

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Schlumberger

Département Génie De l'Environnement

SCHLUMBERGER

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Étude de faisabilité sur la valorisation des batteries au Lithium

BELAIDI Hamza

IZEROUEL M'hand Anis

Présenté et soutenu publiquement le (02/07/2022)

Composition du jury :

Président	M. BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP
Encadrant	M. KERCHICH Yacine	MCA	ENP
Promoteur	M. TATA Kahina	Responsable d'approvisionnement	SCHLUMBERGER
Examinatrice	M. DJELLOULI Naima	MCB	ENP

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



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Schlumberger

Département Génie De l'Environnement

SCHLUMBERGER

Mémoire de projet de fin d'études
pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Étude de faisabilité sur la valorisation des batteries au Lithium

BELAIDI Hamza

IZEROUEL M'hand Anis

Présenté et soutenu publiquement le (02/07/2022)

Composition du jury :

Président	M. BELHANECHÉ Naima	Professeur	ENP
Encadrant	M. KERCHICH Yacine	MCA	ENP
Promoteur	M. TATA Kahina	Responsable d'approvisionnement	SCHLUMBERGER
Examinatrice	M. DJELLOULI Naima	MCB	ENP

Dédicace

À mes chers parents, que j'aime de tout mon cœur, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.

À mes chères sœurs, Farah ,Radia ,Yasmine et RYM, pour leur soutien et leurs encouragements.

A mon frère Zinou et à toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.

À mes bien-aimés : Kadi, Narimane, Mahyou, Amine ,Mehdi, Nadir, Celia, Mira ,Aicha, Lyna, Malika, Sabrina, Lynda et mes chers amis membres du FAQ des Papas pour leurs amours, encouragements, permanents, et leur soutien moral.

A tous mes camarades et à tous les élèves du département Génie de l'Environnement.

A tous les enseignants de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Et à tous ceux qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à faire de moi la personne que je suis aujourd'hui.

Hamza.

Dédicace

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes sœurs, mon frère, mes grands parents, mes oncles et mes tantes, à toute ma famille, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

Mes chers amis membres du FAQ, des Papas pour leurs amours, encouragements, permanents, et leur soutien moral.

A tous mes camarades et à tous les élèves du département du génie de l'environnement.

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible.

Merci d'être toujours là pour moi.

Anis.

Remerciements

Nous voudrions exprimer notre gratitude à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail, à commencer par nos chers parents, sans les sacrifices desquels nous ne serions pas là où nous sommes aujourd'hui.

Nous exprimons notre sincère gratitude à nos promoteurs, Yacine KERCHICH, Professeur à l'École Nationale Polytechnique, et Kahina TATA, responsable d'approvisionnement au sein de Schlumberger, pour leur encadrement et encouragement. Nous tenons à les remercier pour leurs conseils qui ont été cruciaux pour la réalisation de ce travail.

Nous remercions également Madame Naima BELHANECHÉ d'avoir accepté de présider notre jury, et Madame Naima DJELLOULI d'avoir accepté d'être notre examinatrice.

Une pensée particulière est également adressée à tous les enseignants et étudiants du département de génie de l'environnement, avec qui nous avons partagé trois merveilleuses années.

ملخص :

الغرض من هذه الدراسة هو اقتراح حل لإعادة تدوير البطاريات الأولية من نوع كلوريد الليثيوم ثيونيل كلوريد ، في نهاية عمرها الافتراضي ، والتي تستخدمها شركة شلمبرجير متحدة الجنسيات في صناعة النفط في الجزائر.

تم اقتراح عمليتين للمعالجة لدراسة جدوى المشروع على المستوى الوطني، الأولى هي عملية المعالجة المعدنية المائية والثانية هي عملية المعالجة المعدنية بالحرارة. بالنسبة لهذا الأخير، تم أخذ جميع تدابير الصحة والسلامة في الاعتبار. تم وضع ميزانية تقديرية

لتنفيذ المشروع على نطاق محمل ودراسة مزايا وعيوب العمليتين. أوضحت الدراسة أن التحقيق الحقيقي للمشروع يمكن أن يتم بعد دراسة أداء هاتين العمليتين على نطاق المختبر.

المكلمات المفتاحية :

بطاريات الليثيوم كلوريد ثيونيل الكلوريد ، عملية استخلاص المعادن من فلزاتها ، عملية استخلاص المعادن بالحرارة ، دراسة ما قبل المشروع ، التأثير البيئي

Abstract

The purpose of this study is to propose a solution to recycle primary batteries of the lithium thionyl chloride type, at the end of their life, used by the Multinational Schlumberger in the oil industry in Algeria.

Two treatment processes have been proposed to study the feasibility of the project on a national scale, the first is a hydrometallurgical treatment process and the second is a pyrometallurgical process. For the latter, all health and safety measures have been taken into consideration. A budget estimate was established to carry out the project on a laboratory scale and the advantages and disadvantages of the two processes were studied. The study showed that the real realization of the project can be carried out after the study of the performances of these two processes at the laboratory scale.

Keywords :

Lithium thionyl chloride batteries, hydrometallurgical process, pyrometallurgical process, pre-project study, environmental impact.

Résumé

L'objectif de cette étude est de proposer une solution aux batteries primaires de type lithium chlorure de thionyl, en fin de vie, utilisées par la Multinationale Schlumberger dans l'industrie pétrolière en Algérie.

Deux procédés de traitement ont été proposés pour étudier la faisabilité du projet à l'échelle nationale, le premier est un procédé de traitement par voie hydrometallur-

gique et le deuxième par voie pyrométallurgique. Pour ce dernier, toutes les mesures d'hygiène et de sécurité ont été prises en considération. Pour sa mise en oeuvre une estimation budgétaire a été établie pour réaliser le projet à l'échelle laboratoire et les avantages et les inconvénients des deux procédés ont été étudiés. L'étude a montré que la réalisation réelle du projet peut être effectuée après l'étude des performances de ces deux procédés à l'échelle laboratoire.

Mots clés :

Piles lithium thionyl chlorides, procédé hydrométallurgique, procédé pyrométallurgique, étude d'avant projet, impact environnemental.

Table des matières

Liste des tableaux

Table des figures

Liste des abréviations

Introduction générale	16
1 présentation de SCHLUMBERGER	18
1.1 Présentation de Schlumberger	19
1.2 Organisation de Schlumberger	19
2 Etat de l'art sur les piles au Lithium	21
2.1 Introduction	22
2.2 Le lithium	22
2.3 Ressources en lithium	22
2.4 Demande et production	24
2.5 Les piles et accumulateurs	24
2.5.1 Une pile électrique	24
2.5.2 Un accumulateur (pile rechargeable)	25
2.5.3 Une batterie	25
2.6 Caractéristique des piles et accumulateurs	26
2.6.1 La tension à vide de la pile	26
2.6.2 La capacité	26
2.6.3 La courbe de décharge	27
2.6.4 La puissance	27
2.6.5 L'auto décharge	27
2.6.6 Énergie fournie par la pile	27

2.7	Les piles et accumulateurs aux lithium	27
2.8	Procédés de traitement des piles et accumulateurs	29
2.8.1	Procédé pyrométallurgiques :	29
2.8.2	Procédé par hydrométallurgie :	30
2.8.2.1	La lixiviation :	30
2.8.2.2	La précipitation :	31
3	Les piles lithium thionyle chloride	32
3.1	Introduction	33
3.1.1	Généralités	33
3.2	Historique des cellules LiSOCl ₂	35
3.3	Conception des batteries Li/SOCl ₂	35
3.3.1	Batteries LTC	37
3.4	Conception technique des cellules candidates	39
3.4.1	Conception d'anodes	39
3.4.2	Formulation de catholyte	39
3.4.3	Conception d'électrode positive en carbone	40
3.5	Processus cellulaires LI/SOCl ₂ (Principe de fonctionnement et Réactions aux électrodes)	41
3.6	Chimie du système	43
3.7	Utilisations	44
3.7.1	Applications au sein de Schlumberger	45
3.8	Fiabilité de la batterie et ses tolérances	46
3.8.1	Performances des batteries LTC	47
3.9	Composition d'une pile LTC	48
3.9.1	Calcul de la quantité de matière	49
3.9.2	Calcul du taux d'avancement	49
3.9.3	La composition d'une cellule en fin de vie	49
4	Choix et développement de la solution	50
4.1	Résumé du chapitre	51
4.2	Introduction	51
4.3	Méthode du questionnement (QOOQCCP)	52
4.4	Étude de marché	52

4.4.1	A l'échelle Nationale	52
4.4.2	A l'échelle International	53
4.5	Étude de dangers	54
4.5.1	Identification des dangers	54
4.5.1.1	Identification des réactions dangereuses	54
4.5.1.2	Identification dangers liées à la manipulation des batte- ries	55
4.5.1.3	Réduction des potentiels de dangers	55
4.5.1.4	Consignes de sécurité avant le travail	56
4.5.1.5	Consignes de sécurité pendant le travail	57
4.5.1.6	Identification des dangers liés au stockage de ces piles	60
4.6	Proposition de la Solution	61
4.7	Procédé par voie hydrométallurgique	62
4.7.1	Technologie du procédé	62
4.8	Matériels et équipements	62
4.8.1	Les différentes étapes du processus	66
4.8.1.1	Le pré-traitement	66
4.8.1.2	La deuxième possibilité : broyage sous atmosphère inerte	66
4.8.1.3	Séparation des fractions solides	67
4.8.1.4	Les opérations hydro-métallurgiques	67
4.8.1.5	Étape de précipitation	69
4.9	Les avantages et inconvénients du procédé hydrométallurgique	70
4.10	Liste d'équipements à l'échelle laboratoire : (Processus d'hydrométal- lurgie)	72
4.10.1	La matière première et les outils :	73
4.10.2	La main d'oeuvre qualifié :	73
4.10.3	Estimation de la mise en place du procédé :	73
4.10.4	Minimisation de l'exposition aux substances chimiques haute- ment toxiques :	74
4.11	Procédé par voie pyrométallurgique	75
4.11.1	Introduction :	75
4.11.2	Materiels et équipements	75
4.11.3	Différentes étapes du processus :	77

4.11.4	l'incinération :	77
4.11.4.1	Estimation budgétaire de l'équipement	79
4.11.4.2	Les avantages d'un procédé pyrométallurgique sont les suivants	80
4.11.4.3	Les inconvénients de ce type d'installation sont les sui- vants :	80
4.11.5	Co-incinération	80
4.11.5.1	Introduction	80
4.11.5.2	Partenariat existant	80
4.11.5.3	Fabrication ciment	81
4.11.5.4	Avantage :	81
4.11.5.5	Co-incinération dans les fours à ciment :	82
4.11.5.6	La procédure proposée	82
4.12	Conclusion	85
	Conclusion générale	86
	Bibliographie	87
	Annexes	89
.1	Présentation de SCHLUMBERGER	90
.1.1	Divisions opérationnelles	90
.1.1.1	Digital and Integration	90
.1.1.2	Production Systems	90
.1.1.3	Well Construction	90
.1.1.4	Reservoir Performance	90
.1.2	Schlumberger Algérie	91

Liste des tableaux

1.1	Carte d'identité de Schlumberger Ltd	19
3.1	Conception d'une pile lithium thionyle chloride	37
4.1	la solubilité des différents gaz dans l'eau à température et pression ambiante.	69
4.2	Liste d'équipements pour le Processus d'hydrométallurgie	72
4.3	représentation des besoins en matière première	73
4.4	Estimation budgétaire de l'équipement	79
4.5	composition de la pile LiSOCl ₂	83
4.6	Impacts potentiels de la Co-incinération	83
4.7	Comparaison entre les deux principaux procédés de traitement des PA au lithium	84
8	Les zones de présence de SLB en Algérie.	92

Table des figures

1.1	Répartition des GeoUnits dans les 5 bassins de l'entreprise	20
2.1	Répartition géographique des ressources mondiales de lithium	23
3.1	Piles LTC	34
3.2	Conception d'une pile lithium thionyle chloride	36
3.3	coupe transversale d'une pile lithium thionyle chloride	38
3.4	Analyse du Cycle de vie de la batterie	45
3.5	Tension aux bornes d'une seule cellule LTC pendant l'épuisement, com- portement de décharge typique	48
4.1	Isolation des fils conducteurs des piles au lithium pour le stockage et l'élimination	61
4.2	Bain de refroidissement	63
4.3	Bouteille de gaz d'azote liquide	63
4.4	Boite à Gants	64
4.5	Broyeur de laboratoire 2L	64
4.6	Un spectromètre d'absorption atomique	65
4.7	Un réacteur agité	65
4.8	Procédé par voie hydrométallurgique	70
4.9	Four de laboratoire	75
4.10	Unité d'osmose inverse à l'échelle laboratoire	76
4.11	Centrale de Traitement d'Air CTA avec enceinte climatique	76
4.12	procédé par voie pyrométallurgie	79
4.13	La procédure de la gestion des déchets industriels et ménagers dans les industries de cimenterie	84
14	Carte de la GeoUnit NAF	91
15	Structure hiérarchique de la GeoUnit NAF	91

16 Répartition des installations de SLB en Algérie 92

Liste des abréviations

Ah :	Ampere-heure
BL :	Business Lines
COPS :	Compagnie d'Operations Petrolieres Schlumberger
DI :	La division Digital and Integration
EPI :	Equipement protection individuelle
f.e.m :	tension a vide de la pile
GWD. :	Gyro While Drilling
HR :	Human resources,
HSE :	hygiène sécurité environnement
LIB :	lithium batterie
Li/SOCL2 :	LITHIUM THIONYLE CHLORIDE
Li/CFx :	lithium/fluorinated carbon
Li/SO2 :	Lithium Sulfur Dioxide
Li/SO2Cl2 :	Lithium Sulfuryl Choride
Li/MnO2 :	lithium-dioxyde de manganèse
LTC :	lithium thionyle chloride
LiCl :	Le chlorure de lithium
LiAlCl4 :	Lithium tetrachloroaluminate
LWD :	Logging-While-Drilling
MWD,	Measurement while drilling
NAF :	north africa geounit
NiCd :	Nickel-Cadmium

NiMh : Nickel-Metal Hydrure
OCV : tension en circuit ouvert
PA : piles et accumulateurs
PS : La division Production Systems
Ppm : parties par million
RAN : techniciens at Coil Tubing
Sc : supply chain
SPS : Service Petrolier Schlumberger
SLB : Schlumberger Limited
ThruBit : through-the-bit logging services
USD : Dinar algérien
WC : La division Well Construction

Introduction générale

Les batteries sont utilisées pour de multiples applications et le service attendu par celles-ci est variable. Il existe trois types de piles et accumulateurs

Avec le développement de l'économie et de l'industrie pétrolière, les déchets d'équipements sont devenus un problème mondial. En tant que dispositif de conversion et de stockage d'énergie, la batterie convertit l'énergie chimique en énergie électrique et alimente divers équipements. Grâce à leurs excellentes performances électrochimiques, les batteries lithium ont été largement utilisées dans les équipements de forage et même des opérations sismiques marines.

