

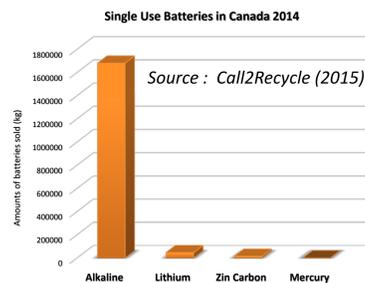
# Étude pilote d'un procédé hydrométallurgique de récupération du Mn et du Zn à partir des déchets de piles alcalines

Ahlame Dalila Jabir\*, Kulchaya Tanong\*, Lan Huong Tran\*, Lucie Coudert\*, Jean-François Blais\* et Guy Mercier\*

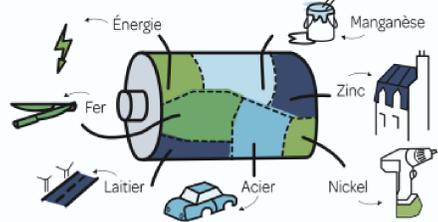
\*INRS ETE, 490 de la Couronne, Québec, QC, G1K 9A9

## 1 - Problématique de la recherche

- L'utilisation des piles est devenue une pratique indispensable à notre quotidien (source d'énergie dans de nombreux équipements électroniques).
- Les ventes de piles ne cessent d'augmenter sur le marché mondial.
- Les piles alcalines sont les plus commercialisées au Canada:
  - 97% des piles primaires et secondaires
  - 72% des piles primaires vendues au Québec. (Lachapelle-Charrette, 2014)
- Mode de gestion actuels :
  - Une proportion importante rejoint le flux de matières résiduelles acheminées vers les lieux d'élimination et vers l'incinération → Conséquences indéniables et néfastes sur l'environnement.
  - Actuellement, une partie de ces déchets sont recyclés via des procédés pyrométallurgiques → Nécessité de trouver des solutions plus vertes et moins coûteuses.



Dans une pile tout est utile !



www.smed06.fr/piles-pourquoi-leur-recyclage-est-important/

### Comparaison des procédés hydrométallurgiques

Procédé	Procédé BATENUS (Frohlich et al., 1995)	Procédé (Provazi et al., 2011)	Procédé de cette étude
Type de piles	Zn-C, Alcaline, Ni-Cd et Lithium	Zn-C, Alcaline, Ni-Cd, Ni-MH et Li-ion	Alcaline
Lixiviation	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 M) + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Séparation des métaux	Résine échangeuse d'ions sélective	Extraction par solvant + électrodéposition + précipitation	Précipitation (sous forme de sulfures/carbonates) + électrodéposition
Métaux	Hg, Cu, Ni et Cd	Zn, Mn, Ni et Cd	Zn, ZnS et MnCO <sub>3</sub>

## 2 - Objectifs du projet

Développer et valider, à l'échelle pilote, une filière technologique efficace et économique permettant la récupération des métaux (zinc et manganèse) présents dans les déchets de piles alcalines

## 3 - Méthodologie



Caractérisation des déchets de piles



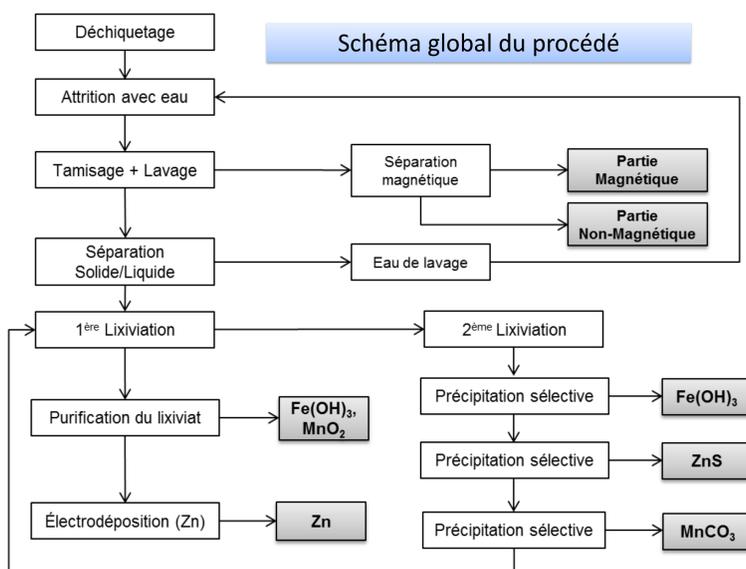
Applicabilité d'une étape de prétraitement



Optimisation d'une filière de lixiviation des métaux



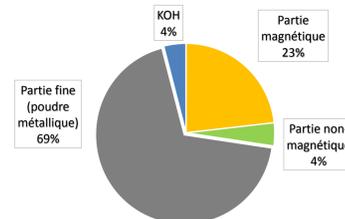
Récupération sélective des métaux (Zn, Mn)



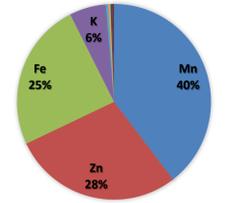
## 4 - Résultats et Discussion

### 4.1 - Caractérisation des déchets de piles

Composition des déchets de piles alcalines (%)



