déchets de piles. Le Tableau 8 présente une comparaison des procédés hydrométallurgiques de traitement de piles alcalines existants avec le procédé développé au sein de l'INRS-ETE et optimisé au cours de ce projet de recherche qui a pour but de valoriser les déchets de piles d'une manière efficace, économiquement viable et applicable à l'échelle industrielle.

Les travaux de ce projet s'inscrivent dans la suite logique des travaux antérieurs effectués à l'INRS portant sur le traitement et la gestion de déchets de piles. Or, le procédé développé lors de cette étude comprend des étapes optimisées par rapport à celles proposées dans le brevet CA 2.915.371 :

- un procédé de lavage successif en mode contre-courant a été élaboré pour récupérer les poudres métalliques;
- une lixiviation sélective en deux étapes au lieu d'une lixiviation totale pour récupérer le Zn et le Mn;
- une quantité stœchiométrique minimale pour la précipitation sélective du Fe, du Zn et du Mn.

Par conséquent, les points forts qui illustrent l'originalité de ce projet de recherche par rapport aux technologies existantes sont :

- Mise à l'échelle et optimisation d'une nouvelle technologie (Brevet CA 2.915.371);

- Utilisation de procédés efficaces et simples (combinaison de procédés physique et chimique), moins coûteux (comparée aux techniques par échange ionique, extraction par solvant) et respectueux de l'environnement (température ambiante, réutilisation de tous les effluents, consommation faible de produits chimiques et pas d'utilisation de solvants organiques);
- Valorisation de nouvelles matières premières (valorisation des métaux sous forme métallique pour Zn et de précipités pour $MnCO_3$).

Le défi qui reste à relever est de pouvoir enlever tous les métaux non désirés (impuretés) tout en gardant en solution le zinc et le manganèse présents dans les lixiviats (minimiser les pertes en métaux d'intérêt) issus du traitement des poudres métalliques de piles alcalines, et ceci, avec un coût en réactifs le plus faible possible et une pureté des sous-produits de Zn et de Mn la plus élevée possible.

Tableau 8 Comparaison des procédés hydrométallurgiques existants pour le traitement des piles alcalines avec le procédé de ce projet de recherche

Lixiviation en milieu acide	Méthode de séparation	Produits récupérés	Référence
1. EDTA 2. H_2SO_4	Électrodéposition	Zn	(Vatistas *et al.*, 2001)
H_2SO_4	Extraction par Cyanex 272	Zn^{2+} et Mn^{2+} complexés aux molécules de Cyanex	(Salgado *et al.*, 2003)
H_2SO_4	Électrodéposition	Zn/MnO_2	(De Souza & Tenório, 2004)
1. H_2SO_4 2. $H_2SO_4 + H_2O_2$ 3. NaOH	Précipitation en présence de NaOH/KOH	ZnO et $MnSO_4$	(Veloso *et al.*, 2005)
1. H_2SO_4 + AO* 2. $H_2SO_4 + H_2O_2$	Électrodéposition	Zn/MnO_2	(POUŽITÝCH *et al.*, 2006)
1. H_2SO_4 2. HCl	Zn/Mn extraction par Cyanex 301 dans le kérosène	Mn et Zn sous forme de sulfates et de chlorures	(El-Nadi *et al.*, 2007)
H_2SO_4	Mn séparé par ''roasting''	Zn électrodéposition; Mn_2O_3 et Mn_3O_4	(Ferella *et al.*, 2008)
HCl	Extraction par solvant (Cyanex 272)	Zn^{2+} dans une solution de HCl (0.1 M)	(Baba *et al.*, 2009)
H_2SO_4	Na_2S pour séparation du Zn et H_2O_2 pour la réduction du Mn(IV)	ZnS et $Mn(OH)_2$	(Silva *et al.*, 2010)
HCl	Extraction par solvant (Cyanex 923)	ZnO après calcination à 600°C	(Deep *et al.*, 2011)
H_2SO_4	Acide borique et méthylamine pour faciliter l'électrodéposition du Mn	Alliage de Zn-Mn	(Brito *et al.*, 2012)
H_2SO_4	Électrodéposition	Zn/MnO_2	(Buzatu *et al.*, 2013)
1. H_2SO_4 + AA* 2. NaOH	Précipitation	1. NaOH Sulfates de Zn et de Mn 2. $Zn(OH)_2$ and $Mn(OH)_2$	(Kursunoglu & Kaya, 2014)
1. H_2SO_4 + AO 2. NaOH 3. NH_4HCO_3	Précipitation	Hydroxydes et carbonates de Zn et de Mn	(Sobianowska-Turek *et al.*, 2016)
$H_2SO_4 + Na_2S_2O_5$	Précipitation (sous forme de sulfures/carbonates) + électrodéposition	Zn métallique, ZnS et $MnCO_3$	Procédé INRS 2017

* AO : acide oxalique et AA : acide acétique.

3 MÉTHODOLOGIE

Pour atteindre tous les objectifs de l'étude, la démarche entreprise a été de :

i. Caractériser les déchets de piles reçus après le concassage/déchiquetage;

ii. Étudier l'applicabilité et la robustesse d'une étape de lavage/attrition (prétraitement) pour récupérer les poudres de piles alcalines;

iii. Optimiser une filière de lixiviation des métaux à partir des poudres métalliques (traitement chimique);

iv. Récupérer sélectivement les métaux contenus dans le lixiviat de poudre de piles alcalines (Zn, Mn, Fe).

Ainsi, ce chapitre sera réservé à la description de chaque étape réalisée pour le développement du procédé avec l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés.

3.1 Caractérisation des déchets de piles alcalines

3.1.1 Préparation des déchets de piles

Avant tout, les piles alcalines usagées ont été collectées au Centre Eau Terre Environnement de l'INRS (Québec, Qc, Canada) avant d'être acheminées au Centre de transfert technologique en écologie industrielle (CTTÉI, Cégep de Sorel-Tracy à Québec) qui s'est chargé du concassage ou déchiquetage de ces déchets à l'aide d'un broyeur mécanique (Muffin Monster, model 30005, JVC Environmental®, USA). Ces déchets concassés ont ensuite été conservés dans des chaudières de 20 L en HDPE (polyéthylène haute densité) aux Laboratoires pour l'innovation scientifique et technologique de l'environnement de l'INRS, situés au Parc Technologique (Québec, Qc, Canada) (Figure 6).

Figure 6 **Déchets de piles alcalines après concassage/déchiquetage (photo prise par Ahlame Dalila Jabir)**

3.1.2 Caractérisation granulométrique des déchets de piles alcalines

Afin de caractériser les déchets de piles alcalines, une étude sur la répartition massique des différentes fractions granulométriques a été réalisée suite au tamisage sec d'un échantillon de déchets de piles alcalines concassés. Ce dernier a été passé sur différents tamis de taille 3.18 mm, 2 mm et 850 µm, tel que présenté à la Figure 7.

Par la suite, le reste des poudres fines qui était resté collé (ou enfermé) sur les enveloppes de piles et les fractions grossières a été récupéré à l'aide d'un découpage et d'un grattage à la main. Ceci a donc permis d'étudier la répartition massique réelle des différentes fractions granulométriques de l'échantillon pour l'étape de caractérisation.

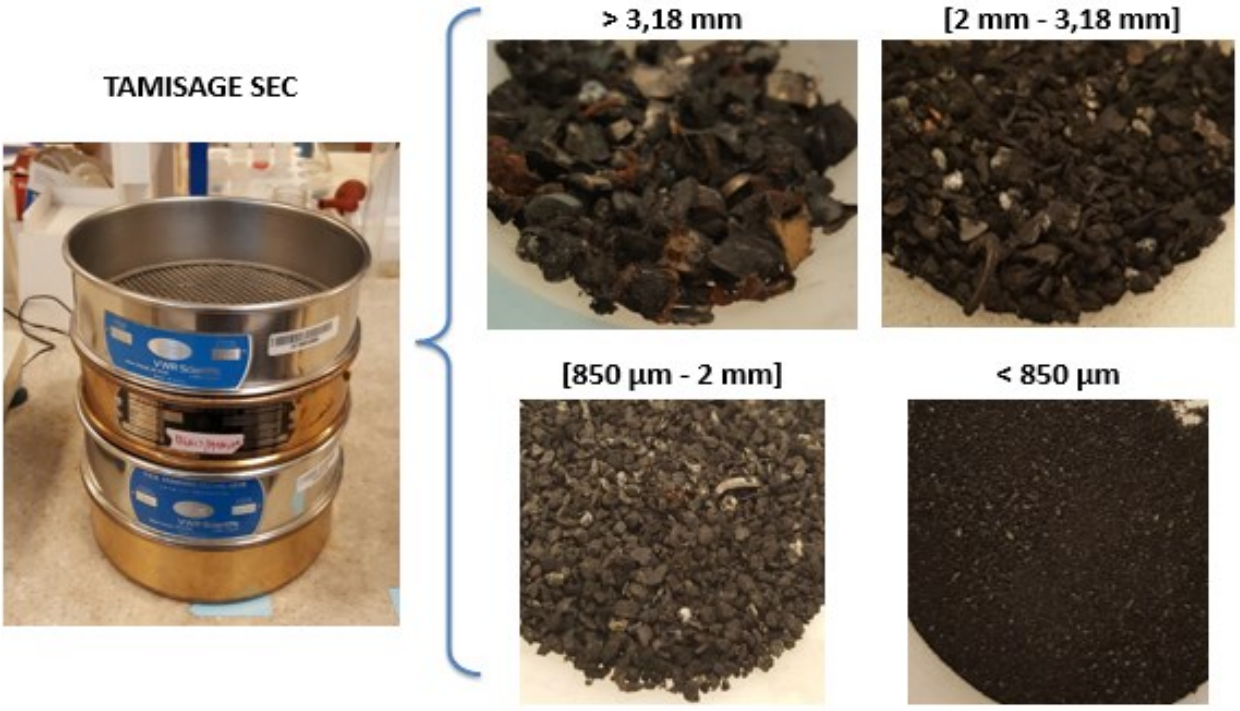


Figure 7 Tamisage sec des déchets de piles alcalines concassés sur trois tamis de tailles différentes (850 µm, 2 mm et 3.18 mm) (prise par Ahlame Dalila Jabir)

3.1.3 Caractérisation granulochimique des déchets de piles alcalines

Afin d'étudier la composition chimique de l'ensemble des composants des déchets de piles alcalines, différents tests ont été réalisés :

- Pour la fraction la plus fine (< 850 µm), qui constitue les poudres métalliques, une digestion suivie d'une analyse ICP-AES ont été effectuées pour déterminer les teneurs en métaux;
- Pour la fraction grossière non-magnétique (enveloppes de piles alcalines) qui constitue un mélange de plastique, papier, nylon et de carbone, des échantillons ont été envoyés au laboratoire d'analyses agroenvironnementales de l'IRDA (Institut de recherche et de développement en agroenvironnement – Québec) pour déterminer la capacité calorifique de ce mélange.

3.2 Description du procédé global

Les méthodes envisagées pour le traitement des déchets de piles alcalines comprennent des étapes de :

1. Récupération des poudres métalliques par voie physique (Attrition, Tamisage + Lavage);
2. Lixiviation pour la solubilisation des métaux d'intérêt;
3. Purification/Récupération des métaux (précipitation et électrodéposition) par voie chimique.

Le schéma global du procédé a été développé au fur et à mesure de l'avancement des expériences au laboratoire et des résultats obtenus. Ainsi, les étapes de traitement retenues pour ce procédé de récupération du Zn et du Mn à partir des déchets de piles alcalines sont présentées à la Figure 8.

Il est à noter que les étapes de purification réalisées après la première étape de lixiviation ainsi que l'électrodéposition du Zn ont été développées par le reste de l'équipe de recherche dans le cadre du même projet. Leurs résultats ne seront, par conséquent, pas inclus dans le présent mémoire.

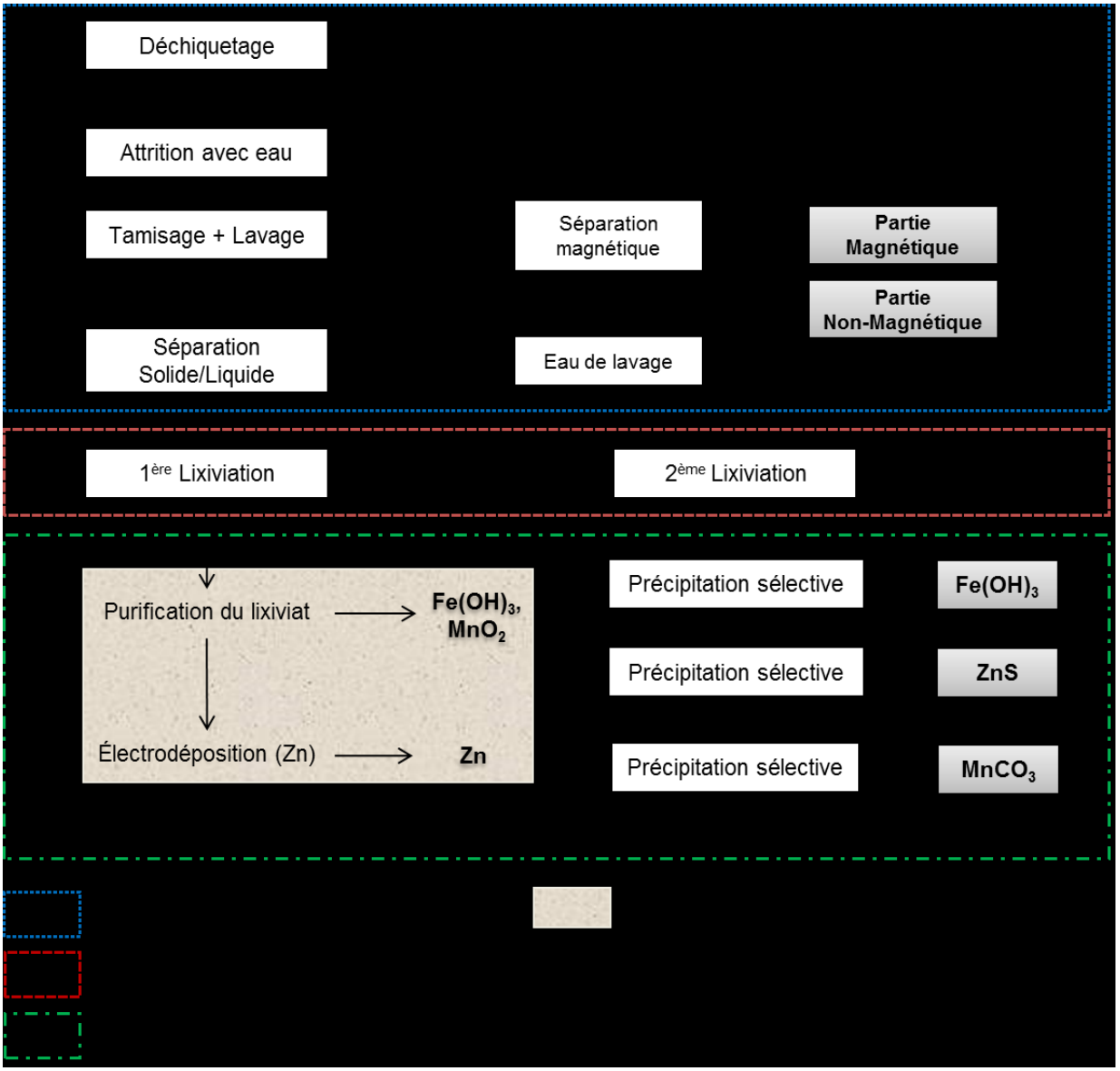


Figure 8 Résumé des étapes du procédé global

3.3 Applicabilité d'une étape de prétraitement (traitement physique)

Afin de pouvoir récupérer toutes les poudres métalliques collées sur les fractions grossières du déchet et de récupérer le KOH également, des essais de récupération des poudres métalliques ont été envisagés. Ces essais ont été réalisés sur de grands volumes de déchets de piles (de 3 à 6 kg) par attrition, suivie d'une étape de tamisage et de lavage de la fraction retenue sur les tamis.

Comme l'indique la Figure 9, un traitement par attrition suivi d'un tamisage par voie humide ont été utilisés pour séparer les enveloppes des poudres de piles. Il est à noter que le but de cette étape de prétraitement est non seulement de pouvoir récupérer les poudres métalliques, mais aussi de réduire la consommation d'acide pour l'étape de lixiviation réalisée sur les poudres de piles lavées.

Figure 9 Équipements utilisés pour les étapes d'attrition et de tamisage humide (photos prises par Ahlame Dalila Jabir)

Les essais d'attrition des déchets de piles ont été effectués avec des quantités variables d'eau du robinet et ce, pendant 20 min (pour chaque essai) dans un réacteur d'une capacité de 20 L muni de trois chicanes. L'agitation de la pulpe (mélange de déchets de pulpe et eau du robinet) a été

réalisée à l'aide d'une hélice de type soleil et d'un moteur d'attrition (Lightnin ™ EV1P25) qui a été réglé à la vitesse de 650 rpm.

Après ce traitement, la pulpe a été transférée sur un tamis gyratoire vibrant (BALDOR Industrial Motor, États-Unis) dont la taille des mailles est égale à 1 mm. La fraction supérieure à 1 mm retenue sur le tamis a été isolée pour être séparée magnétiquement et la fraction inférieure à 1 mm (mélange de poudre de piles et d'eau de lavage) a été récupérée dans des chaudières pour laisser décanter la poudre pendant 48 h avant de collecter séparément la poudre métallique et l'eau de lavage (Figure 10).

