

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin d'étude

Présenté par

AYACHE Célia et TIGRINE Tassadite

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des procédés et de l'environnement

Thème

**Recyclage et la revalorisation des batteries usagées cas de
l'ENPEC de Sétif**

Soutenu le : 06/07/2019, devant le jury composé de :

Président : M^r S.FATMI

Examinatrice : M^{me} N.DEHOUCHE

Promoteur : M^r M.AZZOUG

Promotion 2018-2019.

Remerciements

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre cher professeur et encadrant Mr AZZOUG pour son suivi et pour son énorme soutien, qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de notre projet de fin d'étude.

Nous adressons aussi nos vifs remerciements aux membres des jurys pour avoir bien voulu examiner et juger ce modeste travail.

Nos remerciements vont à tout le personnel que nous avons contacté durant notre stage à l'ENPEC de Sétif :

M^{me} BENBARA Samera notre encadrante à Setif pour sa générosité et sa gentillesse.

Walid pour son sérieux dans son travail et de nous avoir accompagné tout au long de notre période de stage.

Oussama pour son soutien et son aide dans la recherche.

Sans oublier M^{me} Hadda, hammoudi, Farid et tout le personnel, auprès desquelles nous avons trouvé l'accueil chaleureux, l'aide et l'assistance dont nous avons eu besoin.

Dédicaces

Je dédie cet humble et modeste travail avec grand amour, sincérité et fierté :

Au plus gentil et meilleur père au monde :

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection envers toi.

À la prunelle de mes yeux et ma raison de vivre ma maman chérie :

Tu seras toujours ma merveille et je te serai toujours fidèle de ta bonneté, tendresse, force et courage.

À mes chers frères, sœurs et ma belle sœur :

Je vous souhaite tout le bonheur, santé, réussite et beaucoup d'amour soudé à jamais.

À mon petit ange manu :

Mon neveu qui me met le sourire au visage et me comble d'amour.

À toute ma famille AYACHE et BENNAI grands et petits je vous aime.

À mon amie Sassa qui a octroyé dans ce travail :

Tous les moments passés ensemble lors de notre stage à Setif qui seront gravé dans ma mémoire.

Aux meilleures copines :

Chahera qui m'a tendue main forte tu es mon pilier j'en ai que toi maintenant qui es à mes côtés.

Hanane que la distance nous a séparé mais tu es toujours dans mon cœur à tout moment, miss you.

Rien ne peut nous séparé à jamais sœurs de cœur.

À toute la promotion GPE.

Célia

Dédicaces

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut. Tous les mots ne sauraient exprimer

la gratitude, l'amour, le respect, et la reconnaissance que j'ai :

À ma grand-mère Addada :

Qui m'a accompagnée par ses prières, sa douceur et son amour inconditionnel.

À mon grand-père Lounis,

Qui je souhaite une bonne santé.

À mes très chers parents,

Vous m'avez donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir. Une mère merveilleuse qui a souffert sans me laisser souffrir qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère.

À mes très chères sœurs,

*Merci de m'avoir toujours prêté main forte pour me soutenir et me reconforter. Plus spécialement à mon adorable petite sœur **Imen** qui sais toujours comment procurer la joie et le bonheur pour toute la famille.*

À mon cher frère,

Tayeb.

À toute ma famille,

Pour leur encouragement et soutien.

*Une spéciale dédicace pour **Hamza** pour son soutien et sa présence à tout moment et à toute situation,*

À mon cher binôme,

Pour sa complicité, sa sympathie et pour son soutien moral.

À tous mes amis de GPE,

Avec lesquels j'ai passé deux ans inoubliables

À mes chers professeurs,

Pour leur soutien.

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

SASSA

Liste des abréviations, sigles et symboles :

	A
AAA	Appareil d'adsorption atomique
	B
BAPU	Batterie au plomb usagé
BLI	Batterie lithium-ion
BP	Batterie au plomb
	C
C	Graphite
Cd (OH)₂	Hydroxyde de cadmium
CEM	Carbonate d'éthyle et de méthyle
Co	Cobalt
CPA	Complexe Piles et Accumulateurs
	D
DMAC	N, N-diméthylacétamide
DMC	Carbonate de diméthyle
DMF	N, N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
	E
ENPEC	Entreprise Nationale des Produits de L'électrochimie
EPA	Environnement Protection Agency
	L
LCO	Lithium Cobalt Oxyde
Li₂CO₃	Carbonate de lithium
LiCoO₂	Dioxyde de cobalt et de lithium
Li-ion	Lithium-ion
	N
Ni-Cd	Nickel-Cadmium
Ni(OH)₂	Hydroxyde de Nickel
NMC	Lithium Nickel Cobalt Manganese
NMP	Nméthylpyrrolidone
	P
Pb	Plomb
PbO	Oxyde de plomb
PbO₂	Dioxyde de plomb
PP	Polypropylène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
	Q
QI	Quotient Intellectuel
	R
RCQ	Responsable Contrôle Qualité
	S
SAA	Spectromètre d'adsorption atomique
	U
UAP	Unité affinage de plomb

Liste des figures

Chapitre 1 :

Figure	Titre	Page
Figure 1.1:	Schéma de la vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage).	2
Figure 1.2	Structure et principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion (décharge)	4
Figure 1.3	Structure simplifiée de la batterie Ni-Cd.	5
Figure 1.4	Principales voies d'entrée du plomb dans le corps humain.	7
Figure 1.5	Bac de collecte de batteries au plomb usagées chez un garagiste.	12
Figure 1.6	Point de collecte organisée par la ville de Košice (Slovaquie).	13
Figure 1.7	Les constituants d'une batterie au plomb après broyage.	15
Figure 1.8	Procédé électrochimique dans la production de plomb par méthode hydrométallurgiques.	17
Figure 1.9	Diagramme d'un procédé Pyrométallurgiques de fusion du plomb.	17
Figure 1.10	Modification de la concentration de gaz libéré au cours des différentes phases d'un processus de broyage discontinu.	19
Figure 1.11	Organigramme du procédé de séparation sans oxygène par torréfaction / magnétique par voie humide pour la récupération du Co, du Li et du C à partir de BLI usagée.	20
Figure 1.12	Cristaux de LiCoO ₂ utilisés avant (a) et après (b) traitement par ultrasons à 120 ° C pendant 6h.	22

Chapitre 2 :

Figure 2.1	Localisation de l'entreprise (ENPEC).	25
Figure 2.2	L'organigramme de l'entreprise ENPEC.	26
Figure 2.3	Organigramme de l'unité d'Affinage de plomb.	27
Figure 2.4	Phase de Broyage au niveau de l'UAF de Sétif.	28
Figure 2.5	Schéma du fonctionnement de l'atelier four.	29
Figure 2.6	Atelier affinage.	30
Figure 2.7	Schéma général de fabrication des lingots de plomb.	31
Figure 2.8	Aire de stockage des batteries usagées arrivant au sein de l'unité.	32
Figure 2.9	(a) broyeur a marteau, (b) Séparateur hydrodynamique et (c) tamis de plastique et visse métallique.	33
Figure 2.10	(A) Bâtiment de stock des produits plumbeux combinés avec l'acide usé. (B) réservoir de l'électrolyte.	34
Figure 2.11	Colonnes génératrices d'oxygène.	34
Figure 2.12	Cuillère de charge.	35
Figure 2.13	Tour de contrôle.	37
Figure 2.14	Four rotatif en phase de coulée.	38
Figure 2.15	Cuve d'affinage semi-sphérique munis d'agitateur à hélice.	39
Figure 2.16	La crasse obtenue lors de décrassage.	40
Figure 2.17	Cuillère de prélèvement.	41
Figure 2.18	(a) Balance analytique. (b) la hotte et le four pour chauffer l'échantillon.	42

Figure 2.19	Appareil d'adsorption atomique.	43
Figure 2.20	(A)Chaîne de coulée d'alliage et (B) lingot de plomb déposé en fardeaux.	45
Figure 2.21	Filtre à manche pour le traitement des fumées.	46
Figure 2.22	Station de neutralisation de l'ENPEC.	47
Figure 2.23	(A) bassin de décantation, (B) ajout d'un flocculant, (C) neutralisation a la soude.	48

Chapitre 3 :

Figure 3.1	Schéma général du bilan massique des processus de transformations.	49
Figure 3.2	Schéma du bilan massique des processus de broyage.	49
Figure 3.3	Schéma du bilan massique des processus de fusion.	49
Figure 3.4	Schéma du bilan massique des processus d'affinage.	50
Figure 3.5	Quantités de batteries au plomb usagées broyées durant les trois années 2017, 2018 et 2019.	51
Figure 3.6	Composition et quantité des déchets des batteries après le broyage.	52
Figure 3.7	Quantité de plomb d'œuvre et de scories issus de la fusion /réduction des déchets plombeux.	53
Figure 3.8	Quantité de plomb dur et de crasse obtenue dans l'unité d'affinage.	54
Figure 3.9	Les proportions (%) des déchets de plastique vendus en 2017, 2018 et 2019.	55

Liste des tableaux :

Chapitre 1 :

Tableau 1.1 :	Projet de spécifications minimales : « Extraction des fluides et acides, leur collecte et leur traitement » (ESWI, 2009).
----------------------	---

Chapitre 2 :

Tableau 2.1 :	Recette de charge pour four rotatif de fusion et réduction.
----------------------	---

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale

Chapitre I : Recherche bibliographique

1.1. Généralité sur les batteries	1
1.2. Impacts sanitaires et environnementaux des batteries usagées	6
1.3. Législation environnementale sur la gestion et le recyclage des batteries usagée	8
1.4. Généralité sur la gestion et le recyclage des batteries usagées	11

Chapitre 2 : Recyclage des batteries en Algérie cas de l'ENPEC de Sétif

2-1- Présentation de l'entreprise	24
2.2. Etapes de recyclage des batteries usagées au sein de l'entreprise (ENPEC)	27
2.3. Méthodes et procédés utilisés au niveau de l'UAP	31
2.4. Traitement des déchets au sein de l'entreprise	45

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1. Bilan matière	49
3.2. Résultat des bilans	51
3.3. Devenir des produits obtenus lors de processus de recyclage des batteries au plomb usagées (BAPU)	54

Conclusion générale

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La pollution par les métaux toxiques est devenue un problème environnemental majeur dans le monde entier. Avec la large application des batteries plomb-acide en tant que alimentations électriques, leur demande a augmenté rapidement en raison de leur faible coût et leur haute disponibilité.

La fabrication des batteries au plomb représente environ 85% de la demande mondiale du plomb raffiné (Li et al. 2016). En conséquence, la contamination causée par le plomb et les composés contenant du plomb de ces batteries ont augmenté de manière conséquente ces dernières années (Figure 1.b).

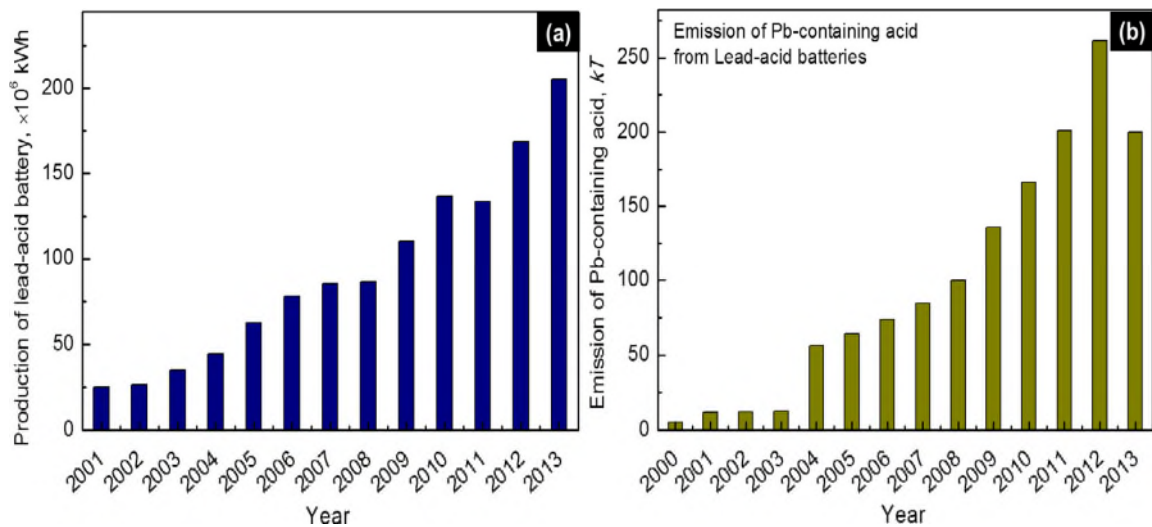


Figure 1 : (a) Production des batteries acides au plomb de 2001 à 2013 ; (b) Emission de déchets au plomb dans l'environnement issus des batteries acides au plomb usagées (Sun et al., 2017).

A l'heure actuelle, l'élimination ou la réduction de la pollution par le plomb provenant des batteries a amené un nombre considérable de pays à la mise au point de nouvelles lois et de nouvelles techniques pour limiter la pollution de l'environnement par les batteries au plomb usagées (Zhang, 2014). Par conséquent, le recyclage et la valorisation des batteries usagées apparaissent comme une préoccupation majeure sur le plan environnemental. D'un autre coté, le plomb secondaire issu du processus de recyclage des batteries est devenu progressivement la principale source de plomb dans de nombreuses régions du monde (Zhang et al., 2016).

Ainsi, Le recyclage des batteries permet déjà de réduire les volumes de déchets, et donc leur pollution, et de préserver les ressources naturelles en plomb primaire en réutilisant le minerai déjà extrait.

INTRODUCTION

Le recyclage des batteries usagées a pris un essor considérable ces dernières années dans le monde entier. Afin de s'inscrire dans cette démarche, l'Algérie s'est doté d'une unité d'affinage de plomb issu des batteries usagées au sein de l'Entreprise Nationale des Produits de l'Electrochimie de Sétif (ENPEC). Cette unité se charge de collecter et de recycler les batteries usagées pour produire du plomb secondaire qui sera ensuite réinjecté dans le cycle de production de nouvelles batteries.

Afin de nous permettre une première immersion dans le monde de l'entreprise et de nous initier à la chaîne de recyclage des batteries usagées, nous avons intégré l'ENPEC de Sétif pour un stage pratique de 4 mois dans le cadre de notre projet de fin d'étude. Au cours de ce stage, il a été question de suivre le cycle de recyclage batteries usagées depuis leur arrivée au niveau l'entreprise jusqu'à la production du plomb secondaire en suivant chaque étape de la chaîne de recyclage.

Notre présent travail s'articulera autour de trois chapitres principaux : Le premier chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique sur les batteries, leurs compositions ainsi que les procédés permettant de les recycler. Le deuxième chapitre se focalisera sur la description de l'ENPEC et la chaîne de recyclage des batteries et les différents protocoles utilisés au sein de cette entreprise. Enfin, dans le troisième chapitre, nous présenterons les principaux résultats de ce stage pratique.

Chapitre 1 :
Synthèse bibliographique

1.1. Généralité sur les batteries :

1.1.1. Type des batteries :

Parmi les accumulateurs les plus utilisées dans le monde automobile on peut citer les suivants :

- Accumulateur au plomb (Pb).
- Accumulateur au nickel cadmium (Ni-Cd).
- Accumulateur au lithium-ion (Li-ion).

1.1.1.1. Batterie au plomb :

1.1.1.1.1. Historique des batteries au plomb :

La batterie au plomb a été inventée par le physicien français Gaston Planté en 1859. Cette batterie était composée de deux bandes de ruban adhésif placées entre deux plaques de plomb et roulées dans une forme cylindrique. Elle était chargée à plusieurs reprises et déchargé dans de l'acide sulfurique dilué qui avait une électrode positive en dioxyde de plomb et une électrode négative en matériau actif au plomb. Dans les années 1880, Camille Faure, un ingénieur français, a inventé les batteries à électrodes collées. L'émergence d'une grille en alliage plomb-antimoine facilitait la production en série des batteries (Linden et Reddy, 2001; Pavlov, 2017 ; Cattaneo et Riegel, 2019).

1.1.1.1.2. Principe de fonctionnement de la batterie au plomb :

La batterie la plus utilisée en automobile comme élément de stockage de l'énergie électrique est la batterie au plomb, composée d'éléments formés de plaques négatives en plomb pur à l'état spongieux (Pb) et de plaques positives en dioxyde de plomb (PbO₂) isolées par les séparateurs (Figure 1.1). Ces plaques sont immergées dans une solution d'eau et d'acide sulfurique (H₂SO₄). Cette situation provoque une réaction chimique qui fournit, à vide, une tension nominale de 2,2V. Du nombre de ces ensembles de plaques raccordés en parallèle pour un élément dépendra de la puissance (l'intensité) que donnera cet élément : plus ce nombre sera élevé, plus l'élément sera puissant et plus la batterie sera lourde. Etant donné que chaque élément a une tension nominale de +/- 2V, il est dès lors évident qu'il faudra augmenter le nombre de ces éléments pour augmenter la tension de la batterie, il en découle que : un ensemble de 3 éléments (ou 3 bouchons) raccordés en série fournira une batterie de 6V et que 6 éléments (ou 6 bouchons) donneront une batterie de 12V.

Pour obtenir des tensions supérieures, on place 2 batteries de 12V en série et on obtient une batterie d'accumulateurs fournissant 24V.

La batterie d'accumulateurs à l'énorme avantage de non seulement fournir de l'énergie lorsque le moteur est arrêté pour les divers accessoires et pour alimenter le démarreur, mais elle reconstitue son stock lorsque le moteur tourne et entraîne la génératrice (dynamo ou alternateur) provoquant ainsi une réaction chimique inverse qui maintient la batterie à son niveau maximum de charge en reconstituant ce que le démarreur et autres utilisateurs ont absorbé durant l'arrêt (Zhang et al., 2010).

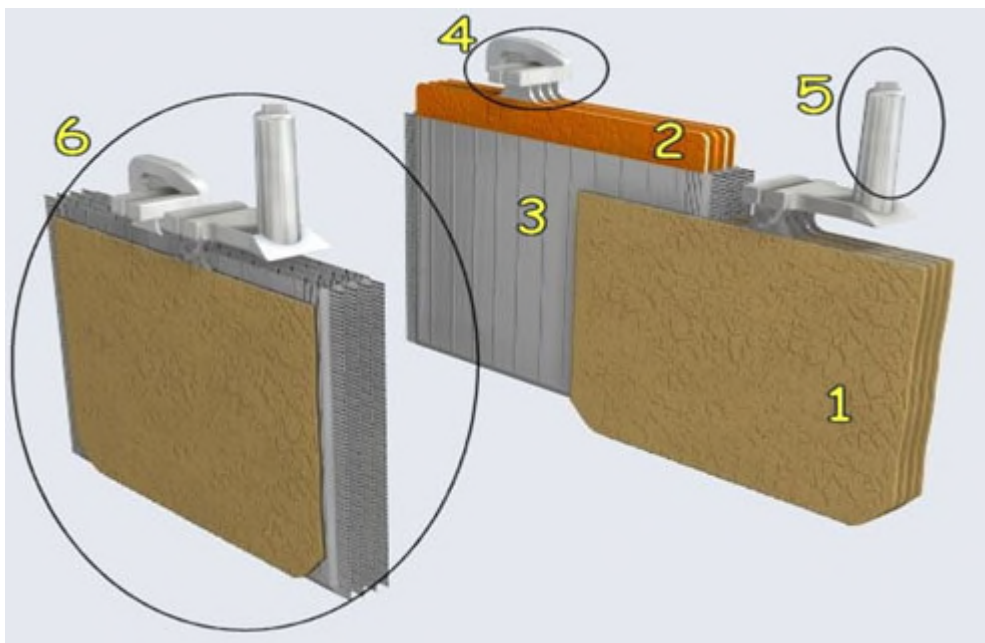


Figure 1.1: Schéma de la vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage) : (1) électrode négative, composée de 4 plaques en plomb spongieux (Pb) ;(2) électrode positive, composée de 4 plaques de dioxyde de plomb (PbO₂) ;(3) Séparateur microporeux (pochette en polyéthylène) ;(4) Pontet de connexion en plomb (Connecteur) ;(5) Borne terminale négative ;(6) Un élément Pb/PbO₂.

