

Epreuve de TIPE 2004– partie D

Epreuve commune de TIPE

5

TITRE :

LE RECYCLAGE DES PILES ET ACCUMULATEURS USAGES

Temps de préparation : 2 h 15

10 Temps de présentation devant le jury : 10 minutes

Entretien avec le jury : 10 minutes

GUIDE POUR LE CANDIDAT :

15 Le dossier comporte :

Document principal : 11 pages

Documents complémentaires (annexes) : 5 pages

Divers : néant

20

Travail suggéré au candidat :

Il est conseillé au candidat de focaliser l'exposé sur l'un des points suivants :

- Les procédés de recyclages, avantages et inconvénients
 - Le recyclage dans le contexte industriel, économique et législatif
- 25

LE RECYCLAGE

DES PILES ET ACCUMULATEURS USAGES

1. - Introduction

5 La production mondiale des générateurs électrochimiques (piles et accumulateurs) est de l'ordre de plusieurs milliards d'unités par an avec un accroissement constant dû à la multiplication de dispositifs portables ou " sans fils ". En effet, une importante tranche de produits électriques de large consommation sont désormais proposés avec des sources autonomes d'énergie comme les systèmes vidéo, les calculatrices, les jouets, les lecteurs de cassettes et CD,
10 les téléphones portables ou cellulaires, les ordinateurs portables, l'outillage sans fil.

Le type de générateur utilisé dépend de l'application mais le couple le plus utilisé reste la pile Leclanché saline et sa version alcaline avec entre 90 et 94% de part de marchés dans les pays industrialisés. Le reste de la consommation se répartit entre les piles au lithium, les piles au mercure, les piles argent-zinc et air-zinc et les accumulateurs nickel-cadmium, nickel-métal
15 hydrure et lithium ion. Rappelons aussi que l'accumulateur au plomb a pratiquement le monopole dans le domaine des batteries de démarrage.

Au cours de la dernière décennie le développement considérable d'équipements électroniques de dimensions et de poids réduits a suscité une nouvelle demande en piles et batteries à haute énergie massique et volumique. Les exigences s'orientent principalement vers la
20 fonction "accumulateur" donc la recherche du produit rechargeable. Ce segment était largement occupé par les batteries nickel-cadmium et NiMH. Mais les systèmes au lithium, lithium ion en particulier, ont fait depuis peu un bond en avant grâce aux efforts de recherches investis dans les systèmes au lithium pour la filière "véhicule électrique " (plusieurs millions de dollars depuis 1993) qui ont conduit à des retombées dans les applications plus traditionnelles.. Aujourd'hui des
25 batteries lithium-ion équipent des ordinateurs portables et des téléphones cellulaires..

Il est évident que la consommation de piles et de batteries est en croissance forte (6% tous types confondus et 45% pour le lithium). Malheureusement tous ces systèmes contiennent des produits préjudiciables à l'environnement. Usagés et mis au rebut, ils sont sources de pollution par des composants toxiques comme le plomb, le cadmium, le mercure, le nickel ainsi
30 que des fluorures et des solvants organiques.

Actuellement, un grand nombre de piles et accumulateurs usagés sont déposés sans contrôle directement dans les déchetteries. Aux batteries les plus communes comme les piles salines, les piles alcalines, les accumulateurs Nickel-Cadmium et les batteries au plomb, s'ajoutent désormais les batteries Ni-Métal hydrure et les batteries au lithium. La croissance du

35 nombre de piles et accumulateurs ainsi jetés est élevée. C'est pour cela que beaucoup de pays ont mis en place des procédures de réglementation de collectes et de gestion des piles usagées.

Au terme de la directive européenne CEE 91/157 les piles et accumulateurs sont classés matières dangereuses et un dispositif particulier doit être mis en place pour la collecte et le traitement par des filières dédiées. En Allemagne, en Italie et en Scandinavie, des efforts
40 considérables ont été faits pour informer les consommateurs des dangers de ces batteries usagées pour l'environnement et pour introduire des méthodes plus efficaces de collecte des batteries usagées. Ces campagnes existent depuis quelques années maintenant et les résultats ne sont pas très encourageants puisque le pourcentage de batteries collectées avoisine seulement 30% des batteries vendues. Dans d'autres pays européens comme au Royaume Uni, l'application de la
45 directive européenne n'est qu'à moitié encouragée. Cette directive a été traduite en droit français depuis 1998 par divers décrets qui réglementent la collecte sélective et le traitement par des filières validées de tous les types de piles (voir par exemple le décret de l'annexe 2)

2. - Le gisement des piles et accumulateurs

50 La consommation de piles est estimée à 0,5 kg par an et par habitant. Les piles et accumulateurs "grand public" sont généralement classées selon la taille du module ou la nature de l'électrolyte. Une classification par taille permet de distinguer deux grandes familles: : les piles cylindriques et les piles boutons.

D'autres modules de formes diverses sont obtenus par association de piles cylindriques ou
55 boutons pour répondre à des exigences particulières de tensions ou d'encombrements. Leurs quantités restent marginales par rapport aux éléments cylindriques et boutons.