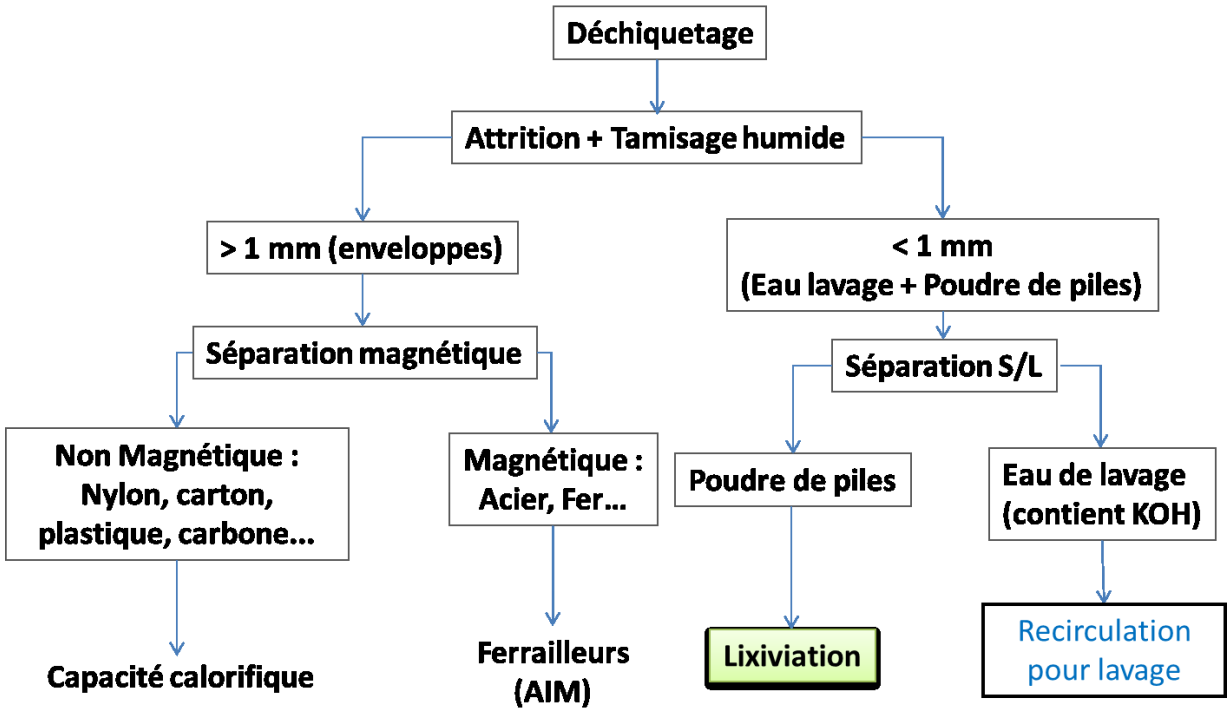


Figure 10 **Aperçu des étapes du traitement physique suivies pour extraire les poudres de piles alcalines**

La Figure 11 illustre les fractions fines (< 1 mm) issues des étapes d'«attrition + tamisage » avant et après séparation solide/liquide par décantation pendant 48 h. Cette figure présente les fractions fines obtenues après une, deux ou trois étapes d' «attrition + tamisage ».

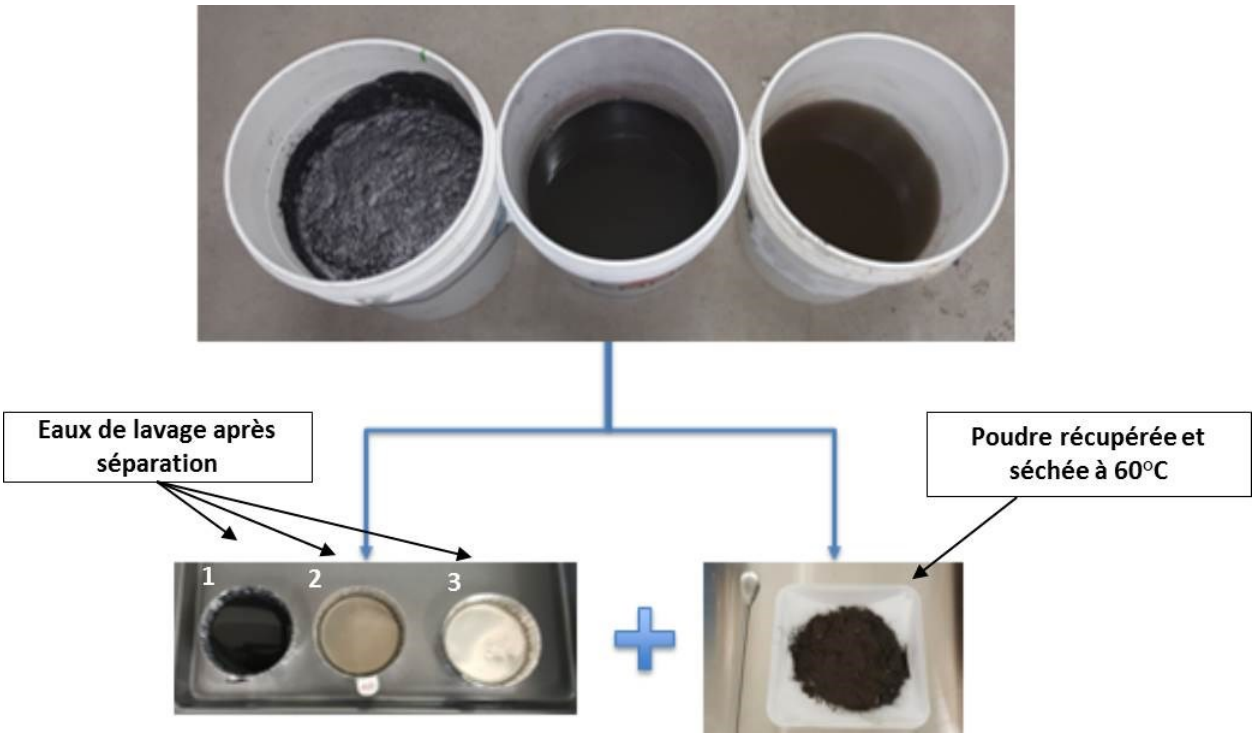


Figure 11 Décantation des poudres de piles alcalines (photos prises par Ahlame Dalila Jabir)

Afin d'avoir le meilleur rendement de récupération pour cette étape de prétraitement, les deux paramètres à optimiser sont :

- Le ratio solide/liquide de lavage (% - p/v) : **5 – 10 – 20 et 30%;**
- Le nombre de lavage nécessaires pour extraire la totalité des poudres de piles : **1 et 3 étapes de lavage (Annexe 1).**

La réutilisation des eaux de lavage (après trois étapes d'attrition et de tamisage humide) a été testée jusqu'à cinq boucles de recirculation afin d'évaluer toute perte de performance du

prétraitement ainsi que les variations de chacun des paramètres suivants : pH, concentration en potassium et turbidité des eaux de lavage L1, L2 et L3. La méthode de recirculation de ces eaux de lavage est présentée à la Figure 12.

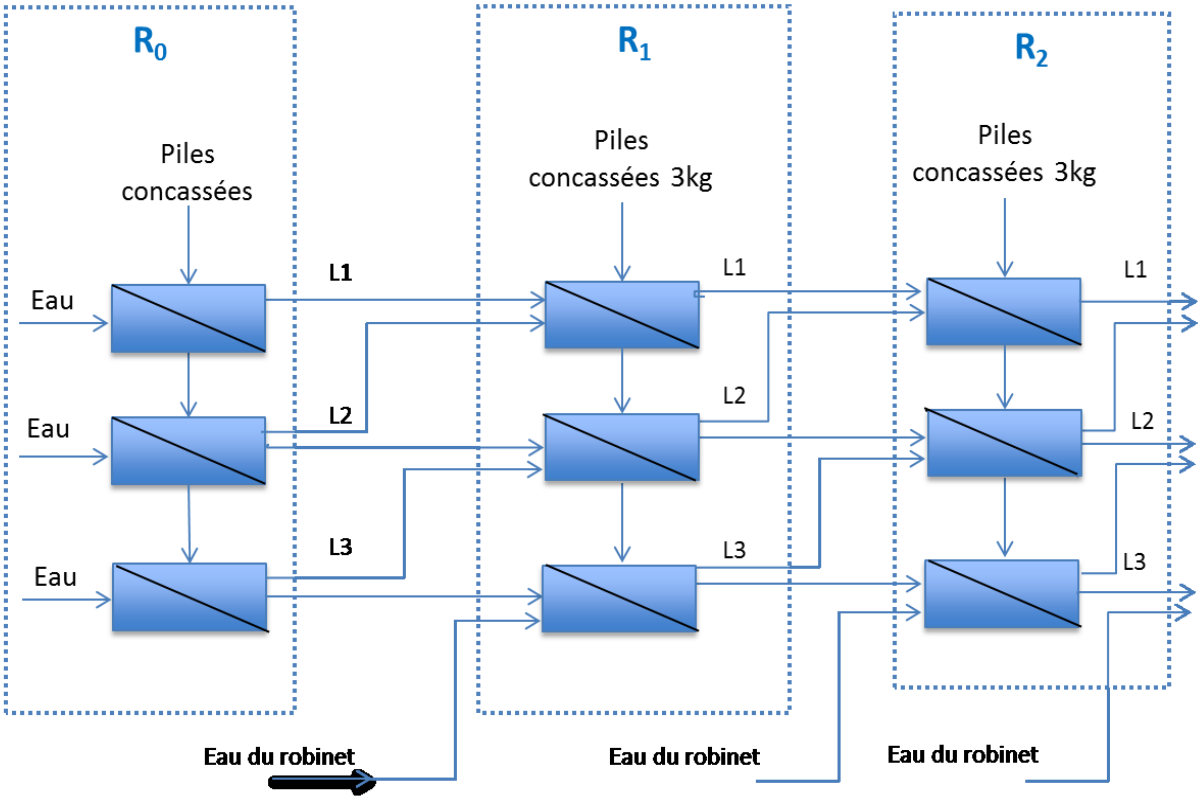


Figure 12 **Schéma de recirculation des eaux de lavage dans le procédé physique de récupération des poudres de piles (R_0, R_1 et R_2 sont la première, la deuxième et la troisième boucle de prétraitement, respectivement)**

3.4 Optimisation d'une filière de lixiviation des métaux présents dans les poudres de piles alcalines

L'objectif principal des essais de lixiviation est de pouvoir solubiliser la totalité du Zn et du Mn présents dans les poudres de piles alcalines et ce, en faisant réagir la poudre métallique avec une solution d'acide à une concentration appropriée. À cet effet, une optimisation des paramètres opératoires de l'étape de lixiviation des métaux a été effectuée en se basant principalement sur

les résultats de Tanong *et al.* (2017) dont les travaux ont été réalisés sur des déchets de piles mélangées :

- Une étape de lixiviation;
- Ratio S/L = 10.9% (p/v);
- $[H_2SO_4]$ = 1.34 M;
- $[Na_2S_2O_5]$ = 0.45 g/g de poudre de piles;
- Temps de rétention = 45 min.

Durant ce projet de recherche, quatre séries d'optimisation ont été réalisées afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur la solubilisation des métaux présents dans les déchets de piles alcalines :

- La première série d'expériences a été réalisée afin d'évaluer l'influence du ratio (S/L) et de la concentration en acide sulfurique sur les performances de solubilisation des métaux (Zn et Mn) en une seule étape de lixiviation.
- La deuxième série d'expériences a été réalisée afin d'évaluer la performance d'une lixiviation sélective des éléments d'intérêt : i) 1ère lixiviation en présence d'acide sulfurique pour la dissolution du Zn, et ii) 2ième lixiviation en présence d'acide sulfurique et d'un agent réducteur ($Na_2S_2O_5$) pour la dissolution du Mn.
- La troisième série d'essais a été réalisée pour étudier la cinétique de la 1ère lixiviation en augmentant le temps de rétention. Le résidu a été séparé du lixiviat pour ensuite subir une 2ème étape de lixiviation (solubilisation du Mn).
- La quatrième série d'essais a été réalisée pour étudier les performances de la deuxième étape de lixiviation effectuée en présence de l'agent réducteur pour la solubilisation du reste des métaux (après la première lixiviation) et ce, en faisant varier le ratio S/L.

Le Tableau 9 résume les conditions opératoires utilisées pour les différentes séries d'essais décrites précédemment.

Tableau 9 Séries d'optimisation des conditions opératoires pour la lixiviation des poudres de piles alcalines

Série d'expériences	Métaux	Ratio S/L (% - p/v)	$[H_2SO_4]$ (M)	$Na_2S_2O_5$ (g/g de poudre de piles)	Temps de réaction (min)
1ère série (lixiviation totale)	Zn, Mn et Fe	10	1.3	0.45	45
	Zn, Mn et Fe	20	2.6	0.45	45
	Zn, Mn et Fe	30	3.9	0.45	45
	Zn, Mn et Fe	40	5.2	0.45	45
2ème série (1ère lixiviation sans ajout d'agent réducteur)	Zn et Fe	10	0.5	0.00	45
	Zn et Fe	20	1.0	0.00	45
	Zn et Fe	30	1.5	0.00	45
	Zn et Fe	40	2.0	0.00	45
3ème série (cinétique de la 1ère lixiviation)	Zn et Fe	40	2.0	0.00	45
	Zn et Fe	40	2.0	0.00	60
	Zn et Fe	40	2.0	0.00	75
	Zn et Fe	40	2.0	0.00	90
4ème série (optimisation de la 2ème lixiviation)	Mn et Fe	7.5	2.0	0.45	45
	Mn et Fe	15	2.0	0.45	45
	Mn et Fe	30	2.0	0.45	45

Les solutions d'acide sulfurique ont été préparées en ajoutant le volume requis d'acide sulfurique industriel concentré (H_2SO_4 93%, CHEMCO Inc., Saint-Augustin-De-Desmaures, Qc, Canada) pour obtenir la concentration souhaitée. Le métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$ Powder, Certified ACS, Fisher Chemical, Italie) a été utilisé comme agent réducteur pour optimiser la dissolution du manganèse par réduction des composés Mn(IV) en Mn(II) selon la réaction présentée à l'Équation 12.

Équation 12 $2\ MnO_2 + Na_2S_2O_5 + H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 2\ Na^+ + SO_4^{2-} + H_2O$

Afin de vérifier l'efficacité du procédé de lixiviation, les différentes séries d'expérimentations ont été réalisées dans des erlenmeyers à chicanes (d'une capacité de 500 mL) sur une plaque agitatrice avec un barreau aimanté et une vitesse d'agitation fixée à 200 rpm. Lors de ces essais, la séparation solide/liquide a été réalisée par filtration sous vide (filtre en microfibre Fisherbrand G6, Royaume-Uni). Des échantillons de lixiviat ont été acidifiés par l'ajout d'acide nitrique HNO_3 (5%, v/v) et conservés à température ambiante jusqu'à l'analyse par ICP-AES.

Des essais ont été réalisés par la suite à plus grande échelle pour pouvoir tester la robustesse du procédé à l'échelle pilote et identifier les problèmes techniques pouvant être rencontrés lors de la mise à l'échelle. Pour ce faire, des réacteurs en acier inoxydable ou en plastique d'une capacité de 20 L et de 50 L ont été utilisés. Les séries de traitement à grande échelle ont été réalisées sur 4 kg de poudre de piles alcalines. Deux à trois étapes de rinçage du résidu de lixiviation ont suivi chaque étape de lixiviation. En ce qui concerne la séparation de la phase solide (résidu) et de la phase liquide (lixiviat), une étape de décantation pendant 2 h suivie d'une centrifugation à 1 500 rpm pendant 10 min ont été utilisées (Figure 13).

Figure 13 **Centrifugeuse Allerga TM6, 60 Hz, 120 V, Series By Beckman Coulter™, États-Unis (photo prise par Ahlame Dalila Jabir)**

Tous les essais ont été menés à température ambiante et tous les résidus récupérés ont été séchés pendant une nuit dans un four à 60°C avant d'être minéralisés et analysés par ICP-AES (méthodes décrites à la Section 3.6).

3.5 Récupération sélective des métaux (Zn, Mn et Fe) après lixiviation chimique

Après avoir optimisé la filière de lixiviation chimique des métaux en deux étapes de solubilisation, des études de récupération du Zn et du Mn ont été effectuées sur chacun des deux lixiviats. Cependant, seule la filière de récupération sélective des métaux à partir du lixiviat 2 sera étudiée dans cette partie (Figure 14).