1.1.2. La batterie lithium ion :

1.1.2.1. Historique de la batterie lithium-ion (BLI) :

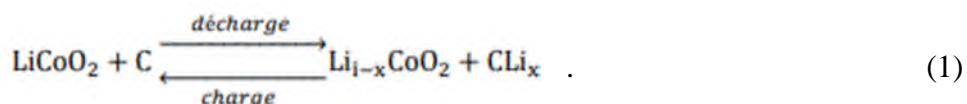
Commercialisée pour la première fois par la firme japonaise SONY en 1991. Un accumulateur Li-ion enregistre une perte de 1% de sa capacité tous les 1000 cycles de chargement / déchargements. Cela est en équivalent d'une durée de vie de plus de dix ans (Brodd

et al., 2009 ; Wu, 2015 ; Warner, 2015 ; Korthauer, 2018). En plus, le lithium est le plus léger des métaux. La batterie lithium-ion occupe aujourd'hui une place prédominante dans le domaine des batteries. Ses applications sont multiples et variées : systèmes électroniques portables (téléphones, ordinateurs...), véhicules électriques et hybrides, stockage d'énergie en association avec les énergies renouvelables (satellites, sondes spatiales) et cette technologie commence aussi à attirer les industries aéronautiques.

1.1.2.2. Principe de fonctionnement de la batterie lithium-ion (BLI) :

Contrairement aux batteries conventionnelles, la batterie lithium-ion n'utilise pas de réaction rédox pour générer de l'électricité. Au lieu de cela, les ions lithium font la navette entre l'anode et la cathode, forçant les électrons à se déplacer avec eux (Brodd et al., 2009 ; Wu, 2015 ; Warner, 2015 ; Korthauer, 2018). Les batteries lithium-ion actuelles sont constituées d'une électrode négative (anode) au carbone (graphite), d'un électrolyte à solvant organique (généralement des carbonates d'alkyles) dans lequel on dissout du sel de lithium et d'une électrode positive (cathode) à base d'oxyde de métal constituée de composés d'insertion (Figure 1.2). Un film séparateur poreux en polyéthylène ou en polypropylène va séparer les substances chimiques de l'anode et de la cathode et ne laisser passer que les ions de lithium mobiles. La batterie est entourée d'une couche isolante. La partie positive est prolongée d'aluminium et la partie négative de cuivre (Richard et Dahn, 1999).

L'appellation lithium-ion ou Li-ion provient du fait que la technologie est basée sur l'insertion et la désinsertion des ions lithium des deux électrodes dans les deux sens selon l'état de charge ou de décharge. Pendant la décharge, un électron est libéré à l'électrode négative (anode) et est acheminé par l'intermédiaire du circuit externe vers l'électrode positive (cathode). Simultanément, un ion Li^+ est intercalé dans le matériau de la cathode et un ion lithium est libéré de l'anode pour préserver l'électroneutralité de l'électrolyte. La réaction électrochimique globale dans le cas d'une batterie Li-ion à base de cobalt :



Ce principe de fonctionnement est illustré par la figure 1.2 dans le cas d'une cathode lamellaire type NMC ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$).

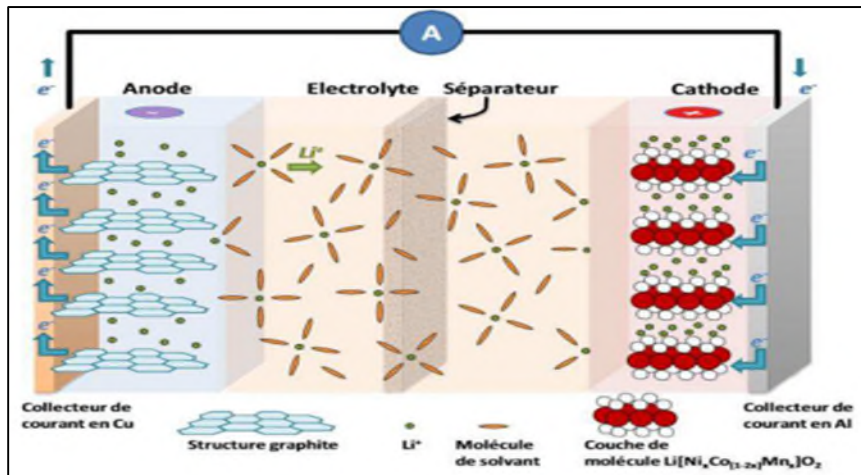


Figure 1.2 : Structure et principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion (décharge) (Goodenough et al, 2007).

1.1.3. La batterie au Nickel-Cadmium :

1.1.3.1. Historique de la batterie Nickel-Cadmium :

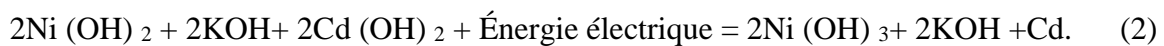
La première batterie nickel-cadmium a été inventée par le suédois Waldemar Jungner en 1899. A cette époque, le seul concurrent direct était la batterie au plomb. Jungner étudiait en parallèle le couple nickel-fer qui était nettement moins coûteux mais l'efficacité médiocre de sa charge l'a conduit à abandonner cette technologie et à se tourner vers le nickel-cadmium (Ni-Cd). En 1906, Jungner établit une usine près d'Oskarshamn, en Suède, pour produire des batteries Ni-Cd immergées. En 1932, des matériaux actifs ont pu être déposés à l'intérieur d'une électrode nickelée poreuse et, quinze ans plus tard, la fabrication de batteries scellées au nickel-cadmium débuta. Jusqu'au milieu des années 1990, elle constituait l'essentiel du marché des accumulateurs dans le secteur de l'électronique grand public (autrement dit des batteries rechargeables) (Debruyne, 2010).

1.1.3.2. Principe de fonctionnement de la batterie Nickel-Cadmium :

La batterie au nickel-cadmium (Ni-Cd) comporte une anode (négative) d'hydroxyde de cadmium, et une cathode (positive) d'hydroxyde de nickel NiO(OH), immergées dans une solution concentrée d'hydroxyde de potassium (KOH), soude (NaOH) et lithine (Lithium + eau) (LiOH) comme électrolyte (Figure 1.3).

La réaction chimique dans la batterie au nickel-cadmium est parfaitement réversible. Lorsque la plaque positive est complètement chargée, la plaque positive est Ni(OH)₂ et la plaque négative est Cd(OH)₂, tandis que la plaque positive est déchargée, elle est convertie en Ni(OH)₃ et la plaque négative est convertie en Cd pur. La conversion chimique est inversée quand une batterie déchargée est rechargée (Jurgen et al, 2017) :

Pendant le chargement :



Et en déchargeant :

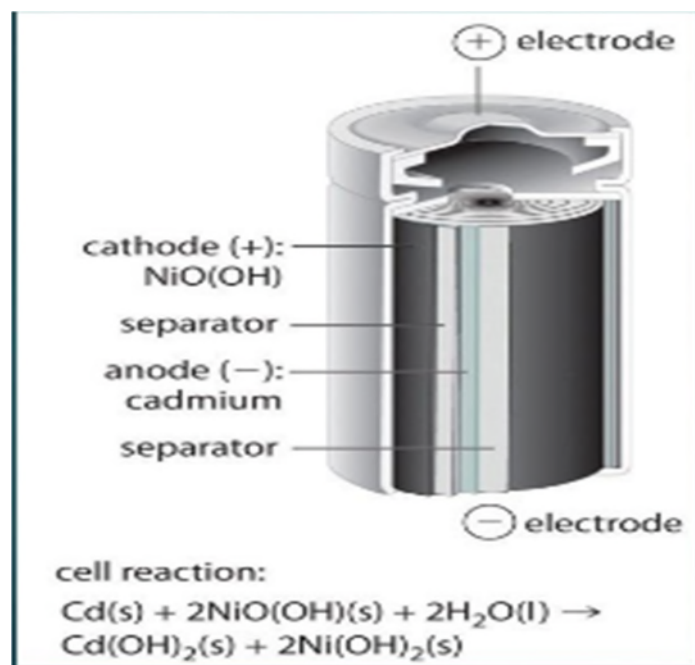


Figure 1.3 : Structure simplifiée de la batterie Ni-Cd (Hitesh et Shripad, 2018).

1.2. Impacts sanitaires et environnementaux des batteries usagées :

Les batteries contiennent plusieurs substances chimiques à base de Nickel, Cadmium, et Plomb. Ceci implique qu'au moment de leur fin de vie, leurs impacts sur la santé et l'environnement est multiple. La pollution qui peut être engendrée par les métaux lourds sont les plus importants (Brazane et Slimani, 2012).

1.2.1. Impacts sanitaires et environnementaux des batteries au plomb :

Les batteries au plomb sont marquées comme matériel dangereux et toxique pouvant entrer dans le corps par l'inhalation de la poussière de plomb ou par l'ingestion lorsqu'on touche la bouche avec les mains contaminées par le plomb (Figure 1.4) (UNEP /MAP, 2015).

Le plomb est une substance toxique cumulative qui affecte différents systèmes de l'organisme, notamment les systèmes neurologique, hématologique, gastro-intestinal, cardiovasculaire, reproducteur et rénal. Les nourrissons et les jeunes enfants sont particulièrement vulnérables à l'exposition au plomb et à sa toxicité. Du fait qu'ils portent fréquemment les mains à leur bouche, ils absorbent le plomb contenu dans la poussière. Ils absorbent aussi proportionnellement plus de plomb par voie gastro-intestinale que les adultes. Le cerveau et le système nerveux, encore en développement chez le jeune enfant, peuvent être affectés par l'exposition au plomb, qui peut entraîner des troubles du développement neurocognitif, une baisse du quotient intellectuel (QI) ainsi qu'un risque accru de problèmes comportementaux. L'exposition chronique au plomb est associée à un risque accru d'hypertension et d'affections rénales. L'intoxication grave au plomb, qu'elle soit due à une exposition aiguë ou chronique, peut être fatale (OMS, 2017).

L'acide sulfurique contenu dans les batteries au plomb est très corrosif et peut être encore plus nuisible que les acides contenus dans d'autres batteries. Le contact avec les yeux peut provoquer la cécité ; l'ingestion altère les organes internes et peut conduire jusqu'à la mort (UNEP /MAP, 2015). Par ailleurs, les batteries au plomb usagées représentent un danger pour les écosystèmes et l'environnement. Une batterie usagée abandonnée peut contaminer 1m³ de terre pour plus de cent ans. En outre, l'écoulement de l'acide contenu dans l'électrolyte des batteries peut provoquer une pollution des sols, des eaux superficielles et des nappes phréatiques. Enfin, l'exploitation non maîtrisée des batteries usagées peut provoquer la dispersion des poussières de plomb dans l'environnement (Zhang et al, 2016).

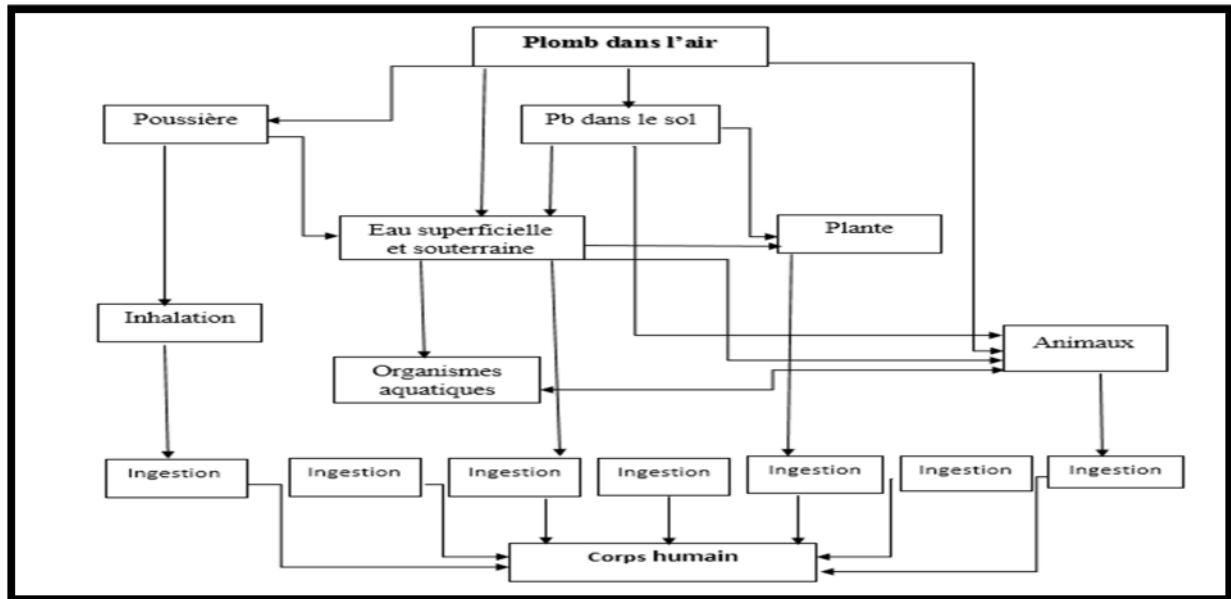


Figure 1.4 : Principales voies d'entrée du plomb dans le corps humain (UNEP /MAP, 2015).

1.2.2. Impacts sanitaires et environnementaux des batteries au Nickel-Cadmium :

Chez l'homme, une intoxication par le cadmium peut être à l'origine de l'arrêt complet des fonctions rénales, à des atteintes hépatiques, à des intoxications urinaires et des pneumopathies cadmiques (Nordberg et al., 2014).

La pollution environnementale au cadmium diminue depuis les années 1980, en raison de l'abandon du cadmium dans les pigments pour peinture et également du remplacement des batteries au cadmium par des batteries au lithium. Mais cette pollution est toujours préoccupante en raison du caractère persistant du cadmium dans les milieux naturels et de son accumulation dans les organismes vivants (Berndt, 1997).

En ce qui concerne le Nickel contenus dans les batteries, il existe peu d'informations sur ses effets sanitaires et environnementaux. Cependant, une exposition prolongée au nickel par ingestion pour induire un large éventail toxicologique pouvant provoquer des cancers, des nausées, des embolies pulmonaires et des affections respiratoires. Sur le plan environnemental, le nickel peut contaminer les sols et endommager les écosystèmes végétaux. Dans les eaux de surface, le nickel peut provoquer la diminution du taux de croissance des algues et des microorganismes (Brazane et Slimani, 2012).

1.3. Législation environnementale sur la gestion et le recyclage des batteries usagée :

1.3.1. Réglementation internationale sur les batteries usagées :

Les principales réglementations sur les batteries sont celles de l'Europe et celles des Etats-Unis.

1.3.1.1. Législation Européenne :

En Europe, c'est la **Directive n° 2013/56/UE** du 20/11/13 modifiant la directive 2006/66/CE du Parlement européen et du Conseil relative aux piles et accumulateurs ainsi qu'aux déchets de piles et d'accumulateurs qui régit la mise sur le marché de piles et d'accumulateurs portables contenant du cadmium destinés à être utilisés dans des outils électriques sans fil et de piles bouton à faible teneur en mercure, abrogeant la décision 2009/603/CE de la Commission.

Cette directive établit :

1. Les règles applicables à la mise sur le marché des piles et accumulateurs et en particulier une interdiction de mise sur le marché de piles et accumulateurs contenant des substances dangereuses.
2. Des règles spécifiques pour la collecte, le traitement, le recyclage et l'élimination des déchets de piles et d'accumulateurs, destinées à compléter la législation communautaire pertinente sur les déchets et promouvoir un niveau élevé de collecte et de recyclage des déchets de piles et d'accumulateurs

Article 7 - Objectif en matière de recyclage. Les Etats membres prennent, compte tenu des incidences des transports sur l'environnement, les mesures nécessaires pour optimiser la collecte séparée des déchets de piles et d'accumulateurs et réduire au maximum l'élimination finale des piles et des accumulateurs en tant que déchets municipaux non triés afin d'atteindre un niveau élevé de recyclage de tous les déchets de piles et d'accumulateurs.

Extraction des déchets de piles et accumulateurs

(**Directive n° 2013/56/UE** du 20 novembre 2013, article 1er)

« Les Etats membres veillent à ce que les fabricants conçoivent les appareils de manière que les piles et accumulateurs usagés puissent être aisément enlevés ... »

Rectificatif au JO L 339 du 6 décembre 2006 et Directive n° 2013/56/UE du 20 novembre 2013, article 1er : traitement et recyclage

1. Les Etats membres veillent à ce que, au plus tard le 26 septembre 2009 :
 - a) Les producteurs ou des tiers instaurent des systèmes utilisant les meilleures techniques disponibles, en termes de protection de la santé et de l'environnement, afin d'assurer le traitement et le recyclage des déchets de piles et d'accumulateurs (...).

Les Etats membres peuvent aussi, conformément au traité, éliminer par mise en décharge ou par stockage souterrain les piles ou les accumulateurs portables collectés contenant du cadmium, du mercure ou du plomb, dans le cadre d'une stratégie visant à éliminer graduellement les métaux lourds qui, sur la base d'une évaluation détaillée des impacts environnementaux, économiques et sociaux, démontre que la mise en décharge est une option préférable au recyclage.

Article 20 de la directive européenne du 6 septembre 2006 : Information de l'utilisateur final

- 1) Les Etats membres veillent, notamment par des campagnes d'information, à ce que les utilisateurs finals soient parfaitement informés :
 - a. Des effets potentiels des substances utilisées dans les piles et les accumulateurs sur l'environnement et la santé humaine.
 - b. De l'intérêt de ne pas éliminer les déchets de piles et d'accumulateurs comme des déchets ménagers non triés et de prendre part à leur collecte séparée de manière à en faciliter le traitement et le recyclage.
 - c. Des systèmes de collecte et de recyclage mis à leur disposition.

Directive n° 2013/56/UE du 20 novembre 2013, article 1^{er} : Marquage

1. Les Etats membres veillent à ce que toutes les piles, tous les accumulateurs et assemblages en batterie soient marqués du symbole figurant à l'annexe II.....