Les LiB sont également considérés comme une alternative aux batteries au plomb-acide, aux batteries nickel-cadmium (Ni-Cd) et aux batteries nickel-métal hydrure (NiMH) pour alimenter la prochaine génération de véhicules électriques (véhicules électriques hybrides, véhicules hybrides rechargeables ou véhicules entièrement électriques).

Les batteries lithium thionyle chlorure possèdent des conditions de fonctionnement extrême. Lors du forage, les équipements industriels nécessitent une résistance aux chocs et vibrations ainsi qu'un bon fonctionnement à de hautes températures

Les batteries au lithium-chlorure de thionyle sont actuellement la batterie principale avec la tension et l'énergie les plus élevées, le stockage le plus long et le taux d'autodécharge le plus faible. Ces batteries sont idéales pour des applications sur le long terme telles que l'alimentation d'appareils électriques et de compteurs électriques, d'eau, de chaleur et de gaz, et en particulier en tant que source d'alimentation de secours pour les circuits intégrés de mémoire.[1]

L'autodécharge de la batterie Li/SOCl₂ est extrêmement faible. ce qui permet de supporter de longues périodes de stockage et atteindre une durée de vie de 10 à 20 années. [1]

Malgré la longue durée de vie de cette batterie au repos et en fonctionnement, cela n'élimine pas le grand nombre de LiB obsolètes entrés dans le flux de déchets. [1]

Les batteries lithium thionyle chloride présentent des caractéristiques dangereuses tant qu'elles sont utilisées, elles doivent être manipulées conformément aux recommandations du fabricant.

Ce type de batterie possède des dangers physique et chimique lors du fonctionnement et même en fin de cycle de vie, ce qui rend le recyclage extrêmement critique et dangereux. [2]

Les matériaux constitutifs des électrodes et l'électrolyte liquide sont non réactifs tant que l'intégrité des piles est maintenue et que leur scellement reste intact. Les dangers d'exposition résultent d'abus (à caractère mécanique, thermique ou électrique) conduisant à l'ouverture des événements de sécurité ou à la rupture des conteneurs des piles. Selon les cas, des fuites d'électrolyte, des ventings, explosions ou feux peuvent alors survenir. [2]

à l'échelle internationale ,il existe qu''une seule entreprise qui a pu industrialiser le recyclage de ce type de batterie ce qui rend le management des quantités en fin de cycle de vie mise en stockage compliqué ,vu que ca doit être stocké pour une durée non déterminée et même transporté selon des protocoles bien précis . [3]

C'est dans ce contexte que nous avons abordé ce travail pour étudier la possibilité de recycler et de valoriser à l'échelle nationale, les déchets de batteries de lithium thionyle chloride, stockées au niveau de l'entreprise SCHLUMBERGER. Ces déchets sont actuellement exportés à l'étranger pour être traités et le coût de traitement de ces derniers est très élevés.

Chapitre 1

présentation de SCHLUMBERGER

1.1 Présentation de Schlumberger

Schlumberger Limited (SLB) est une entreprise multinationale de services et équipements pétroliers. Elle fut fondée en France en 1926, sous le nom de Société de Prospection Electrique par les deux frères alsaciens Conrad et Marcel Schlumberger, grâce à leurs idées innovantes pour détecter différents types de roches par conductivité électrique. Cette compagnie franco-américaine propose une large gamme de services, de technologies et de solutions tout au long du processus pétrolier, de la découverte et la prospection jusqu'à la fin de vie du puits, en passant par le forage.

Schlumberger emploie environ 82 000 personnes représentant plus de 160 nationalités et travaillant dans plus de 120 pays. Elle possède quatre bureaux exécutifs principaux situés à Paris, Houston, Londres et La Haye . Le tableau résume les principales informations de l'entreprise [4].

Date de création	1926
Fondateurs	Conrad Scglumberger et Marcel Schlumberger
Forme juridique	Société anonyme avec appel public à l'épargne
Siège social	Houston,Texas(USA)
Direction	CEO :Olivier Le Peuch EVP et CFO :Simon Ayat
Secteur d'activité	Prestation de services pétroliers
Effectif	82 000 employés en 2020
Capitalisation	48 001 millions USD (février 2020)
Chiffre d'affaires	23 601 millions USD (2020)
Résultat net	-10,518 millions USD (2020)

TABLE 1.1 – Carte d'identité de Schlumberger Ltd

1.2 Organisation de Schlumberger

En 2020, SLB a complètement revu son organisation, que ce soit au niveau de sa structuration géographique ou celle de ses activités dans le cadre de la mise en œuvre d'une stratégie de performance pour promouvoir la croissance en s'alignant sur les nouveaux impératifs de l'industrie. En effet, aujourd'hui SLB est divisée en cinq bassins géographiques qui partagent des modèles d'activité et des besoins technologiques

similaires, et un total combiné de 30 GeoUnits. Une GeoUnits est un pays ou un groupe de pays gérés dans l'un des cinq bassins.



FIGURE 1.1 – Répartition des GeoUnits dans les 5 bassins de l'entreprise

Le tableau contient les cinq bassins de SLB qui sont : Americas Land, Offshore Atlantic, Russia and Central Asia, Asia, and Middle East North Africa. On peut y voir également la capitale de chaque bassin ainsi que les GeoUnits qu'il regroupe. Les bassins Offshore Atlantic et Middle East North Africa sont ceux qui contiennent le plus de GeoUnits (sept GeoUnits au total) mais c'est Offshore Atlantic qui regroupe le plus de pays de continents différents. La figure montre la localisation géographique de chaque bassin.

Chapitre 2

Etat de l'art sur les piles au Lithium

2.1 Introduction

Dans ce chapitre de mémoire on va voir les caractéristiques et informations concernant le lithium, les piles et accumulateurs, les différentes notions de base liées à ces derniers ainsi que les différentes technologies de recyclage.

2.2 Le lithium

Le lithium est l'élément chimique de numéro atomique 3, de symbole Li. C'est un métal alcalin, situé dans le premier groupe du tableau périodique des éléments.

Le lithium pur est un métal mou, de couleur gris argenté, qui se ternit et s'oxyde très rapidement au contact de l'air et de l'eau, prenant une teinte gris foncé virant rapidement à l'antracite et au noir. C'est l'élément solide le plus léger. Comme les autres métaux alcalins, le lithium métallique réagit facilement avec l'air et avec l'eau.

Il n'existe pas à l'état natif. Comparativement aux autres métaux alcalins comme le sodium et le potassium qui sont des constituants majeurs de la croûte continentale supérieure, le lithium est beaucoup moins abondant dans avec une abondance moyenne de seulement 0,002. Il est pour cette raison conservé dans de l'huile minérale pour le préserver de l'air [5].

2.3 Ressources en lithium

La production du lithium en Australie présente actuellement l'équivalent de plus de 50 % de la consommation mondiale de lithium dans 8 sites (avec des réserves estimées à 5 % des réserves mondiales).

Les principales réserves sont positionnées en Amérique du Sud, au sein de ce qui est appelé le « Triangle du Lithium » qui est constitué du Chili, de l'Argentine et de la Bolivie. Les réserves de lithium sont en particulier estimées à 9,2 millions de tonnes (Mt) au Chili, 1,9 Mt en Argentine, de 4,7 Mt en Australie, 1,5 Mt en Chine et 0,75 Mt aux États-Unis. Il est essentiel de souligner que des ressources importantes sont inexploitées à ce jour et doivent être débloquée par l'utilisation de techniques nouvelles, notamment en Bolivie et en Argentine, ou en Europe, notamment dans des eaux géothermales. (U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2021)

Le lithium se trouve essentiellement en Amérique du Sud (Bolivie, Chili, Argentine et Brésil), viennent ensuite l'Amérique du Nord, la Chine et l'Australie comme on peut le voir dans la Figure.

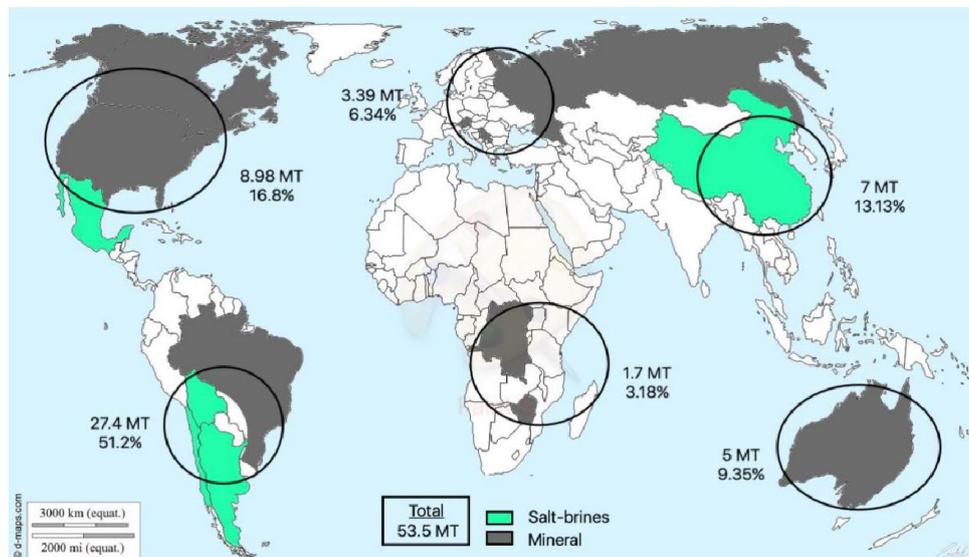


FIGURE 2.1 – Répartition géographique des ressources mondiales de lithium

Bien que la Bolivie soit le pays qui possède le plus de réserves, le marché de production du lithium est dominé par l'Australie. La production du lithium a augmenté considérablement ces dernières années afin de répondre à la hausse de la demande mondiale.

Trois types de gisements de lithium peuvent être distingués :

- **Les minerais de lithium** : ce sont des roches contenant du lithium (spodumène, jadarite, argiles au lithium (ectorite)).

- **Les Saumures** : elles sont classées en trois catégories : saumures géothermiques (eaux géothermales), saumures de champs pétrolifères (saumures issues de l'exploitation du pétrole) et saumures continentales. Ces dernières sont des grands lacs salés asséchés ou partiellement asséchés. Elles constituent plus de 50% des réserves mondiales de lithium et sont les plus exploitables. On peut citer la saumure de Salar de Atacama au Chili qui contient 6,3 millions de tonnes (Mt) de lithium, ou encore la saumure de Salar de Uyuni en Bolivie (10,2 millions de tonnes de Li). La teneur en lithium de la plupart des saumures est estimée entre 200 et 700 mg/L et quelques saumures contiennent plus de 1000 mg/L de lithium.

- **Eau de mer** : la quantité de lithium dans les mers et les océans dépasse 230 Mt avec une concentration d'environ 0,17 mg/L. Une étude détaillée a été menée par

Vikström sur les réserves mondiales de lithium et leurs capacités de production. Ils ont quantifié les réserves en lithium de 112 sites dans le monde, comprenant à la fois des saumures et des dépôts rocheux, mais en écartant la possibilité d'extraire le lithium des océans. L'étude conclut que les ressources mondiales de lithium sont estimées à 65,32 Mt, mais les réserves de lithium accessibles (volumes récupérables) à court et moyen terme seraient de 15,5 Mt à 30,5 Mt dans le meilleur des cas. La différence entre les ressources disponibles et les réserves est due à la difficulté d'extraire le lithium de certaines ressources, ainsi qu'aux effets négatifs d'une éventuelle extraction sur l'environnement et la population[6].

2.4 Demande et production

En 2020, le lithium est utilisé pour réaliser principalement des piles et des batteries au lithium (71 % de la production de lithium), des verres et des céramiques (14 %), pour les graisses lubrifiantes (4 %), et à des taux moindres pour les matériaux comme dans la métallurgie (coulée continue : 2 %), la production de polymères (3 %), ainsi que pour le traitement de l'air (recyclage de l'air dans des espaces confinés : 1 %) [7]

2.5 Les piles et accumulateurs

Les piles et accumulateurs sont des sources d'énergie utilisées dans de nombreux appareils électriques et électroniques, aussi bien par les industries que par les ménages.

Les piles, les accumulateurs et les batteries sont définis comme suit :

2.5.1 Une pile électrique

Elle désigne un objet à usage unique. Une pile est composée de deux électrodes : un pôle positif (cathode) et un pôle négatif (anode). Les piles bâtons (salines, alcalines et au lithium) sont des déchets non dangereux. Depuis octobre 2015, les piles boutons ne peuvent contenir du mercure qu'en quantité très limitée (moins de 5 ppm). Les piles boutons sont remplacées par des piles au zinc-air, à l'oxyde d'argent, au lithium ou encore les alcalines. [5].