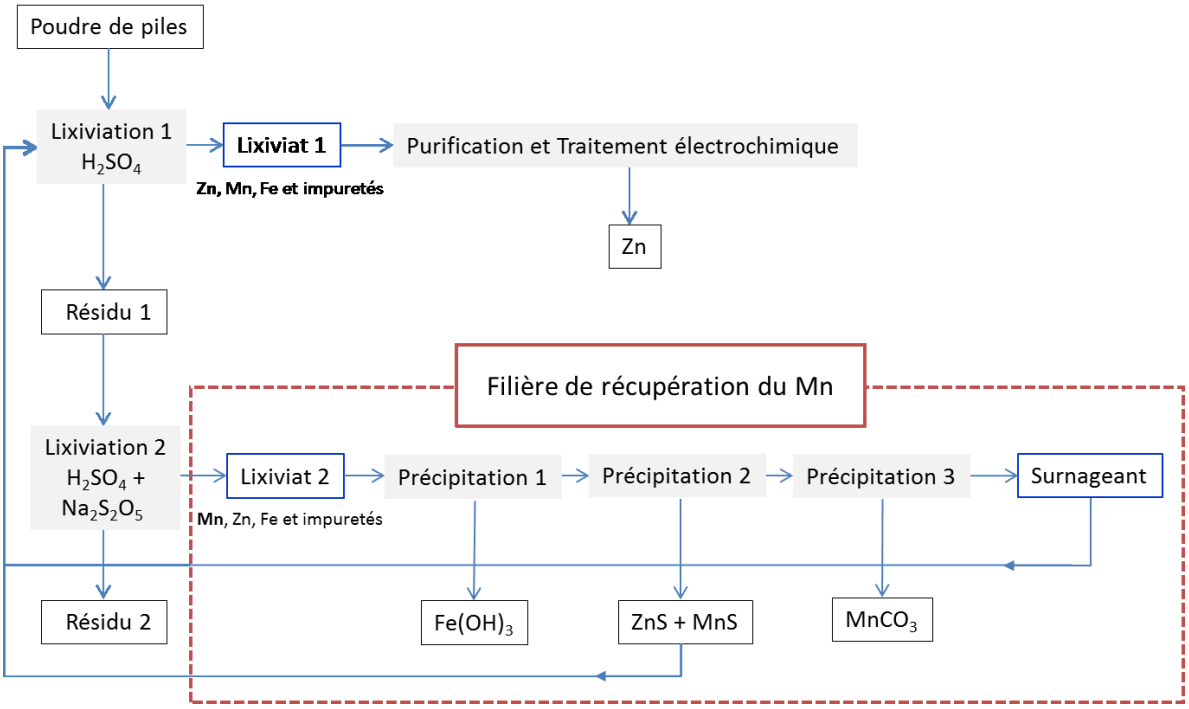


Figure 14 **Schéma adopté pour le procédé de récupération des métaux (Zn et Mn) après deux étapes de lixiviation chimique des poudres de piles alcalines**

Des essais de précipitation ont été réalisés à l'échelle laboratoire afin d'éliminer les métaux tels que le Fe et le Zn présents dans les solutions de lixiviation issues de la deuxième étape de lixiviation (solubilisation du Mn) avant la récupération du manganèse sous forme de carbonates. Toutes les expériences ont été menées en triplicata sur des volumes allant de 200 à 500 mL et sous agitation magnétique à 200 rpm et à température ambiante. Durant chaque essai de précipitation, le pH a été ajusté progressivement à l'aide d'une solution de NaOH à 400 g/L.

À la fin des réactions de précipitation, les solutions ont été centrifugées pour séparer les précipités des surnageants. Les surnageants ont été collectés, acidifiés avec de l'acide nitrique (5%) avant d'être analysés par ICP-AES. Les précipités, quant à eux, ont été lavés trois fois avec de l'eau déminéralisée avec un ratio solide/liquide fixé à 10% (p/v).

3.5.1 Précipitation du fer sous forme d'hydroxydes

La récupération du Fe présent en solution a été effectuée par l'ajout de NaOH pour augmenter le pH à 4 et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour oxyder les ions ferreux en ions ferriques (Équation 13) et ainsi faciliter la précipitation de cet élément.

Équation 13 $2\ Fe^{2+} + 2\ H^{+} + H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + 2\ Fe^{3+}$

La solution de NaOH à 400 g/L a été ajoutée progressivement jusqu'à atteindre un pH = 4. Ensuite, différentes quantités de H_2O_2 ont été ajoutées pour avoir le rendement optimal d'enlèvement du fer :

- 120% de la quantité stœchiométrique de H_2O_2;
- 150% de la quantité stœchiométrique de H_2O_2;
- 170% de la quantité stœchiométrique de H_2O_2.

Pour précipiter l'intégralité du Fe, la réaction a été laissée sous agitation à 200 rpm à température ambiante pendant 30 min, avec le contrôle du pH entre 4.0 à 4.5. Le mélange a ensuite été centrifugé à 1 200 rpm pendant 10 min afin de séparer le surnageant du précipité formé. Le

surnageant a ensuite été récupéré pour la suite des étapes de précipitation (précipitation du Zn suivie de la précipitation du Mn). Le dispositif des essais de précipitation sélective du Fe est illustré à la Figure 15.

Figure 15 Montage expérimental utilisé pour la précipitation sélective du fer sous forme d'hydroxydes

3.5.2 Précipitation du zinc sous forme de sulfures

Afin de précipiter le Mn et d'obtenir un carbonate pur, il est important d'enlever au préalable le Zn présent dans le surnageant issu de la précipitation du Fe. Pour ce faire, le sulfure de sodium (Na_2S Flakes, Technical Grade, Fisher Scientific, États-Unis) a été broyé et utilisé comme agent de précipitation. Le pH de la solution a été maintenu entre 4.0 et 5.0 pendant toute la réaction et ce, à l'aide de la solution de NaOH à 400 g/L et d'acide sulfurique concentré dans les cas où le pH augmente rapidement. Les quantités de Na_2S testées lors des essais de précipitation sont les suivantes :

- 120% de la quantité stœchiométrique;
- 150% de la quantité stœchiométrique;
- 200% de la quantité stœchiométrique;
- 240% de la quantité stœchiométrique.

Le dispositif des essais de précipitation sélective du Zn est illustré à la Figure 16.

Figure 16 Montage expérimental utilisé pour la précipitation sélective du Zn sous forme de sulfures

Cette manipulation doit obligatoirement être réalisée sous une hotte afin d'aspirer le dégagement de H_2S émis lors du contact du Na_2S avec une solution acide. Aussi, elle nécessite un contrôle très strict du pH car, lors de la réaction de précipitation des sulfures, le pH augmente au fur et à mesure avec l'ajout du Na_2S.

3.5.3 Précipitation du manganèse sous forme de carbonates

Après avoir éliminé les impuretés présentes dans le surnageant issu de la précipitation du Zn, le Mn peut enfin être récupéré. Le manganèse est précipité suite à l'ajout de Na_2CO_3 (Fisher Scientific, réactif ACS) à des concentrations atteignant 120% et 240% de la quantité stœchiométrique requise pour précipiter la totalité du Mn présent dans le surnageant issu de la précipitation du Zn. Le pH de la solution a été augmenté progressivement jusqu'à ce que la valeur de 7.0-7.5 reste constante. Le dispositif des essais de précipitation sélective du manganèse est présenté à la Figure 17.

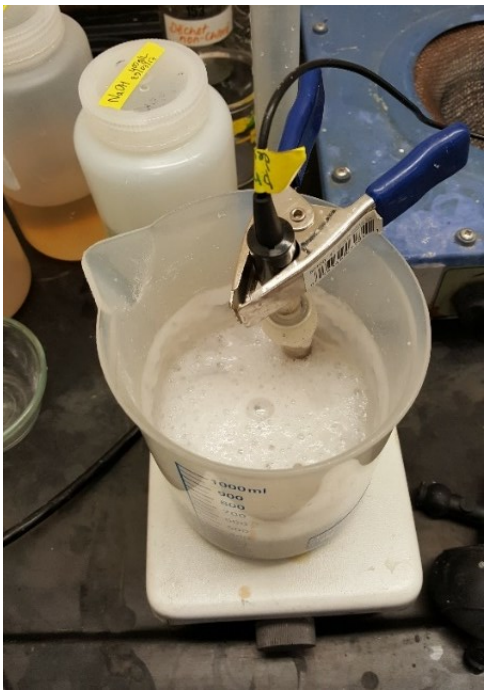


Figure 17 Montage expérimental de précipitation du Mn sous forme de carbonates

Des essais supplémentaires de précipitation ont été planifiés à plus grande échelle pour la suite du projet afin de tester l'ensemble du procédé et d'évaluer l'influence de la recirculation du précipité de ZnS et des effluents sur les performances du procédé de récupération du Mn.

3.6 Méthodologie analytique

3.6.1 Mesure du pH

Un pH-mètre de modèle «*AR-25, Fisher Scientific, Accumet Research, Dual Channel pH/Ion meter*» a été utilisé pour effectuer toutes les mesures de pH au cours de ce projet. L'appareil est muni d'un système de mesure de double jonction à laquelle se fixe une électrode de type «*Cole Parmer*», caractérisée par une cellule de référence de pH Ag/AgCl. Avant chaque série de mesures, une calibration du pH-mètre a été réalisée à l'aide de solutions tampon certifiées (pH = 2.00, pH = 4.00 et pH = 7.00).

3.6.2 Digestion des poudres de piles, des résidus du procédé et des précipités

La digestion des poudres de piles, des résidus issus des procédés de lixiviation et des précipités a été effectuée selon la méthode APHA 3050 B pour la minéralisation des échantillons solides (APHA, 1999).

Cette méthode consiste à :

- Peser 0.5 g de chaque échantillon dans des tubes de digestion en verre (Figure 18).
- Ajouter un volume de 1.5 mL d'acide nitrique (HNO_3) puis laisser à réagir pendant 2 h à température ambiante.
- Ajouter un volume de 4.5 mL d'acide chlorhydrique (HCl) puis laisser à réagir pendant 1 h à température ambiante.
- Transférer les tubes dans un bloc chauffant (température entre 90 et 100°C) et chauffer à 90°C pendant une nuit pour assurer l'évaporation des solutions acides et la concentration des métaux dans un faible volume.
- Le lendemain, ajouter 0.5 mL de HNO_3 ainsi que 1.5 mL de HCl et environ 10 mL d'eau distillée.
- Chauffer durant 1 h à 90°C puis récupérer l'échantillon minéralisé avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume final de 50 mL.

Après la digestion, les échantillons ont été filtrés à l'aide d'un filtre Fisherbrand de type G6 en fibre de verre (taille des pores = 1.6 µm) avant d'être analysés par ICP-AES afin de déterminer les teneurs en métaux.

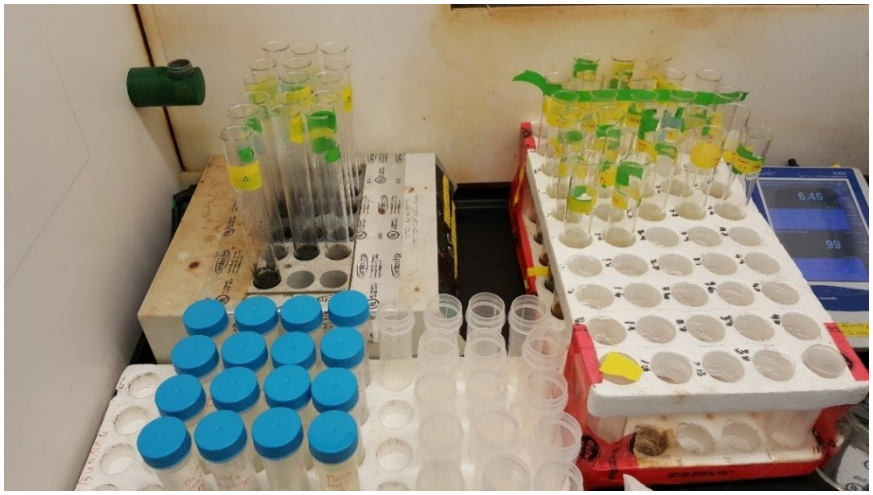


Figure 18 Dispositif pour la digestion des résidus

3.6.3 Détermination des teneurs en métaux par ICP-AES

L'analyse des teneurs en métaux en solution a été réalisée par spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit (ICP-AES). L'appareil utilisé au cours de l'étude est un appareil de marque Varian « *Modèle Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES, Palo Alto, CA, États-Unis*». Les teneurs en métaux (Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S et Zn) ont pu être mesurées simultanément. Des solutions standards ont été préparées à partir de solutions certifiées «*SCP Science, CA, États-Unis*», pour le calibrage de l'appareil à chaque série d'analyses. En outre, des solutions de contrôle, préparées à partir de solutions «*SCP Science Multi éléments, CA*, *États-Unis*», ont été analysées après chaque série de 20 échantillons dans le but de détecter n'importe quelle dérive de l'appareil qui pourrait fausser les résultats.

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation des déchets de piles alcalines

4.1.1 Caractérisation granulométrique des déchets de piles alcalines

L'étude granulométrique réalisée suite au tamisage sec des déchets de piles alcalines déchiquetés a permis d'obtenir la répartition massique des différentes fractions de l'échantillon. Les résultats de la distribution massique (exprimée en pourcentage) obtenue après le passage des déchets de piles sur trois tamis ayant des ouvertures de 3.18 mm - 2 mm et 850 µm sont présentés à la Figure 19.

Le même échantillon de déchets de piles concassés a subi un second tamisage (à l'aide des mêmes tamis : 3.18 mm, 2 mm et 850 µm) après avoir gratté et récupéré manuellement toutes les particules fines qui sont restées collées et enfermées dans les fractions granulométriques supérieures à 2 mm. En conséquence, une nouvelle répartition massique a été obtenue suite à ce deuxième tamisage. Cela nous a donc permis d'avoir la répartition massique réelle des différentes fractions granulométriques de l'échantillon pour l'étape de caractérisation (Figure 19). D'après les résultats obtenus, les déchets de piles alcalines sont composés de :

- 47.9% (avant grattage) à 29.8% (après grattage) pour les particules de taille supérieure 3.18 mm;
- 11.6% (avant grattage) à 3.46% (après grattage) pour les particules de taille entre 3.18 et 2 mm;
- 16.5% (après grattage) à 16.4% (après grattage) pour les particules de taille entre 2 mm et 850 µm;
- 24% (après grattage) à 50.4% (après grattage) pour les particules de taille inférieure à 850 µm.

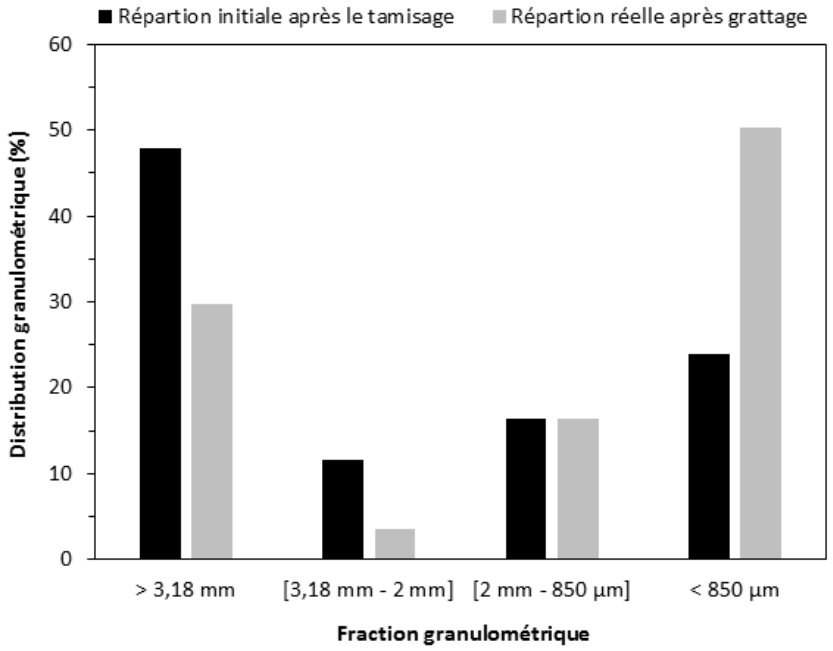


Figure 19 Répartition massique des quatre fractions granulométriques issues du tamisage sec des déchets de piles alcalines concassées avant et après grattage de la poudre métallique (masse utilisée = 550 g)

Le grattage manuel des fractions grossières a entrainé une augmentation de 110% de la quantité de particules fines (inférieures à 850 µm) récupérées, ce qui met en évidence la nécessité de trouver une technique, autre que le tamisage sec, pour récupérer la totalité des particules fines emprisonnées dans les particules grossières (coque, etc.) des déchets de piles obtenus après concassage.

Selon les résultats présentés au Tableau 10, les déchets de piles alcalines sont majoritairement constitués de poudre métallique de taille inférieure à 2 mm (66.8%), le reste de la composition (33.2%) constitue un mélange non-homogène d'enveloppes de pile (ferraille, acier, plastique, laiton, etc.).

Tableau 10 Caractérisation des différentes fractions de déchets de piles alcalines

Échantillon	Composition (%)	Caractérisation
Initial avant tamisage	100	Non homogénéisé
> 3.18 mm	29.8	Enveloppes de pile
[3.18 mm - 2 mm]	3.40	Enveloppes de pile
[2 mm - 850 µm]	16.4	Poudre de pile
< 850 µm	50.4	Poudre de pile

Les fractions grossières, constituées principalement de ferraille, de plastique, de nylon, de papier, etc. peuvent être valorisées. Une étape de séparation magnétique a été ajoutée au procédé de préparation des déchets de piles alcalines afin de séparer la fraction non-magnétique (plastique, papier, nylon, etc.) de la fraction magnétique. Selon les résultats obtenus, la fraction magnétique pouvant être valorisée comme ferraille représente 23% des déchets de piles alcalines alors que la fraction non-magnétique représente seulement 4%. Étant donné que l'incinération ne constitue pas seulement une solution pour se débarrasser des déchets, la capacité thermique de la fraction grossière non-magnétique (enveloppes de piles alcalines) a été déterminée afin d'évaluer le potentiel de valorisation de cette fraction à produire de l'énergie (chaleur ou électricité). La capacité calorifique de l'échantillon qui constitue un mélange de plastique, de papier, de nylon et de carbone (fraction non-magnétique des déchets de piles alcalines) a été estimée à 2 947 cal/g, soit 12 340 J/g; une valeur proche de celle du pouvoir calorifique du bois ou du charbon.