SYSTEME	CATHODE	ANODE	ELECTROLYTE
Leclanché	oxyde de manganèse	zinc	chlorures
Alcaline.	oxyde de manganèse	zinc-mercure	potasse
Ruben-Mallory	oxyde mercure	zinc	potasse
UCAR	oxyde d'argent	zinc	potasse
Ni-Cad	hydroxyde de nickel	cadmium	potasse
Lithium	matériaux divers	lithium	solvants organiques

Tableau 1 -Quelques caractéristiques des piles et accumulateurs grand public

60 En France la consommation moyenne dépasse actuellement les 600 millions d'unités par an pour l'ensemble des piles salines et alcalines et les 100 millions d'unités pour les autres pour un tonnage total de plus de 30000 tonnes, sans compter les accumulateurs au Plomb (voir Annexe 3)

3. - Les piles et batteries dans le flux des déchets spéciaux

Au-delà du problème des piles et batteries, la prolifération des déchets industriels et ménagers et la difficulté croissante de leurs stockages appelle des traitements appropriés dont l'importance est justifiée également par l'évolution de la réglementation relative à la gestion des déchets ultimes. Les normes d'admission dans les centres de mise en décharge sont de plus en plus restrictives. Dans les déchets urbains, les piles et batteries électriques sont reconnues comme sources de produits toxiques nécessitant un traitement particulier.

La présence des piles dans les incinérateurs conduit à élever la toxicité des poussières d'électrofiltre et des refus d'incinération ou des mâchefers. En outre la composition des piles permet d'avoir les ingrédients nécessaires pour la formation de dioxines dès 400°C.

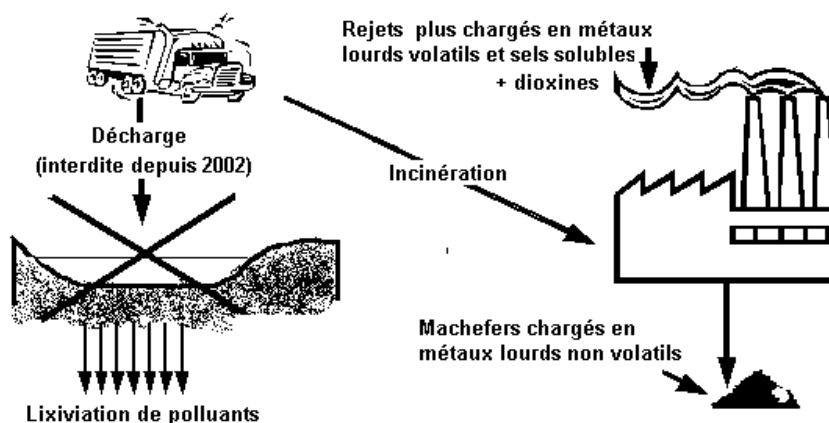


Figure 1

Le tonnage des cendres produites chaque année avoisine les 400 000 T en France. Le gisement des piles est bien plus faible mais il contribue à aggraver lourdement la toxicité de ces poussières. Le recyclage des piles est donc inévitable.

Si le recyclage des batteries au plomb et au nickel-cadmium est effectué depuis longtemps et conduit à la valorisation du plomb, du nickel et du cadmium comme métaux de seconde fusion, le traitement des piles est plus complexe, du fait de leur composition et de leurs formes très variées.

Des procédés de traitement thermique ou pyrométallurgique ont été proposés. Ces procédés opèrent à des températures comprises entre 600 et 1500°C pour récupérer le mercure. Ces procédés thermiques, calés sur la récupération quantitative du mercure sont appelés à devenir, à terme, obsolètes dans la mesure où il y a une baisse du taux de mercure dans les piles. La composition très complexe des lots de piles conduit à des problèmes de qualités de matériaux élaborés par voie métallurgique. En outre, les piles au lithium connaissent une utilisation de plus en plus large. Ces piles fonctionnent en milieu non aqueux, c'est à dire qu'elles contiennent des solvants organiques. Cela pourrait conduire à des problèmes d'émission de dioxine ou de dérivés furanniques.

110 **4. - Les procédés de recyclage**

Les piles et accumulateurs sont de composition complexe. Les opérations de valorisation doivent donc tenir compte de la présence de l'ensemble des éléments les constituant, comme les électrolytes et les électrodes.

115 Il existe donc plusieurs types de procédés de recyclage : par distillation et pyrolyse (filrière thermique) pour traiter en particulier les piles à forte teneur en mercure, par hydrométallurgie (traitement chimique qui permet de passer les métaux en solution) pour traiter les piles alcalines et salines et par pyrométallurgie (récupération des métaux par incinération) pour traiter les batteries de démarrage et les piles salines et alcalines. Les filières hydrométallurgiques sont parfois complétées par des voies pyrométallurgiques et/ou thermiques
120 en fonction des éléments à valoriser.

Le traitement des piles permet de valoriser, après affinage : le nickel, le cadmium, le zinc (sous forme oxydée ou métallique), le manganèse (sous forme de ferro-manganèse ou d'oxyde de manganèse), le fer (sous forme de ferromanganèse ou de ferrailles), le mercure (après distillation et affinage, sous forme de métal purifié liquide).

125 Aujourd'hui, la France dispose avec 12 sites de traitement d'une capacité supérieure à la totalité des quantités annuelles de piles et accumulateurs usagés en France. Quatre d'entre eux traitent exclusivement les batteries au plomb.