2.5.2 Un accumulateur (pile rechargeable)

Un accumulateur stocke l'énergie électrique pour la restituer. Il fonctionne avec la même réaction chimique que la pile mais, dans le cas de l'accumulateur, elle est réversible. Il est généralement intégré dans des objets rechargeables (téléphone mobile, ordinateur portable, etc.). [8]

2.5.3 Une batterie

C'est est un assemblage d'accumulateurs qui permet d'obtenir un voltage supérieur ou une plus grande réserve d'énergie. Les batteries sont intégrées dans un objet rechargeable. Les batteries se composent notamment de métaux qui diffèrent selon le type de batterie :

- **Les batteries au Nickel-Cadmium (NiCd)** : elles contiennent, entre autres, du nickel et du cadmium. L'électrolyte est à base de potasse. On les retrouve souvent dans l'outillage électroportatif tel que les perceuses, ponceuses, visseuses etc. La présence de cadmium limite aujourd'hui leur utilisation à des usages industriels.

- **Les batteries au Nickel-Métal Hydrure (NiMh)** : de composition similaire aux batteries NiCd mais le cadmium est remplacé par un alliage composé à base d'hydrogène, le plus souvent à base de nickel, de cobalt et de terres rares. Elles remplacent les batteries au Nickel-Cadmium principalement dans les articles ménagers sans fil.

- **Les batteries au Lithium** : les électrodes sont faites à base de lithium. Ces batteries présentent de faibles risques chimiques pour l'environnement mais sont hautement inflammable, c'est pourquoi des réglementations spécifiques strictes encadrent le stockage et le transport de ce type de produits. Elles tendent à remplacer les batteries au Nickel-Cadmium dans l'outillage électroportatif et sont surtout utilisées pour les batteries de téléphones et ordinateurs, l'informatique, l'électronique, etc.

- **Les batteries au plomb** : principalement composées de plomb et d'acide sulfurique pour l'électrolyte. Elles sont surtout utilisées comme batteries de démarrage de voitures. On les trouve aussi dans les alarmes et les onduleurs.

Les réglementations européennes ne distinguent plus les piles et accumulateurs selon leur origine (déchet ménager ou déchet industriel) mais selon trois catégories :

- **Les accumulateurs et piles portables** : pour les produits d'usage courant (calculatrices, mobiles).

- **Les accumulateurs et piles d'automobiles** : destinés à alimenter les systèmes

de démarrage, d'éclairage et d'allumage.

• **Les accumulateurs industriels** : conçus à des fins exclusivement industrielles ou professionnelles.

2.6 Caractéristique des piles et accumulateurs

Les piles et accumulateurs se caractérisent par plusieurs paramètres : la force électromotrice, la résistance interne, sa capacité,

2.6.1 La tension à vide de la pile

La f.é.m. (ou tension à vide de la pile) La force électromotrice est la tension qui existe aux bornes de la pile en circuit ouvert. Elle dépend des couples oxydo réducteurs utilisés. En fonctionnement la force électromotrice E dépend du courant et de l'histoire antérieure de La pile (de 1.0 à 1.2 Volt pour une pile Leclanché). Pour chaque pile on définit une tension nominale en circuit ouvert (par exemple 1.5 Volt pour une pile Leclanché tandis que celle des piles au lithium est de 3,6 V environ.). Les piles sont caractérisées par leurs courbes de polarisation : $E = f(I)$ d'une pile (neuve en général) et leurs courbes de décharge : $E = f(\text{Capacité de décharge})$. [8]

2.6.2 La capacité

On appelle capacité d'un générateur la quantité totale d'électricité qu'il peut débiter pendant sa durée de fonctionnement. Celle-ci est toujours exprimée en ampère-heure (1 Ah=3600 C). La capacité et l'énergie fournies dépendent des masses des constituants de la pile et surtout du régime de décharge (intensité du courant débité et durée de la décharge). La capacité est divisée en deux types, qui sont les suivants :

La capacité théorique : La capacité théorique d'un générateur est définie comme la quantité totale d'électricité (Exprimé en Ampère-heure Ah) stockée dans le système.

La capacité pratique : Cette capacité est exprimée en nombre d'ampères-heures mis-en-jeu. [8]

2.6.3 La courbe de décharge

La courbe de décharge de la pile est une représentation graphique de son évolution de tension aux bornes pendant la décharge. Cette évolution est représentée en fonction de l'un ou l'autre temps ou capacité déchargée, dans des conditions constantes : généralement à Courant presque constant sur la résistance à une température donnée.[8]

2.6.4 La puissance

Elle est mesurée en watts(w). C'est le produit de la tension aux bornes E avec le courant I est faible à faible courant ($I = 0$) et à fort courant ($E = 0$). Passe un maximum au voisinage La moitié de la tension nominale à ce moment, la moitié de la puissance ou l'énergie est convertie en Chauffage de la pile. Par conséquent, il n'est pas pratique de faire fonctionner la batterie en continu à plus d'un quart de sa capacité maximale, qui peut être obtenue en toute sécurité par intermittence et par impulsion.[8]

2.6.5 L'auto décharge

L'auto-décharge est défini comme une réaction électrochimique qui provoque une réduction progressive du niveau de charge d'un accumulateur électrique en l'absence d'un appareil consommateur de courant, lorsqu'il n'est pas utilisé pendant une période donnée. L'auto-décharge est considérée comme une limitation technologique au stockage de l'énergie électrique sur accumulateur.[8]

2.6.6 Énergie fournie par la pile

Nous exprimons l'énergie fournie par la pile en multipliant l'intégrale par rapport au temps de la puissance (E.I) qui fournit à l'extérieur,[8]

2.7 Les piles et accumulateurs aux lithium

La variété des piles au lithium est grande ; les différents couples électrochimiques primaires qui ont été ou sont encore fabriqués sont les suivants :

- **Li/CFx** : Matériau de cathode formé par intercalation à haute température de fluor gazeux dans de la poudre de graphite. Comparé au dioxyde de manganèse (CR),

qui a la même tension nominale, il offre plus de fiabilité.

Utilisé pour les applications à courant faible à modéré dans les batteries de sauvegarde de la mémoire et de l'horloge. Utilisé dans les applications aérospatiales, qualifié pour l'espace depuis 1976, les applications militaires terrestres et marines, dans les missiles et dans les stimulateurs cardiaques artificiels. Fonctionne jusqu'à environ 80 °C. Très faible autodécharge (<0,5 %/an à 60 °C, <1 %/an à 85 °C). Développé dans les années 1970 par Matsushita.

- **Li/SO₂** : Cathode liquide. Peut fonctionner jusqu'à 55 °C et jusqu'à +70 °C. Contient du SO₂ liquide à haute pression. Nécessite un évent de sécurité, peut exploser dans certaines conditions. Densité énergétique élevée. Coût élevé. À basses températures et courants élevés, fonctionne mieux que Li-MnO₂. Toxique. L'acétonitrile forme du cyanure de lithium et peut former du cyanure d'hydrogène à des températures élevées. Utilisé dans les applications militaires. L'ajout de mono-chlorure de brome peut augmenter la tension à 3,9 V et augmenter la densité d'énergie.

- **Li/SOCl₂ et Li/SO₂Cl₂** : C'est une batterie à Cathode liquide. Elle est adaptée pour les applications à basse température. Elle peut fonctionner jusqu'à 55 °C, où elle garde plus de 50 % de sa capacité nominale. Elle génère une faible quantité de gaz en utilisation nominale. Elle a une impédance interne relativement élevée, un courant de court-circuit limité, Densité énergétique élevée (environ 500 Wh/kg) et toxique.

L'électrolyte réagit avec l'eau. Les cellules à faible courant sont utilisées pour l'électronique portable et la sauvegarde de la mémoire. Les cellules à courant élevé sont utilisées dans les applications militaires. En cas de stockage prolongé, il y a formation d'une couche de passivation sur l'anode, ce qui entraîne parfois un retard de tension temporaire lors de la mise en service. Les problèmes de coût élevé et de sécurité limitent l'utilisation dans les applications civiles.

En cas de court-circuit il existe un risque d'explosion. Un technicien qualifié doit être présent pour le remplacement de ces batteries. Elle est classée comme déchets dangereux. Elle n'est pas utilisée pour les batteries grand public ou à usage général.

- **Batterie au lithium-dioxyde de manganèse Li/MnO₂** : "Li-Mn". La batterie au lithium de qualité grand public la plus courante, environ 80% du marché des batteries au lithium. Utilise des matériaux bon marché. Convient aux applications à faible consommation, à longue durée de vie et à faible coût. Haute densité d'énergie par masse et par volume. La température de fonctionnement varie de -30 °C à 60 °C. Peut fournir des courants d'impulsion élevés. Avec la décharge, l'impédance interne aug-

mente et la tension aux bornes diminue. Auto-décharge élevée à haute température.

- **Lithium disulfure de fer Li/FeS_2 et Li/FeS** : "Lithium-fer", "Li/Fe". Appelé lithium « compatible en tension », car il peut fonctionner en remplacement des piles alcalines avec sa tension nominale de 1,5 V. Ainsi, les piles au lithium Energizer de taille AA et AAA utilisent cette chimie. Durée de vie 2,5 fois supérieure pour un régime de décharge à courant élevé par rapport aux piles alcalines, meilleure durée de stockage grâce à une auto-décharge plus faible (10 à 20 ans). FeS_2 est bon marché. La cathode est souvent conçue comme une pâte de poudre de sulfure de fer mélangée à du graphite en poudre

- **Li/I_2** : C'est une batterie à électrolyte solide. Elle se caractérise par une très grande fiabilité et un taux faible d'auto-décharge. Elle est utilisée dans les applications médicales qui nécessitent une longue durée de vie. Cette dernière n'engendre pas de gaz même en cas de court-circuit. Chimie du solide, courant de court-circuit limité, convient uniquement aux applications à faible courant. La tension aux bornes diminue avec le degré de décharge en raison de la précipitation de l'iodure de lithium.

- **Lithium-ion** : La batterie lithium-ion est un accumulateur électrochimique qui utilise le lithium sous une forme ionique. Cette batterie libère de l'électricité par échange réversible des ions lithium entre deux électrodes : une anode en graphite et une cathode en oxyde métallique. Cet échange se fait au sein d'un électrolyte liquide. Cet accumulateur est connu pour sa forte densité énergétique (énergie par unité de volume) et son importante énergie massique (énergie par unité de masse). En outre, ce type de batterie n'est pas affecté par l'effet-mémoire et son auto décharge est réduite. [9]

2.8 Procédés de traitement des piles et accumulateurs

Il existe deux grands types de procédés pour le traitement des piles et accumulateurs au lithium : la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie, dont les procédés font encore aujourd'hui l'objet de projets de développement.

2.8.1 Procédé pyrométallurgiques :

Le traitement de cellules primaires au lithium et au lithium-ion par un procédé pyrométallurgique consiste à introduire ces dernières dans un four à arc électrique ou

dans une opération de type fusion métallique, ou une opération de type fusion de métaux. En effet, Une installation de ce type peut accepter de nombreux types de déchets métalliques et y mélanger simplement des piles. Dans un procédé pyrométallurgique, les électrolytes, le papier, plastiques, et la plupart des autres composants non métalliques sont brûlés et les produits de combustion sont capturés dans des épurateurs de fumées, des filtres à manches et d'autres dispositifs de contrôle de la pollution.[10]

L'objectif principal de l'installation de recyclage pyrométallurgique est la récupération des éléments suivants cobalt, de métaux ferreux et de certains métaux non ferreux. Le produit final sera généralement un lingot contenant un mélange de métaux. Ce lingot, exempt de nombreuses impuretés de la pile, généralement vendu à des fonderies de métaux secondaires en aval, spécialisées dans le raffinage et la séparation de métaux uniques. séparation de métaux uniques.

2.8.2 Procédé par hydrométallurgie :

C'est un procédé de purification des métaux qui consiste à mettre en solution les différents métaux contenus dans un minerai ou un concentré afin de les séparer pour les valoriser.

Un procédé hydrométallurgique se compose des opérations suivantes : lixiviation, purification, récupération du métal.

Dans un premier temps, on met en solution les différents matériaux (lixiviation ou dissolution) puis on les sépare (purification) et enfin on récupère le métal voulu sous forme métallique (électrolyse).

Seuls deux procédés de ce type sont connus et un seul a traité des volumes importants de tous les types de piles au lithium. Ces procédés permettent généralement d'obtenir des produits recyclés plus propres, de réduire les déchets du processus et sont strictement dédiés au traitement des piles au lithium[11].

2.8.2.1 La lixiviation :

Le terme de lixiviation est employé dans différents domaines que sont essentiellement la chimie, la pharmacie et les sciences des sols. C'est l'ensemble des techniques d'extraction de substances solubles par un solvant et notamment par l'eau. Par lente percolation, cette dernière permet en effet de dissoudre certaines matières. Le liquide qui en résulte est appelé lixiviat. [12]

2.8.2.2 La précipitation :

Dans une solution aqueuse, la précipitation est le processus de transformation d'une substance dissoute en un solide insoluble à partir d'une solution sursaturée.

Le solide formé est appelé le précipité. Dans le cas d'une réaction chimique inorganique conduisant à la précipitation, le réactif chimique provoquant la formation du solide est appelé le précipitant.

Le liquide clair restant au-dessus de la phase solide précipitée ou centrifugée est également appelé "surnageant" ou "supernatant".