1.3.1.2. Législation aux USA :

Actuellement, l'Agence américaine de protection de l'environnement (Environmental Protection Agency EPA) ne régleme nte pas l'élimination des piles en petites quantités. Cependant, de grandes quantités tombent sous la réglementation universelle sur les déchets dangereux (40 CFR PART 273). Les batteries au lithium-ion ne sont pas concernées et ne sont pas actuellement collectées par les fabricants pour le recyclage. En tant que tel, de

grandes quantités de piles au lithium sont envoyées à incinérateur dans une installation de déchets dangereux.

La nature de déchet (non-dangereux ou dangereux) d'une batterie Li-ion usagée est fonction du pourcentage de métaux (plomb, chrome, thallium, cobalt, cuivre, nickel) et de leur toxicité déterminée par un essai en laboratoire.

1.3.2. Réglementation algérienne sur les batteries usagées :

❖ Loi n° 01-19 du 27 du 12 décembre 2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.

Art. 6. - Tout générateur et/ou détenteur de déchets doit prendre les mesures nécessaires pour éviter autant que faire se peut la production de déchets, notamment par : - l'adoption et l'utilisation des techniques de production plus propres, moins génératrices de déchets, - l'abstention de mettre sur le marché des produits générant des déchets non biodégradables, - l'abstention d'utilisation de matières susceptibles de créer des risques pour les personnes, notamment pour la fabrication des emballages.

Art. 7. - Tout générateur et/ou détenteur de déchets est tenu d'assurer ou de faire assurer la valorisation des déchets engendrés par les matières qu'il importe ou écoule et les produits qu'il fabrique.

Art. 8. - Lorsque le générateur et/ou le détenteur de déchets est dans l'impossibilité d'éviter de générer et/ou de valoriser ses déchets, il est tenu d'assurer ou de faire assurer, à ses frais, l'élimination de ses déchets de façon écologiquement rationnelle, conformément aux dispositions de la présente loi et de ses textes d'application.

❖ Loi n° 03-10 du 19 Jomada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.

Art 1. —elle a pour objectif de définir les règles de protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.

Art. 18. — Sont soumis aux dispositions de la présente loi, les usines, ateliers, chantiers, carrières et mines et, d'une manière générale, les installations exploitées ou détenues par toute personne physique ou morale, publique ou privée, qui peuvent

présenter des dangers pour la santé, l'hygiène, la sécurité, l'agriculture, les écosystèmes, les ressources naturelles, les sites, les monuments et les zones touristiques ou qui peuvent porter atteinte à la commodité du voisinage.

1.4. Généralité sur la gestion et le recyclage des batteries usagées :

1.4.1. Cas du recyclage des batteries au plomb :

Les batteries au plomb usagées représentent un réel danger pour l'environnement, il faut donc utiliser un système de gestion adapté. Le résultat d'un tel système est une gestion écologiquement rationnelle des batteries au plomb usagées et l'élimination des déchets, ainsi que la création de matière premières secondaires précieuses (OMS, 2010).

1.4.1.1. Collecte et tri des batteries au plomb usagées :

Comme les batteries usagées sont une source précieuse du plomb, il est important d'organiser et contrôler une collecte sélective en vue de récupérer le matériel aussi propre que possible pour le recyclage. Une autre raison pour une collecte sélective est la protection de l'environnement, et donc la prévention contre tout démontage par des non-professionnels, pouvant entraîner une fuite de l'électrolyte dans l'eau ou le sol (Pistoia et al., 2001). L'objectif de la collecte sélective est de récupérer les batteries usagées auprès des producteurs de déchets et de les mettre à disposition des établissements de traitement des déchets pour empêcher la dégradation de l'environnement et de la santé humaine. L'aboutissement du projet se propose pour but d'augmenter la responsabilité des producteurs et des importateurs qui doivent se préoccuper (préparer, organiser et financer) du système de collecte des déchets, de leur traitement et leur élimination. Les producteurs doivent mettre en place plusieurs systèmes de collecte sélective de batteries usagées et satisfaire aux limites prévues par la législation. Il existe plusieurs systèmes de collecte sélective des batteries usagées. Le système le plus simple est une collecte auprès des garagistes où est récupéré un bon nombre de batteries au plomb usagées (Figure 1.5). Il est strictement interdit d'ouvrir ou démonter des batteries. Les bacs doivent être équipés d'un double fond et marqués selon le type de déchet, les caractéristiques dangereuses et les instructions pour les premiers secours. Les batteries doivent être stockées dans sa position horizontale, pour empêcher toute fuite d'électrolyte.



Figure 1.5 : Bac de collecte de batteries au plomb usagées chez un garagiste.

Un autre système de collecte sélective est une collecte dans des stations de service. Ces stations de service sont munies de conteneurs à double fond où des batteries au plomb usagées sont placées (en position horizontale le fond en bas) (Figure 1.6). Il est possible d'instaurer le système de récupération ; le vendeur (le distributeur) de nouvelles batteries devrait être tenu de reprendre les batteries usagées si le client achète une batterie neuve. Pour assurer la gestion écologiquement rationnelle des batteries au plomb usagé, il est requis que le système soit fondé sur la législation du pays. On peut faire une collecte mobile organisée par les producteurs en coopération avec les communes. Le véhicule destiné pour transporter des déchets dangereux, muni de toutes autorisations et de marquage récupère les batteries usagées dans des communes aux temps et lieu convenus. Ce système permet de collecter les batteries auprès des particuliers et des petites entreprises, comme fermes ou ateliers. Les batteries au plomb usagées peuvent être collectées aussi sur les lieux de collecte où des bacs spéciaux sont placés par les soins de la commune (UNEP /MAP, 2015).



Figure 1.6 : Point de collecte organisé par la ville de Košice (Slovaquie).

1.4.1.2. Drainage Des Acides :

Le traitement des batteries au plomb usagées est parfois appelé « technologie humide » à cause de l'électrolyte liquide.

Le tableau 1 présente les conditions d'élimination des fluides et acides, afin de limiter l'impact environnemental de ces processus. Dans certains cas l'extraction des liquides est à proscrire, notamment si l'électrolyte est gélifié (accumulateurs au plomb gel-acide) [19] (UNEP /MAP, 2015).

bleau 1.1 : Projet de spécifications minimales : « Extraction des fluides et acides, leur collecte et leur traitement » (ESWI, 2009).

Spécifications proposées pour l'élimination des fluides et Acides des déchets de batterie	Pour les batteries :	
	Contenant des liquides	autres
Les batteries doivent être vidées et préparées pour le recyclage par les professionnels formés et munis de l'équipement de protection individuelle.	Oui	-
La capacité de rétention des effluents doit correspondre au minimum à la capacité des acides stockés.	Oui	-
Les surfaces des zones opérationnelles du système de drainage et des autres structures souterraines doivent être maintenues et les mesures de prévention ou d'élimination rapide des fuites et déversement doivent être mises en place.	Oui	-
L'électrolyte doit être dirigé vers l'endroit de traitement (recyclage/valorisation ou traitement de déchets).	Oui	-
Le recyclage/la valorisation de l'électrolyte doit être effectué. Le cas échéant ; le déversement de l'électrolyte neutralisé et/ou non traité doit être évité.	Oui	-
Si le procédé de neutralisation est mis en place. Les méthodes de mesure habituelles doivent être utilisées.	Oui	-
Les eaux usées neutralisées provenant du processus de neutralisation doivent être stockées séparément.	Oui	-
Une inspection finale des eaux résiduaires neutralisées provenant du processus de neutralisation doit être effectuée.	Oui	-

1.4.1.2. Broyage Et Tri :

Les batteries vides sont broyées et les différentes fractions sont séparées par des équipements automatiques (procédé MA et CX). Ce procédé MA et CX (Engitec) utilise les broyeurs à marteau pour concasser les batteries. Le matériel broyé passe à travers une série de sas, de séparateurs humides et de filtres afin d'être réparti en différentes fractions. Ces dernières contiennent des composés métalliques, des pâtes à base de sulfate de plomb, du polypropylène, des plastiques non recyclables et de l'acide sulfurique dilué (figure 1.7). Certains procédés utilisent une deuxième phase de broyage avant que la fraction plastique ne soit finalement

traitée. Le polypropylène est recyclé autant que possible. L'acide sulfurique obtenu est neutralisé, s'il n'est pas utilisé autrement, et le sulfate de sodium peut être cristallisé et vendu. Ces possibilités dépendent largement du marché (Jolly et Rhin, 1994).

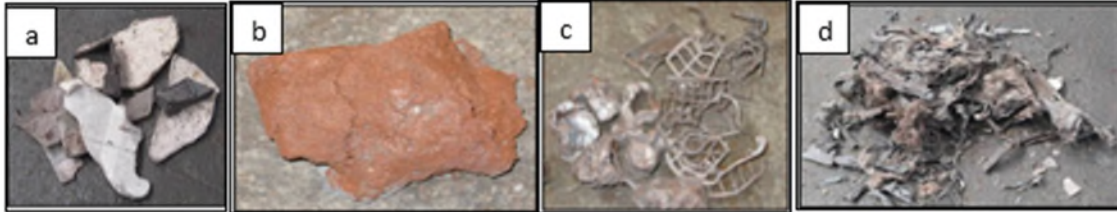


Figure 1.7 : Les constituants d'une batterie au plomb après broyage : (a) polypropylène (PP) ; (b) Oxyde de plomb ; (c) Métalliques ; (d) séparateur (stériles).

1.4.1.4. Méthodes hydrométallurgiques Et Pyrométallurgiques :

Les procédés hydrométallurgiques ou électrolytiques consistent à réduire sélectivement par l'électrodéposition en milieu liquide tous les composés du plomb pour les ramener à l'état de plomb métallique. La notion chimique qui est à la base de l'électrolyse est la transformation de tous les composés du plomb en substances chimiques uniques, soit du plomb avec un degré d'oxydation +II (Pb_2^+) dans ce cas, réduit ensuite par l'électrolyse pour produire du plomb métallique. L'électrolyse dépose du plomb sous forme de dendrites ou éponge, qui sont ensuite secouées et recueillies sur un tapis roulant, puis comprimées pour former des plaquettes de plomb pur (99,99%) ; celles-ci sont ensuite transportées vers une cuve où elles sont transformées en lingots. Ce procédé d'extraction peut se faire en continu 24 heures sur 24. Bien que, prise isolément, cette installation soit parfois coûteuse, ce procédé donne de bons résultats lorsqu'il est utilisé dans le cadre d'une fonderie à basse température car, avec la séparation appropriée des matières premières, il apporte une solution technologique aux procédés d'affinage du plomb (Chen et al, 2009).

Avant la fusion, les procédés pyrométallurgiques permettent d'éliminer le soufre de la pâte de sulfate de plomb par réaction avec un mélange de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxyde de sodium (NaOH), transformant ainsi le sulfate de plomb ($PbSO_4$) en oxyde de plomb (PbO). On peut aussi utiliser comme agent d'élimination du soufre de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) et du carbonate de calcium ($CaCO_3$). Ce procédé réduit la formation des scories et, en fonction de la technique de fusion retenue, il diminue la quantité d'anhydride sulfureux (SO_2) libéré dans l'air (figure 1.8) (Buzatu et al., 2015).

Toutefois, la Pyroméallurgie consiste simplement à ajouter directement dans le four certaines quantités contrôlées de sulfate de plomb et d'agent d'élimination du soufre. L'électrolyte acide doit également être traité avant que le plomb qu'il contient puisse être envoyé dans le four de fusion. Pour ce faire, on le neutralise avec de l'hydroxyde de sodium qui précipite tout le plomb présent sous forme d'hydroxyde de plomb $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$. Ce composé est ensuite éliminé par décantation ou filtrage et envoyé dans le four. La solution restante, du sulfate de sodium dilué dans de l'eau (Na_2SO_4), peut être encore purifiée et le sel isolé jusqu'à degré de pureté élevé (jusqu'à une qualité alimentaire). La partie métallique et les composés du plomb résultant des procédés de neutralisation et d'élimination du soufre sont ensuite ajoutés dans le four et fondus avec des agents fondants et réducteurs. Les sources de chaleur peuvent être, au choix, le pétrole, le gaz, le charbon, l'électricité, etc. On ajoute des agents de flux, qui fondent à une température inférieure à celle de la fusion des composés du plomb, non seulement pour diminuer celle-ci mais aussi pour fournir un solvant liquide qui capture plusieurs composés non désirés pendant le processus de fusion et de réduction. Lorsque le fondant commence à être pollué par toutes sortes d'impuretés provenant du processus de fusion, des scories commencent aussi à se former. Leurs propriétés physiques et chimiques, caractéristiques importantes pour décider de leur traitement ultérieur, dépendent entièrement de la composition chimique du fondant utilisé. On ajoute, par ailleurs, des agents réducteurs afin de réduire l'oxyde de plomb (PbO) et l'hydroxyde de plomb $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ en plomb métallique. Il s'agit habituellement d'un composé à base de carbone tel que du coke, de la houille ou une autre source naturelle. Une fois le procédé bien équilibré, le plomb métallique fondu commence à s'accumuler au fond de la cuve. Toutefois, comme il est mentionné plus haut, il est parfois fortement contaminé par d'autres métaux ayant une valeur économique. En conséquence, la barre de plomb doit subir un autre procédé d'affinage avant que du plomb pur puisse en être extrait (Figure 1.9) (Vassart, 1999).

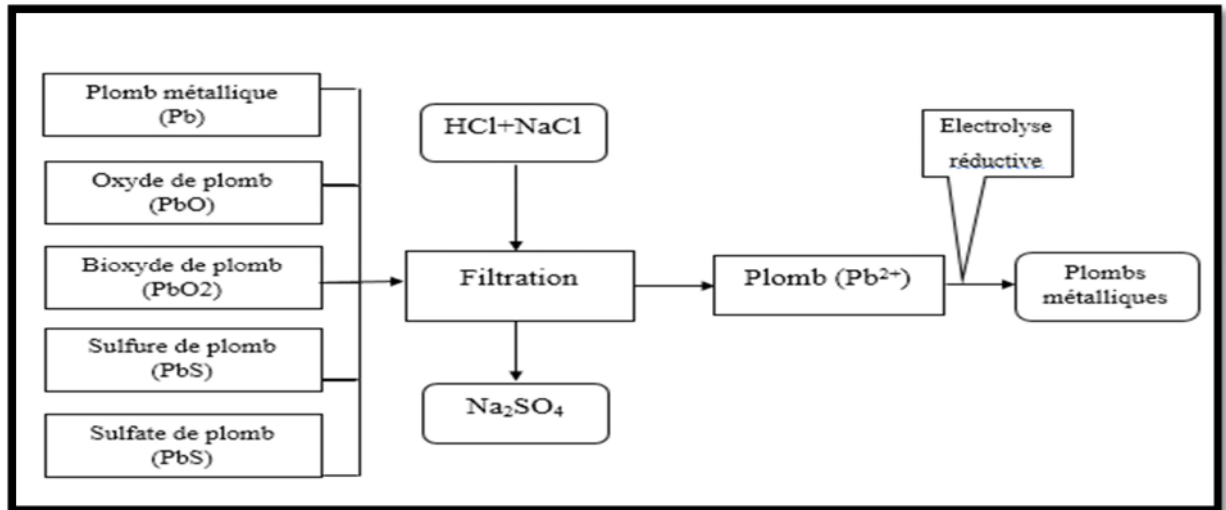


Figure 1.8 : Procédé électrochimique dans la production de plomb par méthode hydrométallurgiques.

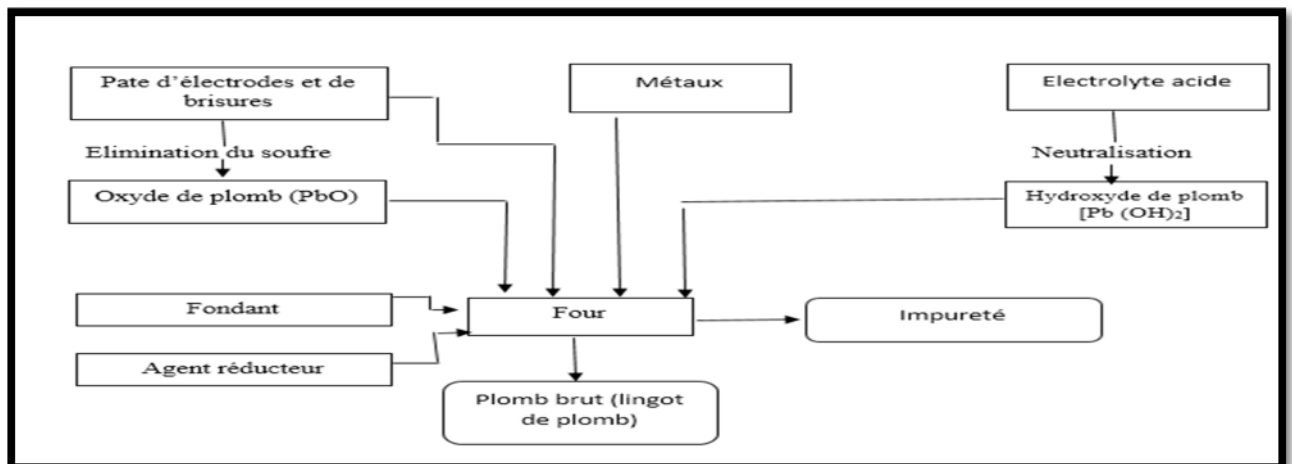


Figure 1.9 : Diagramme d'un procédé pyrométallurgique de fusion du plomb.

1.4.2. Cas du recyclage des batteries au lithium :

Les batteries lithium-ion sont constituées de métaux lourds, de produits chimiques organiques et de plastiques, dans une proportion de 5 à 20% de cobalt, 5 à 10% de nickel, 5 à 7% de lithium, 15% de produits chimiques organiques et 7% de plastiques. Cette composition peut varier légèrement selon le fabricant. Lorsque les déchets générés par les batteries lithium-ion épuisées sont correctement traités, les métaux lourds tels que le cobalt ou le lithium peuvent être récupérés. La récupération de ces métaux est également très importante et souhaitable pour la conservation et la défense de l'environnement (Kwade et Diekmann, 2018).

Ces dernières années, les pays ont renforcé leur législation en matière de processus de recyclage plus flexibles, afin de garantir la disponibilité de points de collecte accessibles permettant aux utilisateurs finaux de se débarrasser gratuitement de leurs piles usagées. Par exemple, l'UE demande à chaque État membre d'atteindre un taux de collecte minimal en 2015 compris entre 15 et 25% de piles et d'accumulateurs usagés avec un rendement de recyclage d'au moins 45 à 50%. Les méthodes existantes de recyclage et de régénération des BLI comprennent principalement des processus physiques et chimiques.

- Les processus physiques sont : Procédés de séparation mécanique, Traitement thermique, Processus mécano-chimiques, Processus de dissolution.
- Les processus chimiques comprennent : Lessivage acide, Biolixiviation, Extraction par solvant Précipitation chimique, Processus électrochimiques.

1.4.2.1. Les processus physiques :

Les procédés de recyclage physiques sont généralement appliqués en tant que prétraitements pour séparer les matériaux de la cathode des autres composants tels que les collecteurs de courant et les liants afin de réduire les impuretés et de faciliter les processus de recyclage ultérieurs (Li, et al., 2012).