Centre de traitement	Type de déchet traité	Capacité annuelle (tonnes)
EURO DIEUZE INDUSTRIE RECUPYL	Filières Hydrométallurgiques Piles alcalines et salines Piles alcalines et salines Piles et accumulateurs au lithium	3 000 100
CEAC CITRON METAL BLANC METALEUROP(2sites) STCM VALDI (2sites)	Filières pyrométallurgiques Batteries au plomb Piles alcalines et salines Accumulateurs NiMH Batteries au plomb Batteries au plomb Batteries au plomb Piles alcalines et salines Accumulateurs NiMH	25 à 45 000 23 000 40 000 40 à 50 000 50 à 55 000 10 000
CITRON DUCLOS ENVIRONNEMENT MBM SNAM	Filières thermiques Piles boutons, batons, alcalines et salines avec mercure Piles boutons, batons, alcalines et salines avec mercure Piles boutons, batons, alcalines et salines avec mercure Accumulateurs NiCd et NiMH	NC 230 à 400 10 à 30 4 000

Tableau 2

4.1. - Le recyclage des batteries au plomb

Le recyclage des batteries au plomb est effectué depuis plus de 20 ans. La technologie consiste en une réduction des oxydes de plomb dans un four rotatif en présence de coke. Le plomb obtenu est surtout un alliage Plomb-Antimoine dont la composition est ajustée avant la coulée en lingot. Ce type d'alliage appelé "plomb dur" est utilisé pour la fabrication des grilles d'électrodes et des connexions internes et externes. L'antimoine a été ajouté au plomb pour limiter la corrosion des grilles et augmenter la durée de vie des accumulateurs

Depuis la fin des années 70, les bacs et couvercles des batteries de démarrage, traditionnellement fabriqués en ébonite, sont de plus en plus fabriqués en polypropylène. Un tri pneumatique ou hydraulique permet de récupérer une grande partie des matières plastiques sous forme de granulés réutilisables.

La figure 2 donne le schéma de principe du procédé mis en œuvre par exemple par la société italienne ENGITEC Technologies. Comme la majorité des procédés, il comporte 3 étapes essentielles : 1) le broyage et la séparation des composants, 2) la désulfuration et la neutralisation avec production de Na_2SO_4 , 3) la fusion et le raffinage.

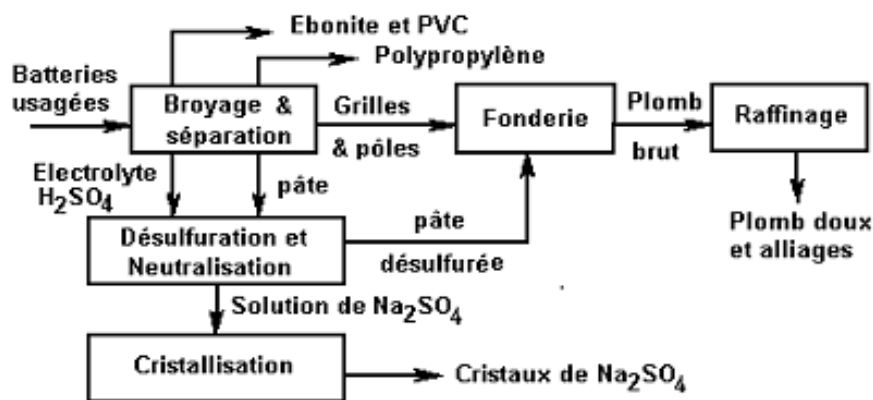
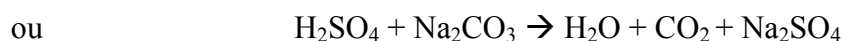
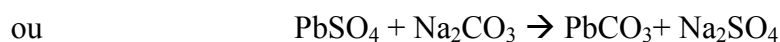


Figure 2

La première étape permet de séparer le chlorure de polyvinyle (PVC) des séparateurs, l'ébonite et le polypropylène des boîtiers, les grilles des électrodes et les oxydes de Pb et le sulfate de Pb qu'elles contiennent, les amenant de courants en Pb et l'électrolyte.

Le soufre contenu dans la pâte doit être éliminé pour réduire les émissions de soufre durant la fusion.

L'étape de désulfuration comprend les réactions suivantes selon la base ajoutée :



La pâte désulfurée est ensuite dirigée vers la fonderie et le raffinage.

Les produits obtenus à l'issue des deux premières étapes, leur qualité et leur destination sont donnés dans le tableau 3.

PRODUIT	QUALITE	PRODUIT FINAL
Grilles et amenées de courant Pâte désulfurée Polypropylène Ebonite et séparateurs Electrolyte	Contenu en métaux (Pb/Sb...) >96% Soufre résiduel <0.3% Pureté 98-99% - Pb<1000 ppm Faible taux de plomb	Pb et alliages Pb/Sb Plomb doux Polypropylène recyclé Combustible ou déchets à mettre en décharge CaSO ₄ hydraté (à mettre en décharge) ou cristaux de Na ₂ SO ₄ (qualité pour détergents)

Tableau 3

4.2. - Batteries nickel-cadmium et nickel-métal hydrure

Les batteries nickel-cadmium sont recyclées à partir de procédés du type métallurgique conduisant à la séparation du cadmium et à l'élaboration de ferro-alliages.

L'usine la plus importante se trouve à Elwood City (Pennsylvanie). Elle appartient à la société INMETCO.