La notion de précipitation peut également être étendue à d'autres domaines de la chimie (chimie organique et biochimie) et même être appliquée aux phases solides (par exemple, en métallurgie et dans les alliages) lorsque des impuretés solides se séparent d'une phase solide[13].

Chapitre 3

Les piles lithium thionyle chloride

3.1 Introduction

3.1.1 Généralités

Les piles au lithium chlorure de thionyle (Li/SOCl_2) appartiennent à la catégorie des piles à cathode liquide, un oxyhalogénure dont de nombreuses variantes ont été imaginées et étudiées [14][15]. Principalement, dans l'ordre :

- SOCl_2 (chlorure de thionyle)
- SO_2Cl_2 (chlorure de sulfuryle)
- POCl_3 (oxytrichlorure de phosphore)
- BrCl_3 (Bromine trichloride)
- BrF_3 (Trifluorure de brome)

Seuls les deux premiers couples ont réalisé de nombreuses réalisations pratiques, et seul le premier a conduit à une production industrielle importante qui se poursuit encore aujourd'hui. Leur particularité réside dans le fait que le composé actif utilisé à la cathode est un liquide qui agit simultanément comme solvant pour l'électrolyte. Cette particularité conduira bien entendu au premier état de court-circuit interne lors de la fabrication de la batterie, plus précisément lors de l'introduction de l'électrolyte, puisque ce composé actif se trouve être en contact direct avec la matière active de l'anode qui est du lithium, un matériau hautement réductible.

Cependant, ce court-circuit ne dure pas longtemps car la réaction spontanée entre le lithium et le chlorure de thionyle conduit à la formation d'une couche constituée majoritairement de chlorure de lithium, qui est suffisamment isolante pour séparer le milieu liquide cathodique de l'anode, empêche l'autodécharge processus (perte de capacité de la batterie) causé par ce court-circuit interne rapide.

Ce comportement a été découvert par hasard à la fin des années 1960[16][17], lorsque les scientifiques cherchaient des solvants pouvant être utilisés pour produire des systèmes d'anodes au lithium réversibles.

L'utilisation de ce composé entraîne apparemment des temps de décharge beaucoup plus longs que prévu pour les matériaux de cathode, et il a été déterminé qu'ils sont impliqués dans la réaction de décharge. Cependant, de nombreuses recherches fondamentales ont été menées sur le chlorure de thionyle en tant que produit chimique et ses propriétés ont été établies, notamment par les auteurs H. Spandau et E. Brunneck dans les années 1950 sur la dissociation ionique des sels en solution[16].

Au plan pratique, le chlorure de thionyle possède des états différents selon les paramètres

- Entre 105 °C et +75 °C, il est sous forme liquide transparent qui peut présenter une teinte jaune lorsqu'il contient du chlore dissous
- Masse volumique de 1,655 g/cm³
- Capacité massique de 451 Ah/Kg
- Capacité volumique de 746 Ah/dm³ (lors de la réduction de la totalité des atomes de chlore contenus)
- Viscosité à 25 °C est de 0,603 mPa [18]



FIGURE 3.1 – Piles LTC

La découverte de son rôle dans les réactions de décharge a ouvert de nouvelles voies pour le développement de piles aux performances étonnantes. En raison de la large gamme d'états liquides du chlorure de thionyle, cette batterie peut également fonctionner à des températures très basses (telles que -40 °C).

Ces piles se composent d'une ou de plusieurs cellules électrochimiques utilisées pour convertir l'énergie chimique en énergie électrique. L'anode et la cathode (les électrodes) sont séparées par du papier poreux qui isole mécaniquement les électrodes pour éviter les court-circuit internes mais permet le flux d'ions (diffusion).

Lorsqu'un chemin conducteur (une charge ou un appareil électronique) est connecté aux bornes de la batterie, des électrons sont continuellement libérés de l'anode vers la cathode générant un courant électrique.

3.2 Historique des cellules LiSOCl₂

En 1969, Gabano [19] a breveté le système de cathode liquide, utilisant le SOCl₂ comme solvant pour chlore (ou brome), dans une pile au lithium rechargeable avec 1,0 M LiAlCl₄ ajouté comme électrolyte. Et a été mesuré à 3,67 V.

En 1973, une cellule Li/SOCl₂ qui incorporait un collecteur de courant cathodique au carbone a permis à la technologie de devenir généralement acceptée quand Auborn [13] et Behl [14] ont décrit un tel système.

Dans les années 1980, Li/SOCl₂ les cellules ont commencé à être utilisées dans les applications OEM, bien que dans des volumes relativement faibles par rapport aux systèmes à cathode. Le SOCl₂ est corrosif et volatile, créant des problèmes d'ingénierie et de sécurité nécessitant des solutions spéciales (par exemple, matériaux résistants à la corrosion SOCl₂, étanchéité hermétique et verre spécial formulations dans le joint verre-métal, développement et incorporation d'un but évent de pression conçu).

Le danger pour la sécurité est particulièrement préoccupant avec les conceptions à enroulement en spirale, car un défaut des conditions telles qu'un court-circuit externe et interne peuvent générer des courants de décharge. Cela rend la cellule sensible à l'emballement thermique et explosion.

Ce danger a été pratiquement éliminé par l'introduction de Conceptions Li/SOCl₂; ceux-ci ont été introduits pour la première fois il y a environ 17 ans, et le rapport annuel le taux de production de toutes les tailles est maintenant de millions par an. La combinaison de plusieurs années de fonctionnement sans incidents, en particulier récemment dans les applications de comptage, et les résultats positifs des tests de sécurité BG ont maintenant démontré que la conception de la cellule à faible débit est stable à tous les niveaux raisonnables de stress. Le système Li/SOCl₂ est donc réputé être acceptable pour l'application du compteur.

Le développement de solutions aux problèmes de corrosion a également retardé la vitesse d'introduction des cellules Li/SOCl₂ dans le marché civil. Mais des tailles de cellules plus grandes dans la plage d'intérêt sont maintenant disponibles auprès des fabricants européens et américains.

3.3 Conception des batteries Li/SOCl₂

Une cellule de batterie typique comprend les composants suivants :

- Anode au lithium métal;
- Cathode liquide d'électrolyte;
- Électrode de carbone;
- Séparateurs en fibre de verre;
- Boîte en acier inoxydable (borne négative);
- Borne positive;
- GMS (joint verre-métal).

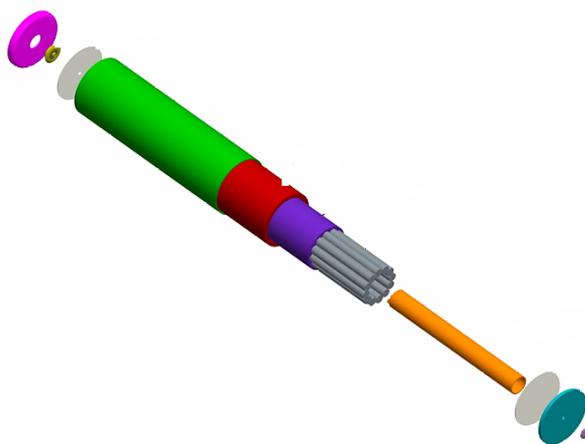


FIGURE 3.2 – Conception d'une pile lithium thionyle chlorure

Ballon	Partie	Description
1 et 10	Onglet	Les languettes en nickel ou en acier sont soudées par résistance au GMS et à la boîte à chaque extrémité de la cellule. Des fils ou d'autres cellules y sont connectés
2	Joint verre-métal (GMS)	Un joint en céramique qui isole électroniquement la borne de la boîte (La boîte elle-même et l'autre borne). Il fournit un joint étanche au gaz.
3	Couvercle	Un couvercle en acier inoxydable est soudé à chaque extrémité de la boîte pour former un sceau hermétique.
4	Isolation	Une rondelle en téflon est utilisée pour isoler le collecteur de courant du couvercle et pouvez.

5	Collecteur de courant	Un treillis métallique transporte le courant de l'électrode de carbone à la borne.
6	Carbone Electrode/cathode	Une matrice de carbone poreuse et à grande surface contenant la cathode liquide/ électrolyte (chlorure de thionyle), c'est là que les ions lithium de l'anode se combinent avec les électrons de retour de la charge et forment des produits de décharge électrochimique.
7	Séparateur	Un tapis en fibre de verre qui sépare physiquement l'anode négative de l'électrode positive. Cela empêche la cellule de court-circuiter.
8	Anode au lithium	Le lithium métal dégage facilement des électrons qui alimentent la charge externe. Dans le même temps, des ions lithium se forment et traversent l'électrolyte jusqu'aux sites de réaction sur l'électrode de carbone. L'anode a une bonne conductivité électronique et est connectée à la borne négative.

TABLE 3.1 – Conception d'une pile lithium thionyle chloride

3.3.1 Batteries LTC

Une batterie est un ensemble de cellules câblées ensemble dans un boîtier mécaniquement robuste. Les cellules peuvent être agencées et immobilisées dans une batterie à chaîne unique (cellules en série). Comme mentionné, certaines batteries contiennent également des cellules en parallèle.

Deux cellules ou plus peuvent être connectées ensemble soit en série pour augmenter la tension totale ou en parallèle pour augmenter la capacité de transport de courant.

La notation utilisée pour décrire la cellule la disposition explique comment les cellules sont connectées en termes de connexions en série (S) et en parallèle connexions (P).

Par exemple, une mise en place 3S contient trois cellules en série; tripler la tension comme par rapport à une batterie monocellulaire.

Dans un autre exemple, une mise en page 2S-3P contient trois chaînes de deux

cellules chacune ; doubler la tension et tripler la capacité et la capacité de transport de courant par rapport à une batterie monocellulaire.

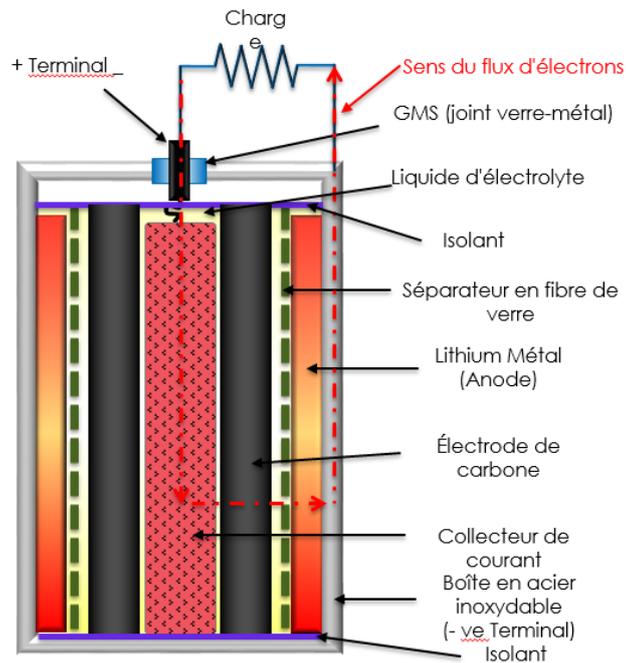


FIGURE 3.3 – coupe transversale d'une pile lithium thionyle chlorure

Toutes les batteries utilisent un fusible pour se protéger contre le court-circuit externe, ce qui pourrait provoquer une chaleur rapide accumulation et explosion. Ce fusible ne protégera pas contre un court-circuit dans une cellule, par exemple causés par des chocs violents. Le fusible est généralement situé à l'intérieur ou à proximité des isolateurs à l'un ou aux deux extrémités de la batterie. Certaines batteries ont des fusibles remplaçables sur site tandis que d'autres doivent être jetées si un fusible explose. L'isolateur est souvent utilisé pour s'adapter à la pièce d'extrémité de l'ensemble de batterie contenant les contacts électriques et les éléments d'alignement

Certaines grandes batteries sont expédiées en deux parties, appelées demi-packs, qui peuvent être vissées ensemble et sont considérés comme une seule batterie. Les demi-packs ne peuvent pas être échangés entre les batteries. Ceci afin d'éviter de mélanger des cellules à différents états de décharge.

3.4 Conception technique des cellules candidates

3.4.1 Conception d'anodes

Le lithium est ductile et mécaniquement résistant, et a un point de fusion de 180,5 °C. Deux géométries d'anode sont utilisées dans les conceptions des cellules testées ici.

La disposition générale des anodes pour la géométrie de la bobine utilisée dans les types de batterie Ta, Td et Te, et comprend une bande de feuille de lithium qui est estampée sur la surface intérieure de la paroi de la boîte. Pour les différentes cellules la surface est généralement d'environ 45 cm² pour une cellule de taille « D » de la géométrie de la bobine. La connexion directe du lithium à la boîte donne au boîtier son polarité négative.

Dans la conception en spirale trapue utilisée dans le type Tb, la feuille de lithium est pressée sur une anode écran en nickel expansé. Un stratifié est formé du séparateur, de la cathode et collecteur de courant à mailles de nickel, qui sont pressés ensemble et enroulés sur un tour et demi pour former une spirale trapue.

Dans les deux types de conception, l'anode fait face à la cathode en carbone dont elle est isolée par le séparateur. L'emballage de ces trois composants est assez serré (une séparation en des cellules de bobine de 0,5 mm ont été citées). [19]

3.4.2 Formulation de catholyte

Le SOCl₂ liquide joue un triple rôle :

- Transporteur d'électrolyte pour les ions
- Actif dépolariseur de cathode (oxydant) sur la surface de la cathode en carbone
- Solvant auquel un électrolyte est ajouté pour augmenter la conductivité et faciliter le transport d'ions Li dissous dans la solution.

LiAlCl₄ est utilisé comme électrolyte dans toutes les cellules incluses dans ce programme. Le mélange liquide SOCl₂ :LiAlCl₄ comprend matériaux de cathode et d'électrolyte et est classiquement appelé le catholyte (pour le distinguer d'un simple électrolyte).