1.4.2.1.1. Procédés de séparations mécaniques :

La séparation mécanique des BLI usagées a pour objectif de retirer les plastiques et les coques externes afin de concentrer les composants métalliques internes. Les méthodes couramment utilisées incluent : le concassage, le tamisage, la flottation, la séparation par gravité et la séparation magnétique (Bernardes et al., 2004).

- **Le broyage :** c'est la première étape de procédé de la séparation mécanique, consiste à modifier la taille des composants des BLI usagée, au cours de ce processus des gaz sont également libérés (Carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate d'éthyle et de méthyle (CEM) et le CO₂) (Figure 1.10) (Zhang et al., 2018)

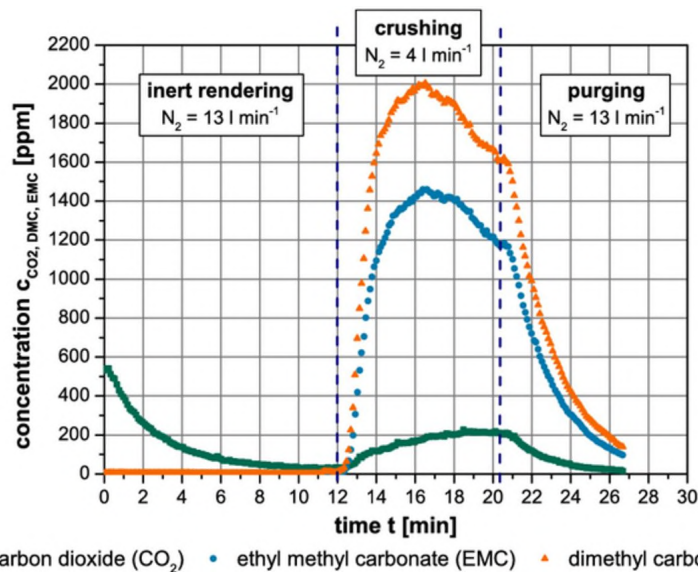


Figure 1.10 : Modification de la concentration de gaz libéré au cours des différentes phases d'un processus de broyage discontinu (Diekmann et al, 2017).

- **Le tamisage** : est une autre méthode physique préliminaire permettant de séparer différents composants des BLI. Par exemple, les plastiques, les séparateurs, les feuilles d'aluminium et les feuilles de cuivre existent principalement en fractions grossières (> 1 mm), tandis que les matériaux d'électrodes actives existent en fractions fines (<1 mm) (Wang et al., 2016).
- **Flottation** : La séparation par flottation est basée sur la différence de mouillabilité entre les matériaux de cathode et d'anode, dans laquelle les matériaux de cathode en couches sont généralement hydrophiles et les matériaux d'anode en graphite sont généralement hydrophobes. Un inconvénient de ce processus de séparation réside toutefois dans le fait que les matériaux des électrodes après le broyage sont souvent recouverts de couches organiques issues de la décomposition des électrolytes (Zhang et al., 2014).

Enfin, les composants ayant des densités différentes peuvent être séparés en fonction de la séparation par gravité, tandis que les impuretés magnétiques telles que le fer peuvent être éliminées avec le procédé de séparation magnétique (Li et al., 2012).

1.4.2.1.2. Traitement thermique :

Les procédés thermiques consistent généralement à chauffer le four dans une atmosphère contrôlée à une température comprise entre 100 et 150 ° C afin de séparer les additifs organiques et les adhésifs insolubles. Ils peuvent être divisés en deux catégories :

1. Un processus de traitement thermique, qui peut être appliqué pour éliminer les composants organiques, les liants et les électrolytes des BLI usagées et séparer les matériaux des capteurs de courant.
2. Un procédé de pyrolyse par réduction in situ a été récemment mis au point, qui présentait un grand potentiel dans les applications industrielles, dans lesquelles le LCO et le graphite étaient calcinés in situ à 1000 ° C sous atmosphère de N₂ pendant 30 min, et du Co, du Li₂CO₃ et du graphite étaient formés en tant que produits, qui étaient ensuite séparés par méthode de séparation magnétique par voie humide (figure 1.11).

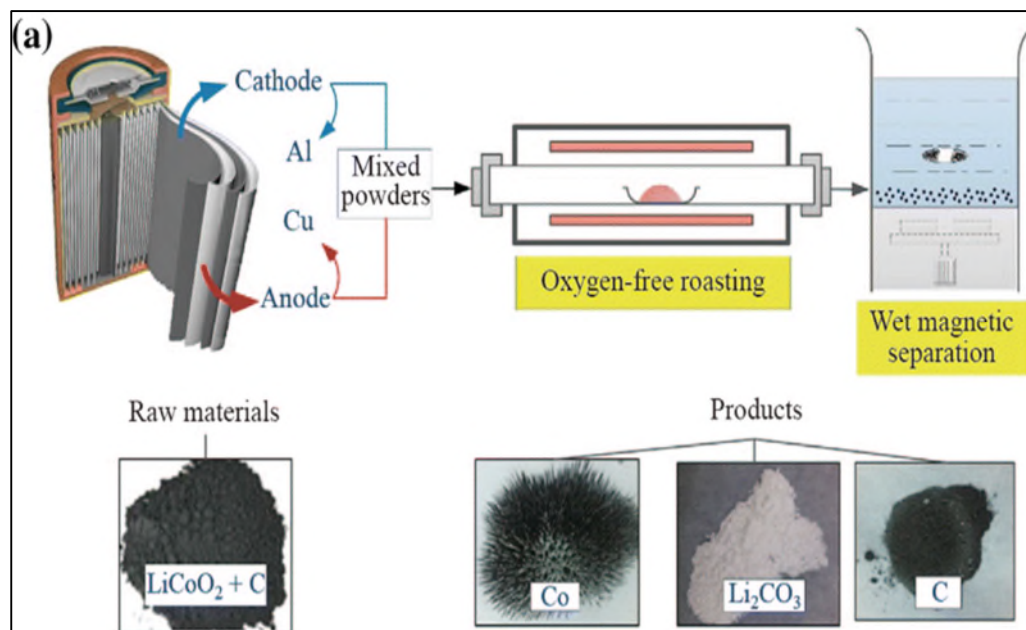


Figure 1.11 : Organigramme du procédé de séparation sans oxygène par torréfaction / magnétique par voie humide pour la récupération du Co, du Li et du C à partir de BLI usagée (Li et al., 2016).

1.4.2.1.3. Procédés de dissolution :

Le processus de dissolution offre une plus grande efficacité dans la récupération des composants précieux des batteries usagées. Les matériaux cathodiques et anodiques étant fixés aux plaques collectrices de courant (feuilles de cuivre et d'aluminium) à l'aide de liants de poly fluorure de vinylidène (PVDF) solubilisés, les solvants organiques sont nécessaires pour dissoudre les liants de PVDF afin de séparer les matériaux d'électrode des feuilles d'aluminium. Parmi les solvants qui ont réussi à ce stade, on peut citer le N, N-diméthylformamide (DMF), le N, N-diméthylacétamide (DMAC), la N-méthylpyrrolidone (NMP) et le diméthylsulfoxyde (DMSO) (Zhou et al., 2010). La meilleure méthode de séparation était un traitement à la NMP à environ 100 ° C pendant une heure. En effet, la NMP présente une bonne solubilité pour le PVDF (environ 200 g kg⁻¹ de solvant) et possède un point d'ébullition élevé (environ 200 ° C). De plus, ce traitement permet de récupérer le Cu et l'Al sous leur forme métallique par simple filtration à partir de la solution de NMP. Dans l'ensemble, l'immersion d'électrodes dans la N-méthyl pyrrolidone (NMP) est la méthode la plus commode pour séparer les matériaux actifs de Cu et d'Al. De plus, la NMP est facilement vaporisée pour être récupérée.

Pour améliorer encore l'efficacité de récupération des processus de dissolution, ont introduit la technologie assistée par ultrasons, qui ont proposé un nouveau procédé de récupération du Co à partir de BLI usés, dans lequel le lavage par ultrasons a été testé pour la première fois comme alternative pour améliorer l'efficacité de la récupération du Co et réduire la consommation d'énergie et la pollution. Ici, la séparation par lavage par ultrasons doit être effectuée à des températures inférieures à 55 ° C, ce qui permet de conserver l'énergie et d'obtenir de meilleurs résultats de récupération. La technologie assistée par ultrasons a également de nombreuses applications dans les processus de séparation chimique. Bien que les processus de dissolution séparent efficacement les matériaux des électrodes des collecteurs de courant, il convient de mentionner le coût élevé et la toxicité élevée des solvants organiques (Li et al., 2009).

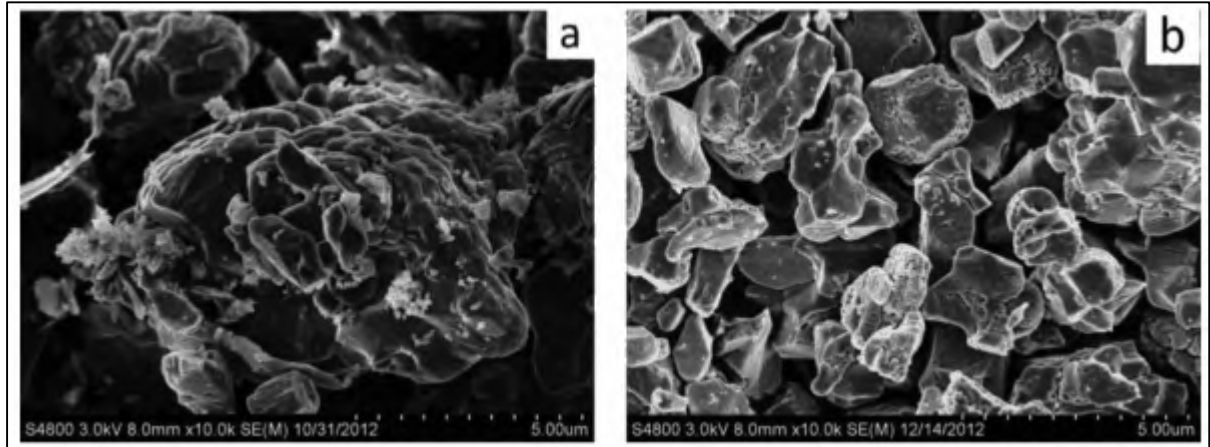


Figure 1.12 : Cristaux de LiCoO_2 utilisés avant (a) et après (b) traitement par ultrasons à 120°C pendant 6h (zhnag et al., 2014).

1.4.2.1.4. Les processus chimiques :

Les processus chimiques sont principalement des méthodes hydrométallurgiques impliquant une lixiviation à l'acide ou à une base, une extraction par solvant, une précipitation chimique, un processus biologique et un processus électrochimique ou une combinaison de ces procédés (Ordoñez et al, 2016).

1.4.2.2.1. Lessivage chimique (Lixiviation) :

La lixiviation est généralement utilisée pour dissoudre les métaux dans les matériaux épuisés de la solution solide à la solution en vue de leur traitement ultérieur. La lixiviation peut être considérée comme une étape de prétraitement avant les processus ultérieurs de purification et de séparation. Par conséquent, l'efficacité de la lixiviation influence fortement le recyclage global des métaux. Il existe deux types de procédés de lixiviation, la lixiviation alcaline et la lixiviation acide ; ce dernier attire plus d'attention que l'ancien en raison de son efficacité accrue. La lixiviation alcaline avec un système à base d'ammoniac [(ammoniac (NH_3), carbonate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), chlorure d'ammonium (NH_4Cl) ou d'autres réactifs alcalins]) est relativement sélective en éléments spécifiques, tels que Ni, Co et Li, en raison de la formation de complexes métalliques stables d'ammoniac. Ku et al. ont utilisé un système de lixiviation alcalin, avec NH_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ comme agent de lixiviation et sulfite d'ammonium [$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$] comme agent réducteur pour enquêter sur la lixiviation comportement de Ni, Co, Mn, Al et Cu. Ils ont découvert que le Co et le Cu étaient complètement lessivés, car ils pouvaient former des ions complexes stables ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ et Cu

(NH_3) $_4^{2+}$). Le Ni n'était lessivé que modérément, tandis que Mn et Al étaient à peine éliminés par lessivage (Zhang et al., 2018).

1.4.2.2.2. Précipitation chimique :

La précipitation chimique des métaux précieux des solutions de lixiviation donne des composés insolubles. En général, les précipitants incluent l'hydroxyde de sodium, l'acide oxalique, l'oxalate d'ammonium et le carbonate de sodium, qui peuvent tous réagir avec les ions cobalt et lithium pour former des précipités insolubles d'hydroxyde de cobalt (Contestabile et al., 2001) l'oxalate de cobalt, le phosphate de lithium et le carbonate de lithium. Outre le recyclage des métaux précieux, la précipitation chimique peut également être utilisée pour éliminer des traces d'impuretés, telles que le fer, le cuivre ou l'aluminium. Le processus de séparation par précipitation chimique dépend des différentes solubilités des composés à certaines valeurs de pH et à certaines températures, qui doivent être soigneusement contrôlées pendant la précipitation.

La précipitation chimique a été largement appliquée en raison de ses faibles besoins en équipements, de sa simplicité d'utilisation et de ses coûts bas. Et en termes de recyclage, les facteurs clés à prendre en compte sont la sélection des précipitants appropriés et la détermination des conditions optimales pour éviter la dissolution précipitée (Granata et al., 2012).

Chapitre 2 :

Recyclage des batteries en Algérie cas de l'ENPEC de Sétif

2.1. Présentation de l'entreprise :

2.1.1. Historique :

L'Entreprise Nationale des Produits de l'électrochimie dénommée (ENPEC) a été créée en 1969, elle fait partie du ministère des industries lourdes. Elle est issue de la restructuration de l'ex-Société Nationale des Industries Electriques et Electroniques « SONELEC » en 1982.

L'activité première de l'ENPEC consistait en la fabrication et la commercialisation des batteries au plomb de démarrage des véhicules dans son grand complexe Piles et Accumulateurs (CPA) de Sétif et celui d'Oued Smar à Alger. Le CPA de Sétif est doté aussi d'une unité de fabrication de piles salines.

Les travaux au niveau du CPA de Sétif ont débuté en septembre 1971 et se sont achevés fin 1973. Le complexe a été mis officiellement en service « production » en 18 Janvier 1974 et a été par la suite enrichi par trois nouvelles unités industrielles :

- 1- L'unité Affinage de plomb en 1993 (Le recyclage de plomb) à Sétif dans le but de couvrir la totalité des besoins des unités accumulateurs de l'ENPEC en plomb dur.
- 2- L'unité de production de l'électrolyte de Sétif créée en 1996 dans le but de fournir aux clients un package composé d'une batterie et de bouteilles d'électrolyte ($d=1.28$) de bonne qualité.
- 1- L'unité Accumulateurs SOUGUEUR en 1999.

Le complexe de SETIF joue un grand rôle dans le développement du pays dans le domaine des industries lourdes en production électrochimique. Il est doté d'un laboratoire de contrôle pour réaliser les tests chimiques, physiques et une station d'épuration des eaux industrielles. Les principaux produits fabriqués par l'entreprise sont :

- Les batteries de démarrage : 700 000 batteries par an
- Les piles électriques : 40 millions par an
- Le plomb de seconde fusion : 7000 tonnes par an
- Les électrolytes et l'eau déminéralisée : 6,5 millions de litres par an.

2.1.2. Situation géographique :

Le projet de deux unités (ENPEC / Unité Accumulateurs) et (Unité Affinage de plomb) est installée au niveau de la zone industrielle BP 19 à 3 km de la ville de Sétif (Figure 2.1).



Figure 2.1 : Localisation de l'entreprise (ENPEC).

2.1.3. Structure de l'entreprise :

L'entreprise emploie environ 700 agents dont de nombreux cadres qualifiés pour l'encadrement qui se répartissent sur plusieurs structures (Figure 2.2)



Figure 2.2 : L'organigramme de l'entreprise ENPEC.

L'Unité d'affinage de plomb (UAP) est structurée en processus selon l'organigramme hiérarchique suivant :

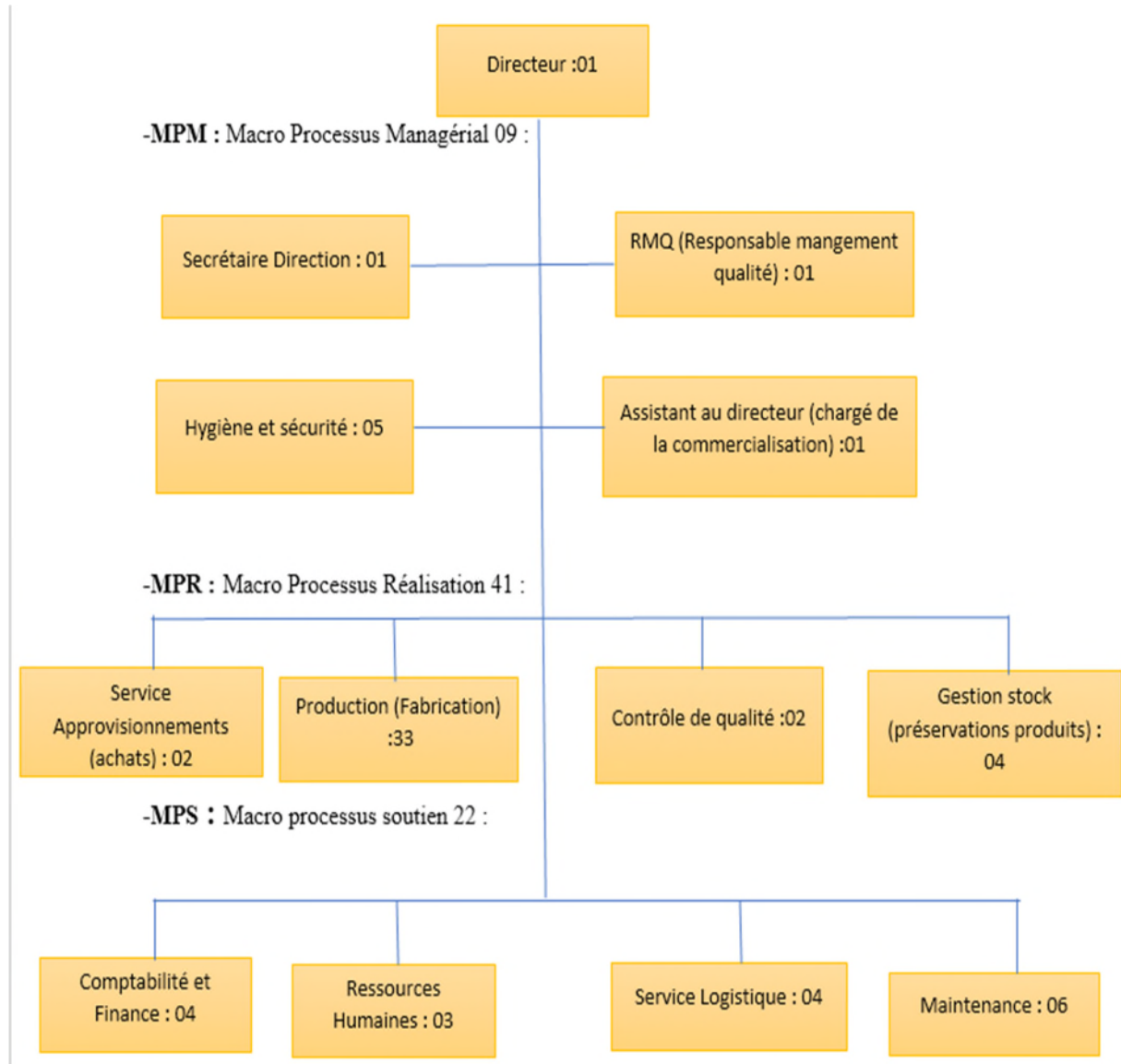


Figure 2.3 : Organigramme de l'unité d'Affinage de plomb.