Deux installations européennes sont en activité depuis près de 8ans : SNAM-SAVAM à Viviers dans l'Aveyron et SAFT-NIFE en Suède. Ces procédés sont calés sur le nickel-cadmium et n'admettent pas de mélanges. C'est pour cela que le couple nickel-hydrure métallique n'est pas pris en charge par ces filières.

Les batteries usagées sont traitées à 900°C sous vide et le cadmium métal vaporisé est condensé. Le résidu, composé de fer et de nickel, est généralement utilisé comme produit de départ pour les usines de fabrications de ferro-nickel. Des procédés hydrométallurgiques de récupération du nickel (sous forme de sulfate) et du fer à partir de ce résidu ont été mis en œuvre (en Corée par exemple).

Une attaque acide oxydante (3,6N H₂SO₄ +0,4N HNO₃) à 70 °C permet d'extraire 91,5% du nickel et 26,1% du Cd. Une séparation solide-liquide permet ensuite de séparer la phase solide qui contient le fer de la solution de sulfate de nickel. Ce dernier, après extraction du solvant et cristallisation donne des cristaux de NiSO₄, 6H₂O.

Les batteries nickel-metal hydrure grand public sont souvent de même format que les batteries NiCd. En conséquence la séparation automatique des deux types de batteries est délicate et les batteries sont souvent traitées en même temps. La tendance actuelle est d'aller vers des traitements séparés.

Dans les batteries nickel-metal hydrure, l'électrode de cadmium est remplacée par un alliage métallique hydrurable du type AB₂ (où A = Ti ou Zr et B =Ni, Co, Mn, Cr...) ou AB₅

(ou A est un élément de la famille des terres rares comme LaNi_5). La composition des électrodes est complexe et des métaux comme le nickel, le manganèse, le cobalt ... peuvent être récupérés.

On utilise une voie hydrométallurgique. Un exemple de procédé consiste à dissoudre les anodes et les cathodes, au préalable séparées physiquement, dans une solution d'acide sulfurique à température ambiante. Suit ensuite un échange d'ion pour séparer le nickel et le cobalt. La
190 séparation des terres rares peut être réalisée par extraction au tributylphosphate (TBP) ou à l'acide bis(2-éthylhexylphosphorique) (D2EHPA) suivie d'une précipitation par l'acide oxalique .

4.3. - Piles salines et alcalines

195 Sous le vocable "piles grands public", on considère principalement les piles alcalines et salines ainsi que quelques piles au lithium pouvant se retrouver dans les gisements des collectivités. Pour ce dernier type de pile, les gisements sont surtout localisés chez des opérateurs centralisateurs comme l'armée, les télécommunications et les industriels utilisant des piles et batteries dans leur production (informatique, alarmes, télémétrie, etc...).

200 Les premiers traitements ont été envisagés à l'aide de procédés de type thermique qui n'ont pas pu se généraliser en raison de problèmes liés aux émissions gazeuses. A cela s'ajoute le problème de valorisation. Le traitement thermique conduit à la formation de ferro-manganèse dont la pureté n'est pas compatible avec le marché (notamment en raison des teneurs en cuivre). La protection de l'environnement et l'économie des matières premières imposent un recyclage
205 valorisant.

C'est pour cela que les procédés hydrométallurgiques sont plus adaptés au traitement sans transfert de pollution et à une meilleure valorisation des matériaux contenus dans les matrices de piles. Il est important de noter que les composants majoritaires des piles sont fabriqués par voie hydrométallurgique (électrolyse du zinc et préparation chimique ou électrochimique du dioxyde
210 de manganèse). Ces voies évoluent en milieu acide et fonctionnent depuis de nombreuses années à l'échelle industrielle sur des quantités s'exprimant en dizaine de milliers de tonnes. Les procédés hydrométallurgiques répondent à une triple préoccupation :

- protection de l'environnement sans transfert de pollution
- récupération d'éléments valorisables
- 215 • adaptation à l'évolution de la composition des piles et notamment le remplacement du mercure par d'autres inhibiteurs de corrosion.

Le schéma synoptique de la figure 3 donne le principe d'un procédé mixte thermique/hydrométallurgique : le procédé de la société italienne ENGITEC.