Le catholyte doit avoir une conductivité électrique élevée pour minimiser les pertes ohmiques dans la batterie, doit faciliter la réaction de l'anode avec une faible surtension, et doit être capable d'être réduit sur la cathode avec une faible surtension. Idéalement, il devrait également agir pour minimiser les taux d'autodécharge et les

effets de polarisation résultant du film anodique.

La composition du catholyte est basée sur des compromis entre des caractéristiques telles que viscosité, conductivité, tension superficielle, pression de vapeur et débit de décharge, tous qui affectent les performances globales de la cellule. La conductivité du catholyte varie avec la concentration, la température et les propriétés de solvant ci-dessus, et électrique les performances sont également affectées par les propriétés de transport.

La capacité des cellules est une fonction de la concentration en catholyte, 1,0 LiAlCl_4 étant optimal. Il trouva plus tard que des concentrations plus élevées amélioreraient la capacité de débit (élevé), 1,8 M étant l'optimum, et c'est toujours l'opinion générale, la forte concentration étant nécessaire pour minimiser les effets de polarisation de la concentration de Li^+ .

Il est important de noter que les fabricants incorporent couramment ce que l'on appelle des catholytes additifs pour modifier et optimiser les performances. Une grande attention a été portée pour minimiser le retard de tension. Cependant, un additif conçu pour améliorer les performances à une extrémité du spectre peut réduire les performances à l'autre extrémité. Les fabricants ne sont pas disposés à fournir les détails de la formulation du catholyte. Les données disponibles sur les catholytes testées ici sont présentées dans le tableau 5.1, cependant l'absence de détails de composition empêche l'estimation de leurs effets sur les performances. [1]

Le volume de catholyte doit être suffisamment important pour permettre une inondation complète de l'électrode poreuse en carbone et les surfaces de travail de l'anode. Lors de la décharge, les volumes de lithium et de catholyte diminuent à mesure qu'ils sont utilisés; le volume gratuit aussi diminue à mesure que le produit de réaction solide est précipité, mais la séparation entre les électrodes augmente.

3.4.3 Conception d'électrode positive en carbone

L'électrode positive en carbone (epc) a plusieurs fonctions :

- Le substrat en carbone fournit un chemin conducteur entre le connecteur de courant et le site d'électro-réduction.
- La réduction du SOCl_2 a lieu à la surface du carbone.
- Les pores forment un espace pour l'accumulation des produits de réaction insolubles (S et LiCl).

- Les pores contiennent une certaine quantité de solution de catholyte pour favoriser la réaction et les processus de transport nécessaires.[19]

3.5 Processus cellulaires LI/SOCl₂ (Principe de fonctionnement et Réactions aux électrodes)

Les réactions électrochimiques qui s'effectuent dans cette pile conduisent à une réaction entre le lithium métallique et le chlorure de thionyle ce qui résulte du soufre, du dioxyde de soufre et du chlorure de lithium.

L'électrode de lithium métallique est constituée d'un collecteur, qui peut être du nickel ou de l'acier inoxydable, sur lequel il est plaqué. Le lithium est oxydé progressivement lors de la décharge, et les ions lithium formés passent en solution.

L'électrode positive est aussi constituée d'un collecteur qui comporte une composition carbonée poreuse, la réaction entre les ions chlore issus de la réaction de réduction et les ions lithium de la solution forment du chlorure de lithium insoluble dans le chlorure de thionyle. Celui-ci se dépose dans la porosité de cette électrode, alors que le soufre et le dioxyde de soufre formés sont solubles dans l'électrolyte.[19]

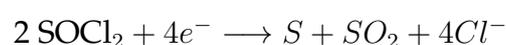
À l'anode on aura une production du lithium par oxydation selon la réaction :



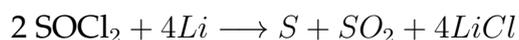
Soit, pour un atome-gramme, une capacité massique de 13 903 C/g de lithium (ou encore 3,862 Ah/g ou 2,062 Ah/cm³).

L'ion lithium, qui est petit (rayon de 0,06 nm) et mobile à la fois dans le liquide et l'électrolytes à l'état solide, se déplace à travers la cellule vers le pce où il réagit avec SOCl₂ pour former du chlorure de lithium (LiCl); l'électron se déplace à travers le circuit externe vers le pce où il réagit avec le SOCl₂, qui est réduit.

Le mécanisme détaillé de la réduction du chlorure de thionyle au pce est compliquée et encore sujette à incertitude, mais il est généralement admis que la réaction à la cathode est la suivante :



La combinaison des deux réactions électrochimiques ayant lieu aux électrodes conduit à la réaction globale de décharge de la pile :



Les chercheurs ont montré que dans des conditions de décharge à faible débit (7,5 à 45 A), les cellules LiSOCl_2 ont montré des preuves d'une perturbation du mécanisme de réaction en dessous de 30°C , et qu'il n'y avait aucune preuve sans ambiguïté de changements par décharge. Il est peu probable que les performances des cellules soient affectées de manière significative par changements liés à la température dans le mécanisme de réaction.

Les produits de décharge électrochimique se forment à la surface du carbone.

Le soufre est soluble jusqu'à environ 1 mole et se distribue dans toute la cellule une fois la limite de saturation est atteinte. Le dioxyde de soufre est soluble dans le catholyte et forme un complexe avec LiAlCl_4 , qui limite la formation de gazeux SO_2 et minimise la pression de vapeur dans les cellules. Le LiCl est presque insoluble et précipite dans toute la cellule au fur et à mesure de sa formation

Bien que les produits de décharge de la réaction LiSOCl_2 consistent en partie en solides résistifs LiCl et S , la principale caractéristique de fonctionnement du système est son impédance uniformément faible et tension de charge élevée pendant la majeure partie de la décharge durée de vie de la batterie.

Ceci est en contraste marqué avec de nombreux systèmes électrochimiques où l'impédance augmente en proportion approximativement linéaire avec le degré de décharge.[19]

La différence critique réside dans la disposition du produit de décharge électrochimique, qui est déposé dans le dépolariseur de carbone à surface élevée. En raison de la grande surface cathodique du pce, l'impédance globale reste généralement faible jusqu'à ce que les sites actifs approchent de leur pleine utilisation. Le site de formation est lié à la manière dont la charge est passée à travers le milieu cathodique conducteur. [19]

Dans les cellules Li/SOCl_2 , le courant de décharge en régime permanent passe à travers le catholyte par électro-migration des ions Li dissous en solution. La réduction se produit près de la surface d'une partie électrochimiquement active de l'élément de carbone poreux, et le produit de décharge LiCl insoluble est déposé à cet endroit.

Le point de congélation bas de l'électrolyte de -105°C , et son point d'ébullition relativement élevé point de $78,8^\circ\text{C}$ permettent à la cellule de fonctionner sur une large plage de température.

La capacité électrochimique des cellules diminue nettement à basse température, en raison de limitation de transport de masse qui entraîne la réduction de SOCl_2 à se produire principalement près de la surface de la cathode de carbone. [19]

Le LiCl précipite alors se forme sur les couches superficielles externes du pce, bloquant ainsi l'accès aux surfaces actives au sein de la structure poreuse. La capacité maximale de la cathode est atteinte sous des conditions de température modérée et de courant faible, c'est-à-dire des conditions qui favorisent une densité de courant uniforme dans toute la cathode. [1]

3.6 Chimie du système

Le chlorure de thionyle se caractérise par des composés chlorés très stables et donc facilement réducteurs ; ceci explique son pouvoir réducteur élevé, mais inférieur à celui du chlore à 1,36 V/ENH [20].

Dans la réaction de réduction, les atomes chlore sont réduits en ions chlorure, libérant des radicaux monoxydes de soufre ; ce dernier est éteint dans l'électrode poreuse, provoquant une réduction, et conduisant à la formation de soufre à partir du dioxyde de soufre dans le milieu.

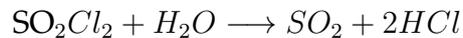
Lors de la fabrication des batteries, dès que le chlorure de thionyle entre en contact avec le lithium, une couche de chlorure de lithium se forme pour se lier au lithium. De nombreux scientifiques l'ont étudié et l'ont appelé l'interface électrolytique [1].

La principale limitation rencontrée avec ce système est généralement les conditions de stockage ; s'ils ne correspondent vraiment pas, la formation de la couche passive progressera et conduira inévitablement à ce que l'on appelle l'effet d'hystérésis sur le réglage de la tension. La présence d'une couche passive trop épaisse conduit à une résistance série élevée, lorsque l'empilement conduit à l'effondrement de la tension.

Cet effondrement est soit définitif et la batterie devient inutilisable si le courant délivré est trop élevé ou si la couche n'est pas assez épaisse elle va subir la contrainte de décharge et empiler progressivement la caractéristique de démarrage [21][22].

Cependant, comme toutes les piles au lithium, la perte de capacité en cyclage est très modérée ; elle va de quelques pour-cent à la dizaine de pour-cent sur une période de stockage d'une dizaine d'années à la température ambiante à plus de cinquante pour-cent à la température de 80 °C . [19]

À la très grande réactivité du lithium, qui conduit à la formation de cette couche de passivation protectrice, est associée la sensibilité à l'eau du chlorure de thionyle utilisé comme matériau liquide cathodique; celui-ci réagit en effet avec elle pour former de l'acide chlorhydrique et du dioxyde de soufre selon la réaction :



La formation d'acide chlorhydrique a un effet néfaste et provoque des réactions de corrosion des parties métalliques internes. D'autres réactions parasites peuvent également avoir lieu, par exemple entre l'eau et l'anion tétra-chloroaluminate du sel utilisé dans la pile. [19]

3.7 Utilisations

Schlumberger utilise des piles au lithium en raison de leur :

- Densité d'énergie élevée (c'est-à-dire une petite batterie, une puissance élevée). CCV/BT plus élevé (tension chargée ou tension en circuit fermé).
- Tension de fonctionnement constante jusqu'à la fin de vie.
- Faible auto-décharge = longue durée de conservation
- Large plage de température de fonctionnement (-55°C à +230 °C).
- Résistance élevée aux chocs et aux vibrations dans des conditions de fond de trou difficiles.

Des performances très élevées peuvent être obtenues avec des générateurs électrochimiques, ce qui les rend utiles dans de nombreuses applications exigeantes, par exemple dans les applications militaires, les applications spatiales professionnelles. On peut citer les applications suivantes où les batteries lithium-chlorure de thionyle sont produites à travers :

- Les grandes télécommunications climatisées
- Lanceurs
- Mémoire CMOS
- Appareil distant ou mobile [4]

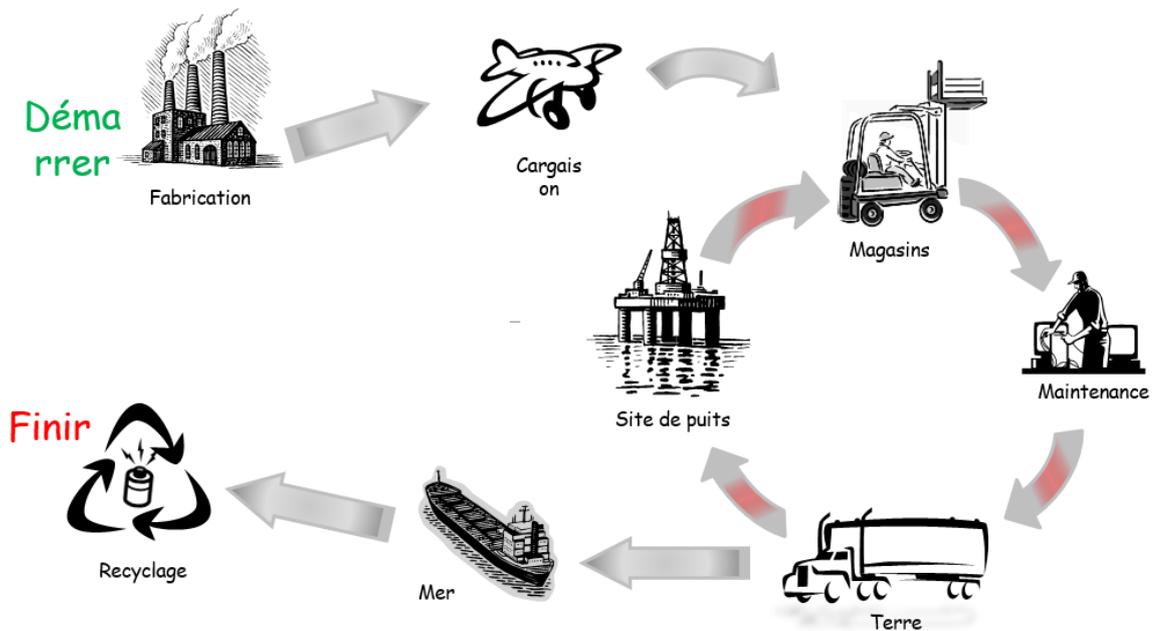


FIGURE 3.4 – Analyse du Cycle de vie de la batterie

Schlumberger utilise des batteries au lithium là où l'alimentation ne peut pas toujours être fournie en externe.

Les batteries au lithium fournissent l'énergie nécessaire aux opérations suivantes :

- WesternGeco - Opérations sismiques marines.
- Forage et mesures - Outils MWD, LWD et GWD.
- Services de puits - Opérations actives
- Filaire - Slickline, ThruBit, WIREd, opérations PSP
- Services de test et de production – Opérations MuZiC, Signature, IRDV, eFire
- Achèvements et évaluation de la production des réservoirs.
- Chaînes d'atterrissage sous-marines et dispositifs acoustiques.[4]

3.7.1 Applications au sein de Schlumberger

- **Opérations sismiques marines :**

Les levés sismiques prennent des mois à compléter. Les outils d'enquête nécessitent des batteries capables de fournir de l'énergie pendant cette durée à la température de l'océan. La batterie principale utilisée dans ces activités est la SLB-150.