2.2. Etapes de recyclage des batteries usagées au sein de l'entreprise (ENPEC) :

Au sein de l'unité de recyclage des batteries usagées et l'affinage du plomb (UAP), le but est d'assurer la fabrication des lingots d'alliage de plomb de seconde fusion à partir du recyclage des déchets de la production et des batteries usées. Le recyclage des batteries au plomb est rendu complexe par la présence des matériaux très différents (plomb métallique, pâte de plomb, solution d'acide sulfurique, polypropylène) et par la dangerosité de certains de ces composants. Le recyclage au sein de l'unité (UAP) s'effectue dans une section qui

contient plusieurs machines, et qui seront bien décrites dans la partie suivante. Afin d'y parvenir, les batteries usagées passent par trois grandes étapes principales :

2.2.1. Phase de broyage :

Cette première phase consiste à séparer les constituants principaux des batteries (plastique, plomb et acide). Les plastiques (principalement le polypropylène PP) sont envoyés à d'autres usines de recyclage de ce type de matériau. La pâte (oxydes-sulfates de plomb) et les grilles (métalliques) de plomb passent à la phase suivante de traitement (fusion), quant à la solution acide des batteries, elle est neutralisée à l'aide de chaux éteinte. Les étapes du broyage sont résumées dans la figure 2.4.

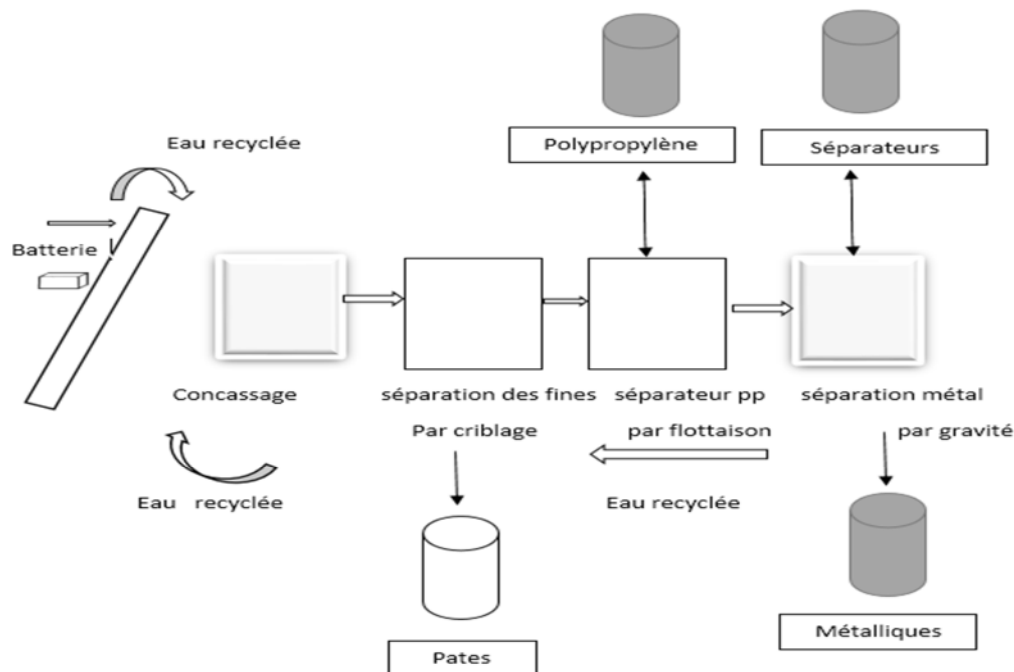


Figure 2.4 : Phase de Broyage au niveau de l'UAF de Sétif.

2.2.2. Phase de fusion/réduction :

La deuxième phase du procédé de recyclage du plomb consiste à traiter le plomb métallique et les oxydes-sulfates, ainsi que les produits provenant des unités accumulateurs de l'ENPEC (plaque, pâte d'empattage et crasses de plomb) et les produits provenant du démontage des batteries industrielles (plaques et bornes de connections). Les déchets plombeux sont introduits dans un four rotatif de fusion/réduction (Figure 2.5). Ce four a une capacité de 3m^3 , environ 12 Tonnes par charge. Sa température de fonctionnement est comprise entre 800 et 900°C . Le métal coulé du four après des cycles de 3 à 5 h, appelé

plomb d'œuvre. Les produits finis du procédé de fusion/réduction sont le plomb d'œuvre brut et la scorie (résidus non revalorisables). Ce dernier est expédié en décharge industrielle spécifique.

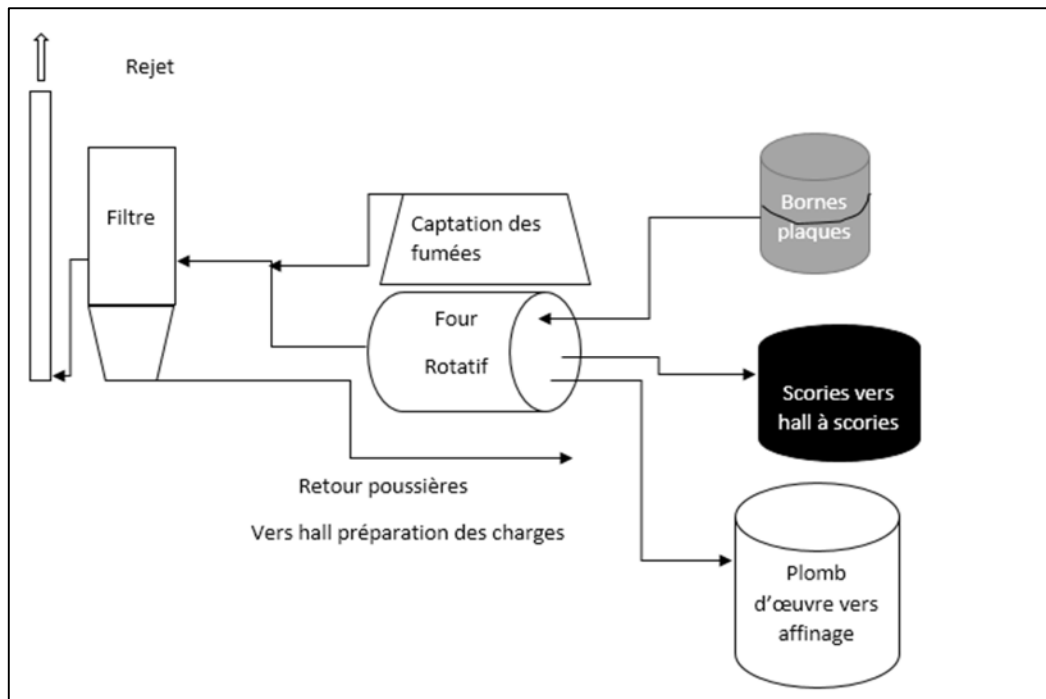


Figure 2.5 : Schéma du fonctionnement de l'atelier four.

2.2.3. Phase d'affinage/ lingotage :

Dans cet atelier, le plomb d'œuvre brut transféré du four de fusion/réduction va être transformé en plomb affiné répondant aux spécifications strictes des clients.

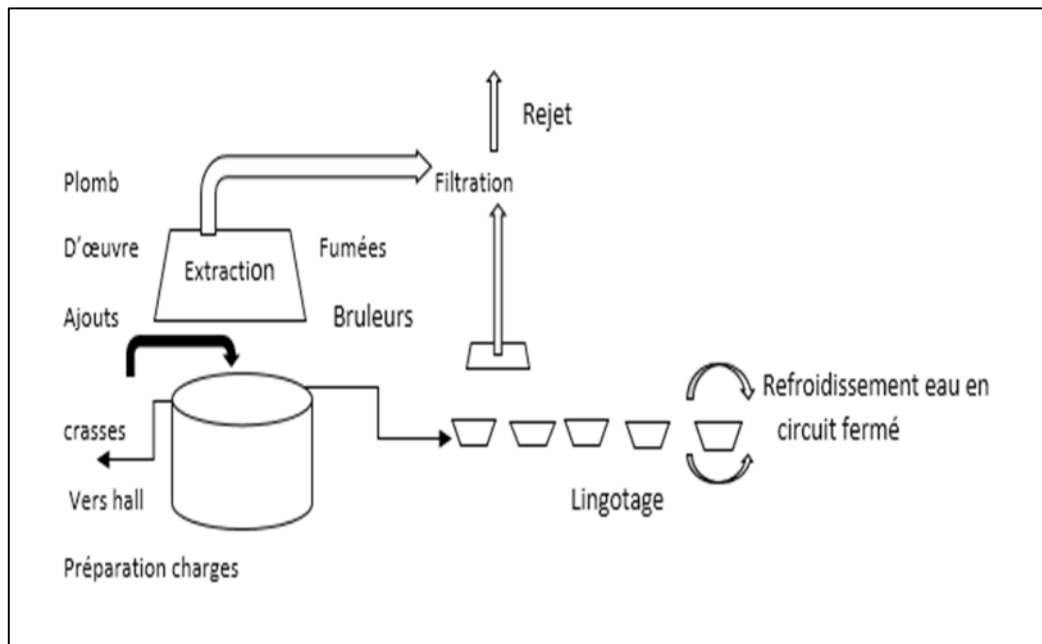


Figure 2.6 : Atelier affinage

Tout le processus d'affinage est réalisé sous le contrôle du laboratoire dont les analyses pour valider chacune des étapes résumer dans la figure 2.7.

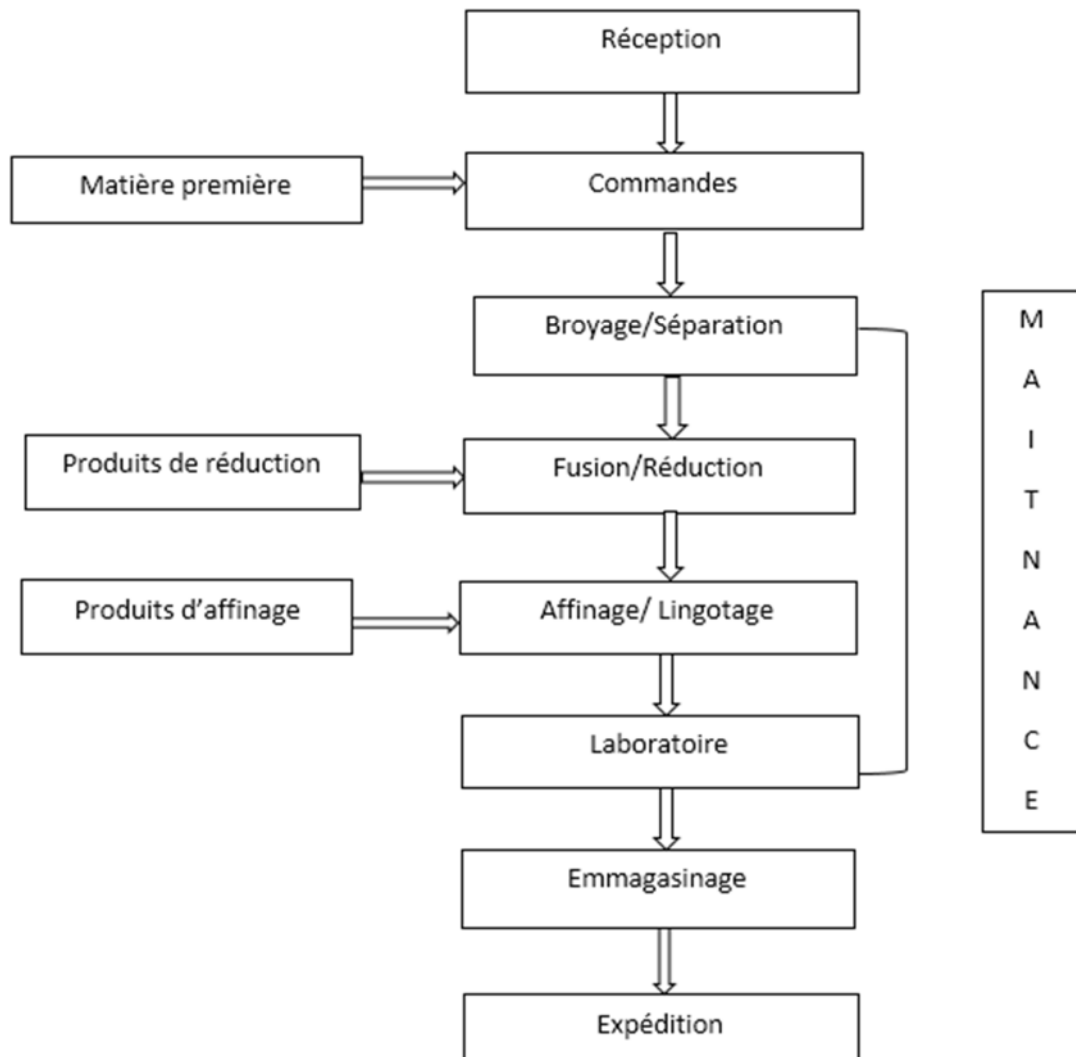


Figure 2.7 : Schéma général de fabrication des lingots de plomb.

2.3. Méthodes et procédés utilisés au niveau de l'UAP :

2.3.1. Lieu de stockage :

Les batteries usagées au plomb qui arrivent au sein de l'unité sont acheminées par les ferrailleurs pour les déposer et les stocker sur une dalle étanche (Figure 2.8).



Figure 2.8 : Aire de stockage des batteries usagées arrivant au sein de l'unité.

2.3.2. Broyage :

Avant le broyage, les batteries usagées passent auparavant par le poste de tri où elles sont contrôlées en écartant tout objet nuisible : bois, ferrailles, pierres...etc. Elles sont ensuite chargées dans un broyeur à marteau (figure 2.9(a)) qui les réduit en morceaux à raison de 4 tonnes/heure, correspondant à une moyenne de 270 batteries.

La séparation des différents constituants du broyat obtenu est réalisée à l'aide d'un séparateur hydrodynamique (Figure 2.9(b)). Le plomb et les plastiques sont séparés dans des réservoirs par gravité dans l'eau, dans une série de réservoirs où les matières se déposent ou flottent selon leurs densités relatives. Les matières lourdes comme les métalliques (grille et connections) coulent au fond et les matières légères comme le plastique continuent de flotter à la surface. Les matières lourdes sont constamment retirées par une chaîne de halage et les plastiques flottant à la surface sont retirés sur un tamis ou par une visse de décharge (figure 2.9(c)), le plastique lourd et l'inclusion qui ne se séparent pas complètement flotteront par le flux d'air (ventilation).

Les produits plombés (Grilles, connections et pâtes de plomb) combinés avec l'acide usé obtenus sont dirigés et stockés dans un bâtiment équipé d'une dalle étanche (Voir la figure 2.10(A)), L'électrolyte quant à lui, sera dirigé vers un réservoir et sera séparé des

produits plombeux par décantation (voir la figure 2.10(B)), puis pompé vers une station d'épuration qui a pour but de neutraliser l'acide. L'usine est organisée de sorte que tous les liquides des effluents du procédé sont intégralement recyclés.

Le polypropylène, provenant des enveloppes des batteries est acheminé vers l'aire de stockage pour être vendu à des utilisateurs spécialisés dans la valorisation de cette matière.

Les stériles n'ayant aucune valeur marchande sont acheminés en décharge industrielle.

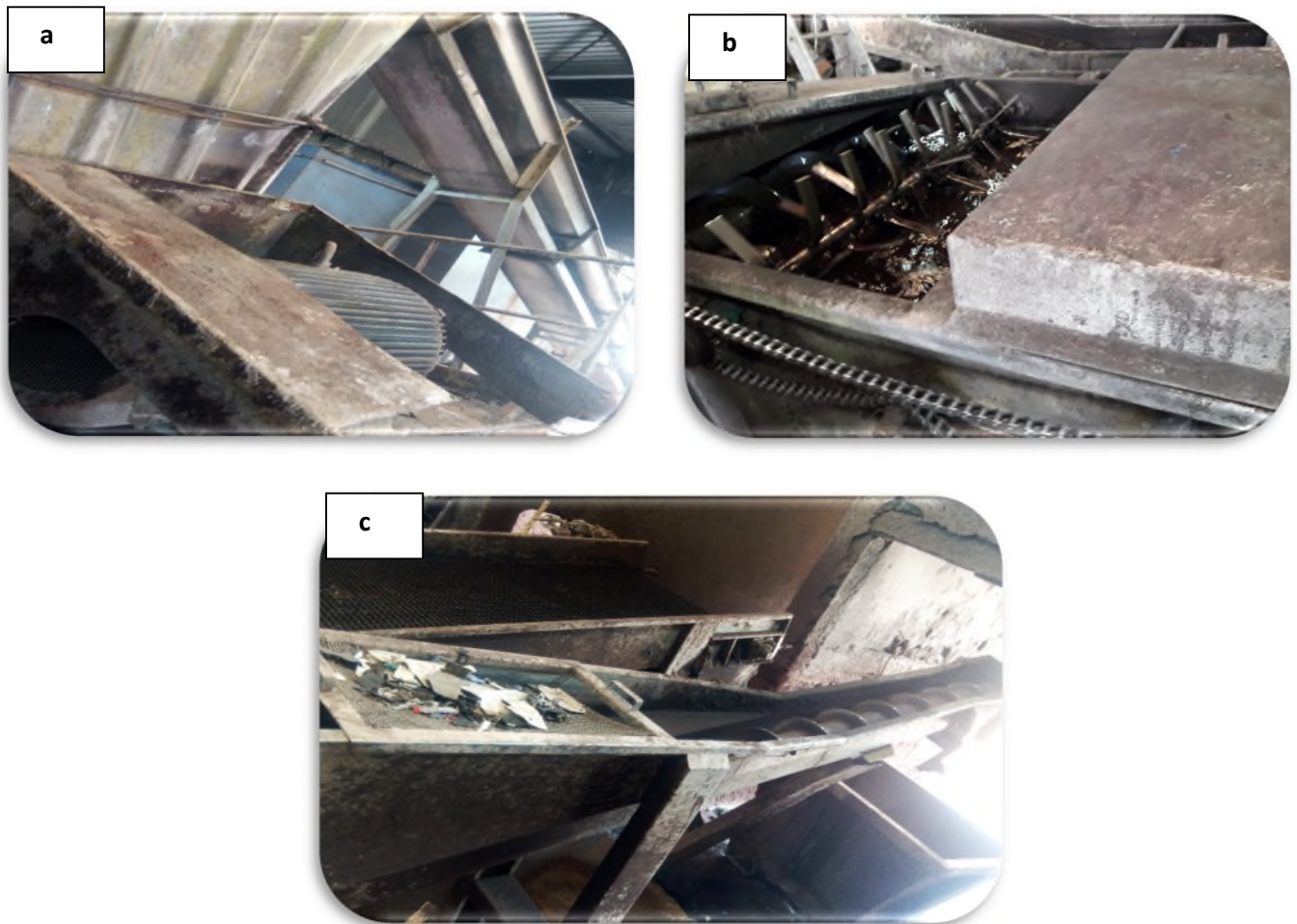


Figure 2.9 : (a) broyeur a marteau, (b) Séparateur hydrodynamique et (c) tamis de plastique et visse métallique.