4.1.2 Caractérisation granulochimique des déchets de piles alcalines

Le Tableau 11 présente les teneurs en métaux mesurées à partir des poudres métalliques issues des déchets de piles alcalines. Ces résultats montrent que les poudres de piles alcalines contiennent principalement du Mn, du Zn, du Fe et du K. Les teneurs en Mn (30%) mesurées dans le cadre de ce projet correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature (de Souza *et al.*, 2001; Salgado *et al.*, 2003). Cependant, les pourcentages de Zn (24%) et de Fe (1.8%) présents dans les poudres de piles alcalines étudiées au cours de ce projet sont supérieurs aux valeurs citées par

Salgado *et al.* (2003), à savoir 20% pour le Zn et 0.17% pour le Fe. Quant aux teneurs en potassium, une quantité élevée (7.3%) a été mise en évidence par Salgado *et al.* (2003), provenant de l'électrolyte KOH. Or, les résultats obtenus dans le cadre de cette étude proviennent d'une poudre de piles alcalines qui a été lavée trois fois à l'aide d'un ratio de 10 g/L d'eau, ce qui explique la plus faible quantité de K mesurée (seulement 1.4%). L'étude de la composition chimique de l'ensemble des constituants des déchets de piles alcalines a démontré qu'une proportion importante d'éléments métalliques (tel que le fer et l'acier) peut être valorisée en plus des métaux à haute valeur ajoutée présents dans les poudres de piles alcalines (Mn et Zn).

Tableau 11 Composition en éléments métalliques (en g/kg et en %) des poudres de déchets de piles alcalines

Métaux	Teneurs mesurées par la méthode de digestion (g/kg)	Teneurs (%)
Mn	300	30
Zn	235	24
Fe	18.4	1.8
K	14.1	1.4
Al	4.36	0.44
Ba	3.10	0.31
S	2.85	0.29
Na	2.11	0.21
Ca	2.09	0.21
Si	1.46	0.15
Cu	0.94	0.09
Ni, Pb, Mg, Sn, Ti et autres	1.69	0.17

4.2 Applicabilité d'une étape de prétraitement (traitement physique)

4.2.1 Optimisation des paramètres opératoires du lavage des déchets de piles alcalines

Afin de pouvoir récupérer les métaux contenus dans les déchets de piles alcalines, une étape de prétraitement a été mise au point afin de séparer la poudre métallique des enveloppes de piles alcalines. Pour cette étape de traitement physique, un lavage par attrition suivi d'un tamisage humide ont été requis. Les raisons qui ont motivé la nécessité d'une étape de lavage pour récupérer les poudres collées sur les enveloppes et grosses particules des déchets de piles sont :

- Le lavage par l'eau va permettre d'enlever l'hydroxyde de potassium (KOH) contenu dans les piles alcalines (possibilité de réutiliser les eaux de lavage pour neutraliser l'acidité dans d'autres étapes du procédé);
- Le lavage permettra d'éliminer l'alcalinité des déchets, rendant la lixiviation en milieu acide plus efficace étant donné que le KOH aura été éliminé des poudres métalliques (consommation moindre d'acide de lixiviation).

Sur ce, des essais d'attrition des déchets de piles ont été effectués à différents ratio solide/liquide (exprimés en% - (p/v)) et les résultats d'optimisation du rendement d'efficacité pour chaque ratio sont présentés au Tableau 12.

Tableau 12 Performances des essais d'optimisation du ratio Solide/Liquide de l'étape de lavage

Ratio S/L (%)	Vitesse d'attrition (rpm)	Durée d'attrition (min)	Efficacité d'enlèvement du K (%)
5	650	20	86
10	650	20	84
20	650	20	77
30	650	20	71

Ces résultats mettent en évidence que l'efficacité d'enlèvement du K diminue au fur et à mesure que le ratio solide/liquide augmente, ce qui s'explique par le fait que la quantité d'eau utilisée pour laver la même quantité de fractions grossières diminue. Cependant, une diminution trop importante du ratio solide/liquide entraîne une augmentation des coûts de procédé. En effet, même en doublant le volume d'eau utilisé (ratio S/L de 10% versus ration S/L de 5%), l'efficacité de récupération de K n'augmente pas de manière importante (84% pour un ratio S/L de 10% versus 86% d'efficacité pour un ratio S/L de 5%). De ce fait, nous avons choisi de fixer le ratio solide/liquide à 10% comme quantité optimale d'eau pour laver les déchets de piles concassés (récupération de 84% du K).

L'influence du nombre d'étapes de lavage sur l'efficacité de récupération du K a également été étudiée. Selon les résultats présentés au Tableau 13, la méthode de lavage la plus efficace est constituée de trois étapes, ce qui signifie que le volume d'eau (correspondant au ratio S/L de 10%) sera divisé en trois proportions égales. En effet, trois lavages successifs s'avèrent plus efficaces pour récupérer le K présent dans les déchets de piles alcalines, ainsi que la poudre métallique, comparativement à une seule étape de lavage (89% de récupération du K pour trois étapes successives versus 84% pour une seule étape).

Tableau 13 Influence du nombre d'étapes de lavage sur la récupération du K présent dans les déchets de piles alcalines

Méthode de lavage	Étape de lavage	Efficacité d'enlèvement du K (%)	Efficacité d'enlèvement global du K pour le lavage (%)
Lavage – Ratio S/L de 10% (divisé en 3 étapes)	1er lavage	74	89
	2ème lavage	12	
	3ème lavage	3	
Lavage- Ration S/L de 10%	Une étape de lavage	84	84

Sur la base de cette méthode, des essais complémentaires ont été menés sur 3 kg de déchets pour valider cette étape de récupération des poudres métallique à grande échelle. Le Tableau 14 expose les résultats du bilan massique obtenu pour l'ensemble des composantes des déchets de piles alcalines après l'étape de prétraitement (attrition avec eau + tamisage humide).

Les résultats du bilan massique, mettent en évidence, qu'après trois étapes d'attrition, les déchets de piles ont été divisés en quatre parties :

- La fraction magnétique (23%) qui va être vendue aux ferrailleurs et aux centres de recyclage;
- La fraction non magnétique (4%) qui peuvent être valorisée comme source d'énergie (capacité calorifique);
- La fraction fine (67%) qui contient les poudres métalliques (métaux d'intérêt : Zn et Mn);
- Le KOH (4%) récupéré dans les solutions de lavage des trois étapes d'attrition qui vont être réintroduite dans le procédé de lavage pour une utilisation en boucle.

Tableau 14 Répartition massique des composantes des déchets de piles alcalines après l'étape de prétraitement

Caractérisation	Distribution massique* (%)
Initial brut (déchets de piles alcalines)	100
Fraction fine (poudre métallique)	67.7
Fraction magnétique	23.2
Fraction non-magnétique	4.06
KOH (récupéré dans les eaux de lavage)	3.98
Perte de masse	1.05

* Les valeurs présentent une moyenne de 5 réplicats (voir Annexe 2 pour le bilan massique détaillé).

4.2.2 Réutilisation des eaux de lavage en boucle pour une application à grande échelle du procédé

En se basant sur un prétraitement des déchets de piles alcalines en trois étapes de lavage (Figure 20) développé dans la Section 4.2.1, cinq boucles expérimentales de réutilisation des eaux de lavage ont été testées avec des quantités initiales de 3 kg (~ 30 L d'eau) de déchets de piles alcalines concassés selon le schéma de recirculation des eaux présenté précédemment en Figure 12.

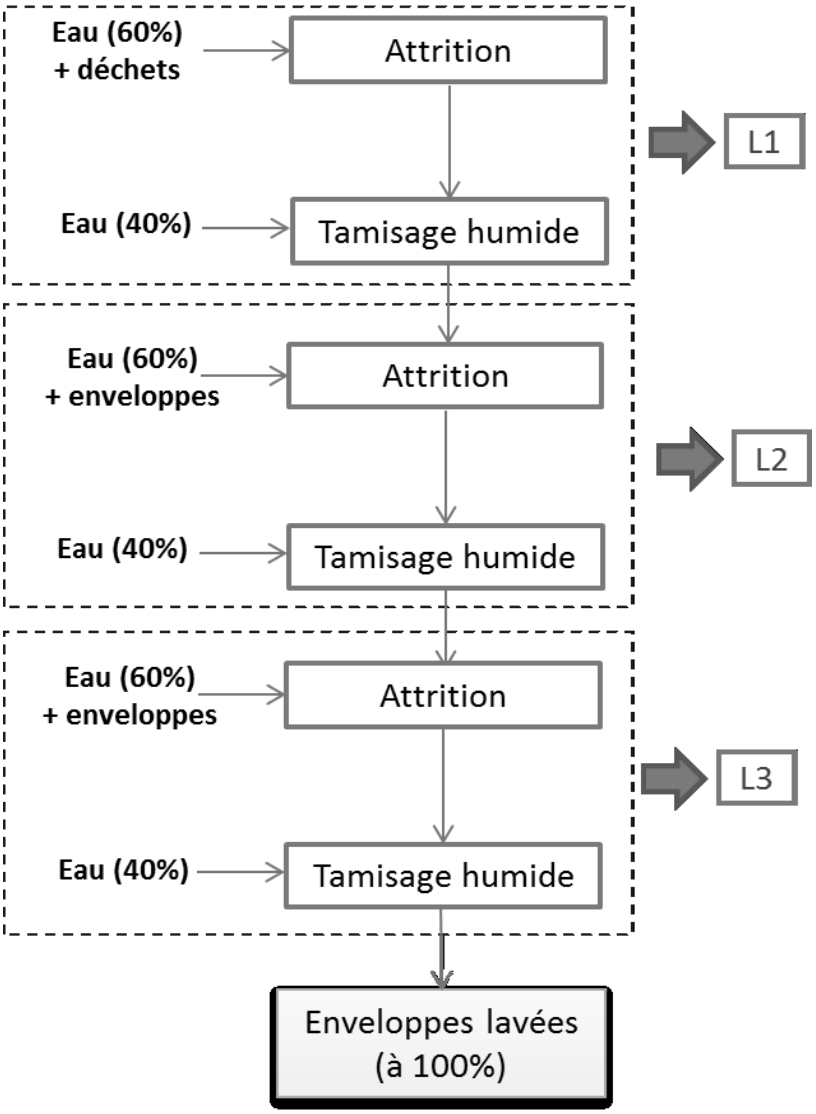


Figure 20 **Schéma descriptif du procédé de lavage des déchets de piles en trois étapes**

L'efficacité de récupération des poudres métalliques à partir du lavage par attrition et tamisage des déchets de piles alcalines a été calculée au fur et à mesure des réutilisations des eaux de lavage (de R0 à R5). Le Tableau 15 présente les résultats de l'efficacité d'enlèvement des poudres métalliques à travers chacune des trois étapes de lavage effectuées lors de chaque boucle de réutilisation. Ces résultats montrent qu'il a été possible de garder la même efficacité de récupération des poudres lors du premier lavage L1 (94.1 ± 1.8% sans recirculation), et ce, sur les cinq boucles de réutilisation (93.5 à 96.4% de récupération de poudre entre R1 et R5). Ce qui signifie qu'aucune perte d'efficacité n'a été remarquée au niveau de la récupération des poudres métalliques lors du prétraitement avec recirculation des eaux de lavage jusqu'à présent.

Tableau 15 Résultats de l'efficacité d'enlèvement des poudres métalliques pour chacune des trois étapes de lavage L1, L2 et L3 (à travers cinq boucles de réutilisation)

	Poudre récupérée dans L1 (%)	Poudre récupérée dans L2 (%)	Poudre récupérée dans L3 (%)
Lavage R0 (sans réutilisation)	94.1 ± 1.8*	4.50 ± 1.70*	1.40 ± 0.20*
Lavage R1 (première réutilisation)	93.5	4.73	1.73
Lavage R2	93.9	4.44	1.63
Lavage R3	94.1	4.39	1.53
Lavage R4	95.1	3.56	1.37
Lavage R5	96.4	2.59	1.04

* Écart calculé sur la base d'une moyenne de cinq essais différents.

En outre, la réutilisation des eaux de lavage (après trois étapes d'attrition et de tamisage humide) a été évaluée en suivant les variations de chacun des paramètres importants tels que le pH, la concentration en potassium et la turbidité des eaux de lavage L1, L2 et L3. Le Tableau 16 présente le bilan en eau pour chacune des trois étapes de lavage réalisées au cours des boucles de recirculation. Ces résultats montrent que le prétraitement des déchets de piles alcalines visant à récupérer les poudres métalliques nécessite l'utilisation de 30 L d'eau pour le prétraitement de 3 kg de déchets de piles dans le cas où les eaux de lavage ne sont pas recirculées dans le procédé.

La recirculation des eaux de lavage dans le procédé tel que mentionné À la Figure 12 permet de réduire la consommation d'eau nécessaire de 30 L (sans recirculation) à 2.5 à 3.5 L d'eau fraîche en fonction des boucles de recirculation et de l'efficacité des étapes de séparation solide/liquide.

Tableau 16 Bilan en eau estimé pour les cinq boucles de réutilisation des eaux de lavage dans le procédé de récupération des poudres de piles alcalines

Recirculation des eaux		1er lavage (L1)	2ème lavage (L2)	3ème lavage (L3)	Quantité d'eau ajoutée pour la boucle
R0 (initial)	**Entrée (L)**	10	10	10	30 (du robinet)
	Sortie (L)	8.27	9.55	9.65	27.5
R1	**Entrée (L)**	+ 1.73 (de L2R0)	+ 2.18 (de L3R0)	+ 2.53 (du robinet)	+ 2.53 (du robinet)
	Sortie (L)	7.95	9.51	9.76	27.2
R2	**Entrée (L)**	+ 2.05 (de L2R1)	+ 2.54 (de L3R1)	+ 2.78 (du robinet)	+ 2.78 (du robinet)
	Sortie (L)	7.70	9.19	9.60	26.5
R3	**Entrée (L)**	+ 2.30 (de L2R2)	+ 3.11 (de L3R2)	+ 3.51 (du robinet)	+ 3.51 (du robinet)
	Sortie (L)	8.11	9.42	9.11	26.6
R4	**Entrée (L)**	+ 1.89 (de L2R3)	+ 2.47 (de L3R3)	+ 3.36 (du robinet)	+ 3.36 (du robinet)
	Sortie (L)	8.05	9.46	9.74	27.3
R5	**Entrée (L)**	+ 1.95 (de L2R4)	+ 2.49 (de L3R4)	+ 2.75 (du robinet)	+ 2.75 (du robinet)
	Sortie (L)	8.13	9.47	9.73	27.3

En ce qui concerne le pH des eaux de lavage L1, L2 et L3, de légères variations ont été enregistrées au cours des cinq boucles de réutilisation (Figure 22). Le fait de compléter la quantité d'eau nécessaire pour une étape de lavage donnée par une autre quantité d'eau moins chargée (L1 et L2) voire même de l'eau fraîche du robinet (L3) a un effet de dilution sur la charge de ces eaux, ce qui explique les tendances de stabilité du pH observées au fur et à mesure des boucles expérimentées avec cette méthode de réutilisation. Ce constat met en évidence que la réutilisation de ces eaux de lavage n'impacte pas de manière importante le pH.

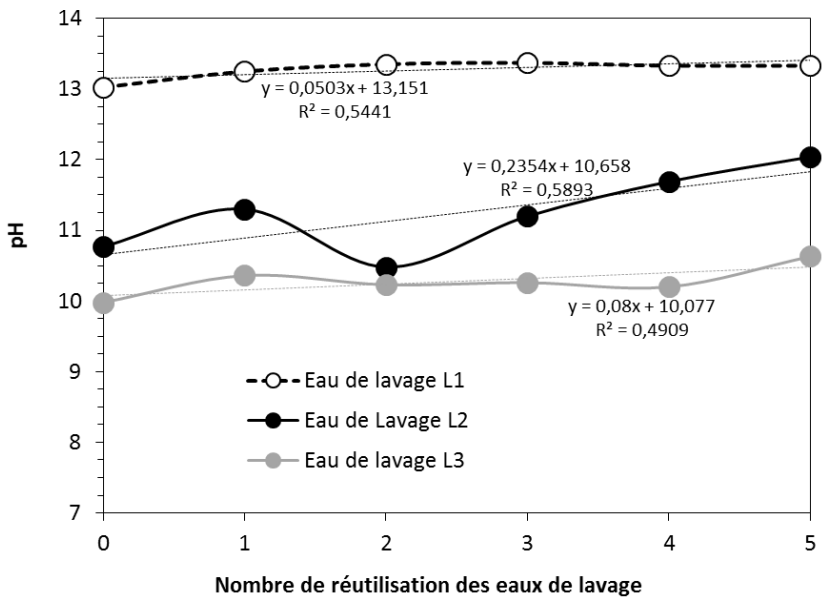


Figure 21 Suivi du pH de chacune des eaux de lavage (L1, L2 et L3) au fur et à mesure des boucles de réutilisation

D'autre part, nous pouvons remarquer que l'effet de dilution n'apparaît pas sur la courbe de tendance de la turbidité pour les eaux de lavage L1 au fil des réutilisations (de la boucle 0 à 5) (Figure 23). En effet, une augmentation constante de la turbidité de 3 600 à 22 200 NTU est observée au fur et à mesure des boucles de recirculation, indiquant une accumulation progressive de particules en suspension dans les eaux de la première étape de lavage.