- **Outils MWD et LWD :**

Les outils de mesure pendant le forage (MWD) et de diagraphie pendant le forage (LWD) nécessitent des piles pour alimenter leurs capteurs et pour stocker les données pendant le forage. Les outils de mesure pendant le forage (MWD) et de diagraphie pendant le forage (LWD) nécessitent des piles pour alimenter leurs capteurs et pour stocker les données pendant le forage.

Le perçage soumet l'outil à des chocs et vibrations importants.

- **Évaluation de la production du réservoir** : Une fois le forage terminé, le puits de forage est évalué. Les outils d'évaluation nécessitent des batteries capables de fournir de l'énergie pendant plusieurs mois dans des environnements chauds de fond de trou. [4]

3.8 Fiabilité de la batterie et ses tolérances

La fiabilité de la batterie est définie comme la probabilité qu'un groupe de batteries délivre le service électrique requis à la limite de tension inférieure, la tension de coupure.

Après 30 ans de développement, on pourrait penser que la conception des cellules primaires au lithium a maintenant mûri, et que la fiabilité est bien établie (comme pour les autres composants électroniques).

Cependant, les batteries primaires au lithium sont une technologie encore en évolution. En comparaison avec des types de piles grand public (par exemple, piles alcalines et piles de montre) qui sont de masse produites en milliards, la production de batteries au lithium est inférieure de plusieurs ordres de grandeur, et les détails de la conception des cellules sont beaucoup plus susceptibles de varier avec le temps. L'expérience a démontré que les changements continus dans la conception des composants, les processus de fabrication et les procédures représentent la règle plutôt que l'exception, et que la qualité et les performances des piles au lithium peuvent varier d'un lot à l'autre et d'un fabricant à fabricant. Aucune base de données des performances de la gamme des technologies lithium n'est disponible, les attentes concernant une bonne fiabilité doivent donc être traitées avec prudence.

Malheureusement, aucune norme de fiabilité n'a jamais été formellement établie pour les batteries primaires conventionnelles.

L'objectif est zéro défaut pour l'application actuelle et les fabricants de batteries candidates étaient généralement confiants dans la capacité de leurs systèmes pour at-

teindre la durée de vie requise. Les fabricants ont fondé leur estimations de la durée de vie sur la différence entre la capacité de démarrage de la batterie et capacité perdue par (a) l'auto-décharge, en supposant un cycle de température annuel de 6 mois chacun à 30°C et OoC, et (b) alimenter le compteur. Cependant, l'application du compteur se situe à l'extrémité du spectre de performances connu, et bien que les données soient disponible auprès de certains fabricants, cela a une valeur limitée car il n'y a pas d'analogie l'application semble exister.[4]

3.8.1 Performances des batteries LTC

Une batterie idéale fournirait une tension constante tout au long de sa vie et aurait une durée de vie constante à toutes les températures de décharge; malheureusement ce n'est pas faisable. Contrairement à certaines autres chimies cellulaires (par exemple alcalines), les piles au lithium fournissent une tension presque constante jusqu'à ce qu'elles soient presque épuisées lorsque la tension baisse rapidement. Cette réduction rapide est le résultat de l'épuisement du combustible chimique et une augmentation de la résistance interne de la cellule due à une accumulation de produits de décharge. La proche tension constante est l'une des raisons pour lesquelles il est difficile de déterminer la capacité de décharge restante (durée de vie restante), il est donc important de suivre avec précision l'état de service d'une batterie. La courbe de décharge est représentée figure(Voltage across a single LTC cell during depletion, typical discharge behaviour) [4]

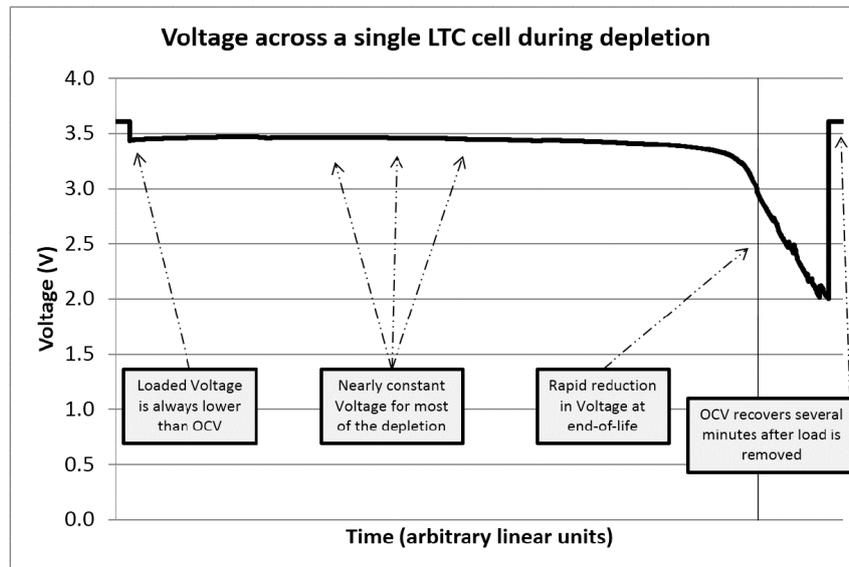


FIGURE 3.5 – Tension aux bornes d’une seule cellule LTC pendant l’épuisement, comportement de décharge typique

La principale limite à une température de fonctionnement sûre est le point de fusion relativement bas de l’anode au lithium pur. Le lithium liquide provoquerait rapidement un court-circuit interne pouvant entraîner une montée en pression et une explosion. Des batteries à haute température ont été développées qui utilisent une anode au lithium-magnésium. Cela présente l’avantage d’un point de fusion plus élevé au prix d’une capacité de transport de courant plus faible, de performances de dépasivation plus faibles et d’une capacité différente. D’autres effets à haute température comprennent la décomposition de la solution d’électrolyte et des augmentations de pression temporaires liées à la température.[19]

3.9 Composition d’une pile LTC

Une pile neuve contient les éléments suivants illustrés dans le tableau.

La masse d’une cellule de batterie $P_{cell} = 891.5 \text{ g}$

La masse de lithium contenu dans une cellule $P_{Li} = 12.3 \text{ g}$

Les masses molaires : $M_{SOCl_2} = 118.97 \text{ g / mol}$

$M_{Li} = 6.941 \text{ g / mol}$

Element	Li	SOCl ₂	Acetylene black	Nickel	Acier inoxydable
Poids %	4	32.5	4.8	6.7	52

3.9.1 Calcul de la quantité de matière

$$N_{Li} = m/M = 1.77 \text{ mol}$$

$$N_{SOCl_2} = 0.84 \text{ mol}$$



Etat initial	n(Li)	n(SOCl ₂)	0	0	0
Etat intermediaire	n(Li) - 4x	n(SOCl ₂)-2x	x	x	4x
Etat final	n-2x=0.09	0	0.42	0.42	1.68

3.9.2 Calcul du taux d'avancement

Masse molaire du S = 32g / mol

$$SO_2 = 64 \text{ g/ mol}$$

$$LiCl = 42 \text{ g / mol } n(Li) - 4 \cdot x_1 = 0$$

ou bien $n(SOCl_2) - 2 \cdot x_2 = 0$

$$x_1 = 0.44$$

$$x_2 = 0.42$$

Donc le taux d'avancement correspond à $x_2 = 0.42 \text{ mol}$

3.9.3 La composition d'une cellule en fin de vie

$$m(SO_2) = 26.88 \text{ g}$$

$$m(S) = 13.44 \text{ g}$$

$$m(LiCl) = 70.65 \text{ g}$$

Une batterie composé de 9 cellule va contenir donc $m(SO_2) = 243.9 \text{ g}$

$$m(S) = 120.96 \text{ g}$$

$$m(LiCl) = 635.85 \text{ g}$$

$$m(Li) = 0.62 \text{ g}$$

Voici un pourcentage de composition approximative des éléments d'une batterie en fin de cycle de vie :

	Li	S	LiCl	Acier inoxydable (Aluminium)	nickel
Poids	0.007	16	32	43.1	6.7

Chapitre 4

Choix et développement de la solution

4.1 Résumé du chapitre

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude d'avant projet pour le recyclage des batteries au lithium-chlorure de thionyle. A cet effet, nous allons tout d'abord présenter une étude de dangers sur la manipulation et le stockage de ces batteries, ensuite, nous allons exposer nos deux propositions de solutions ainsi qu'une estimation budgétaire pour réaliser les essais à l'échelle laboratoire.[23]

La première partie de la solution est consacrée au recyclage de ces batteries par voie cryo-mécano-hydrométallurgique à l'échelle laboratoire avec le protocole expérimental et tous les équipements nécessaires pour la réalisation du procédé.

La deuxième partie est une description d'un procédé de traitement par voie pyrométallurgique pour les batteries aux lithium chlorure de thionyle.

Ensuite nous proposerons une étude comparative des deux procédés, nous aborderons aussi les avantages et les inconvénients de ces deux méthodes.

4.2 Introduction

Le développement d'un procédé peut être considéré comme un processus complexe qui nécessite de passer par plusieurs étapes, allant de l'étude d'avant projet jusqu'à la réalisation de ce dernier.

Notre objectif est de s'inspirer des technologies existantes déjà à l'échelle internationale afin de proposer qu'elle est la meilleure solution qui peut être adaptée aux besoins de l'entreprise SCHLUMBERGER installée en Algérie.

Nous avons choisi deux différents procédés de recyclage, qui auraient pour but d'aider Schlumberger à recycler les batteries au lithium-thionyl chloride en fin de vie utilisées par sa division Well construction.

Ce chapitre est la partie finale de notre projet et présente la procédure à suivre par Schlumberger dans le recyclage de ses batteries, placées en stockage à Hassi Messaoud, ce qui va lui éviter leur exportation et assurer ainsi une indépendance vis-à-vis des entreprises étrangères qui proposent ce service. Nous aborderons, l'environnement dans lequel nous nous trouvons (cadre général, concurrence, ...), la démarche que nous avons choisie d'adopter afin d'obtenir des résultats conformes à nos attentes, les différentes phases qui se succéderont tout au long de notre projet avant d'aboutir à la solution finale, viable et vouée au succès.

4.3 Méthode du questionnement (QOOQCCP)

Pour cerner la totalité du sujet, nous allons reprendre les questions clés proposées par Quintilien, encore connues sous la formule QOOQCCP :

- **Qui** : Étudiant stagiaire chez Schlumberger Algérie.
- **Quoi** : Notre mission est de proposer une étude d'avant projet afin de mettre en place une solution de recyclage des batteries en Algérie qui va permettre à l'entreprise d'éviter leur exportation à l'étranger.
- **Où** : En Algérie.
- **Quand** : Pour le moment, aucune durée peut être estimée puisque cela nécessite tout d'abord une validation du projet de la part de l'entreprise. Une fois le projet approuvé, on peut estimer une durée de 3 années allant de l'achat des matériels, test à l'échelle laboratoire.
- **Comment** : Nous comptons proposer deux prototypes de procédés de recyclage des piles au lithium thionyl chloride.

La première est une procédure par voie hydrométallurgique ; la deuxième est une procédure par voie pyrométallurgique.

Ensuite, nous comptons commencer les tests à l'échelle laboratoire, analyser les résultats et prendre ensuite des décisions sur la continuité ou la non continuité du projet.

- **Combien** : Environ 12973 Kg de batteries au lithium sont stockées dans les locaux de Schlumberger Algérie.
- **Pourquoi** : La stratégie que nous avons choisie d'adopter aurait pour but d'aider SCHLUMBERGER à recycler les batteries au lithium chlorure de thionyle en fin de vie stockées dans les différentes bases à HASSI MESSOUD et de réduire les risques lié au stockage de ces dernières.

4.4 Étude de marché

4.4.1 A l'échelle Nationale

L'Algérie a toujours été considérée comme étant un pays énergivore. L'agence nationale des déchets (AND) estime la quantité de batteries usagées générées en 2018 à 62 467 tonnes. 71 % de ces batteries proviendraient des véhicules de tourisme et 26%

des camions et camionnettes.

Si le taux de collecte des batteries automobiles atteint 97% aux Etats-Unis et 85% en France, il est totalement inconnu pour l'Algérie en l'absence de statistiques officielles. L'informel et le formel se partagent la collecte d'une partie des batteries usagées en Algérie et c'est surtout l'informel qui domine l'activité, loin des regards de l'administration.

Pour les piles et accumulateurs industriels, aucune initiative officielle et sérieuse n'est à ce jour connue en Algérie. Les seules initiatives concernent les batteries au plomb. Durant les dix dernières années, certains collecteurs, souvent informels, vidaient les batteries dans des conditions inconnues (dans la nature) et livraient des batteries «sèches» à des recycleurs, souvent sans être inquiétés.

Bien que l'exportation des «déchets et débris de plomb et des batteries usagées» soit interdite par l'Article 84 de la loi de finances complémentaire de 2010 et réinterdite par l'article 75 de loi de finances complémentaire de 2014 (toujours en vigueur), des opérateurs arrivent, sans problème, à contourner la loi, en exportant de l'oxyde de plomb et du sulfate de plomb (35 à 45% du poids de la batterie), sous l'appellation de «boues d'accumulateurs» [24].

La collecte et le recyclage des piles et accumulateurs industrielles est inexistante en Algérie.

4.4.2 A l'échelle International

Les batteries lithium-métal sont traitées seulement dans deux installations : l'une au Canada et l'autre aux États-Unis, toutes deux près de la côte ouest du Pacifique et appartenant respectivement aux sociétés américaines Toxco et BDC

En Europe, ces modèles de batteries ne sont pas traités.