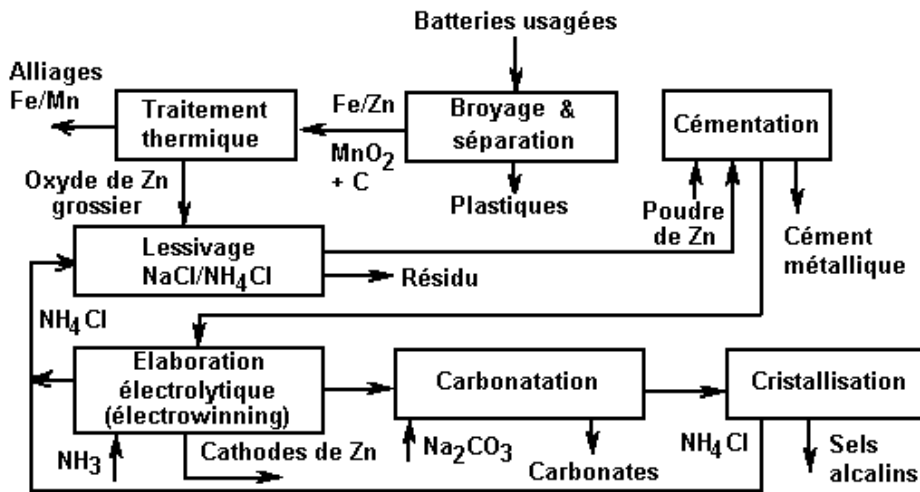


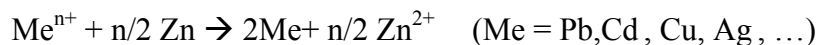
Figure 3

240 Après le broyage et la séparation, un traitement à chaud conduit à de l'oxyde de zinc grossier et à des alliages Fe/Mn. Arrive ensuite la phase de lessivage qui utilise une solution neutre contenant des chlorures d'ammonium et de sodium. Les métaux lourds sont dissous avec les chlorures selon les réactions :



(Me = Zn^(II), Cd^(II), Cu^(II), Cu^(I), Ag^(I), Ca^(II), Mg^(II), ...) .Le fer trivalent n'est pas dissous et reste dans le résidu.

La cémentation : cette étape est importante car il faut prendre soin de ne pas dissoudre les métaux nobles qui pourraient se déposer ensuite à la cathode au cours de l'électrolyse. Les réactions qui interviennent au cours de la cémentation sont :



La dissolution du zinc est très lente au pH considéré et il n'y a pas de réaction en compétition avec la cémentation.

Le dépôt électrolytique s'effectue avec une cellule conventionnelle ouverte à l'air libre avec des cathodes de titane et des anodes de graphite. A la cathode la réaction qui se produit est la suivante : $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 2\text{NH}_3 + 2 \text{Cl}^-$. Les cathodes recouvertes de zinc pur sont récupérées

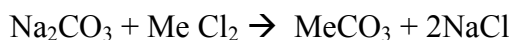
A l'anode la réaction comprend une étape électrochimique suivie d'une étape chimique :



Le pH de l'électrolyte est maintenu à des valeurs comprises entre 5,8 et 6,5 pour éviter la formation de chloramines, produits résultant de la combinaison du chlore et de l'ammoniac d'origine organique ou inorganique. Cette opération est facilitée par la présence de complexe de zinc qui tamponnent la solution. La concentration en zinc est maintenue entre 10 et 15g/l et la

265 densité de courant entre 300 et 400A/m². Comparé à l'électrolyse en milieu sulfurique, le potentiel est faible et l'opération coûte moins cher en énergie.

L'étape de carbonatation permet de récupérer le calcium et le magnésium à partir des chlorures :



270 D'autres procédés existent, qui privilégient le tout "hydrométallurgie". Citons la société française RECUPYL qui dissout le manganèse et qui, dans la phase électrochimique fabrique à l'anode du dioxyde de manganèse électrochimique directement réutilisable comme matériau de cathode dans les piles salines et alcalines. Le procédé RECUPYL[®], opère à basse température (inférieure 100°C). Il est conçu de manière à minimiser les rejets d'effluents liquides et gazeux
275 ainsi que les déchets solides inertes à mettre en décharge. Il privilégie la séparation et la valorisation des métaux non ferreux contenus dans les générateurs électrochimiques.

Ce procédé permet de traiter des lots de piles mélangées et donc de récupérer le mercure des générateurs qui en contiennent encore. A partir d'un lot moyen de piles on obtient les produits suivants : 15% de papier, plastiques et carbone, 18 % de zinc, 28% d'oxydes, 20%
280 d'acier et 19% de produits divers.

4.4. - Les batteries au lithium

Les batteries lithium-métal sont traitées dans seulement deux installations : l'une au Canada et l'autre aux États-Unis, toutes deux près de la côte ouest du Pacifique et appartenant
285 respectivement aux sociétés américaines Toxco Inc. et BDC Inc. Elles sont pourvues d'équipements sous argon liquide ou en casemate fortement ventilée pour limiter les risques d'une réaction très violente du lithium avec l'air ou avec l'eau. En Europe, ces modèles de batteries ne sont pas traités. Leur transport est sévèrement réglementé. Leur stock actuel se rapporte à des batteries non rechargeables issues d'usages militaires ou industriels.

290 Les batteries lithium-ion contiennent beaucoup moins de lithium que les systèmes précédents. Les entreprises SNAM, en France, et AEA Technology Batteries, au Royaume-Uni, ont présenté des procédés développés en vue de récupérer certains matériaux : le cobalt, notamment, majoritairement employé à ce jour comme constituant de l'électrode positive sous forme d'oxyde LiCoO₂. En particulier, AEA Technology Batteries propose de séparer le cobalt
295 du lithium en réalisant une dissolution sélective de ce dernier par réduction de la poudre de LiCoO₂. Ce procédé permet également de récupérer les fluorures de lithium et les solvants organiques qui composent l'électrolyte avec le haut degré de pureté nécessaire pour une réutilisation dans la fabrication de nouvelles batteries au lithium.

Ces batteries lithium-ion sont commercialisées essentiellement dans le grand public (du fait d'une meilleure sûreté d'utilisation que les précédentes, notamment) sous une grande variété de modèles et de constituants; de plus, celles avec un électrolyte liquide sont supplantées par une nouvelle génération utilisant un électrolyte polymère, ce qui permet d'améliorer encore la sûreté d'utilisation.