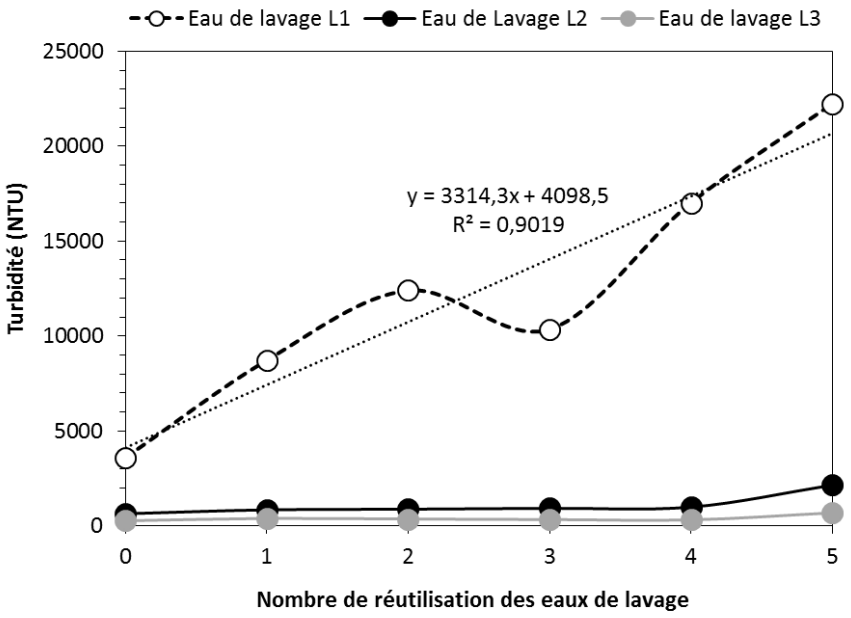


Figure 22 Suivi de l'évolution de la turbidité dans chacune des eaux de lavage L1, L2 et L3 au fur et à mesure des réutilisations

Cependant, ce facteur n'a été pris en considération comme facteur limitant pour l'efficacité de l'étape de lavage. En effet, dans le cadre de cette étude toutes les eaux de lavage ont subi une étape de décantation avant chaque réutilisation, ce qui signifie que les valeurs mesurées (Figure 22) sont susceptibles de diminuer à longueur du temps de repos dans les chaudières entre chaque recirculation. En ce qui concerne les eaux de lavage L2 et L3, aucune modification de la turbidité n'a été observée sur l'ensemble des cinq boucles de recirculation réalisées, indiquant que l'ajout d'une eau très faiblement chargée (recirculation de L3 dans L2) ou l'utilisation d'eau fraîche permet de maintenir la quantité de matières en suspension proche de l'effluent initial.

Étant donné que le KOH est un élément qui doit être éliminé à travers ces étapes de lavage pour réduire la consommation en acide lors des étapes de lixiviation subséquentes, il a donc été important de suivre l'évolution de la concentration en potassium présent dans les trois eaux de lavage au fur et à mesure des boucles de réutilisation. Les teneurs en K mesurées dans chacune

des eaux L1, L2 et L3 en fonction des boucles de recirculation des eaux sont présentées à la Figure 24.

D'après les résultats obtenus, il apparaît clairement que la concentration en K augmente de façon progressive pour les eaux de lavage L1 au fur et à mesure des boucles en recirculation. En effet, une augmentation linéaire de la concentration en K de 15 à 31 g/L a été observée pour les eaux de lavage 1 entre les boucles 1 et 5. Selon la courbe de tendance obtenue pour les eaux de lavage L1, la teneur en K augmente de 3.91 g/L pour chaque boucle de recirculation. Sachant que l'hydroxyde de potassium (KOH) a un produit de solubilité de 1 100 g/L à 20°C, il a été possible de déterminer le nombre maximal de boucles de réutilisation possible avant d'atteindre la saturation pour le cas des eaux de lavage L1. D'après l'équation de la courbe de tendance L1, près de 278 boucles de réutilisation des eaux de lavage peuvent être réalisées avant d'atteindre la saturation de la solution. Ces résultats sont à prendre avec précaution car il s'agit seulement d'une estimation. En effet, de nombreux facteurs peuvent entrer en jeu et contribuer à l'influence de l'efficacité de notre procédé de lavage avant même d'atteindre cette valeur de saturation de l'hydroxyde de potassium.

En ce qui concerne les eaux de lavage L2 et L3, une très légère augmentation de la concentration en K a été observée durant les cinq boucles de recirculation réalisées. Mais le facteur d'accumulation des ions K n'a pas été pris en considération dans ce cas vu les faibles valeurs de concentration enregistrées pour chacune des eaux L2 et L3 (ne dépassant pas 2.5 g/L après cinq réutilisations).

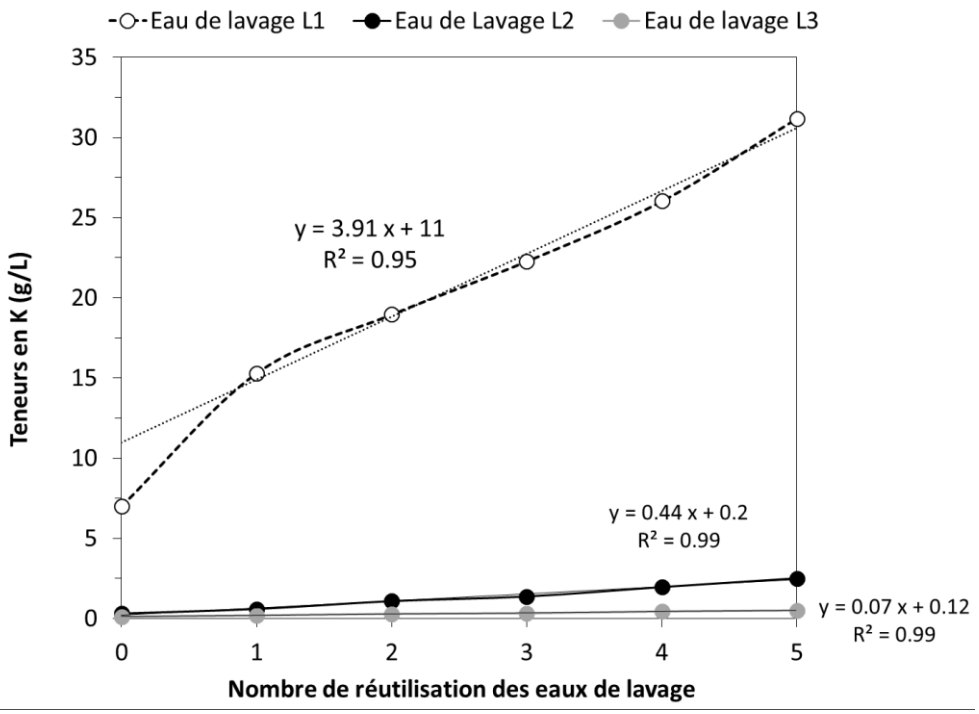


Figure 23 **Suivi de la concentration en potassium présent dans chacune des eaux de lavage L1, L2 et L3 au fur et à mesure des boucles de réutilisation**

De manière globale, sur l'ensemble des paramètres pouvant influencer la récupération des poudres métalliques et l'enlèvement du KOH, aucune perte d'efficacité n'a été détectée au cours des cinq premières boucles de recirculation des eaux de lavage expérimentées. Le Tableau 17 présente un bilan massique pour l'ensemble des composantes des déchets de piles alcalines obtenues après l'étape de prétraitement (attrition avec eau + tamisage humide) et ce, pour les cinq boucles de recirculation réalisées (R0 et R1 à R5). Les résultats du tableau confirment que la récupération des différentes fractions des déchets de piles alcalines, au cours des boucles de recirculation, n'a pas été influencée par la réutilisation des eaux de lavage. Or, aucune perte de masse significative n'a été détectée et l'ensemble des valeurs du bilan entrée / sortie sont acceptables (compris entre 0.8 et 1.2), ce qui nous confirme l'exactitude des résultats obtenus.

Tableau 17 Bilan de masse (exprimé en %) des différents entrants et extrants du procédé de lavage en boucles (avec réutilisation des eaux de lavage L1, L2 et L3)

Échantillon	Description	R0	R1	R2	R3	R4	R5
(A)	Initial brut	100	100	100	100	100	100
> 1 mm (enveloppes de piles) – (B)	Magnétique - B1	23	18	24	28	27	25
	Non-magnétique - B2	4.1	7.7	7.2	7.1	8.0	8.4
< 1 mm – (C)	Poudre métallique – C1	68	68	66	64	62	63
	KOH dans l'eau de lavage – C2	4.0	4.9	3.7	3.8	4.4	5.5
(B+C)	Bilan	99	98	101	102	101	102

(Voir Annexe 3 pour le bilan massique détaillé).

4.3 Optimisation d'une filière de lixiviation des métaux présents dans les poudres de piles alcalines

4.3.1 Influence du ratio (S/L) et de la concentration en acide sur les performances de solubilisation des métaux (Zn et Mn)

Dans cette première série d'essais, le nombre d'étapes de lixiviation a été fixé à n = 1 et le métabisulfite de sodium a été utilisé comme agent réducteur afin d'optimiser l'extraction du manganèse par réduction des composés Mn(IV) en Mn(II). Ces essais ont permis d'étudier l'influence de la concentration en acide sulfurique et du ratio S/L sur la dissolution des métaux présents dans les poudres de piles alcalines récupérées après l'étape de prétraitement. Quatre ratios S/L (10 – 20 – 30 et 40%) avec quatre concentrations en H_2SO_4 (1.3 – 2.6 – 3.9 et 5.2 M) ont été testés pendant 45 min.

La Figure 24 présente les rendements de solubilisation obtenus pour le Mn, le Zn, le Fe et le K initialement présents dans les poudres de piles alcalines en fonction des différents ratios S/L et concentrations en acide qui les accompagnent. Les résultats obtenus montrent que plus le ratio S/L est élévé, plus la solubilisation du Mn, du Zn et du Fe diminue et ce, même si la concentration en acide se multiplie. Or, une concentration en acide sulfurique de 5.2 M et un ratio S/L de 40% permettent d'extraire seulement 56.9% du Zn et 55.7% du Mn. Ceci indique que le facteur

déterminant l'efficacité de lixiviation de ces métaux est le ratio S/L. Cependant, d'un point de vue économique, l'utilisation d'un faible ratio S/L (10%) n'est pas un point intéressant, surtout pour les consommations en eau et produits chimiques et les volumes d'effluents à gérer dans le procédé.

Les résultats obtenus mettent également en évidence que la solubilisation du Zn n'est pas très favorable comparée au Mn (maximum de solubilisation du Zn = 83% versus 100% pour le Mn), ce qui nous a poussé à tester une nouvelle méthode de lixiviation (divisée en deux étapes). La solubilisation sélective des métaux d'intérêt pourrait améliorer significativement les rendements de solubilisation des métaux étudiés (diminution du risque d'atteindre la saturation de la solution). Cette méthode consite en une lixiviation sélective pour : i) pouvoir récupérer le Zn dans un premier temps à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, et ii) ensuite récupérer la totalité du Mn en ajoutant l'agent réducteur $Na_2S_2O_5$ à la solution d'acide lors d'une deuxième étape.

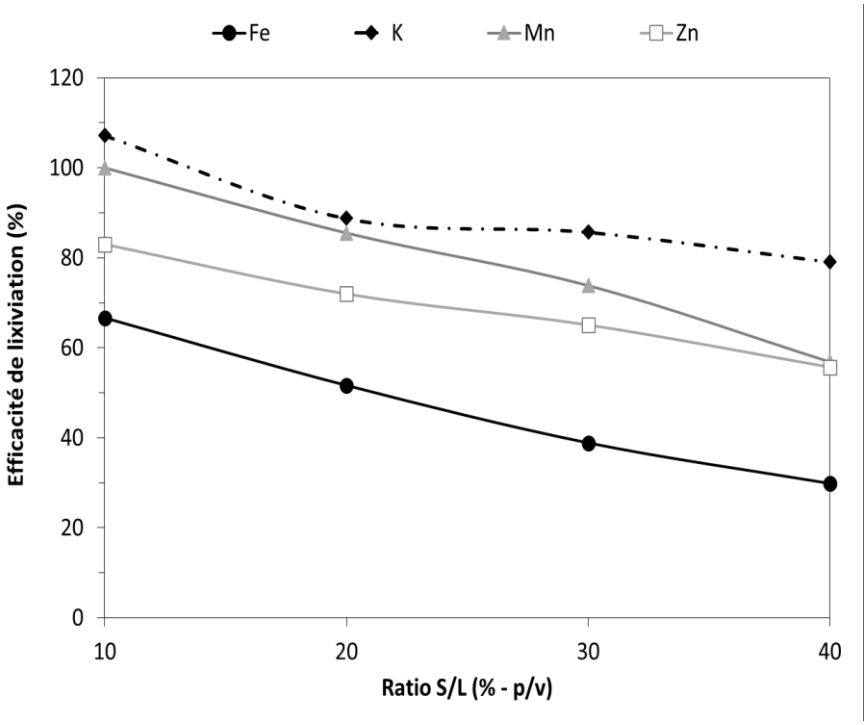


Figure 24 **Rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés en fonction du ratio S/L (Conditions : 1 étape de lixiviation, 0.45 g de $Na_2S_2O_5$/g de poudre de piles alcalines, t = 45 min et T = 20°C)**

4.3.2 Performances d'une lixiviation sélective pour favoriser la dissolution du Zn (1ère lixiviation en présence d'acide sulfurique)

Dans cette deuxième série d'essais, le nombre d'étapes de lixiviation a été fixé à *n* = 2 et le métabisulfite de sodium n'a pas été utilisé dans la première étape de lixiviation. En effet, plusieurs études ont montré que le Zn était facilement lixivié avec l'acide sulfurique, contrairement au Mn qui est très peu lixivié par l'acide sulfurique et reste concentré dans les résidus. Donc, l'objectif de ces expériences est de pouvoir extraire le Zn et le Mn sélectivement.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de la concentration en acide sulfurique et du ratio S/L sur la dissolution des métaux dans une première étape de lixiviation. Quatre ratios S/L (10 – 20 – 30 et 40%) avec quatre concentrations en H_2SO_4 (0.5 – 1 – 1.5 et 2 M) ont été testés pendant 45 min. Les résultats, présentés à la Figure 25, montrent que le rendement de

solubilisation du Zn a atteint un maximum de 81.6% avec une faible concentration en acide (0.5 M) et une densité de pulpe de 10% (poids/volume). D'autre part, une lixiviation à 2 M d'H_2SO_4 et avec une densité de 40% a permis d'extraire près de 75% du Zn. Cependant, une concentration en H_2SO_4 élevée n'est pas nécessaire car elle engendrera une importante augmentation des coûts en réactifs. D'autres paramètres comme la température et le temps de rétention peuvent naturellement influencer l'extraction du Zn et doivent être pris en compte lors du développement du procédé. Il est vrai qu'en termes d'efficacité, les performances de solubilisation du Zn et du Mn avec le ratio S/L fixé à 20% et une concentration en H_2SO_4 de 1 M sont acceptables, mais pour économiser le volume d'eau nous avons choisi de travailler avec un ratio S/L de 40% et une concentration en H_2SO_4 de 2 M.

Les résultats obtenus à la Figure 25 mettent également en évidence que la solubilisation du Mn n'est pas très favorable (< 40%) en présence d'acide sulfurique seulement. Ceci peut être expliqué par le fait que le manganèse est présent en grande partie dans les poudres de piles alcalines sous forme Mn^{4+} (peu soluble).

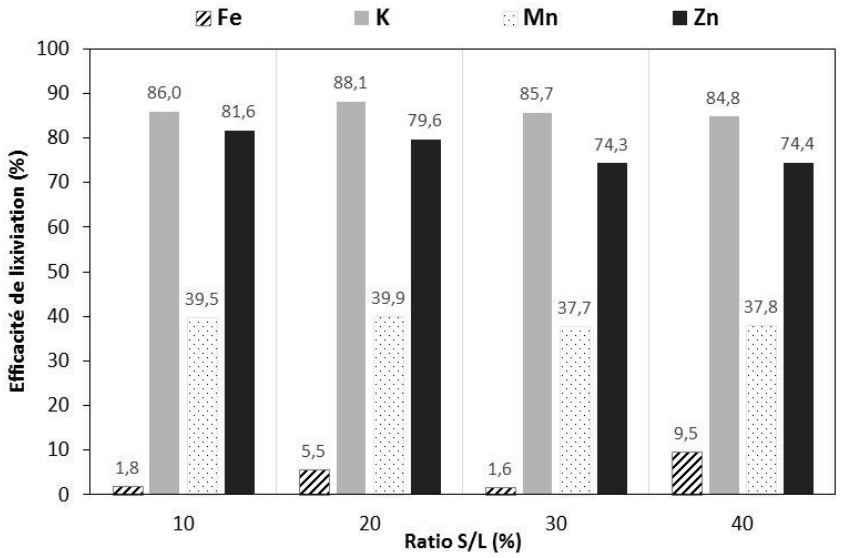


Figure 25 **Rendements d'extraction (%) des métaux durant la 1ère étape de lixiviation en fonction du ratio S/L (Conditions : lixiviation sélective en deux étapes, t = 45 min et T = 20°C)**

4.3.3 Influence du temps de rétention de la 1ère lixiviation (étude de la cinétique)

Plusieurs études ont démontré que l'augmentation du temps de réaction permet d'améliorer significativement le rendement de solubilisation des métaux présents dans les déchets de piles (Nayl *et al.*, 2014; Veloso *et al.*, 2005; Zhu *et al.*, 2012). Cependant, lorsque la solution de lixiviation est saturée, le rendement de solubilisation des métaux demeure constant.

La Figure 26 présente une étude cinétique de la solubilisation des principaux métaux en fonction du temps pour une concentration d'acide sulfurique de 2 M. Des échantillons de 10 mL ont été prélevés après 45, 60, 75 et 90 min de lixiviation. Les résultats montrent que 82% du Zn a été lixivié après 45 min d'agitation, indiquant clairement que la cinétique de lixiviation du Zn avec l'acide sulfurique est rapide et que la solubilisation est ensuite constante jusqu'à 90 min. Donc, le temps optimal de lixiviation est toujours de 45 min avec ses conditions de lixiviation, étant donné que l'augmentation du temps de rétention n'a pas permis d'améliorer le rendement d'extraction des métaux étudiés.