Leur transport est sévèrement réglementé. Leur stock actuel se rapporte à des batteries non rechargeables issues d'usages militaires ou industriels[4].

Malgré que le traitement ou le recyclage des batteries au lithium a bien démarré en France. Il n'existe pas aujourd'hui de procédé capable de détruire en toute sécurité les batteries lithium-métal en Europe (les gros modèles et, en grande quantité, les petits modèles).

La résorption des stocks actuels ne pourra se faire que lorsque les principales étapes en vue de la stabilisation de leur réactivité auront été surmontées : l'ouverture des

boîtiers, notamment. Par ailleurs, l'extension importante de l'utilisation des batteries lithium-ion pose la question de l'adaptation des technologies actuelles de pyrolyse.

Une estimation approximative des coûts a été faite pour le recyclage des batteries à l'étranger en tenant compte des frais d'exportation. En effet, le coût de transport de recyclage est estimé à 800 000 dollars pour une quantité de batterie égale 12973 Kg. [4]

4.5 Étude de dangers

La méthodologie employée dans la présente étude se base sur les recommandations des textes en vigueur concernant les batteries aux lithium chlorure de thionyle. Elle reprend les grandes lignes liées à la manipulation, le stockage et le transport des batteries.

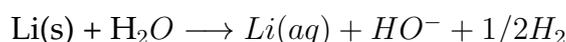
4.5.1 Identification des dangers

Cette première étape va permettre d'identifier et de recenser les réactions et dangers susceptibles de provoquer des accidents.

4.5.1.1 Identification des réactions dangereuses

- **Lithium + Eau :**

Peut s'enflammer spontanément. De la chaleur et de l'hydrogène gazeux sont émis pendant la réaction. [2]



- **Batteries au lithium + incendie ou chaleur au-dessus des spécifications :**

Conduisant potentiellement à un incendie ou à une explosion avec des débris métalliques volants.[2]

- **Chlorure de thionyle + Eau ou Air humide :**

Se décompose rapidement en dioxyde de soufre (SO_2) et en chlorure d'hydrogène (HCl), qui sont toxiques et corrosifs.[2]



- **Chlorure de thionyle + Chaleur au-dessus de 140°C (284°F) :**

Se décompose pour libérer des gaz de chlore et de mono-chlorure de soufre , une vitesse de réaction lente à l'intérieur de la cellule permet une utilisation à des températures plus élevées en toute sécurité [2] .

4.5.1.2 Identification dangers liées à la manipulation des batteries

Les piles au lithium peuvent devenir un danger pour la santé de trois manières si elles ne sont pas correctement manipulées ou stockées :

- **LA RUPTURE** se produit lorsqu'une cellule de batterie est brisée en raison d'une force externe telle qu'un écrasement, une coupure ou une perforation. Cela expose des ingrédients internes corrosifs et toxiques.
- **VENTILATION/FUITE** se produit lorsque la chaleur et la pression internes s'accumulent, provoquant la formation d'une fissure dans la structure externe. Cela expose des ingrédients internes corrosifs et toxiques.
- **L'EXPLOSION** se produit lorsqu'une accumulation rapide de chaleur et de pression internes provoque une libération violente d'ingrédients corrosifs et toxiques internes. Cela projette des éclats d'obus et peut entraîner un incendie dangereux au lithium.[2]

4.5.1.3 Réduction des potentiels de dangers

Ce qu'il faut faire :

- Stockez les batteries conformément aux réglementations locales avec une température comprise entre 0 et 25 °C et une humidité relative < 80%. Le stockage temporaire doit être limité, sec et bien ventilé. Gardez la batterie à l'écart du feu ou d'autres sources de chaleur extrême.
- Ne pas jeter la batterie si elle est endommagée, mais informez le service maintenance pour un emballage et un stockage appropriés avant la mise au rebut.
- Suivez l'utilisation de la batterie et les cycles de dépassivation
- Faire informer la direction de tout problème observé concernant le fonctionnement ou le stockage des batteries au lithium.

- Consultez la fiche signalétique de la pile au lithium/chlorure de thionyle.
- Portez l'EPI approprié pour les batteries au lithium et votre emplacement.
- Sécurisez les batteries lors de leur transport dans des fûts, des palettes ou des

caisses

- Utilisez l'emballage d'origine ou une autre méthode approuvée
- Conservez-le dans un endroit sec et à l'abri des sources de chaleur et d'humidité
- Gardez les bornes isolées si la batterie n'est pas utilisée
- Utilisez les bonnes étiquettes de transport
- Examinez les documents papier et assurez-vous de les comparer aux éléments

physiques

- Ayez toujours une fiche signalétique à disposition [2]

Ce qu'il ne faut pas faire :

- Ne pas exposer la batterie à l'humidité ou à la pluie .
- Ne pas vider la batterie au-delà de la tension EOL (fin de vie) normale de l'outil.
- Ne pas incinérer. L'exposition de la batterie à une chaleur extrême peut entraîner une explosion.

ner une explosion.

- Ne pas stocker ou transférer des batteries dans des tuyaux en PVC.
- Ne manipulez pas les piles si vous n'êtes pas formé
- Ne jetez pas l'emballage d'origine
- Ne laissez pas tomber, écraser, plier, marteler ou percer
- Ne démontez pas une batterie ou une cellule pour une raison autre que celles

spécifiées dans le manuel d'entretien

- Ne pas incinérer, brûler ou déchiqueter
- Ne pas appliquer de chaleur forcée pour réchauffer
- Ne pas jeter dans une décharge, en mer ou avec les déchets normaux
- Ne pas épuiser ou sur-décharger
- Ne court-circuitez pas les bornes [2]

4.5.1.4 Consignes de sécurité avant le travail

Utilisez la bonne batterie pour le travail

- Numéro d'article
- Indice de température

- Condition de stockage Durée de stockage (durée de conservation)

Examiner les enregistrements d'historique

- Étiquette de suivi
- Système de pistage
- Registres d'entretien de la batterie

Inspectez visuellement la batterie

- Dommages physiques
- Fuites, événements ou humidité
- Signes d'exposition à haute température
- Signes d'exposition à des chocs ou vibrations importants

Discuter du plan de gestion des urgences

- Rôles et responsabilités
- Disponibilité de l'équipement d'urgence

Vérifier les communications d'informations techniques

- Modifications
- Alertes techniques

Mesurer OCV (tension en circuit ouvert)

- Utiliser un multimètre numérique calibré
- Arrêter si OCV est inférieur à la valeur minimale
- Effectuez toute autre vérification électrique conformément aux instructions du

manuel de l'outil

Dépassiver juste avant le travail

- Utilisez l'équipement de dépassivation désigné pour le type de batterie spécifique
- S'assurer que l'équipement est fonctionnel
- Vérifier les communications techniques liées à l'équipement de dépassivation

Suivez la procédure de chargement correcte

- Suivez le manuel de l'outil ou SWI (instructions de travail standard)
- Effectuer les vérifications requises après le chargement

4.5.1.5 Consignes de sécurité pendant le travail

Les performances et la sécurité de la batterie peuvent être compromises lorsque la batterie est utilisée en dehors de ses spécifications.

Ceux-ci peuvent inclure :

- Température
- Pression
- Chocs et vibrations
- Collé-glissé
- Secouer ou tomber dans le trou de forage
- Charge électrique

Température

- Ne jamais dépasser la température de fonctionnement maximale spécifiée de la batterie

- Évitez de faire fonctionner les batteries pendant une longue période à proximité de la température de fonctionnement maximale spécifiée

- Évitez d'augmenter ou de diminuer fortement la température, en particulier dans les puits

- N'oubliez pas que les capteurs de température d'outil ont besoin d'un certain temps pour mesurer la température correcte et qu'il existe également une certaine tolérance de mesure

- Si la batterie est sous charge, elle génère de la chaleur par elle-même, ce qui peut rendre la batterie légèrement plus chaude que l'outil

Pression

Les cellules sont conçues pour résister à une pression de 500 à 1000 psi, cependant, elles ne sont pas censées être soumises à une pression directe au fond du trou car la batterie doit être scellée contre l'écoulement de boue.

Une pression excessive au fond du trou due à l'invasion de boue entraînera l'écrasement des cellules, ce qui entraînera la ventilation, la rupture ou l'explosion de la batterie, ce qui se produit généralement à la suite d'une inondation de l'outil. Afin d'éviter cette condition :

- Inspectez les boîtiers de pression de la batterie ou le collier pour détecter les fissures

- Assurez-vous que la batterie et le contre-écrou sont correctement installés

- Remplacez les joints toriques et les joints sur les contre-écrous après chaque utilisation

Chocs, vibrations et stick-slip

Les batteries sont testées avec la norme suivante :

- 150/250 G; 2 msec (choc d'entrée) 100k/12.5k fois à 25 degC;
- 150 à 1 000 G; 1 ms (choc de sortie)
- Pour éliminer ou minimiser les risques HSE générés par les chocs et les vibrations, considérez ce qui suit :
 - Surveillez attentivement les chocs, les vibrations et le stick-slip pendant l'exécution et identifiez de quel type il s'agit.
 - prévenir et atténuer les chocs et les vibrations en suivant les procédures d'atténuation
 - ne réutilisez pas une batterie qui a été soumise à des niveaux élevés de chocs, de vibrations ou de stick-slip
 - traitez l'outil car il a des batteries potentiellement endommagées s'il est soumis à des chocs importants, des vibrations ou un glissement
 - informer le client et expliquer l'importance de prendre les mesures nécessaires pour
 - réduire les risques et améliorer les performances de forage
 - Schéma des chocs, vibrations et stick-slip

Secouer et tomber dans le trou de forage

Discordant

Dans certains cas, lorsqu'un BHA est bloqué, les clients ont tendance à utiliser le jarring pour libérer le blocage. Les secousses génèrent un choc à fort impact sur le BHA, y compris les batteries, qui peuvent se rompre, s'éventer ou exploser.

- Suivez les bonnes pratiques pour ne pas rester coincé
- En cas de blocage essayer de libérer le BHA sans secouer
- Si le BHA est secoué, soyez prudent lorsque vous manipulez des outils contenant des piles

Tomber dans le trou

Si les outils tombent dans le trou, en raison d'une torsion ou d'une manipulation incorrecte :

- Ils doivent être manipulés avec précaution car les batteries peuvent se dégazer, fuir, se rompre ou exploser.
- Un kit d'intervention d'urgence doit être disponible dans le sol de la plateforme et dans l'atelier [4]

4.5.1.6 Identification des dangers liés au stockage de ces piles

Les performances et la sécurité de la batterie peuvent être fortement affectées par les conditions de stockage.

- Température $\leq 23C(73F)$

Le stockage à haute température rend la couche de passivation plus épaisse et plus difficile à casser, ce qui affecte les performances de la batterie.

- Humidité $\leq 80\%$

Une humidité élevée peut affecter la structure mécanique de la batterie, y compris la boîte et les connecteurs.

- Durée de stockage

Plus le stockage est long, plus la couche de passivation devient épaisse et imperméable.[2]

Stockage - Installations

Une unité de stockage de batterie (BSU) doit être spécialement conçue.

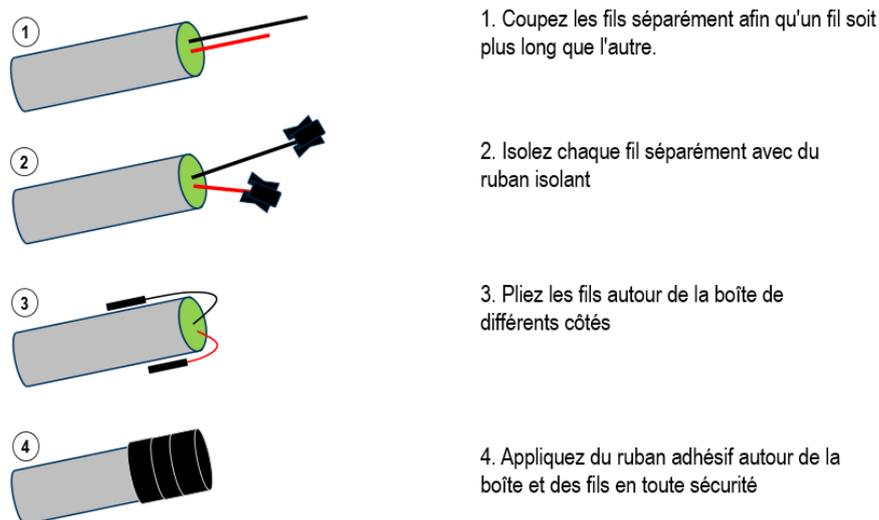
L'unité est acceptable tant qu'elle est conforme à la spécification standard.

- Bâtiment autonome ou bunker
- Chambre dans un immeuble
- Conteneur maritime modifié ou construit à cet effet
- L'approbation de SBT est requise pour la construction et le positionnement [2]

Directives générales lors du stockages

Faire :

- Affichez des panneaux d'avertissement sur toutes les unités de stockage
- Placez une trousse d'intervention d'urgence à moins de 3 mètres de l'unité de stockage
- Appliquez FIFO (First In, First, Out) pour réduire les batteries avec une faible durée de vie restante
- Maintenir un bon entretien dans l'unité de stockage
- N'utilisez que du matériel d'emballage approuvé
- Séparez les batteries par type
- Isoler les bornes/connecteurs [2]



1. Coupez les fils séparément afin qu'un fil soit plus long que l'autre.

2. Isolez chaque fil séparément avec du ruban isolant

3. Pliez les fils autour de la boîte de différents côtés

4. Appliquez du ruban adhésif autour de la boîte et des fils en toute sécurité

FIGURE 4.1 – Isolation des fils conducteurs des piles au lithium pour le stockage et l'élimination

Ne le faites pas :

- Ne mélangez pas des piles épuisées/endommagées avec des piles réutilisables dans la même unité
- N'utilisez pas de tuyaux en PVC ou en ABS pour remplacer l'emballage intérieur ou extérieur
- Ne laissez pas l'eau de la climatisation ou les déshumidificateurs s'écouler dans l'emballage
- Ne pas autoriser l'accès non autorisé à l'unité de stockage
- Ne pas utiliser de déshydratant ou de matériau hygroscopique dans l'emballage
- N'utilisez aucun équipement électrique autre que les ventilations, la climatisation, les déshumidificateurs, les lumières et les alarmes
- Ne pas tester ou dépassiver les batteries à l'intérieur du conteneur de stockage

4.6 Proposition de la Solution

La première partie de solution que nous proposons consiste en un procédé de recyclage des batteries Li SOC12 par voie cryo-mécano-hydrométallurgique à l'échelle laboratoire avec le protocole expérimental et tout l'équipement nécessaire pour la réalisation du procédé.