5. - Le recyclage dans la perspective du véhicule électrique (VE)

La question du devenir des batteries est un point important qui est pris en charge parallèlement au développement du véhicule électrique. Il est évident que la raison majeure de l'émergence du véhicule électrique est liée à la double préoccupation environnement-préservation de la ressource. Or la mise en décharge en fin de vie des batteries pour véhicules électriques irait totalement à l'encontre des motivations initiales. L'état de Californie a fait passer une loi qui imposait que 2% du parc automobile vendu en 1999 soit du type "véhicule à zéro émission". L'application de cette loi a déjà été reportée en 2003 alors que le pourcentage devait passer à 5% en 2001 et à 10% en 2003. Certains états du Nord-Est (Massachusetts, New York, Maine, Maryland, New Jersey) envisageaient également d'adopter une mesure analogue. Même si la législation progresse doucement, dans l'état actuel de la technologie, il faut admettre que seul le véhicule électrique est en mesure de satisfaire le concept de "zéro émission".

Les couples électrochimiques considérés comme candidats pour le véhicule électrique sont reportés dans le tableau suivant :

cathode	anode	remarques
oxyde de plomb	plomb	milieu acide équipé déjà certain V.E
oxyde de Nickel	cadmium	milieu alcalin équipé déjà certains V.E
oxyde de Nickel	métal hydrure	prototype OVONIC-NISSAN
brome	zinc	cathode liquide
oxyde de nickel	zinc	moins toxique que le NiCad
Air	zinc	alcalin, élimine la toxicité du nickel
soufre	sodium	fonctionne à T°C élevée
chlorure de nickel	sodium	fonctionne à température élevée,
sulfures ou oxydes	Lithium ou Li/C	électrolyte liquide, plastique", ou polymère

Tableau 4

Bien entendu, à la technologie "batterie" proprement dite s'ajoute celle des piles à combustibles.

Des efforts financiers considérables sont faits depuis 20 ans pour développer un système adapté au VE. On peut penser que pour le moment, les couples potentiels seront retenus parmi les systèmes au lithium ou au nickel-métal hydrure. Alors que des piles alcalines MnO₂-Zinc

325 rechargeables sont déjà sur le marché, les travaux se poursuivent sur la mise au point de module de plus grande puissance à anode en zinc type $\text{MnO}_2\text{-Zn}$ ou zinc-air chez Ford (USA) en collaboration avec Bat. Tech Inc. (Ontario-Canada) d'une part et chez Driesbach Automotive (Californie, USA).

330 Si on admet que le poids moyen d'un "pack" de batterie pour un véhicule électrique est de l'ordre de 200 kg, c'est plusieurs dizaines de milliers de tonnes de batteries qu'il faudra recycler . C'est une nouvelle chimie avec des matériaux souvent stratégiques comme le cobalt et le lithium.

La mise en place de filières de recyclage tant au sens économique qu'écologique est donc impérative.

335

Annexe 1

LA CEMENTATION

340 Appliquée au traitement des déchets, la cémentation concerne l'extraction de métaux polluants d'effluents aqueux. Elle permet de traiter des effluents aqueux contenant des sels de métaux lourds (cadmium, mercure, ...).

La cémentation est une réaction électrochimique de réduction d'un cation présent dans une solution en présence de fer métallique selon les réactions :



Pour que ces réactions d'oxydoréduction soient possibles, il faut que les potentiels normaux d'oxydoréduction soient assez différents pour que la cinétique soit suffisante. On peut citer par exemple les couples suivants : Cu^{2+}/Cu (0,34 V), Fe^{3+}/Fe^{2+} (0,77 V), Cr^{6+}/Cr^{3+} (1,36 V),
350 Au^{3+}/Au (1,42 V).

En plus de cette condition, les procédés développés doivent permettre une libération rapide de la surface active du fer par le métal précipité et faire en sorte que la surface de réaction soit la plus importante possible ; mais ils doivent également traiter des solutions dont la teneur en Fe^{3+} est faible, pour éviter la réaction parasite : $Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$, réaction qui consomme du
355 fer et diminue la sélectivité de la réaction voulue.

En outre, pour accélérer la réaction, les procédés utilisent soit un champ magnétique (cémentation magnétique), soit l'agitation mécanique du milieu.

Ces procédés permettent de détoxifier des effluents aqueux contenant des cations polluants par précipitation à l'état métallique (récupération de métal), ou par formation de cations
360 moins polluants (par exemple : $Cr^{6+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Cr^{3+}$).