Toutefois, le meilleur taux de lixiviation a été obtenu dans les conditions opératoires suivantes : densité de pulpe = 40% (p/v), [H_2SO_4] = 2 M, nombre d'étapes de lixiviation = 2 et temps de lixiviation = 45 min. Les rendements de solubilisation obtenus pour cette première étape de lixiviation étaient de 82% pour le Zn, de 21% pour le Mn, de 74% pour le K et de 17% pour le Fe.

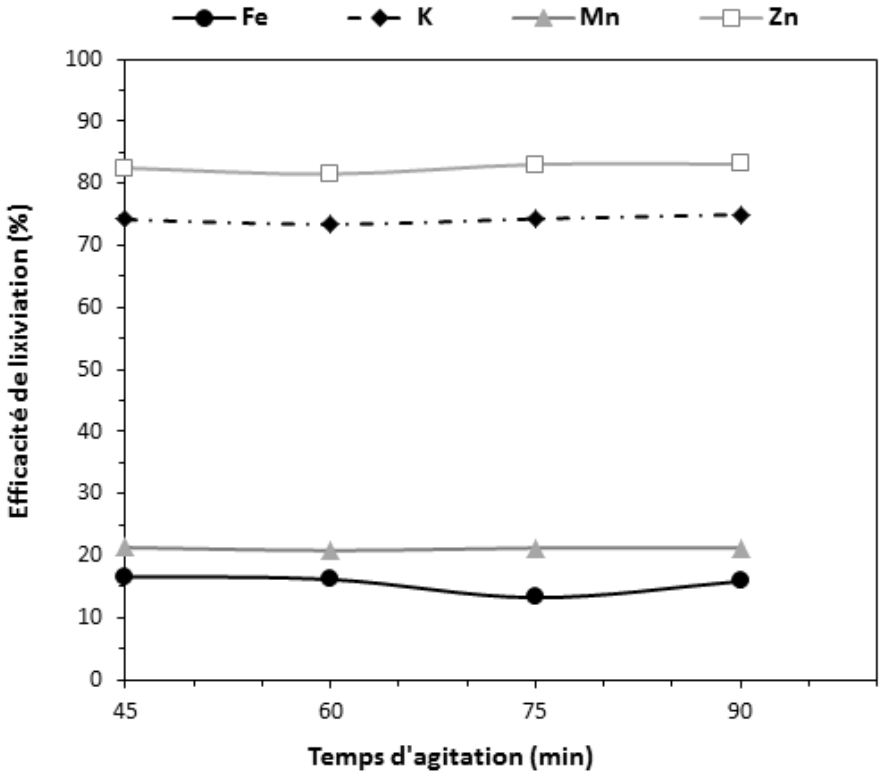


Figure 26 Cinétique de solubilisation des métaux présents dans les poudres métalliques (Conditions : une étape de lixiviation, [H_2SO_4] = 2 M, T = 25°C et ratio S/L = 40%)

4.3.4 Performances de la deuxième étape de lixiviation pour la solubilisation du Mn (2ème lixiviation en présence de l'agent réducteur)

Une nouvelle série d'expérimentations a été réalisée en vue de tester les performances d'une deuxième étape de lixiviation, et ce, en ajoutant l'influence d'un agent réducteur ($Na_2S_2O_5$) afin de réduire les ions Mn^{4+} en ions Mn^{2+} dans le but d'améliorer la solubilisation du Mn. En effet, plusieurs études ont mis en évidence que l'utilisation d'un agent réducteur augmente de manière significative la solubilisation du Mn en raison de la transformation de MnO_2 en oxyde de manganèse (MnO), une forme plus soluble (Mwema & Mpoyo, 2002; Sayilgan *et al.*, 2009).

Des essais de lixiviation acide ont été effectués en présence du métabisulfite de sodium sur le résidu récupéré après la première étape de lixiviation pendant 45 min. Le seul paramètre étudié

au cours de cette série d'optimisation a été le ratio solide/liquide car nous avons choisi de garder la même concentration d'acide sulfurique de 2 M que celle de la première étape de lixiviation. Quant à la quantité de $Na_2S_2O_5$, elle a été fixée à 0.45 g/g de poudre initiale (depuis la première lixiviation).

La Figure 27 présente les rendements de solubilisation obtenus pour le Mn, le Zn, le Fe et le K présents dans les poudres de piles alcalines en fonction des différents ratios S/L expérimentés. Les résultats montrent que le meilleur rendement de solubilisation obtenu pour le Mn est de 92 ± 4% avec un ratio S/L fixé à 7.5% (p/v). Pour le Zn, le meilleur rendement obtenu est de 87 ± 6% et cette valeur reste constante lors de l'augmentation du ratio S/L entre 7.5% et 15% (p/v). Cependant, une augmentation du ratio solide/liquide au-dessus de 15% entraîne une diminution du rendement d'extraction de chacun des métaux étudiés (Zn, Mn et Fe).

En conclusion, le ratio solide/liquide joue un rôle important sur les performances de solubilisation des métaux présents dans les poudres de piles alcalines. Cependant, le choix d'un ratio très faible (5% - p/v) va entraîner une augmentation de la consommation en eau et en acide sulfurique pour cette étape de lixiviation, ce qui influencera significativement les coûts de procédé. Étant donné que les coûts d'exploitation sont un paramètre important influençant l'application d'un procédé à l'échelle industrielle, le ratio optimal qui a été choisi est de 15% (p/v) pour une concentration d'acide sulfurique de 2 M.

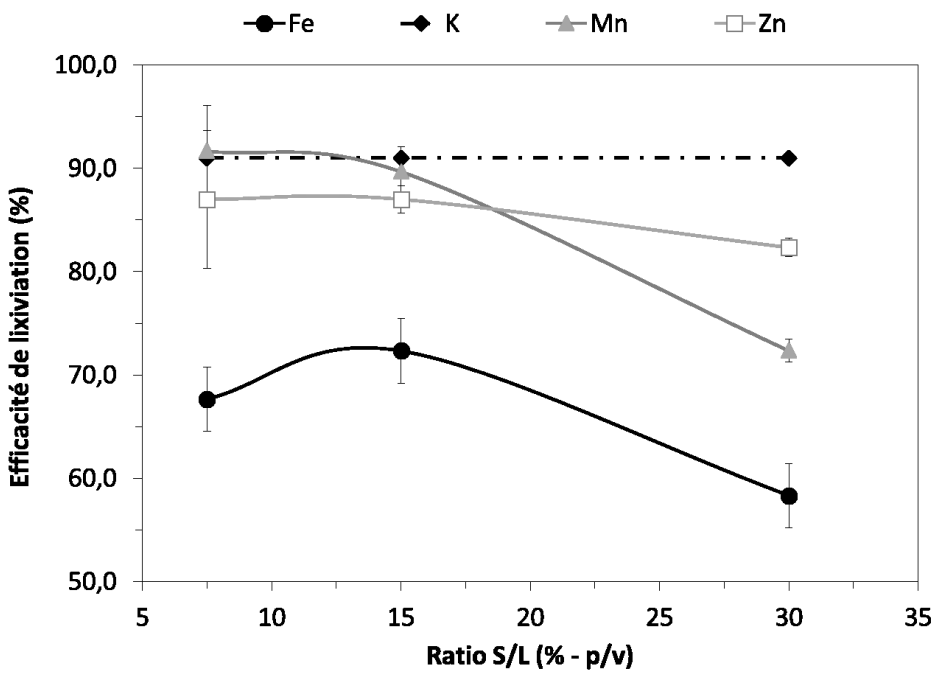


Figure 27 **Rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés lors de la deuxième étape de lixiviation en fonction du ratio S/L (Conditions : 2 étapes de lixiviation, 0.45 g de $Na_2S_2O_5$/g de poudre de piles alcalines, [H_2SO_4] = 2 M, t = 45 min et T = 20 °C)**

4.4 Récupération sélective des métaux (Zn, Mn et Fe) après lixiviation chimique

Des essais de précipitation des métaux présents dans l'effluent de la deuxième étape de lixiviation ont été réalisés afin d'évaluer la possibilité de précipiter sélectivement les métaux sous forme d'hydroxydes, de sulfures et de carbonates. La composition chimique en métaux de l'effluent de lixiviation est présentée au Tableau 18.

Tableau 18 Composition moyenne en métaux dans le lixiviat (de la 2ème étape de lixiviation) produit dans les conditions optimales : 2 M H_2SO_4, 0.45 g $Na_2S_2O_5$/g de poudre de piles, ratio S/L = 15% (p/v), temps de réaction = 45 min et T = 25°C

Métaux	Concentration (g/L)
Mn	35.9
Zn	19.9
Fe	5.46
K	1.67

4.4.1 Précipitation du Fer sous forme d'hydroxydes

Dans la plupart des solutions de lixiviation, le Fe est souvent parmi les principales impuretés retrouvées. Cependant, des essais de précipitation du Fe ont été réalisés sur le lixiviat (issu de la 2ème étape de lixiviation) par l'ajout de NaOH pour augmenter le pH de l'effluent à 4, ensuite par l'ajout de différentes quantités de H_2O_2. Le Tableau 19 présente les rendements d'élimination obtenus pour le Fe, le Mn et le Zn présents dans le surnageant (après récupération des précipités) en fonction des différentes quantités de H_2O_2 expérimentées.

D'après les résultats obtenu, la précipitation du Fe sous forme d'hydroxydes $Fe(OH)_3$ s'est avérée très efficace lors de l'utilisation de 120% de stœchiométrie de H_2O_2 à pH 4, atteignant 99.9% d'élimination du Fe. Cependant, l'utilisation excessive de H_2O_2 a entraîné une hausse dans les quantités de Mn et de Zn qui co-précipitent avec le Fe. En conséquence, les conditions optimales de précipitation du Fe ont été établies pour un rapport stœchiométrique H_2O_2/Fe de 1.2. D'autre part, le précipité de fer récupéré (dans ces conditions optimales) a été analysé pour déterminer sa composition en métaux. Les teneurs en métaux présents dans le précipité de Fe récupéré après séparation S/L sont présentées à la Figure 28.

Les résultats montrent que le précipité est composé principalement de 173 g/kg de Na, de 72 g/kg de Mn, de 48 g/kg de Zn et de seulement 46 g/Kg de Fe alors qu'il devrait contenir essentiellement du Fe. Ceci est expliqué par le fait qu'une contamination du précipité a eu lieu par le surnageant à cause de l'étape de séparation solide/liquide qui a été effectuée par

centrifugation, car le précipité de Fe n'a pas été facilement filtrable. En effet, une proportion de solution contaminée en Na, Mn et Zn a été entraînée lors de la récupération du précipité de Fe, contaminant ainsi ce dernier. En conclusion, l'étape de séparation S/L ne s'avère pas toujours efficace. Dans ce cas-là, un lavage du précipité est recommandé pour pouvoir récupérer le Zn et le Mn, perdus avec les hydroxydes de fer. Autrement, ces métaux peuvent être récupérés si le précipité est réintroduit dans le procédé en mode recirculation des résidus.

Tableau 19 Pourcentages (%) d'élimination des métaux pour différentes quantité de H_2O_2

Métaux	Stœchiométrie de H_2O_2		
	+20% H_2O_2	+50% H_2O_2	+70% H_2O_2
Fe	99.9 ± 0.1	99.7 ± 0.2	99.9 ± 0.1
Mn	0.25 ± 4.50	0.67 ± 2.20	1.38 ± 2.90
Zn	0.60 ± 0.50	3.98 ± 3.70	5.86 ± 2.70

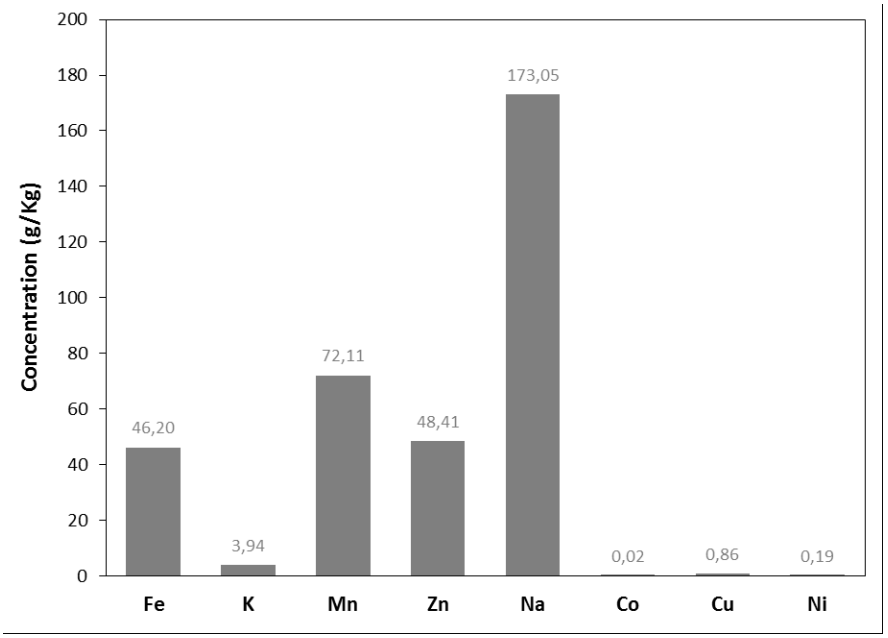


Figure 28 Teneurs en métaux (g/kg) présents dans les hydroxydes de Fe récupérés en conditions optimales de précipitation

4.4.2 Précipitation du Zn sous forme de sulfures

Après avoir précipité la totalité du Fe présent dans la solution de lixiviation, le Zn est la deuxième impureté qui devait être éliminée avant de pouvoir récupérer le Mn sous une forme la plus pure possible. À cet effet, des essais de précipitation du Zn ont été réalisés sur le lixiviat par l'ajout de différentes quantités de Na_2S en vue de déterminer les meilleurs rendements d'élimination avec la moindre quantité de réactif. Évidemment, l'objectif de ces essais est de pouvoir précipiter le Zn en évitant au maximum la précipitation du Mn.

Les rendements de précipitation des métaux présents dans la solution de lixiviation en fonction des différentes quantités de Na_2S testées sont présentés dans le Tableau 20. Les résultats obtenus mettent en évidence qu'un rapport stœchiométrique Na_2S/Zn de 1.5 ou même de 2.4 permet une meilleure extraction du Zn avec une précipitation de 99.8 et 100%, respectivement. Néanmoins, un ajout trop important de Na_2S contribue à augmenter le pH et la concentration en ions S^{2-} en solution, entraînant la précipitation du Mn (phénomène indésiré). Cependant, pour un rapport stœchiométrique Na_2S/Zn de 1.2 seulement, seul 11.0% du Mn a été précipité (comparé à 18.6% pour le rapport Na_2S/Zn de 2.4). En l'occurrence, avec 120% de stœchiométrie, 98.8% du Zn a été précipité, tout en évitant une précipitation importante du Mn. En conclusion, en utilisant la plus faible quantité de Na_2S (1.2 x stoech), la presque totalité du Zn présent en solution a été précipité, avec un faible taux de précipitation du Mn.

Tableau 20 Pourcentages (%) d'élimination des métaux pour différentes quantités de Na_2S

Métaux	Stœchiométrie de Na_2S			
	+20% Na_2S	+50% Na_2S	+100% Na_2S	+140% Na_2S
Zn*	98.8 ± 0.3	99.8 ± 0.2	99.7 ± 0.2	100 ± 0
Mn*	11.0 ± 2.4	11.7 ± 1.6	12.9 ± 1.8	18.6 ± 2.3
Fe	-	-	-	-

* Calculé à partir de la quantité de métaux restante dans le surnageant après la précipitation du Fe.

Le précipité de Zn récupéré lors des essais réalisés avec les conditions optimales a été analysé pour déterminer sa composition en métaux. Ce même précipité a été analysé une seconde fois après avoir été rincé avec de l'eau minéralisée avec un ratio S/L de 10% (en trois étapes de lavage) en vue d'éliminer la sorption de certains métaux sur les précipités formés. Sur ce, la composition du précipité de sulfures a été établie avant et après lavage du précipité (Figure 29).

Les résultats ont montré que le précipité non lavé est composé principalement de Na (186 g/kg), de Zn (146 g/kg) et de Mn (61 g/kg), tandis qu'après lavage du précipité, la teneur en Zn a augmenté significativement pour atteindre 480 g Zn/kg. Ainsi, le Na présent dans le précipité de Zn a été éliminé par l'étape de lavage contrairement au Mn qui est passé de 61 à 82 g/kg après le lavage, ce qui affirme la co-précipitation du Mn avec le Zn.

Sur ce, le précipité de sulfures obtenu ne peut être valorisé (même après rinçage) étant donné qu'il contient du Mn. À cet effet, des propositions de réutilisation du précipité dans le procédé de lixiviation des poudres métalliques en boucles ainsi que des eaux de lavage du précipité sont suggérées.

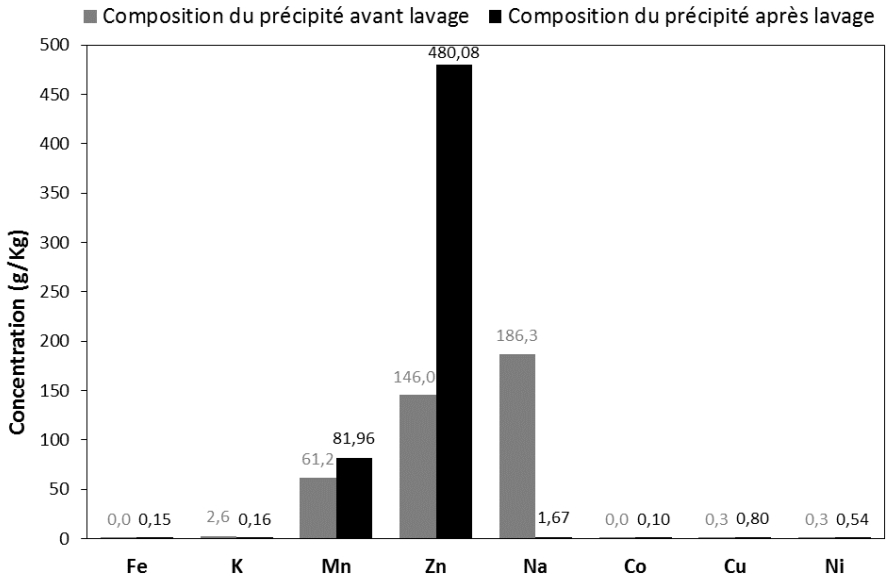


Figure 29 **Teneurs en métaux (g/kg) présents dans les sulfures de Zn récupérés en conditions optimales de précipitation (avant et après lavage du précipité)**

4.4.3 Précipitation du Mn sous forme de carbonates

Après les étapes de récupération du Fe et du Zn réalisées dans les sections précédentes, la solution aqueuse obtenue contient principalement du Mn (31.9 g/L). Des essais de précipitation du Mn ont été réalisés par ajout de différentes quantités de Na_2CO_3.