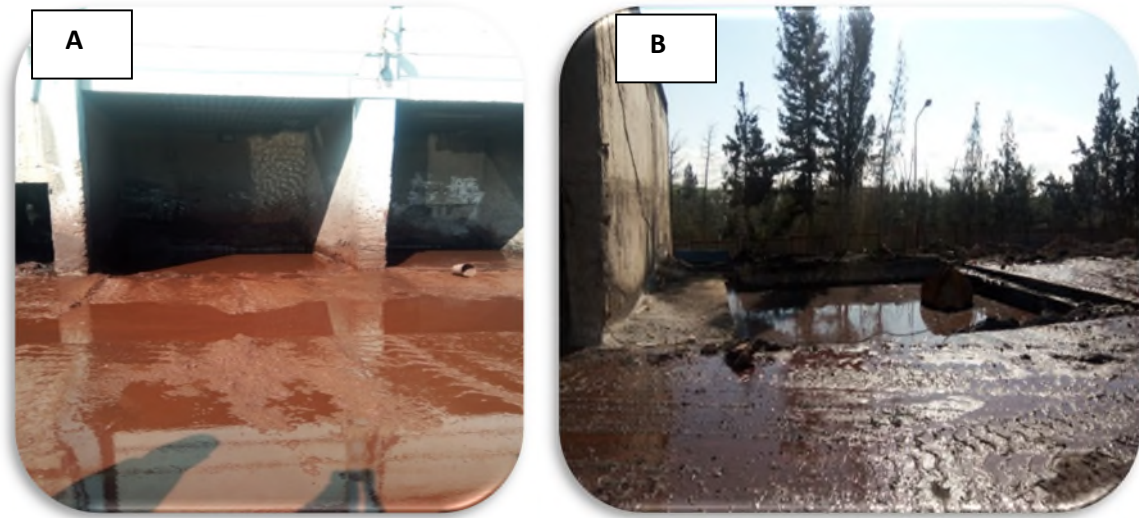


Figure 2.10 : (A) Bâtiment de stock des produits plombeux combinés avec l'acide usé.
(B) réservoir de l'électrolyte.

2.3.3. Fusion/Réduction du plomb :

Cette étape est précédée par l'allumage du four via un bruleur alimenté avec 75% d'air et 25% d'oxygène. Afin de produire l'oxygène nécessaire à la combustion, l'entreprise dispose de deux colonnes remplies de tamis moléculaires (figure 2.11), ayant la faculté de piéger l'azote contenu dans l'air, en laissant filtrer l'oxygène.



Figure 2.11 : Colonnes génératrices d'oxygène.

L'air est comprimé avec un débit d'entrée $Q = 1146$ l/s à une température de 160°C . Il est ensuite injecté dans une colonne du générateur. Le tamis moléculaire adsorbe l'azote et laisse passer l'oxygène qui sort en haut de la colonne, après refroidissement à une température de 35°C . La capacité d'adsorption et la filtration d'azote à travers le tamis est limitée. Il faut régulièrement permuter d'une colonne vers la deuxième afin de fournir un débit d'oxygène quasi constant. La première colonne est alors en régénération et l'azote contenu dans la colonne saturée est alors rejeté dans l'atmosphère. A la sortie, l'oxygène est comprimé à une pression entre 6 à 10 Bar avec un rendement de 90% de pureté.

Après la génération de l'oxygène nécessaire pour le bruleur du four, la fusion et la réduction des résidus plombeux provenant des batteries usagées est enclenchée. Cette étape se déroule en cinq phases :

2.3.3.1. Chargement du four

Le chargement du four se fait par une chargeuse composée d'une cuillère rotative de $0,9$ m^3 montés sur chariot (Figure 2.12). Elle prépare la charge introduite dans chaque four en mélangeant les différents composants : Métallique, Pates, carbonates, Charbon, Fer et déchets de plaques (Tableau 2.1).

Le chargement peut se faire en plusieurs fois à conditions de ne pas dépasser la charge de 20 tonnes par four. La charge maximale du four est de 3 m^3 .



Figure 2.12 : Cuillère de charge.

Tableau 2.1 : Recette de charge pour four rotatif de fusion et réduction.

Ordre	Matières	Equivalent Nombre de cuillères
1	Fer	1 C
2	Déchets de plaques	1C
3	Métalliques	1C
4	Pates	1,5C
5	Charbon	1C
6	Carbonate de sodium	1C

2.3.3.2. Phase de séchage :

La durée de cette phase est en fonction du degré d'humidité des produits chargés. Par exemple, l'humidité de la pâte désulfatés de plomb (oxydes-sulfatés) est d'environ 10%. Cette humidité est d'ailleurs en fonction du temps d'entreposage de la pâte. Tant qu'il y aura de l'humidité dans le four, la température n'augmente pas, toute la chaleur produite par le bruleur étant convertie en chaleur latente de vaporisation. . Règlement de la vitesse de rotation du four à petite vitesse pour réduire les envolées de poussières. Dès que la vapeur disparaît de la cheminée, on sait que la phase de séchage est terminée. On entre alors dans la phase de réduction.

2.3.3.3. Phase de réduction/fusion :

Afin d'optimiser le processus de fusion des produits plumbeux, on commence par baisser le débit du gaz dans le bruleur car la montée en température est rapide. Ensuite, la vitesse du four rotatif est accélérée pour favoriser l'échange thermique. Si la chauffe est trop rapide, le dessus de la charge a tendance à se liquéfier et forme alors une couverture thermique empêchant la diffusion de la chaleur. Des blocs risqueraient de se former et de se

retrouver non fondus à la coulée. Pour augmenter la productivité du four et séparer partiellement le plomb doux du plomb antimonial, sur certaines charges contenant du plomb métal, procéder à une piquée ; celle-ci consiste à vider le four du plomb déjà fondu. Cette opération doit se faire à basse température (Maximum 600°C) pour ne pas avoir d'entraînement de scories fondues. Elle présente l'avantage de favoriser le mélange dans le four. La température de désulfuration est comprise entre 800°C et 1000°C. La réduction s'opère en 4h. Poursuivre l'opération ou augmenter la température, risque d'oxyder le Pb. Pour avoir une bonne indication, ouvrir la porte et arrêter le bruleur ; la charge et le réfractaire doivent alors avoir une couleur rouge clair.

Toute cette phase de séchage et de fusion/réduction est supervisée à partir d'une tour de contrôle (Figure 2.13).



Figure 2.13 : Tour de contrôle.

2.3.3.4. Phase de coulée :

Cette phase se réalise par basculement du four dans les poches de coulée. Une observation visuelle permet une première analyse. Le plomb et les scories sont coulés ensemble. C'est lors de la coulée que l'on peut déterminer si la réduction a été correctement menée (température et temps). Une poche venant d'être coulée ne doit pas fumer (la fumée signifie que la température est trop élevée et que la réduction n'est pas terminée) (Figure 2.14). Le dessus de la poche doit reprendre très vite (quelques minutes). Les scories doivent

avoir une surface légèrement boursouflée non liquide et noire. De petits cratères doivent laisser apparaître quelques flammèches jaunes (signe qu'il reste encore un peu de charbon).



Figure 2.14 : Four rotatif en phase de coulée.

Un excès de charbon dans la charge a tendance à faire mousser les scories après la coulée, ce qui peut provoquer des débordements de poche. Dans ce cas, réduire le pourcentage de charbon. Cette phase de fusion est à l'origine de la génération du plomb d'œuvre nécessaire à la fabrication des lingots. En outre, cette phase est aussi génératrice de déchets ultimes comme les scories sodiques et les poussières provenant des filtres de fumées.

2.3.3.5. Phase de séparation des scories :

Une coulée de fusion contient du plomb et des scories. On place la coulée dans un réchauffeur pour maintenir le plomb à la température de coulée. Ensuite, on procède au refroidissement des scories pour qu'elles se solidifient. Elles refroidissent très rapidement au contact de l'air et de la paroi de la poche de refroidissement, Il est nécessaire qu'elles soient assez refroidies pour obtenir une résistance mécanique suffisante pour assurer leurs démoulages.

2.3.4. L'affinage du plomb :

Le plomb d'œuvre sorti du four de fusion/réduction est un produit semi-fini qui doit être affiné pour obtenir les caractéristiques techniques, mécaniques et chimiques homogènes, définies par les clients. Le but des opérations d'affinage est d'obtenir un plomb doux à 99,99 %, par une extraction sélective des impuretés. L'affinage

s'effectue sur du métal liquide à des températures données, dans des cuves semi-sphériques munies d'agitateur à hélice, permettant de véhiculer les réactifs et les rajouts (figure 2.15). Deux cuves de capacité unitaire de 25 tonnes et une cuve de capacité 50 tonnes destinée à l'affinage de métal d'œuvre (plomb). Les émissions atmosphériques provenant de ces cuves sont collectées et traitées par des filtres à manches et qui seront bien décrites dans la partie suivante. Les filtres sont systématiquement nettoyés et la poussière provenant du nettoyage des filtres est remise dans le four pour récupérer le plomb.



Figure 2.15 : Cuve d'affinage semi-sphérique munis d'agitateur à hélice.

La phase d'affinage et de lingotage d'un plomb s'opère en trois étapes essentielles :

2.3.4.1. Décrassage :

C'est la première opération d'affinage du plomb d'œuvre, afin d'extraire le cuivre par un écumage (figure 2.15). Pour ce faire, le protocole suivant est adopté :

- Introduire progressivement 05 à 06 pelles de stériles de batteries, Pour aider à rompre et faciliter la collecte de la crasse obtenue ;
- Porter la température du bain des cuves à $460^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$;
- Mettre en marche l'aspirateur ;
- Mettre en marche l'agitateur ;

- Laisser agiter pendant 15minutes, conduit à la formation d'une crasse cuivreuse ou « dross » qui surnage sur le plomb liquide. Elle est constituée de sulfures de cuivre, de fer, de nickel et de cobalt. Elle peut contenir, en outre, des métaux rares comme l'indium.
- arrêter l'agitateur et procéder au nettoyage de la surface du bain de la crasse obtenu ;
- Contrôler l'aspect visuel de la surface du plomb des cuves ;
- 02 à 03 décrassages sont nécessaires, dépendant la nature du plomb d'œuvre.



Figure 2.16 : La crasse obtenue lors de décrassage.

2.3.4.2. Nettoyage :

C'est l'étape nécessaire avant toute opération de rajout afin d'éliminer les éléments indésirables (Fer, zinc, sodium, manganés) ...etc.

- Baisser la température du bain des cuves à $400^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}$;
- Ajouter 25Kg de soude caustique (NaOH) ;
- Ajouter 10 à 15Kg de chlorure de sodium (NaCl) ;
- Mettre en marche l'agitateur ;
- Incorporer progressivement 1 sac (25Kg) de nitrate de soude (NaNO_3) ;
- Laisser agiter pendant 20min.

-Si la granulation ne s'opère pas, ajouter de la chaux ;

-Effectuer 02 à 03 nettoyages.

Au terme de cette étape, le responsable qualité prélève un échantillon de plomb de la cuve et effectue une analyse complète à l'aide de l'appareil d'adsorption atomique. En fonction des résultats de cette analyse et du type de produit fini demandé, les agents d'affinage passent à l'étape de rajouts appropriée.

2.3.4.2.1. Méthode d'échantillonnage :

A la fin de l'étape de nettoyage dans le processus d'affinage, nous avons prélevé un échantillon de plomb sous forme de disque à l'aide d'une cuillère (figure 2.17) dans la cuve lors de l'étape de nettoyage, ensuite nous l'avons laissé sécher.



Figure 2.17 : cuillère de prélèvement.

2.3.4.2.2. Traitement des échantillons prélevés :

Au laboratoire, nous avons enlevé la première couche de l'échantillon séché, pour éviter l'oxydation de plomb en contact avec l'air.

A l'aide d'une balance analytique, nous avons pesé une masse de 6g d'échantillon de plomb, le mettre dans une fiole jaugée (figure 2.18 (a)).

Dans une hotte, ajout de 10ml d'acide nitrique (HNO_3) concentré et 20 ml d'eau distillée. Mélanger le tout avec agitateur après avoir mis un couvert à la fiole jaugée.

Ensuite, nous avons chauffé l'ensemble avec précaution pendant quelques minutes (3 à 5 min) sans ébullition pour dissoudre le métal (figure 2.18 (b)). Après cette étape, le métal fondu est

versé dans une autre fiole de 100ml et l'échantillon est dilué à 100ml avec de l'eau distillée et laisser refroidir.



Figure 2.18 : (a) Balance analytique. (b) la hotte et le four pour chauffer l'échantillon.

2.3.4.2.3. Analyse de l'échantillon prélevé par Spectrométrie absorption atomique :

La spectrométrie d'absorption atomique, ou SAA, est une technique d'analyse élémentaire qui fournit des informations quantitatives sur plus de 50 éléments différents. Des concentrations aussi faibles que des parties par milliard (ppb) peuvent être déterminées pour certains éléments, les parties par million (ppm) étant plus courantes pour divers métaux. Cette méthode présente plusieurs avantages par rapport aux autres. Par exemple, cette technique mesure la concentration totale d'un élément, quelle que soit sa forme. De plus, la longueur d'onde utilisée est spécifique à l'élément testé, il n'y a donc aucune interférence d'autres éléments dans l'échantillon, ce qui en fait une technique rapide et simple.

L'analyse de plomb affinée a été réalisée avec la spectrométrie d'absorption atomique à flamme au niveau du laboratoire de l'UAP (figure 2.19).



Figure 2.19 : Appareil d'adsorption atomique.

Nous avons commencé d'abord par allumer l'ordinateur et le spectromètre, ensuite ouvrir le logiciel SAA et une nouvelle feuille de calcul, puis « Ajouter une méthode »

- Définissez les paramètres Type / Mode comme suit :

Type = Flamme

Elément = Cu, Fe, Ag, Mn, Sb

Mode d'échantillonnage = manuel

Mode Instrument = Absorbance

Type de flamme = Air / Acétylène

Débit d'air = 4bar

Débit d'acétylène = 1,1 bar

- Définissez les paramètres optiques comme suit :

Longueur d'onde = 253,65 nm

Fente = 0,7 nm

- Définissez les paramètres de mesures comme suit :

Mode d'étalonnage = concentration

Temps : Mesure = 3

Temps : délai de lecture = 3

Réplique : Standard = 3

Réplique : échantillon = 3

Précision (%) : Standard = 1.0

Précision (%) : Échantillon = 1.0

2.3.4.3. Rajouts :

Cette opération consiste au rajout des éléments dopant (Antimoine, Arsenic, Sélénium, Argent, Cuivre ...) conformément aux spécifications des clients désirant acheter les lingots finis.

Après l'incorporation des ajouts, le responsable qualité effectue une analyse chimique avant la coulée pour attester de la conformité des teneurs des éléments d'addition :

- S'il y a non-conformité, effectuer les opérations de retraitage ou de rajouts appropriés.
- Si le plomb affiné est conforme, le métal est retiré, puis pompé vers la chaîne de coulée (figure 2.20 (A)) pour être conditionné dans une chaîne sous forme des lingots et d'alliage de 30Kg (figure 2.20 (B)).

Ces fardeaux sont repérés par un code couleur spécifique au type d'alliage. Puis ces fardeaux sont stockés avant d'être transportés pour être réutilisés dans les unités de fabrication des batteries ou vendus à des clients.

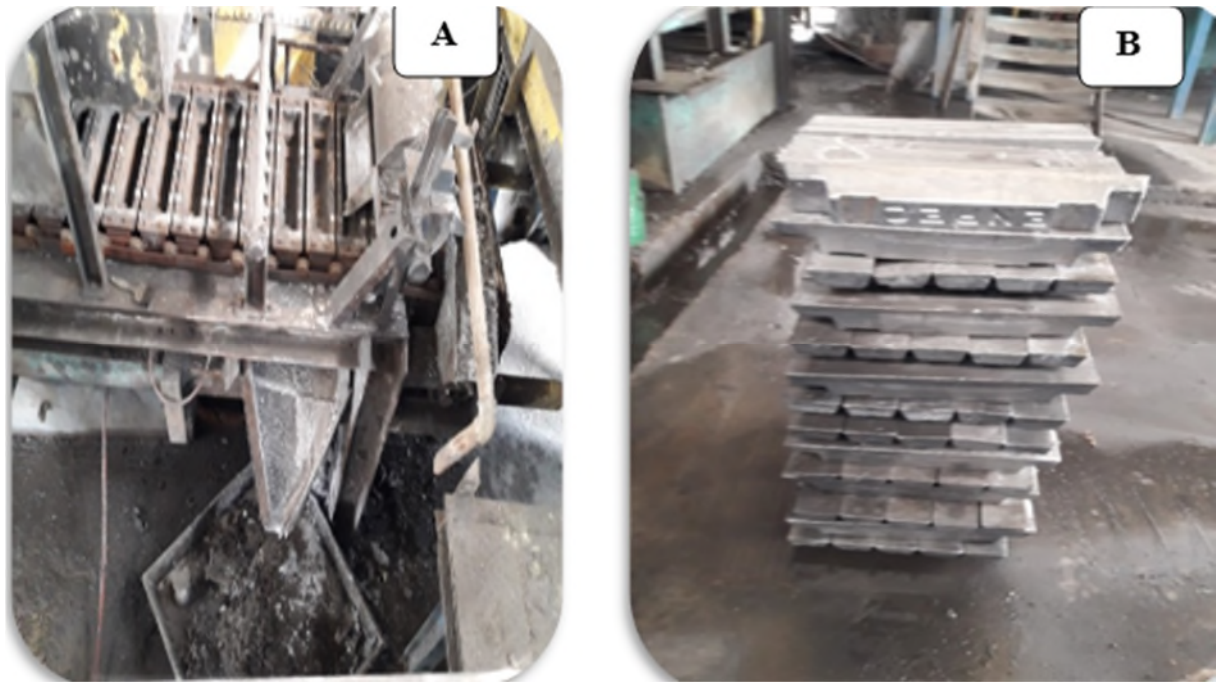


Figure 2.20 : (A) Chaîne de coulée d'alliage et (B) lingot de plomb déposé en fardeaux.

2.4. Traitement des déchets au sein de l'entreprise

2.4.1. Le traitement des fumées industrielles

Afin de préserver la qualité atmosphérique, l'entreprise a équipé les cheminées des ateliers four et affinage de filtres à manches (Figure 2.21). En effet, pendant le traitement, les gaz et les fumées sont fortement chargés en particules de plomb alors, elles doivent être filtrées avant d'être rejetées dans l'atmosphère.

Le filtre à manche pour le four et l'affinage à un débit de $75000\text{m}^3/\text{h}$, sa surface filtrante est de 1266 m^2 avec 560 manches qui sont équipées d'un système de décolmatage automatique par insufflation d'air comprimé. La température de fonctionnement se situe entre 100 et 120°C .