365

Annexe 2

Décret (99-374) du 12 mai 1999,

relatif à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et à leur élimination

370 Ce décret prescrit les mesures suivantes :

- l'interdiction de la mise sur le marché des piles et accumulateurs contenant plus de 5 ppm de mercure, à l'exception des piles de type bouton n'en contenant pas plus de 2 %
- l'enlèvement aisé après usage dans les appareils des piles ou accumulateurs contenant
 - soit plus de 5 ppm de mercure (si mis en circulation après le 1er janvier 1999)
 - 375 • soit plus de 25 mg de mercure par élément
 - soit plus de 0,025 % de mercure s'il s'agit de piles alcalines au manganèse
 - soit plus de 0,025 % de cadmium
 - soit plus de 0,4 % de plomb
- le marquage systématique du nom du producteur sur les piles et accumulateurs, ainsi qu'un
380 marquage spécifique du métal utilisé pour les piles et accumulateurs contenant du mercure, du cadmium ou du plomb
- la reprise gratuite par les distributeurs des piles et accumulateurs détenus par les ménages, et ce sans limite de quantité
- la reprise des piles et accumulateurs usagés par les fabricants, importateurs ou distributeurs
385 vendant sous leur marque, dans la limite des quantités qu'ils ont mises sur le marché. Ces piles et accumulateurs, collectés par les distributeurs ou par les collectivités locales, doivent ensuite être valorisés ou éliminés dans des installations autorisées, avec priorité donnée à la valorisation.
- la responsabilité de la collecte et de l'élimination par des utilisateurs autres que les ménages
390 des piles et accumulateurs qu'ils détiennent.

Le décret s'applique depuis le 1er janvier 2001 à l'ensemble des piles et accumulateurs.

395

L'Observatoire des piles et accumulateurs

Dans le cadre de l'arrêté du 26 juin 2001, l'ADEME a été chargée de la mise en place de l'Observatoire des piles et accumulateurs. Chaque année, les acteurs de la filière doivent transmettre une déclaration relative aux flux mis sur le marché, collectés, valorisés ou éliminés.

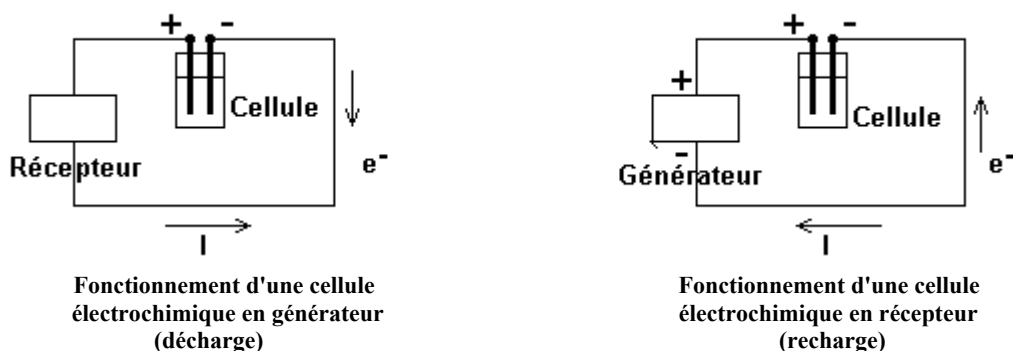
Les données issues des déclarations pour l'année 2002 sont les suivantes :

- 604 millions de piles (environ 20 300 tonnes) ont été mises sur le marché, dont environ 15% incorporées à des appareils. Les piles bâtons au bioxyde de manganèse (alcalines et salines) représentent 88% des mises sur le marché, les piles boutons (environ 92 tonnes) 68 millions d'unités.
- 53 millions d'accumulateurs de moins de 1 kg (dits portables), soit plus de 4 000 tonnes ont été mis sur le marché. 2 160 tonnes sont des accumulateurs Ni-Cd (Nickel - Cadmium), 285 tonnes des accumulateurs au plomb, 890 tonnes des NiMH (Nickel Métal Hydrure) et 574 tonnes de Li-ion (Lithium Ion). Ces deux dernières technologies se développent très rapidement.
- Pour les batteries au plomb, les déclarations ont été très incomplètes. On estime que 10 millions de batteries de démarrage au plomb (145 000 tonnes) sont mis annuellement sur le marché, dont 28 % vendues avec des véhicules neufs. Il convient d'y ajouter les batteries de traction et stationnaires, estimée de manière peu fiable à plus d'un million d'unités. 75 000 tonnes d'autres accumulateurs (plomb et hors plomb, usage industriel essentiellement) viennent compléter le tonnage des accumulateurs non portables.
 - Les quantités de piles collectées en France en 2002 représentent 6 460 tonnes, ainsi composées :
 - piles boutons : 23 tonnes,
 - piles alcalines et salines : 5 461 tonnes,
 - piles lithium : 165 tonnes,
 - piles zinc-air : 811 tonnes.
 - Les quantités d'accumulateurs collectés en 2002 en France sont les suivantes :
 - 1 049 tonnes de NiCd,
 - 175 693 tonnes d'accumulateurs au plomb,
 - 96 tonnes de NiMH,
 - 28 tonnes de batteries au lithium.

Annexe 4

Les piles et les accumulateurs

435 Un générateur électrochimique (pile ou accumulateur) est une cellule électrochimique constituée de deux électrodes et d'un électrolyte. Lorsque le générateur est connecté à un récepteur (lampe, moteur, etc...), l'électrode positive, la cathode (celle qui a le potentiel le plus élevé) est le siège d'une réduction. A l'électrode négative, l'anode, se produit une oxydation. Le
440 générateur fournit de l'énergie et se décharge. Il y a conversion d'énergie chimique en énergie électrique. La variation d'enthalpie libre de la réaction bilan est reliée à la f.e.m.(E) par la loi : $\Delta G = - nFE$ où F la constante de Faraday (96498 A.s/mole) et n le nombre d'électrons échangés.