Le Tableau 21 compare les rendements de récupération du Mn obtenus lors des essais réalisés avec 120% et 240% de stœchiométrie de Na_2CO_3. D'après ces résultats, les efficacités d'enlèvement pour le Mn étaient identiques pour les deux rapports stœchiométriques Na_2CO_3/Mn 1.2 et 2.4. Ce qui prouve que la totalité du Mn présent dans la solution peut être récupéré avec le minimum de réactif. En conséquence, 120% de stœchiométrie de Na_2CO_3 est suffisant pour précipiter tout le Mn restant en solution.

Tableau 21 Pourcentages (%) d'élimination des métaux pour différentes quantités de Na_2CO_3

Métaux	Stœchiométrie de Na_2CO_3	
	+20% Na_2CO_3	+140% Na_2CO_3
Mn*	99.98 ± 0.01	99.98 ± 0.01
Zn	-	-
Fe	-	-

* Calculé à partir de la quantité de métaux restante dans le surnageant après la précipitation du Zn.

Concernant le carbonate de manganèse récupéré, des caractérisations ont été effectuées avant et après rinçage du précipité (ratio S/L de lavage de 10% avec de l'eau minéralisé en trois étapes). Les teneurs en métaux présents dans le précipité de Mn récupéré avant et après rinçage sont présentées à la Figure 30.

Les résultats montrent que le précipité non lavé est composé principalement de Na (216 g/kg) et de Mn (160 g/kg). La charge élevée en Na dans le précipité est due au cumul des ions Na^+ lors des ajouts des agents de précipitation dans la solution de lixiviation : NaOH, Na_2S et Na_2CO_3. Après le

lavage du carbonate de Mn, sa teneur en Mn a augmenté à 454 g/kg avec très peu de Na (seulement 10 g/kg).

En conclusion, les étapes de purification du lixiviat (enlèvement du Fe et du Zn), ont permis de récupérer la totalité du Mn présent dans la solution de lixiviation sous forme de carbonates, et ce, avec le maximum de pureté. En effet, une masse de 8 g de $MnCO_3$ a été récupérée à partir de 200 mL de la solution de lixiviation (après trois lavages successifs du précipité) avec une pureté de 94.99% (Figure 31).

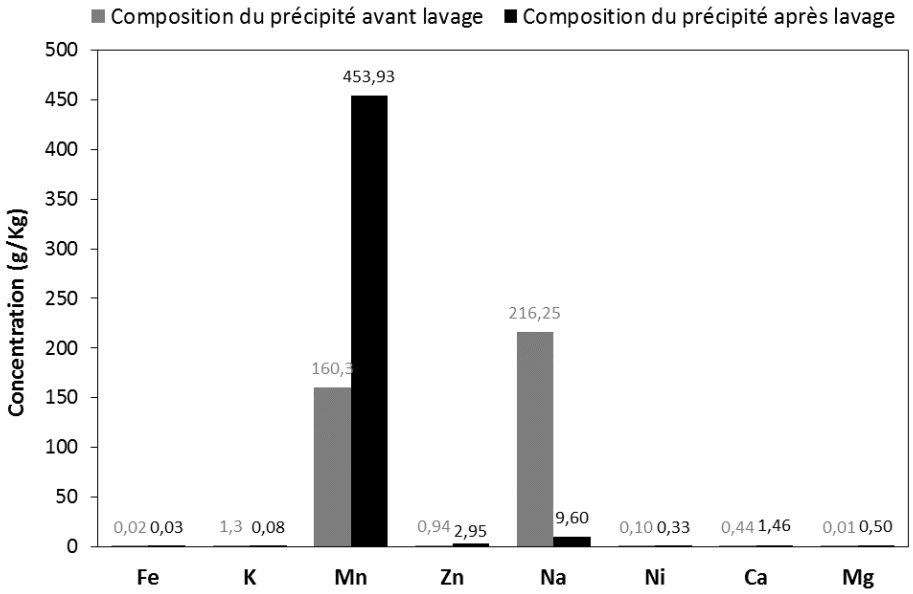


Figure 30 **Teneurs en métaux (g/kg) présent dans le carbonate de Mn récupéré en conditions optimales de précipitation (avant et après lavage du précipité)**

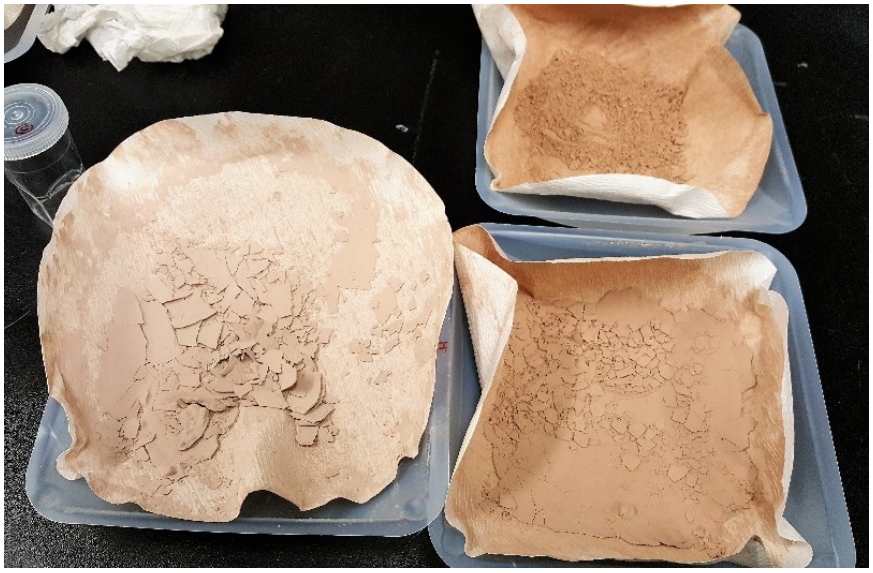


Figure 31 Photo des carbonates de Mn en triplicata (récupéré après le lavage et le séchage)

4.4.4 Validation des conditions de récupération du Mn à l'échelle pilote (20 L)

Des essais de précipitation du $MnCO_3$ ont été effectués avec 20 L de lixiviat issu de la seconde étape de lixiviation des poudres de piles alcalines. Les teneurs en métaux présents en solution après chaque étape de traitement sont présentés à la Figure 32 qui illustre les conditions et les résultats de chaque étape de purification du lixiviat avant la précipitation du carbonate de Mn.

Les résultats ont montré qu'en utilisant 1.2 fois la stœchiométrie en H_2O_2 (soit 5.12 mL/L de lixiviat), la totalité du Fe a été éliminée. De plus, seuls 9.6% du Zn et 5.5% du Mn présents en solution ont été perdus avec le précipité. D'autre part, l'ajout de 1.2 fois la stœchiométrie de Na_2S (soit 35 g/L de lixiviat) a permis de précipiter la totalité du Zn. Néanmoins, une proportion importante du Mn a été éliminée avec le Zn (soit 27% de Mn qui a co-précipité avec le Zn).

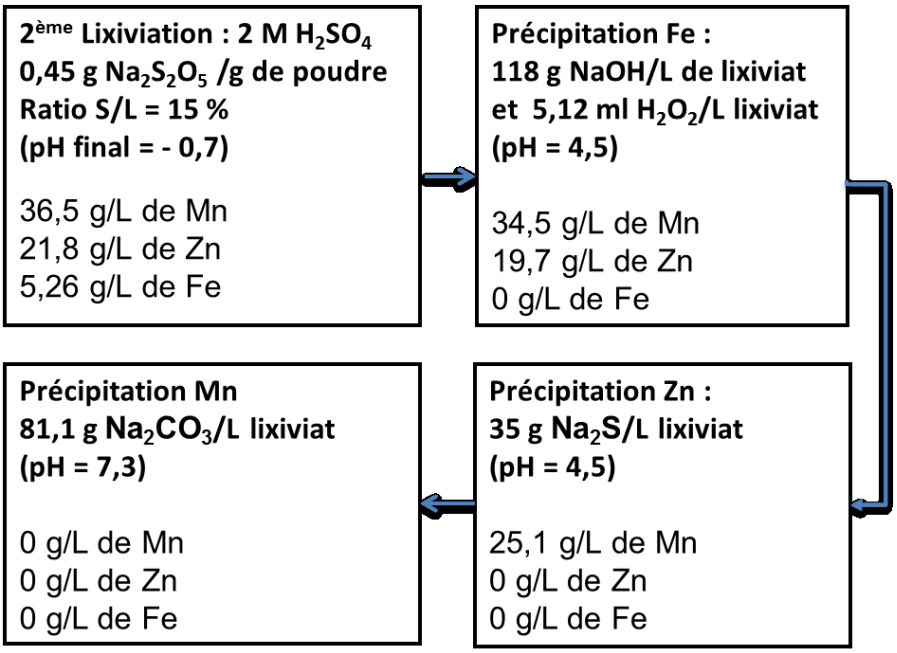


Figure 32 **Résultats des précipitations sélectives des métaux (Fe, Zn et Mn) à partir de la solution de la 2ème étape de lixiviation**

Afin d'améliorer l'application du procédé à l'échelle industrielle, il est recommandé de bien contrôler le pH lors des étapes de précipitation, surtout pour le Fe et le Zn. Il est à noter que dans cette série d'essais à grande échelle, la soude a été injectée directement pour ajuster le pH des lixiviats sans être dissoute dans une solution à 400 g/L (utilisée lors des essais à l'échelle laboratoire). Cependant, ce qui a été remarqué lors de l'utilisation de NaOH en forme solide (petites perles blanches), c'est la formation instantanée de précipité autour des particules de NaOH, ce qui signifie que la dissolution de celle-ci n'a pas été complète et que les conditions de précipitation des métaux n'ont pas été contrôlées (cas du précipité de Fe à la Figure 33).

Aussi, les étapes de séparation solide/liquide doivent être bien adaptées aux caractéristiques de chaque précipité afin d'éviter au maximum toute contamination du résidu par le surnageant. Le contrôle de l'acidité est, une fois de plus, extrêmement important pour le succès de la procédure de séparation. Or, la condition critique pour assurer une séparation bien réussie est de maintenir

le pH rigoureusement constant dans toutes les étapes de précipitation. Les réactifs doivent être ajoutés lentement et sous agitation permanente.

Les solutions obtenues après précipitation et rinçage des précipités, présentent une forte concentration en Na (provenant de l'ajout de $Na_2S_2O_5$, NaOH, Na_2S, Na_2CO_3). Cependant, le sulfate de sodium peut être récupéré partiellement de l'effluent final en tant que tel ou sous forme d'hydrogénosulfate de sodium en le refroidissant près de 0 ºC (Chow *et al.*, 2010).

Figure 33 Apparition de petites particules blanches dans le précipité de Fe (NaOH qui n'a pas été dissout dans le lixiviat)

5 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La présente étude avait pour objectif de mettre au point une filière économique de traitement physico-chimique des déchets de piles alcalines et de valoriser les différents métaux qu'elles contiennent. Le procédé hydrométallurgique développé au cours de ce projet, propose des solutions économiques et respectueuses de l'environnement pour la récupération des alliages et métaux à valeur ajoutée (acier, Fe, Zn et Mn) présents dans les déchets de piles alcalines. En effet, les expériences réalisées ont confirmé une récupération sélective possible du Fe, du Zn et du Mn.

Afin de pouvoir récupérer les métaux contenus dans les déchets de piles alcalines, une étape de prétraitement a été mise au point afin de séparer la poudre métallique des enveloppes de piles alcalines. Pour cette étape de traitement physique, un lavage par attrition suivi d'un tamisage humide ont été requis. Aussi, la réutilisation des eaux de lavage (après trois étapes d'attrition et de tamisage humide) a été testée en mode contre-courant afin d'évaluer toute perte de performance du prétraitement.

Dans ce procédé, les poudres métalliques ont subi deux étapes de lixiviation, la première étape est réalisée afin de solubiliser principalement le Zn afin de le récupérer par électrodéposition. La deuxième lixiviation a pour but de solubiliser le restant de Mn afin de le récupérer par précipitation sous forme $MnCO_3$. Les paramètres optimaux pour la lixiviation du Zn sont : un ratio S/L de 40% (p/v), $[H_2SO_4]$ = 2 M, température = 20°C et temps de lixiviation = 45 min. Cependant, l'augmentation du temps de rétention n'a eu aucun impact sur l'optimisation des rendements de solubilisation du Zn et du Mn durant la première étape de lixiviation. Avec ces conditions, 82% du Zn et 21% du Mn ont été extraits durant cette première étape de lixiviation. Pour le Mn(IV) insoluble, une deuxième étape de lixiviation a été effectuée sur le résidu récupéré, et ce, à l'aide du couplage de H_2SO_4 avec un agent réducteur ($Na_2S_2O_5$). De ce fait, les paramètres optimaux pour la lixiviation du Mn sont : un ratio S/L de 15%, 0.45 g $Na_2S_2O_5$/g poudre de piles alcalines, $[H_2SO_4]$ = 2 M, t = 45 min et T = 20°C. Cette deuxième lixiviation a permis d'extraire 90% du Mn et 87% du Zn restant dans le résidu de poudre de piles alcalines.

L'étape de purification a consisté à éliminer les impuretés présentes en solution de 2ème lixiviation afin de pouvoir précipiter un carbonate de Mn pur. Le Fe a été d'abord éliminé par précipitation sous forme d'hydroxydes à pH 4.5 avec 1.2 fois de stœchiométrie de H_2O_2. Par la suite, le Zn a été précipité sous forme de sulfures avec 1.2 fois de stœchiométrie de Na_2S. Au final, tout le Mn présent en solution a été récupéré sous forme de carbonates avec une pureté de 95% après trois lavages successifs. Ces étapes ont permis d'éviter de travailler à pH élevé (> à 13) pour séparer le Mn et le Zn, réduisant ainsi la consommation de produits chimiques (tels que le NaOH et l'eau) et la production de déchets finaux.

En perspective de décontamination et de revalorisation des métaux, ces premiers résultats sont encourageants d'un point de vue efficacité mais il reste à valider la rentabilité du procédé au complet.

Dans le but d'optimiser le rendement du procédé développé et d'envisager son application à l'industrie, plusieurs recommandations ont été présentées :

- La réalisation d'une analyse technico-économique et d'une analyse de cycle de vie avant le passage à l'échelle industrielle;
- L'automatisation du contrôle du pH durant les étapes de précipitation (surtout pour le Fe et le Zn);
- L'optimisation de l'étape de précipitation du sulfure de Zn pour diminuer la co-précipitation du Mn et ainsi augmenter les profits du procédé;
- L'adaptation des équipements à l'échelle industrielle (réacteurs, hélices d'agitation, tamis, moteurs et pompes) et l'amélioration des mécanismes de séparation solide/liquide;
- L'application de toutes les étapes du procédé en mode contre-courant et l'évaluation du potentiel de rendement au fur et à mesure des boucles de recirculation;
- L'intégration de la réutilisation de toutes les eaux de rinçage des résidus dans le procédé.

6 BIBLIOGRAPHIE

Almeida MF, Xará SM, Delgado J & Costa CA (2009) Laboratory study on the behaviour of spent AA household alkaline batteries in incineration. *Waste Management* 29(1):342-349.

APHA (1999) *Standards methods for examination of water and wastewaters*. American Public Health Association, Washington, DC, États-Unis.

Baba A, Adekola A & Bale R (2009) Development of a combined pyro-and hydro-metallurgical route to treat spent zinc–carbon batteries. *Journal of Hazardous Materials* 171(1):838-844.

BEBAT (2011) *Suppression de l'écotaxe-Quels sont les changements pour vous ?*. Dans: BEBAT. Page d'accueil. News. Suppression de l'écotaxe-Quels sont les changements pour vous ? Site web: http://www.bebat.be/fr/news/suppressiondel'ecotaxe/ (consulté le 11/06/2013).

Bernardes A, Espinosa DCR & Tenório JS (2004) Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources* 130(1):291-298.

Biswas RK, Karmakar AK, Kumar SL & Hossain MN (2015) Recovery of manganese and zinc from waste Zn–C cell powder: Characterization and leaching. *Waste Management* 46:529-535.

Blais JF (1999) State of the art of technologies for metal removal from industrial effluents. *Revue des Sciences de l'Eau/Journal of Water Science* 12(4):687-711.

Blais JF, Djedidi Z, Cheikh RB, Tyagi RD & Mercier G (2008) Metals precipitation from effluents. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 12(3):135-149.

Blais JF, Dufresne S & Mercier G (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 12(4):687-711.

Blais JF, Mercier G, Tanong K, Tran LH & Coudert L (2016) *Method for recycling valuable metals from spent batteries.* Brevet canadien no. CA 2,950,811.