L'efficacité des filtres à manches est contrôlée en continu, une supervision devra prendre en compte l'ensemble du fonctionnement des filtres.



Figure 2.21 : Filtre à manche pour le traitement des fumées.

2.4.2. Traitement des effluents industriels liquides

Les effluents issus du broyeur ainsi que les eaux industrielles sont traitées au niveau de la station de neutralisation (figure 2.22). Son volume est de 125 m³. Au cours du traitement, l'eau brute arrive au bassin de collecte puis elle subit une neutralisation à la soude, floculation et décantation. Les eaux décantées passent à travers un compartiment de régulation de PH puis par un filtre. Elles aboutissent en fin d'épuration à un bassin des eaux traitées.



Figure 2.22 : station de neutralisation de l'ENPEC.

Ce traitement passe par les étapes suivantes :

➤ Neutralisation à la soude :

L'eau chargée est très acide $PH=2$; la station neutralise ces eaux de rejets par une augmentation de PH (entre 6,5 et 8,5) avec une solution de lait de chaux.

➤ Flocculation :

C'est la réaction du flocculant avec les matières en suspension pour former les floccs. Le flocculant joue un rôle très important pour la collecte des matières en suspension en formant des complexes de diamètre plus grand afin de les emmener à l'étape de décantation par un système de barbotage continu.

➤ Décantation :

Elle sert à laisser les floccs se décanter qui forment une couche de sable au fond du bassin de décantation. La station a un deuxième bassin de décantation pour améliorer le rendement d'épuration des eaux de rejets afin de laisser séjourner de plus les particules et

d'éviter les problèmes de coupures d'eau. Un système de fonctionnement automatique a une sonde détectrice de PH, lorsqu'elle détecte un PH situé dans la neutralité.

➤ Filtration :

Les filtres servent à filtrer l'eau décantée qui arrive par un système de pompage (eau /boue), les eaux filtrées sont retournées vers l'atelier de broyage (cycle fermé).



Figure 2.23 : (A) bassin de décantation, (B) ajout d'un flocculant, (C) neutralisation a la soude.

Chapitre 3 :

Résultats et discussions

3.1. Bilan matière :

Il s'agit d'une analyse des bilans massiques entre les entrées et les sorties des processus. La différence (entrées – sorties) détermine les pertes engagées par le processus de transformation (figure 3.1 ; 3.2 ; 3.3 ; 3.4).

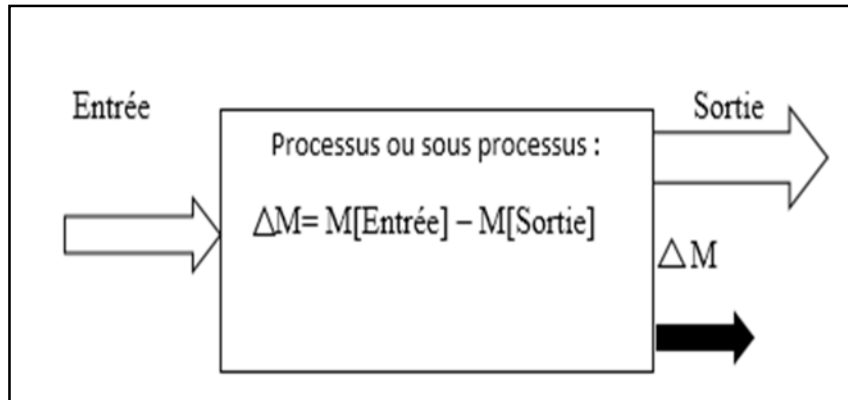


Figure 3.1 : Schéma général du bilan massique des processus de transformations.

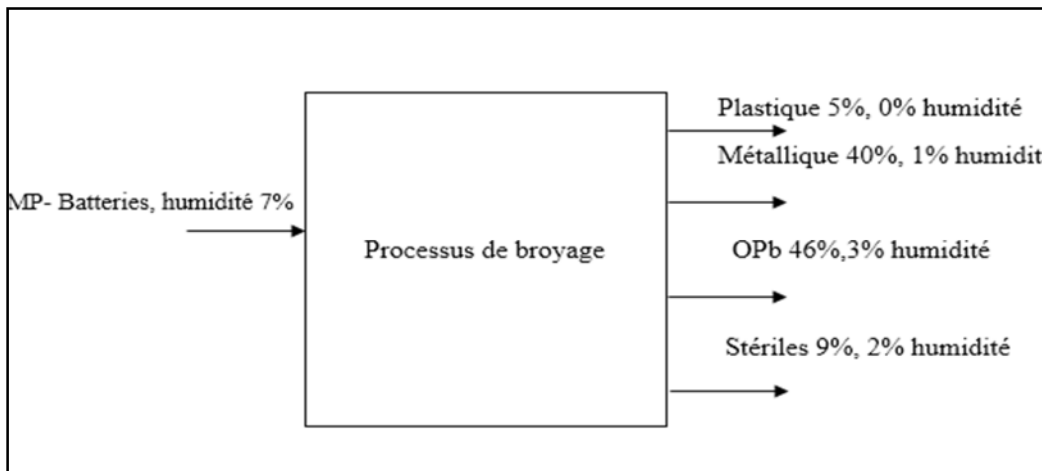


Figure 3.2 : Schéma du bilan massique des processus de broyage.

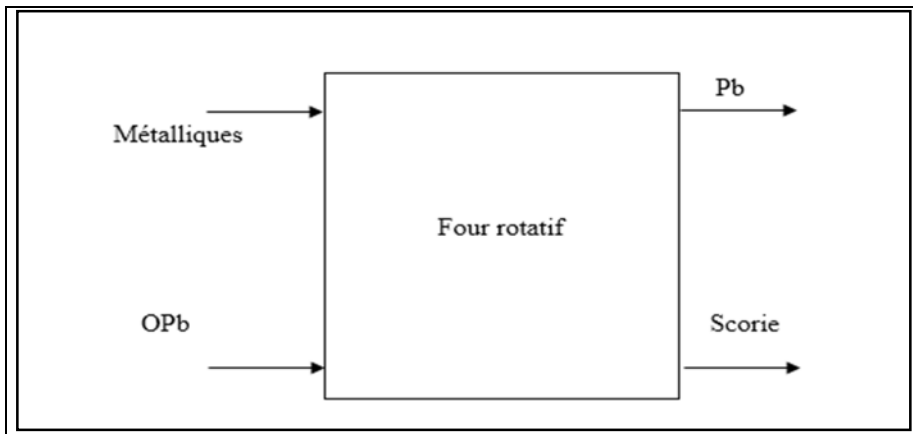
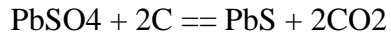
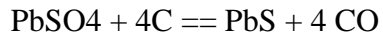
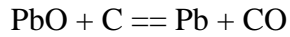
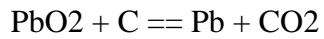
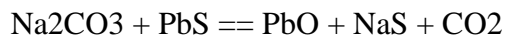
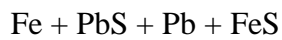


Figure 3.3 : Schéma du bilan massique des processus de fusion.

Réactions :**Charbon 328 :****Charbon de soude:****Fer:**

- Réduction des oxydes par monoxyde de carbone CO à 800-1200°C.
- Déchloration Na_2CO_3 .
- Désulfuration par Fe dans des fours rotatifs.
- Obtention de Pb d'œuvre.
- Raffinage Pb doux à 99, 99%.

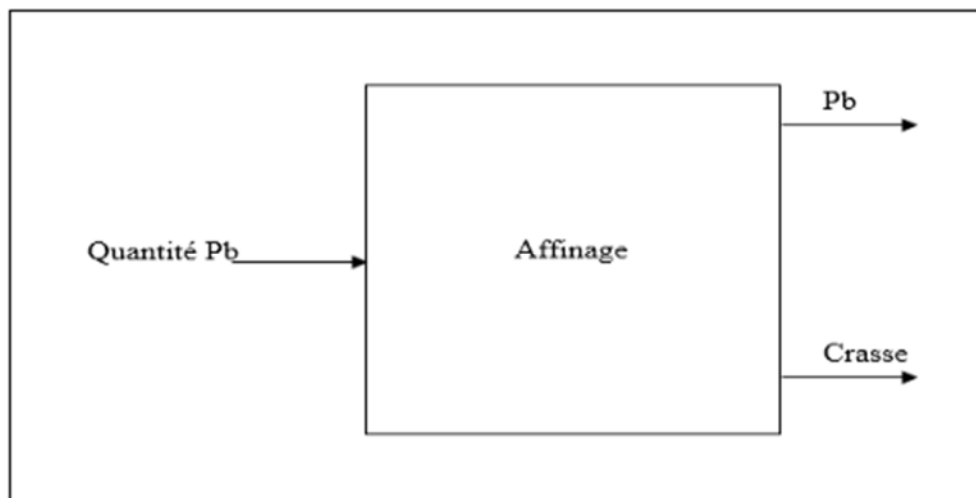


Figure 3.4 : Schéma du bilan massique des processus d'affinage.

3.2. Résultat des bilans :

3.2.1. Analyse des résultats sur le bilan du broyage :

3.2.1.1. Quantité de batteries usagées broyées :

Après l'arrivée des batteries usagées au centre de recyclage de l'ENPEC, un bilan massique est réalisé chaque année avant le broyage. Les quantités des batteries broyées pour les trois dernières années 2017, 2018 et 2019 sont représentées dans la figure 3.5.

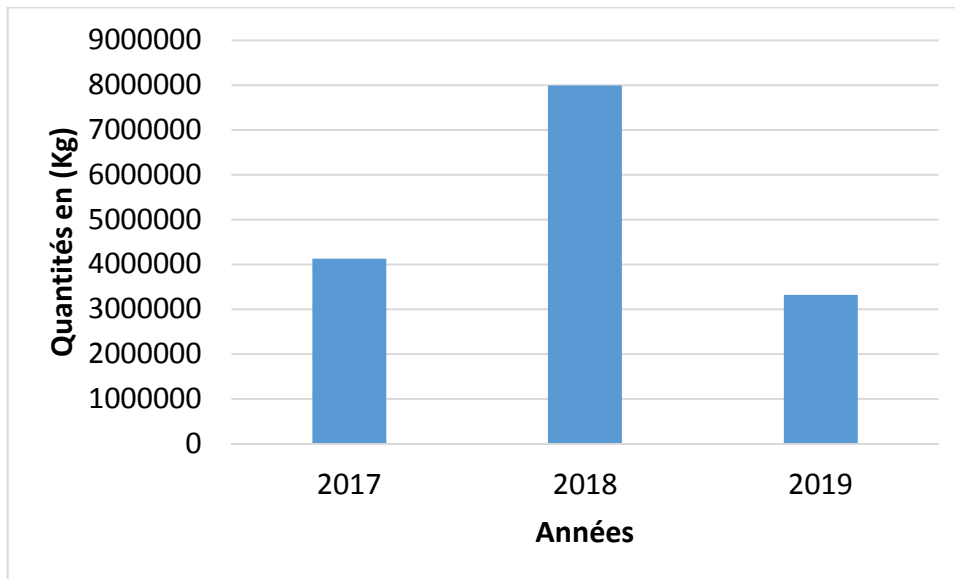


Figure 3.5 : Quantités de batteries au plomb usagées broyées durant les trois années 2017, 2018 et 2019.

La figure (3.5) montre que la quantité de batteries au plomb usagées (BAPU) broyées en fonction des années. En 2017, plus de 4000 tonnes de batteries usagées sont broyées. Cette quantité a augmenté pour atteindre 8000 tonnes en 2018 en raison de la politique d'achat de batteries usagées entamée par l'entreprise cette année-là. Lors de notre stage dans l'entreprise, on a enregistré 3320 tonnes de batteries usagées pendant les 4 premiers mois de l'année 2019. Cette quantité est appelée à augmenter en fin d'année.

3.2.1.2. Quantité des déchets des batteries :

Après le broyage des BAPU, les déchets obtenus sont triés. On aura ainsi les plastiques, les oxydes, les métalliques et les stériles. Ces déchets sont pesés et leurs quantités respectives sont représentées dans la figure 3.6.

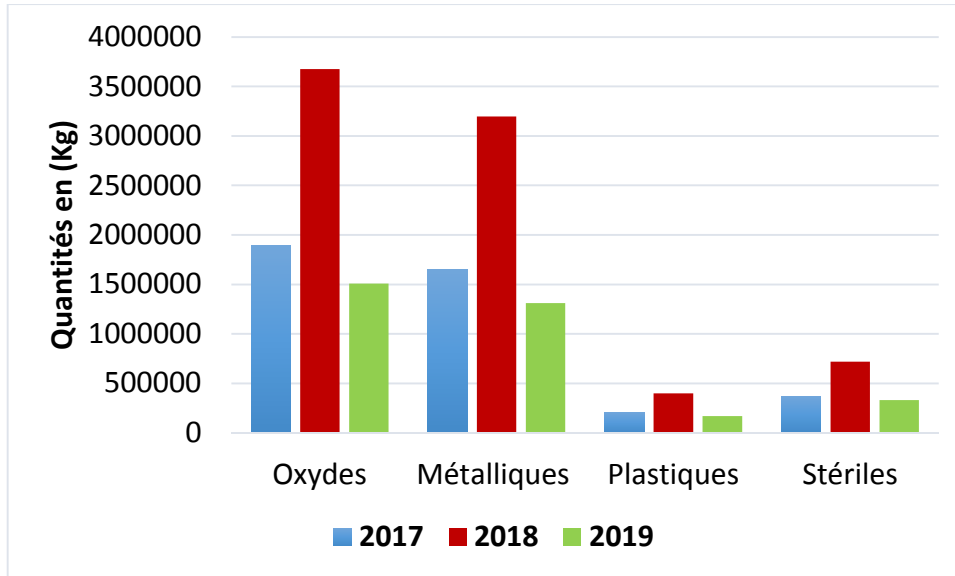


Figure 3.6 : Composition et quantité des déchets des batteries après le broyage.

D'après ces résultats, nous avons remarqué que les batteries sont composées essentiellement des métalliques et des oxydes. Les plastiques et les stériles ne représentent que des quantités négligeables du broyat.

3.2.2. Analyse des résultats de bilan de Fusion/ Réduction :

3.2.2.1. Quantité de plomb d'œuvre et de scorie de l'unité fusion/ réduction :

Les déchets métalliques issus de la fragmentation sont acheminés vers le four de fusion pour les faire fondre. Les produits qui en résultent sont composés d'un plomb d'œuvre et des scories. Leurs quantités respectives sont présentées dans la figure 3.7.

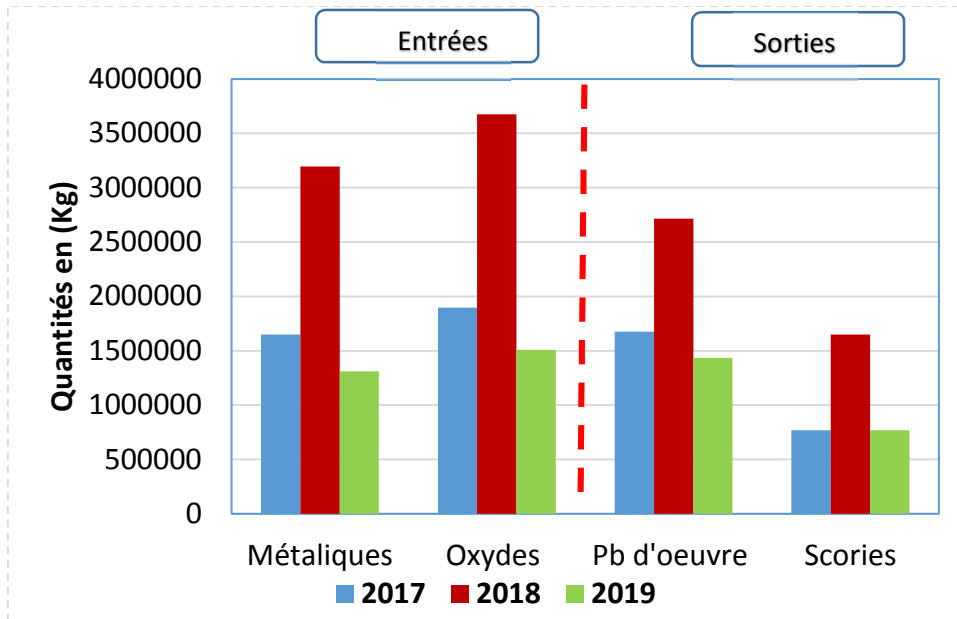


Figure 3.7 : Quantité de plomb d'œuvre et de scories issus de la fusion /réduction des déchets plombeux.

D'après le diagramme ci-dessus, on observe une forte réduction de la quantité de déchets introduite initialement dans le four après la fusion (environ 2500 tonnes par an pour l'année 2018 par exemple). Ce déficit de matière est lié au très fort dégagement de poussières de plomb lors du processus de fusion. Ces poussières s'accumulent ensuite dans les filtres à manche du four. Le plomb d'œuvre issu de la fusion est un plomb impur (98,5% de plomb en poids). Le plomb d'œuvre est soumis à un traitement préliminaire avant les opérations d'affinage.

3.2.3. Analyse et résultat sur le bilan Affinage :

Au cours de l'étape d'affinage, le plomb d'œuvre est affiné en extrayant les éléments intéressants autres que le plomb (or, argent, bismuth, zinc et oxydes métalliques tels que les oxydes d'antimoine, d'arsenic, d'étain et de cuivre). Le plomb affiné, dont la pureté est comprise entre 99,90 et 99,99%, est versé directement dans des lingotières. Au niveau de l'ENPEC, les quantités de plomb affiné pour les trois dernières années sont représentées sur la figure 3.8.

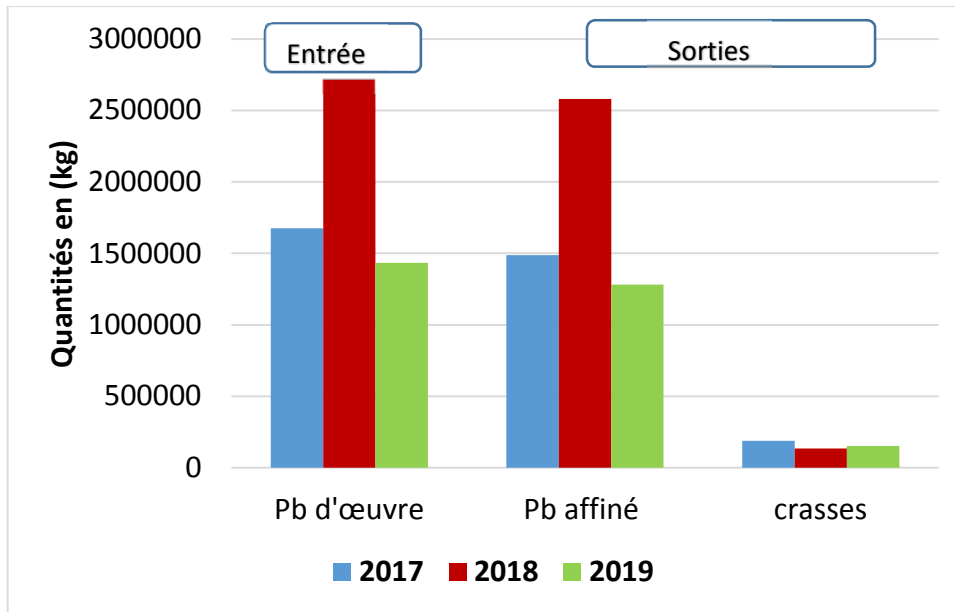


Figure 3.8 : Quantités de plomb dur et de crasse obtenues dans l'unité d'affinage.