445 Si la réaction bilan qui se produit dans le générateur est réversible, il est possible de le recharger. On le fait fonctionner en récepteur en le connectant à un autre générateur d'électricité.

450 Les piles sont des générateurs non rechargeables et les accumulateurs des générateurs rechargeables. Dans ce dernier cas, en plus de la conversion d'énergie chimique en énergie électrique à la décharge, il y a possibilité de stocker de l'énergie électrique sous forme chimique par recharge.

455 On parle de "batteries" lorsque plusieurs cellules élémentaires sont connectées en série ou en parallèle pour obtenir respectivement un dispositif susceptible de fournir une différence de potentiel et une intensité de courant plus élevées.

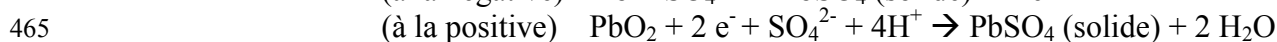
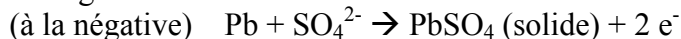
La liste des principaux générateurs électrochimiques est donnée ci-dessous :

460 Accumulateur au plomb :

Electrodes : Pb et PbO₂

Electrolyte : H₂SO₄

Réactions en décharge



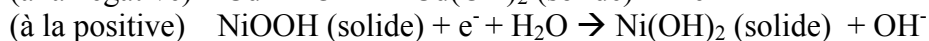
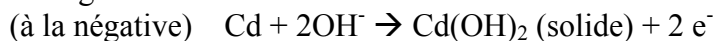
f.e.m. = 2,1 V

Accumulateur Nickel-Cadmium

Electrodes de Cd et NiOOH

470 Electrolyte potasse concentrée

Réactions en décharge

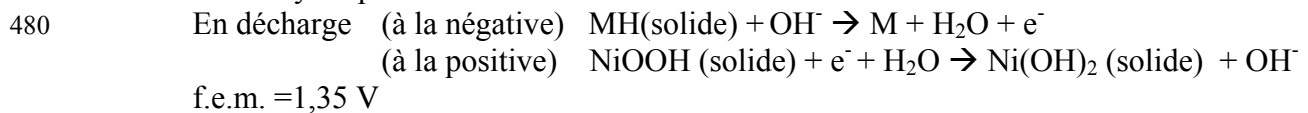


f.e.m. = 1,35 V

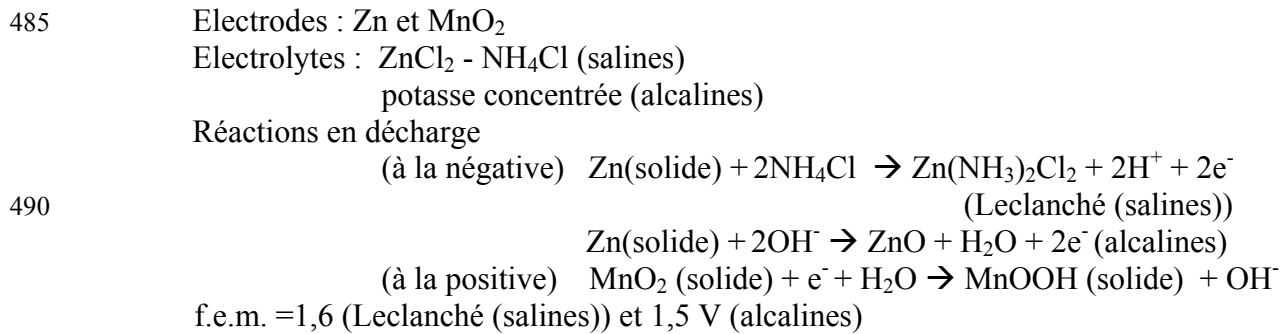
475

Accumulateur Ni-MH

Electrodes : le MH et NiOOH,
Electrolyte : potasse concentrée

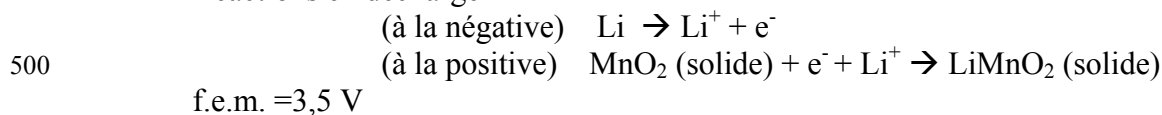


Piles salines et alcalines



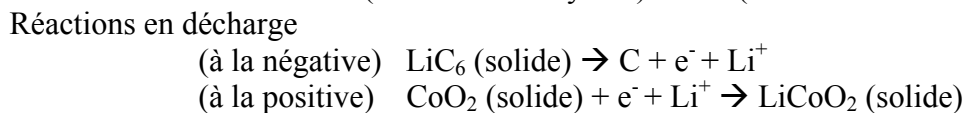
495 Accumulateur Lithium métal (un exemple)

Electrodes : Li et MnO_2
Electrolyte : organique (PC (carbonate de propylène)+ ME (éther méthylique) + LiClO_4)
Réactions en décharge



Accumulateur Lithium-ion

505 Electrodes : LiC_6 et CoO_2 ,
Electrolyte organique plastifié :
PVDF + EC (carbonate d'éthylène)+DEC (carbonate de diethyle) + LiPF_6



510 f.e.m. = 3 V