Brito PS, Patrício S, Rodrigues LF & Sequeira CA (2012) Electrodeposition of Zn–Mn alloys from recycling Zn–MnO_2 batteries solutions. *Surface and Coatings Technology* 206(13):3036-3047.

Buzatu M, Săceanu S, Petrescu MI, Ghica GV & Buzatu T (2014) Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media. *Journal of Power Sources* 247:612-617.

Buzatu T, Popescu G, Birloaga I & Săceanu S (2013) Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. *Waste management* 33(3):699-705.

Chen WS, Liao CT & Lin KY (2017) Recovery zinc and manganese from spent battery powder by hydrometallurgical route. *Energy Procedia* 107:167-174.

Chow N, Nacu A, Warkentin D, Aksenov I & Teh H (2010) *The recovery of manganese from low grade resources: bench scale metallurgical test program completed*. Kemetco Research Inc (445-5600).

Chow N NA, Warkentin D & Wentworth J (2012) *Processing of manganese sulfate diathionate liquors derived from manganese resource material*. Brevet américain No. 10,207,666 A1.

COREPILE (2017) *Collecte des piles et des accumulateurs en France*. Site web: http://www.corepile.fr/la-filiere/collecte/ (consulté le 15/07/2017).

Couillard D & Mercier G (1992) Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 70(5):1021-1029.

De Michelis I, Ferella F, Karakaya E, Beolchini F & Veglio F (2007) Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources* 172(2):975-983.

De Souza CCBM, de Oliveira DC & Tenório JAS (2001) Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. *Journal of Power Sources* 103(1):120-126.

De Souza CCBM & Tenório JAS (2004) Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. *Journal of Power Sources* 136(1):191-196.

Deep A, Kumar K, Kumar P, Kumar P, Sharma AL, Gupta B & Bharadwaj LM (2011) Recovery of pure ZnO nanoparticles from spent Zn-MnO_2 alkaline batteries. *Environmental Science & Technology* 45(24):10551-10556.

Duracell (2012) *Alkaline-manganese dioxide technical bulletin*.

El-Nadi Y, Daoud J & Aly H (2007) Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO_2-Zn dry cell batteries. *Journal of Hazardous Materials* 143(1):328-334.

EPBA (2007) *Product information : primary and rechargeable batteries*. European Portable Battery Association.

Espinosa DCR, Bernardes AM & Tenório JAS (2004) An overview on the current processes for the recycling of batteries. *Journal of Power Sources* 135(1):311-319.

ESRD (2012) *Waste-Batteries*. Dans: Alberta. Environment and Sustainable Resource Development, Information Centre, Waste-Batterie. Site web: http://environment.gov.ab.ca/info/faqs/faq6-DryCellBatteries.asp (consulté le 14/06/2013).

Ferella F, De Michelis I & Veglio F (2008) Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries. *Journal of Power Sources* 183(2):805-811.

Freitas M, Pegoretti V & Pietre M (2007) Recycling manganese from spent Zn-MnO_2 primary batteries. *Journal of Power Sources* 164(2):947-952.

Gasper P, Hines J, Miralda J-P, Bonhomme R, Schaufeld J, Apelian D & Wang Y (2013) Economic feasibility of a mechanical separation process for recycling alkaline batteries. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 16(4):297-304.

Green-Manitoba (2013) *Industry stewardship programs*. Dans: Green Manitoba. Manitoba recycling programs. Recycling Industry Stewardship Programs. Site web: http://greenmanitoba.ca/pros/ (consulté le 14/06/2013).

Gupta CK & Mukherjee T (1990) *Hydrometallurgy in extraction processes.* CRC press, Boca Raton, FL, États-Unis.

Inglezakis VJ & Moustakas K (2015) Household hazardous waste management: A review. *Journal of Environmental Management* 150:310-321.

Inmetco (2017) *Battery recycling*. Site web: http://horsehead.net/inmetco/products-recycling/battery-recycling/ (consulté le 15/07/2017).

Kelleher (2009) *Le recyclage des piles au Canada*. Kelleher Environmental, Toronto, ON, Canada.

Kim MJ, Seo JY, Choi YS & Kim GH (2016) Bioleaching of spent Zn–Mn or Ni–Cd batteries by *Aspergillus* species. *Waste Management* 51:168-173.

Klaassen P & Lagourgue D (2015) *Measuring recyclers' performance : The challenges & processes of battery recycling*. RWDI Consulting Engineers & Scientists and Call2Recycle, 24 pages.

Kurniawan TA, Chan GY, Lo W-H & Babel S (2006) Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* 118(1):83-98.

Kursunoglu S & Kaya M (2014) Dissolution and precipitation of zinc and manganese obtained from spent zinc-carbon and alkaline battery powder. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 50(1):41--55.

Lachapelle-Charette S (2014) *Récupération et traitement des piles grand public au Québec pour mettre en oeuvre la responsabilité élargie des producteurs*. Mémoire de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC, Canada, 110 pages.

Lee JC & Pandey BD (2012) Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review. *Waste Management* 32(1):3-18.

Mahmoud A, Cézac P, Hoadley AFA, Contamine F & D'Hugues P (2017) A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation* 119:118-146.

Marchioretto MM, Bruning H & Rulkens W (2005) Heavy metals precipitation in sewage sludge. *Separation Science and Technology* 40(16):3393-3405.

Masanet E & Horvath A (2012) *Single-use alkaline battery case study: The potential impacts of extended producer responsibility (EPR) in California on global greenhouse gas (GHG) emissions*. California Department of Resources Recycling and Recovery, Sacramento, CA, États-Unis.

Meunier N, Blais J, Lounes M, Tyagi R & Sasseville J (2002) Different options for metal recovery after sludge decontamination at the Montreal urban community wastewater treatment plant. *Water Science and Technology* 46(10):33-41.

Meunier N, Drogui P, Montané C, Hausler R, Mercier G & Blais JF (2006) Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials* 137(1):581-590.

Mirbagheri S & Hosseini S (2005) Pilot plant investigation on petrochemical wastewater treatmentfor the removal of copper and chromium with the objective of reuse. *Desalination* 171(1):85-93.

Monhemius A (1977) Precipitation diagrams for metal-hydroxides, sulfides, arsenates and phosphates. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C-Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 86(DEC):C202-C206.

Mwema K & Mpoyo M (2002) Use of sulphur dioxide as reducing agent in cobalt leaching at Shituru hydrometallurgical plant. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy* 102(1):1-4.

Nan J, Han D, Cui M, Yang M & Pan L (2006) Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn–Mn ferrite magnetic materials. *Journal of Hazardous Materials* 133(1):257-261.

Nayl A, Elkhashab R, Badawy SM & El-Khateeb M (2014) Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry* 10(2):S3632-S3639.

Ndlovu S (2008) Biohydrometallurgy for sustainable development in the African minerals industry. *Hydrometallurgy* 91(1):20-27.

Nogueira C & Margarido F (2015) Selective process of zinc extraction from spent Zn–MnO_2 batteries by ammonium chloride leaching. *Hydrometallurgy* 157:13-21.

Nouveau-Brunswick Government (2013) *Recycler*. Dans: Environnement. Terres et déchets. Recyclage. Environnement et Gouvernements locaux, Site web: htpp://www2.gnb.ca/content/gnb/fr/ministeres/egl/environnement/content/terre_et_dechets/content/recyclage/recycler.html (consulté le 17/06/2013).

Olivetti E, Gregory J & Kirchain R (2011) *Life cycle impacts of alkaline batteries with a focus on end-of-life*. National Electric Manufacturers Association.

Pakarinen J & Paatero E (2011) Recovery of manganese from iron containing sulfate solutions by precipitation. *Minerals Engineering* 24(13):1421-1429.

Pant D, Joshi D, Upreti MK & Kotnala RK (2012) Chemical and biological extraction of metals present in E waste: a hybrid technology. *Waste Management* 32(5):979-990.

Pouzitych ZZAMZ, Rozlicnych BV & Systémoch L (2006) Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems. *Acta Metallurgica Slovaca* 12:95-104.

Provazi K, Campos BA, Espinosa DCR & Tenório JAS (2011) Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid–liquid extraction techniques. *Waste Management* 31(1):59-64.

Rao S, Kuyucak N, Sheremata T, Leroux M, Finch J & Wheeland K (1994) Prospect of metal recovery/recycle from acid mine drainage. *Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage.* p 223-232.

Recyc-Québec (2017) Site web: http://onenprendsoin.recyc-quebec.gouv.qc.ca/piles/ (consulté le 10/07/2017).

RETRIEV (2016) *Retriev technologies - Alkaline batteries*. Site web: http:/www.retrievtech.com/recycling/alkaline (consultée le 03/03/2016).

RIS (2007) *Canadian consumer battery baseline report*. RIS International Ltd, February 2007.

RMC (2017) *The value of RMC's process vs. smelting*. Raw Materials Company Inc. Site web: http://www.rawmaterials.com/page/technology/rmc-vs-smelting/ (consulté le 12/07/2017).

Roberge J (2010) *Les piles domestiques [ressource électronique]: fiches informatives*.

Sadeghi SM, Vanpeteghem G, Neto IF & Soares HM (2017) Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches. *Waste Management* 60:696-705.

Salgado AL, Veloso AM, Pereira DD, Gontijo GS, Salum A & Mansur MB (2003) Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources* 115(2):367-373.

Sayilgan E, Kukrer T, Civelekoglu G, Ferella F, Akcil A, Veglio F & Kitis M (2009) A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. *Hydrometallurgy* 97(3):158-166.

Shin SM, Senanayake G, Sohn JS, Kang JG, Yang DH & Kim TH (2009) Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide. *Hydrometallurgy* 96(4):349-353.

Silva RGd, Silva CNd & Afonso JC (2010) Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C and alkaline batteries in acidic medium. *Química Nova* 33(9):1957-1961.

Sobianowska-Turek A, Szczepaniak W, Maciejewski P & Gawlik-Kobylińska M (2016) Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO_2 and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid. *Journal of Power Sources* 325:220-228.

Song X, Hu S, Chen D & Zhu B (2017) Estimation of waste battery generation and analysis of the waste battery recycling system in China. *Journal of Industrial Ecology* 21(1):57-69.

Stevens WC (2012) *Battery recycling*. Demande de brevet américain No. US 2012/0227589 A1.

Tanong K (2016) *Récupération par voie hydrométallurgique des métaux à partir des déchets de piles mélangées*. Thèse de doctorat, Institut national de la recherche scientifique Université du Québec, Québec, QC, Canada, 409 pages.

Tanong K, Coudert L, Chartier M, Mercier G & Blais JF (2017) Study of the factors influencing the metals solubilisation from a mixture of waste batteries by response surface methodology. *Environmental Technology* 38(24): 3167-3179.

Tanong K, Coudert L, Mercier G & Blais JF (2016) Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process. *Journal of Environmental Management* 181:95-107.

Tokuda H, Kuchar D, Mihara N, Kubota M, Matsuda H & Fukuta T (2008) Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn, Ni and Sn with H_2S in single-metal and multi-metal systems. *Chemosphere* 73(9):1448-1452.

Vatistas N, Bartolozzi M & Arras S (2001) The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material. *Journal of Power Sources* 101(2):182-187.

Veeken A & Rulkens W (2003) Innovative developments in the selective removal and reuse of heavy metals from wastewaters. *Water Science and Technology* 47(10):9-16.

Velgosová O, Kaduková J, Marcinčáková R, Palfy P & Trpčevská J (2013) Influence of H_2SO_4 and ferric iron on Cd bioleaching from spent Ni–Cd batteries. *Waste Management* 33(2):456-461.

Veloso LRS, Rodrigues LEOC, Ferreira DA, Magalhães FS & Mansur MB (2005) Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources* 152:295-302.

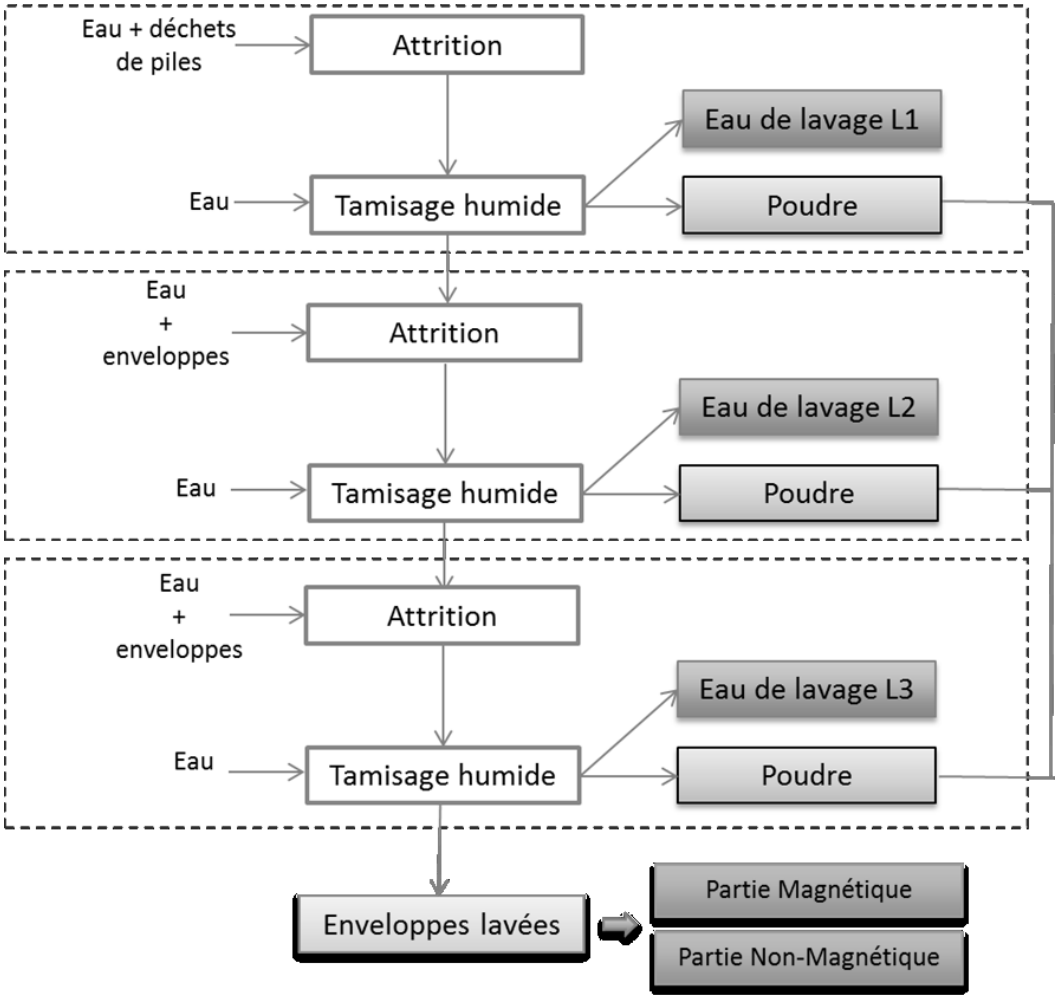
Viadero Jr RC, Wei X & Buzby KM (2006) Characterization and dewatering evaluation of acid mine drainage sludge from ammonia neutralization. *Environmental Engineering Science* 23(4):734-743.

Zhang W & Cheng CY (2007) Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution. *Hydrometallurgy* 89(3):160-177.

Zhu SG, He WZ, Li GM, Xu Z, ZHANG XJ & Huang JW (2012) Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22(9):2274-2281.

ANNEXE 1

Schéma détaillé du procédé de traitement physique (prétraitement) des piles alcalines en trois étapes



ANNEXE 2

Bilan de masse détaillé du procédé de lavage en trois étapes (sans réutilisation des eaux de lavage)

	Échant 1		**Échant 2**		**Échant 3**		**Échant 4**		**Échant 5**				
	Masse (g)	**(%)**	**Masse (g)**	**(%)**	**Masse (g)**	**(%)**	**Masse (g)**	**(%)**	**Masse (g)**	**(%)**	**Moyenne des 5 échantillons (%)**	**Écart type de 1 à 5**	**% écart type**
Initial brut (déchets de piles alcalines)	2799	100	2850	100	2850	100	2928	100	3120	100	100	-	-
Partie magnétique	602	22	663	23	632	22	670	23	804	26	23	1	4
Partie non-magnétique	121	4	136	5	113	4	125	4	102	3	4	0	9
< 1 mm (poudre métallique)	1870	67	1922	67	1948	68	2023	69	2070	66	68	1	1
KOH dans l'eau de lavage	119	4	118	4	107	4	114	4	121	4	4	0	4
Bilan (masse récupérée)	2729	97	2839	100	2801	98	2932	100	3097	99	99	1	1

ANNEXE 3

Bilan de masse détaillé du procédé de lavage en boucles (réutilisation des eaux L1, L2 et L3)

	Boucle 1		Boucle 2		Boucle 3		Boucle 4		Boucle 5	
	Masse (g)	**(%)**	**Masse (g)**	**(%)**	**Masse (g)**	**(%)**	**Masse (g)**	**(%)**	**Masse (g)**	**(%)**
Initial brut (déchets de piles alcalines)	2890	100	2870	100	2884	100	2873	100	2858	100
Partie magnétique	517.3	17.9	692.6	24.1	805.1	27.9	773.0	26.9	712.6	24.9
Partie non-magnétique	221.2	7.70	205.3	7.20	205.2	7.10	229.5	8.00	240.4	8.40
< 1 mm (poudre métallique)	1950	67.5	1880	65.5	1832	63.5	1774	61.7	1806	63.2
KOH dans l'eau de lavage	142.0	4.90	106.5	3.70	108.7	3.80	126.6	4.40	157.3	5.50
Bilan (masse récupérée)	2831	98.0	2885	100.5	2951	102	2903	101	2916	102

Boucle 1 = R1 ou Réutilisation n°1 des eaux de lavage L1, L2 et L3.