Cette figure nous montre un faible taux de crasse après les opérations d'affinage. Des quantités de plomb affiné ont atteint une quantité de plus de 2500 tonnes pour l'année 2018. Des quantités moindres ont été produites pour les années 2017 et 2019.

3.3. Devenir des produits obtenus lors de processus de recyclage des batteries au plomb usagées (BAPU) :

3.3.1. Devenir des déchets de plastiques :

Les matières plastiques (Polypropylène) obtenues après les opérations de broyage et de séparation sont vendues à des clients très variés pour être recyclées. Les proportions des déchets de plastique vendues pour les trois dernières années 2017, 2018 et 2019 sont données dans la figure 3.9.

Taux de plastique vendues

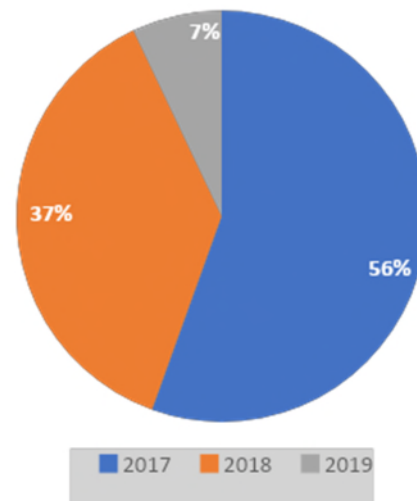


Figure 3.9 : Les proportions des déchets de plastique vendus en 2017, 2018 et 2019.

Nous remarquons dans la figure 3.8 que l'année 2017 est l'année où l'ENPEC a vendu le plus de plastique, avec environ 56% du plastique extrait des batteries. Les autres années, le taux de vente de ces matières a chuté à 37% en 2018 et à 7% pour les quatre premiers mois de 2019.

3.3.2. Devenir des scories de la phase fusion/réduction :

Les scories issues dans la phase fusion/ réduction par l'ajout de sodium et de fer, ses composants majeurs sont le fer, le silicium, le calcium et environ 12% de plomb. Les scories sont des déchets considérés comme des déchets fatals ou dangereux. Afin de les faire écouler, l'ENPEC de Sétif les met en vente aux enchères. Le récupérateur de ces déchets doit les soumettre à une expertise environnementale avant de procéder à la valorisation du plomb, des déchets ferreux (FeS) et sodiques (Na_2S) contenus dans les scories.

3.3.3. Devenir de plomb doux de la phase d'affinage :

Les matières fondues sont raffinées, épurées, et valorisées sous forme des lingots de plomb doux possédant une concentration en plomb de 99,99%.

90% de ce plomb secondaire (issu du recyclage) est principalement réinjecté dans l'unité de fabrication de nouvelles batteries dans la même entreprise. Les 10% restants sont vendus aux autres fabricants des accumulateurs au plomb comme matière première.

3.3.4. Devenir des déchets liquide :

Le concassage et la vidange des batteries produisent des eaux usées acides contenant du plomb et des autres métaux en solution et en suspension. Ces effluents sont neutralisés à la soude et l'eau est recyclée (cycle presque fermés).

Conclusion

CONCLUSION

L'objectif principal de ce travail de fin d'étude a été d'effectuer une immersion dans le secteur de recyclage des batteries au plomb usagées au niveau de l'ENPEC de Sétif. Pour ce faire, nous avons intégré toutes les étapes de recyclage depuis l'arrivée des déchets jusqu'à la production de plomb secondaire affiné pendant 4 mois (Janvier-Avril 2019) au sein de l'entreprise. Ces étapes concernent le broyage, la fusion des déchets plombeux et enfin l'affinage du plomb.

Les résultats obtenus au cours de notre travail ont été complétés par les données de 2017 et celles de l'année 2018.

En 2017, plus de 4000 tonnes de batteries usagées sont broyées. Cette quantité a augmenté pour atteindre 8000 tonnes en 2018. Lors de notre stage au sein de l'entreprise, on a enregistré 3320 tonnes de batteries usagées pendant les 4 premiers mois de l'année 2019. Cette quantité est appelée à augmenter en fin d'année. Après cette première étape de broyage, les déchets métalliques issus de la fragmentation sont acheminés vers le four de fusion pour les faire fondre. Les produits qui en résultent sont composés d'un plomb d'œuvre et des scories. La dernière étape a consisté à débarrasser ce plomb d'œuvre de ses impuretés pour en faire un plomb affiné. Les quantités de plomb affiné produite ont atteint un pic de plus de 2500 tonnes pour l'année 2018. C'est ce plomb qui est injecté de nouveau dans la chaîne de fabrication de nouvelles batteries. Par ailleurs, tous les déchets collatéraux générés par le cycle de recyclage sont soit traités localement au niveau de l'entreprise soit confiés à des sous-traitants pour valorisation.

Au terme de cette première immersion dans le secteur de recyclage des déchets, il ressort que le recyclage des batteries revêt une importance stratégique en permettant de réduire les volumes de déchets, leur pollution, et de préserver les ressources naturelles en plomb primaire en réutilisant le plomb secondaire issu des batteries usagées.

D'un autre côté, et afin d'augmenter les quantités de plomb secondaire issu du recyclage de batteries, il apparaît fondamental pour l'ENPEC de multiplier les points de collecte au niveau national.

Références bibliographiques

Liste des références bibliographique :

B

Berndt, D., 1997. Maintenance-free batteries: lead-acid, nickel/cadmium, nickel/metal hydride. A handbook of battery technology. 2, illustrée. Research Studies Press. 496 p.

Bernardes, A. M., Espinosa, D.C. R., Tenorio, J. A. S., 2004. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies. J, Power source, 130: 291-8.

Brodd, R.J., Yoshio, M., Kozawa, A., 2009. Lithium-Ion Batteries. Springer-Verlag, 443p.

Brazane, A., Slimani,C., 2012. Conformité Réglementaire Sur La Gestion Des Déchets à Sonatrach (Direction Bejaia). Mémoire en vue de l'obtention du diplôme D'ingénieur d'état en Ecologie et environnement. Pathologie des écosystèmes, Université Abderrahmane Mira Bejaia.

Buzatu, T., Petrescu, M.I., Ghica, V.G., Buzatu, M., Iacob, G., 2015. Processing oxidic waste of lead-acid batteries in order to recover lead. Asia-Pac. J. Chem. Eng. 10, 125–132.

C

Contestabile, M., Panero, S., Scrosati, B., 2001. A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process.J. Power Sources 92, 65–69.

Chen, H., Li, A., Finlow, D., 2009. The lead and lead-acid battery industries during 2002 and 2007 in China. J. Power Sources 191, 22–27.

Cattaneo, E., Riegel, B., 2019. Advanced Industrial Lead-Acid Batteries. Elsevier, 462p.

D

Debruyne, M., 2010. « Apport de l'électronique de puissance pour la traction électrique » Technique d'ingénieur.

Diekmann, J., Hanisch, C., Froböse, L., 2017. Ecological recycling of lithium-ion batteries from electric vehicles with focus on mechanical processes. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A6184–A6191.

G

Goodenough, J., Abruna, H.D., Buchanan, M.V., 2007. “Basic Research Needs for Electrical Energy Storage”, Report of the basic energy sciences workshop on electrical energy storage, (Washington, D.C.: Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy).

Granata, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., 2012. Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: lab scale tests and process simulations. *J. Power Sources* 206, 393–40.

H

Hitesh, B., Shripad, R., 2018. Storage and Hybridization of Nuclear Energy: Techno-economic Integration of Renewable and Nuclear Energy. 0128139757, 9780128139752. Elsevier Science. 300 pages

J

Jolly, R., Rhin, C., 1994. The recycling of lead-acid batteries: production of lead and polypropylene, 1994, Pages 137-143.

Jurgen, G., Eckhard, K. T., Moseley, P., 2017. Lead-Acid Batteries for Future Automobiles. 0444637036, 9780444637031. Elsevier Science. 706 pages.

K

Korthauer, R., 2018. Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications, Springer-Verlag, 404p.

Kwade, A., Diekmann, J., 2018. Recycling of Lithium-Ion Batteries. Springer-Verlag, 312p.

L

Linden, D., Reddy, T.B., 2001. "Handbook of Batteries", 3, Illustrée, McGraw-Hili, New York, 1200p.

Li, J., Shi, P., Wang, Z., 2009. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. Chemosphere 77, 1132–1136 (2009)

Li, L., Lu, J., Ren, Y., 2012. Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. J. Power Sources 218, 21–27.

Li, J., Wang, G., Xu, Z., 2016. Environmentally-friendly oxygen-free roasting/wet magnetic separation technology for in situ recycling cobalt, lithium carbonate and graphite from spent LiCoO₂/graphite lithium batteries. J. Hazard. Mater. 302, 97–104.

Li, M., Liu, J., Han, Wei., 2016. Recycling and management of waste lead-acide batteries: A mini-review. Waste management et Research. 1-9.

N

Nordberg, G.F., Fowler, B.A., Nordberg, M., 2014. Handbook on the Toxicology of Metals. Academic Press 4th Ed, 1542p.

O

Organisation mondiale de la Santé., 2010. Childhood lead poisoning. Genève, (<http://www.who.int/ceh/publications/leadguidance.pdf>).

Ordoñez, J., Gago, E.J., Girard.,A., 2016. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. Renewable and sustainable energy reviews 60, 195-205.

Organisation mondiale de la santé., 2017. Recyclage des batteries au plomb usagées : note d'information pour le secteur de la santé, Bruxelles.

P

Pistoia, C., Wiaux, J.P., Wolsky, S.P., 2001. Used battery collection and recycling. Elsevier, 385p.

Pavlov, D., 2017. Lead-Acid Batteries: Science and Technology, 2nd edition. Elsevier, 720p.

R

Richard, M. Dahn, J. 1999. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte part i experimental. J. Electrochem. Soc., 146 :20682077.

U

UNEP /MAP. ,2015. Guide de la Gestion Écologiquement Rationnelle des Batteries au Plomb Usagées en Méditerranée, Grèce.

(<https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/7752/->

Guide de la gestion éÉcologiquement rationnelle des batteries au plomb usagées en M éditerranée-2015guide gestion batteries plomb.pdf)

V

Vassart., A., 1999. A chemical recycling scheme for used primary batteries, in: Proceedings of the Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology (REWAS'99), vol. II, TMS, pp. 1139-1146.

W

Warner, J., 2015. The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types and Terminology. Elsevier, 262p.

Wu, Y., 2015. Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications. CRC Press, 582p.

Wang, X., Gaustad, G., Babbitt, C.W., 2016. Targeting high value metals in lithium-ion battery recycling via shredding and size-based separation. Waste Manag. 51, 204–213

Z

Zhang, T., He, Y.Q., Wang, F.F., 2014. Surface analysis of cobalt-enriched crushed products of spent lithium-ion batteries by X-ray photoelectron spectroscopy. Sep. Purif. Technol. 138, 21–27.

Zhang, J., Chen, Ch., Zhang, X., 2016. Study on the environmental risk assessment of lead-acid batteries, *Procedia Environmental Sciences* 31, pp 873 – 879

Zhang, X., Fan, E., Xue, Q., 2018. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. *Chem. Soc. Rev.*, 47.7238-7302

Annexes

FICHE TECHNIQUE
PLOMB DOUX 2^{ème} FUSION \geq 99.9

Eléments	Symboles	Spécifications
		(%) Maxi
Antimoine	Sb	0,001
Etain	Sn	0,001
Arsenic	As	0,001
Sélénium	Se	0,001
Argent	Ag	0,005
Bismuth	Bi	0,013
Cuivre	Cu	0,020
Fer	Fe	0,005
Zinc	Zn	0,001
Cadmium	Cd	0,001
Manganèse	Mn	0,002
Plomb	Pb	99,90

Conditionnement : En double fardeaux de 35 lingots de 28 à 32 Kg, avec marquage du N° de coulée sur chaque lingot.

Poids sur chaque double fardeau

Le Responsable Contrôle Qualité

H.BERCHI

Tableau 3.1 : Quantité des batteries usagées broyées pour les années 2017, 2018 et 2019 :

Années	Quantités des batteries usagées
2017	4123488
2018	7989018
2019	3318560

Tableau 3.2 : Quantité des déchets des batteries dans l'unité de broyage.

Années	Plastiques	Métalliques	Oxydes	Stériles
2017	206174	1649392	1896801	371113
2018	399450	3195607	3674948	719011
2019	170000	1310588	1507176	330788

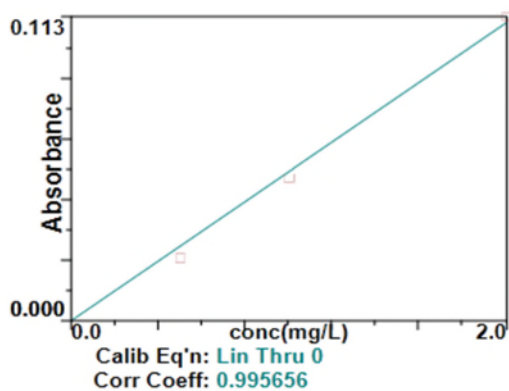
Tableau 3.3 : Quantité de plomb d'œuvre, scories, issus du processus fusion/ réduction.

Années	Métalliques	Oxydes	Pb d'œuvre	Scorie
2017	1649392	1896801	1675430	769600
2018	3195607	3674948	2716265	1648989
2019	1310588	1507176	1432651	767240

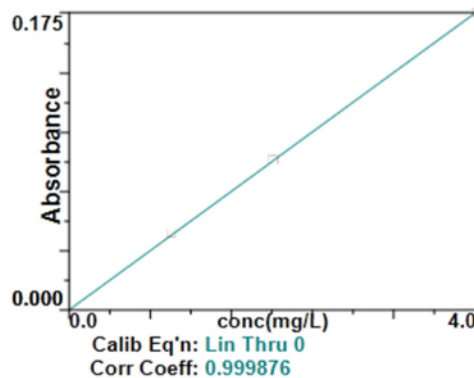
Tableau 3.4 : Quantité de plomb dur et de crasse obtenue dans l'unité d'affinage.

Années	Pb d'œuvre	Crasse	Pb affinée
2017	1675430	188079	1487348
2018	2716265	135813	2580451
2019	1432651	151873	1280768

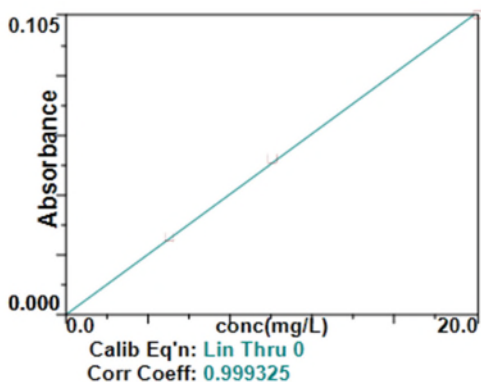
Ag 328.07



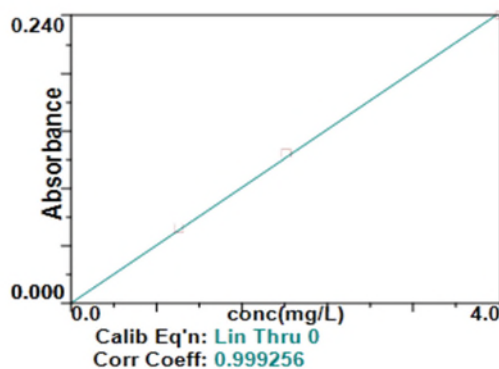
Cu 324.75



Sb 217.58



Mn 279.48



Les courbes d'étalonnage et la concentration de quelques éléments dans les échantillons sont automatiquement déterminées par le logiciel : Sb, Mn, Ag et Cu.

Exemple de calcul :

Pour un échantillon de plomb doux pesant 6 g avant l'analyse, l'appareil SAA affiche le résultat de la courbe d'étalonnage qui donne la valeur de 0,031mg / L d'argent (Ag) dans un échantillon de solution de 100 ml.

$$1\text{g} \longrightarrow 100\%$$

$$6\text{g} \longrightarrow X\%$$

$$100\text{ml Solutions} \times 0.031 \text{ mg Ag / L Solutions} \times 100\text{ml}/1000 \text{ L} = 0.0031 \text{ mg Ag}$$

$$0.0031 \text{ mg Ag} / 600 \times 1000\text{g} = 0.0051 \%$$

Les résultats pour les différents éléments sont consignés sur le tableau 3.2 et comparés aux données de la fiche technique.

Résultat des courbes d'étalonnages pour les différents éléments Sb, Mn, Ag et Cu :

Eléments	Spécifications %
Argent (Ag)	0.0051
Cuivre (Cu)	0.007
Antimoine (Sb)	0.031
Manganèse (Mn)	0.0055

Résumé

Notre souhait était de faire une démarche par rapport au traitement et recyclage des batteries à l'ENPEC de Sétif et de faire le point sur les contraintes techniques.

Au court de notre travail, nous avons constaté les efforts entrepris par l'entreprise pour préserver l'environnement de toute atteinte survenant des activités du recyclage des batteries usagées afin d'assurer la fabrication des lingots d'alliage de plomb de seconde fusion et de la fabrication et commercialisation des accumulateurs au plomb de démarrage des véhicules qui sont conformes aux normes internationales dans le cadre de la protection de l'environnement et l'éradication de la pollution causée par les déchets (Batteries usagées plomb-acide).

Mots clés : Plomb, Scorie, Stérile, Recyclage.

Abstract

Our wish was to take a step with regard to the treatment and recycling of batteries at ENPEC of Sétif and to review the technical constraints.

In the course of our work, we noted the efforts made by the company to preserve the environment from any damage resulting from used battery recycling activities in order to ensure the production of secondary lead alloy ingots and the manufacture and marketing of lead-acid starter batteries for vehicles that comply with international standards in the context of environmental protection and the eradication of pollution caused by waste (used lead-acid batteries).

Key words: Lead, Slag, Sterile, Recycling.

ملخص

كانت رغبتنا في اتخاذ خطوة فيما يتعلق بمعالجة البطاريات وإعادة تدويرها في ENPEC ومراجعة القيود التقنية. في سياق عملنا، لاحظنا الجهود التي تبذلها الشركة للحفاظ على البيئة من أي ضرر ناتج عن أنشطة إعادة تدوير البطاريات المستخدمة من أجل ضمان إنتاج سبائك السبائك الرصاص الثانوية وتصنيع وتسويق بطاريات بداية حمض الرصاص للمركبات التي تتوافق مع المعايير الدولية في سياق حماية البيئة والقضاء على التلوث الناجم عن النفايات (بطاريات حمض الرصاص المستعملة).
الكلمات المفتاحية: الرصاص، الخبث، العقيمة، إعادة التدوير.