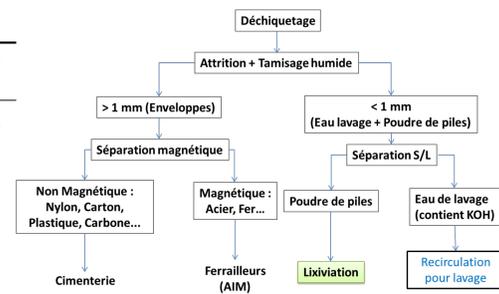
Répartition des métaux dans la poudre métallique



### 4.2 - Performance du prétraitement (Attrition + Tamisage)

Récupération des poudres métalliques avec réutilisation des eaux de lavage (R1 à R5)

Proportion de poudre récupérée (%)	Lavage 1 (L1)	Lavage 2 (L2)	Lavage 3 (L3)
Lavage sans réutilisation R0	94,2 ± 1,8	4,5 ± 1,7	1,4 ± 0,2
R1	93,5	4,7	1,7
R2	93,9	4,4	1,6
R3	94,1	4,3	1,5
R4	95,1	3,5	1,3
R5	96,4	2,5	1,0



Optimisation du ratio S/L du lavage (attrition)

Ratio S/L (% - p/v)	Efficacité d'enlèvement du K (%)
5	86
10	84
20	77
30	71

### 4.3 - Performance de la lixiviation sélective (1ère lixiviation)

- Essais de 1ère lixiviation pour favoriser la dissolution du Zn:

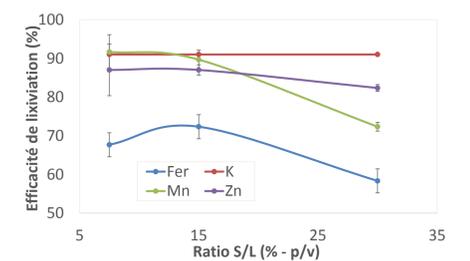
Ratio S/L (% - p/v)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	Efficacité de la lixiviation sélective (%)			
		Fe	K	Mn	Zn
10	0,5	1,83	86,0	39,5	81,6
20	1,0	5,54	88,1	39,9	79,7
30	1,5	1,60	85,7	37,7	74,3
40	2,0	9,46	84,8	37,8	74,4

- Cinétique de lixiviation:

Ratio S/L (% - p/v)	Temps (min)	Concentration (g/L)			
		Fe	K	Mn	Zn
40	45	0,01	5,30	28,8	84,4
40	60	0,01	5,20	28,2	83,4
40	75	0,01	5,30	28,8	85,0
40	90	0,01	5,30	28,8	85,0

### 4.4 - Performance de la lixiviation sélective (2ème lixiviation)

- Essais de 2ème lixiviation pour favoriser la dissolution du Mn (avec ajout de l'agent réducteur Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):
  - 0,45 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/g de poudre de piles
  - [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 2 M
  - T° ambiante
  - Vitesse d'agitation = 200 rpm
  - Temps de réaction = 45 min



### 4.5 - Performance de la précipitation sélective

Élément	Fe	K	Mn	Zn
Lixiviat initial (g/L)	5,26	1,63	36,5	21,8
Après précipitation Fer (g/L)	0,00	1,62	34,5	19,7
Efficacité d'enlèvement (%)	99,9	0,55	5,34	9,62
Avant ajout Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/L)	0,00	1,34	25,1	0,03
Efficacité d'enlèvement (%)	78,0	0,00	11	99,4
Après précipitation MnCO <sub>3</sub> (g/L)	0,00	1,44	0,00	0,00
Efficacité d'enlèvement (%)	54,6	-7,24	99,9	96,4

- Composition des précipités lavés:

Élément	Fe	K	Mn	Zn	Na
Composition précipité ZnS (g/kg)	0,15	0,16	89,0	460	1,67
Composition précipité ZnS (%)	0,03	0,03	16,0	83,0	0,30
Composition précipité MnCO <sub>3</sub> (g/kg)	0,25	0,08	454	2,95	9,60
Composition précipité MnCO <sub>3</sub> (%)	0,05	0,02	96,8	0,63	2,05

## 5 - Conclusions

### Lavage (Attrition + Tamisage)

- Moyen efficace pour récupérer les poudres collées sur les enveloppes
- Recirculation en boucle des eaux de lavage efficace
- Rend la lixiviation encore plus efficace (vu que le KOH est enlevé)

### Lixiviation

- Une lixiviation en deux étapes pour favoriser la dissolution d'un élément
- 1ère lixiviation avec [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 2 M et ratio S/L = 40% : 30% pour le Mn et 80% pour le Zn
- 2ème lixiviation avec [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 2 M et 0,45 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/g de poudre de piles efficace

### Précipitation sélective des métaux

- Précipitation Fe(OH)<sub>3</sub> très efficace
- Précipitation du ZnS avec lavage du résidu : ZnS = 69% et MnS = 14%
- Précipitation du MnCO<sub>3</sub> très efficace (pureté après lavage = 95%)

## 6 - Références

- Lachapelle-Charrette, S. (2014). Récupération et traitement des piles au Québec pour mettre en œuvre la responsabilité élargie des producteurs. Mémoire de maîtrise, Univ. de Sherbrooke, 120 p.
- Frohlich, S. et Sewing, D. (1995). The BATENUS process for recycling mixed battery waste. Journal of Power Sources 57 (1-2) : 27-30.
- Provazi, K., Campos, B.A., Espinosa, D.C.R. et Tenorio, J.A.S. (2011). Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques. Waste Management 31(1) : 59-64.

## 7 - Remerciements