La deuxième partie est une description d'un procédé de traitement par voie pyrométallurgique pour les batteries aux lithium chlorure de thionyle.

4.7 Procédé par voie hydrométallurgique

4.7.1 Technologie du procédé

C'est un procédé de traitement de batteries d'accumulateurs électriques, en particulier de batteries lithium/chlorure de thionyle, qui comprend les étapes consistant à abaisser la température des composants de la batterie à -180°C , et à couper la batterie en morceaux lorsqu'elle est à l'état froid avant un traitement ultérieur.

Cette technologie est principalement destinée à l'élimination des batteries dont les éléments sont composés d'une anode en lithium métallique et d'un électrolyte liquide en chlorure de thionyle. Cependant, elle est également applicable à d'autres compositions de batteries à base de lithium, telles que lithium/dioxyde de soufre, lithium/chlorure de sulfuryle, lithium/iode, lithium/disulfure de fer, lithium/polymer, lithium/dioxyde de magnésium ou lithium/monofluorure de carbone. Ou les batteries utilisant d'autres combinaisons dangereuses d'anode, de cathode et d'électrolyte, telles que les batteries nickel/hydrure métallique ou sodium/soufre/nickel.

Le procédé qu'on va proposer est une combinaison de deux procédés qui existe déjà dans le monde. En effet, on a voulu insister davantage à ce que le procédé soit sécurisé au maximum et éviter les incidents qui peuvent être arrivés.

4.8 Matériels et équipements

Bain de refroidissement :

C'est un bain de refroidissement qui utilise de l'azote liquide afin de refroidir jusqu'à une température de -196°C .



FIGURE 4.2 – Bain de refroidissement

Bouteille de gaz d'azote liquide :



FIGURE 4.3 – Bouteille de gaz d'azote liquide

Boîte à Gants échelle laboratoire :

Une boîte à gants (ou boîte à gants) est un récipient étanche conçu pour permettre de manipuler des objets lorsqu'une atmosphère séparée est souhaitée. Cet appareil va nous permettre de réaliser l'ensemble de la partie expérimentale qui nécessite une atmosphère inerte de très haute pureté, comme l'argon ou l'azote.



FIGURE 4.4 – Boîte à Gants

Broyeur de laboratoire :

C'est un broyeur à marteaux conçu pour des laboratoires d'industries chimiques,

Caractéristiques techniques :

- Vitesse : 3000 rpm
- Volume de chambre de broyage : 2 l



FIGURE 4.5 – Broyeur de laboratoire 2L

Spectromètre d'absorption atomique : Le spectromètre d'absorption atomique va nous permettre de déterminer la quantité des éléments métalliques présents dans un échantillon.



FIGURE 4.6 – Un spectromètre d'absorption atomique

Réacteur agité avec contrôle de température et de pression :



FIGURE 4.7 – Un réacteur agité

4.8.1 Les différentes étapes du processus

4.8.1.1 Le pré-traitement

La première possibilité : refroidissement avec de l'azote liquide et broyage

Cette solution consiste à faire subir à la batterie un refroidissement à l'azote liquide à -180 °C. Cela va réduire la réactivité du reste du produit, les composants ainsi que la pression interne dans le boîtier de la batterie. Le temps nécessaire pour obtenir un refroidissement adéquat dépend essentiellement de la masse de la batterie.

Les fines bandes de métal au lithium se refroidissent en quelques minutes, tandis qu'une batterie de 5 kg peut nécessiter deux heures. Des batteries avec un poids de 258 Kg doivent rester immergées pendant environ huit heures et nécessitent une quantité importante d'azote liquide.

Lors de cette étape, les équipements de protection individuelle cryogénique seront indispensables pour effectuer des manipulations avec de l'azote liquide et autres gaz cryogéniques afin d'assurer la sécurité des opérateurs. Ces derniers doivent répondre à des normes.

Après avoir été stabilisées, les batteries sont broyées dans un broyeur à marteau vertical ou une déchiqueteuse.

4.8.1.2 La deuxième possibilité : broyage sous atmosphère inerte

Le broyage sans l'étape de refroidissement peut produire des étincelles importantes voire des explosions. Pour éviter ces deux inconvénients, on propose de placer le système de broyage dans une enceinte à atmosphère et pression contrôlée.

Cette solution consiste à injecter directement les batteries dans un système de broyage est mis dans une enceinte étanche à atmosphère et pression contrôlée et remplie d'un gaz inerte qui est soit l'argon, soit le dioxyde de carbone, soit un mélange approprié des deux gaz. Ces deux gaz vont chasser l'oxygène et l'azote et réaliser un ciel gazeux au-dessus des lames du broyeur et au-dessus des piles broyées.

L'injection de gaz est contrôlée par la teneur résiduelle en oxygène et par la pression interne :

1- une teneur en oxygène comprise entre 100 et 10000 ppm mais de préférence voisine de 5000 ppm

2- une pression différentielle comprise entre 30 et 130 millibars mais de préférence voisine de 80 millibars.

L'injection de gaz inerte ne se fait, de préférence, que si l'un des deux paramètres dépasse les valeurs de consigne ce qui permet de réduire considérablement les consommations.

Pour conclure, le broyage en atmosphère inerte empêche les batteries de prendre feu ou d'exploser en déplaçant l'oxygène.

Cette méthode est appliquée par exemple aux procédés de recyclage de batteries de Duesenfeld, Batrec ou Recupyl.[25]

Lors de cette étape on doit mettre en place une unité de récuration des gazs SO_2 et CO_2 . Ces gaz vont nous servir ultérieurement lors du processus de précipitation.

4.8.1.3 Séparation des fractions solides

Avec la tamiseuse, il est possible de diviser un mélange de matières solides en plusieurs classes de tailles de particules. Dans notre cas, la tamiseuse va nous permettre de séparer la poudre cathodique de la fraction grossière.

La poudre cathodique contient du chlorure de lithium $LiCl$, du Lithium métallique Li qui n'a pas réagi ainsi que du Soufre S .

Au cours du tri, une séparation est effectuée compte tenu des caractéristiques de la matière. La séparation magnétique est un procédé de tri qui utilise les propriétés magnétiques d'une partie d'un mélange de matières solides.

Le séparateur magnétique va séparer la fraction grossière en 2 catégories pour obtenir une fraction grossière magnétique et une fraction grossière amagnétique.

La fraction métallique va être orientée vers des centres de récupération et recyclage. Cette démarche de recyclage permet d'économiser les ressources ainsi que l'énergie nécessaire à l'extraction et le traitement de ces fractions métalliques aussi cela va permettre de valoriser le métal en le recyclant et produire de nouveaux produits qui se retrouveront rapidement sur le marché.

4.8.1.4 Les opérations hydro-métallurgiques

Le traitement hydro-métallurgique des fractions solides (fraction fine) consiste à extraire du Lithium à partir des fractions broyées sous forme de sels.

Cette étape va être réalisée dans des réacteurs agités mécaniquement en utilisant de l'eau à température ambiante avec un rapport solide sur liquide égal à 1 :5.

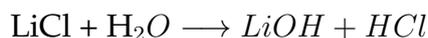
La charge fine passant au tamisage va être mise en suspension dans l'eau sous une agitation vigoureuse. Cette turbulence dans le bain permettra de libérer les oxydes métalliques et de lithium.

Il n'y a aucun risque d'explosion à des températures aussi basses car la réaction avec l'eau se déroule à une vitesse lente et contrôlable pour donner de l'hydroxyde de lithium.

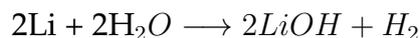
L'hydrolyse de la charge broyée conduit à la formation d'hydrogène. Cependant, la gestion de la vitesse d'addition des charges ainsi que la création d'une très forte turbulence au-dessus du bain permet d'éviter les risques d'inflammation de l'hydrogène et d'explosion. Cette opération est associée à un appauvrissement de l'atmosphère en oxygène au-dessus du bain.

Réactions d'hydrolyse

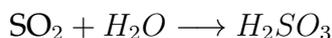
1-



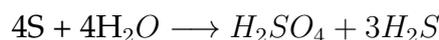
2-



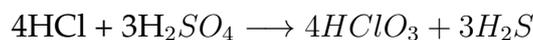
3-



4-



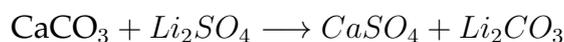
Les réactions de lessivage



Afin d'empêcher la formation de H_2S qui est un élément très toxique, le pH de l'eau de réaction est porté à au moins 10 (de préférence pH=12) avec l'ajout de la lithine LiOH.

4.8.1.5 Étape de précipitation

La solution résultante doit être chauffée à 95° C et le Na_2CO_3 va être ajouté pour la précipitation de Li_2CO_3 . Après deux heures, la suspension obtenue sera filtrée et séchée à l'étuve pendant une nuit à 105 °C.



Les gaz issus de la sortie du broyeur sont récupérés pour être réinjectés dans le processus de précipitation. Ces derniers sont utilisés comme apport de dioxyde de carbone dans la réaction. Cette mise en œuvre particulière de l'invention est applicable dans le cas du recyclage de piles et de batteries avec le système au chlorure de thionyl. Cet avantage est obtenu grâce à la solubilité différente des trois gaz dans l'eau à température et pression ambiante.

TABLE 4.1 – la solubilité des différents gaz dans l'eau à température et pression ambiante.

Gaz	Solubilité à 20 °C g/100g d'eau
SO_2	11.9
HCl	20
CO_2	0.168

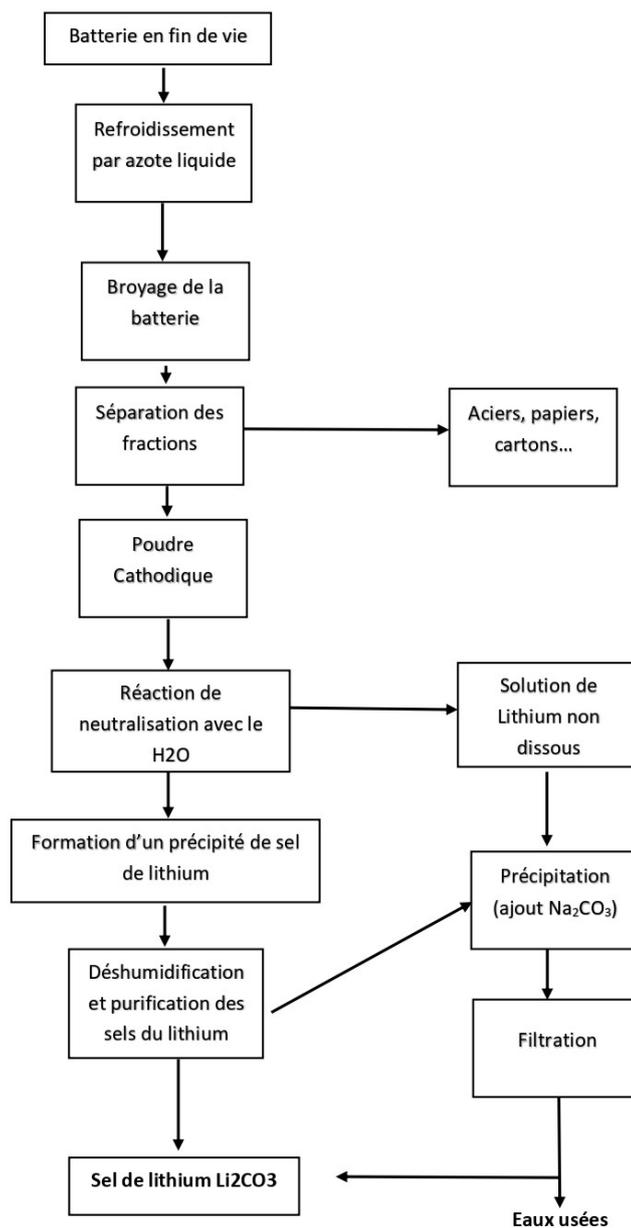


FIGURE 4.8 – Procédé par voie hydrométallurgique

4.9 Les avantages et inconvénients du procédé hydrométallurgique

Les avantages de ce type de procédé sont les suivants :

- Le recyclage d'un plus grand nombre de matériaux (lithium, aluminium, plas-

tiques et solutions électrolytiques) est possible

- Les émissions atmosphériques du processus sont négligeables.
- Le procédé ne produit pas de déchets dangereux
- Le procédé peut être utilisé pour tous les types et toutes les tailles de piles au lithium.

Les inconvénients de ce procédé sont les suivants

- De grands volumes de produits chimiques doivent être manipulés par un personnel correctement formé.
- Un traitement spécial par lots est nécessaire pour certains types de piles ou d'autres déchets de lithium.
- Les coûts d'acides et de neutralisation qui dépassent de loin la valeur Li intrinsèque[26].

4.10 Liste d'équipements à l'échelle laboratoire : (Processus d'hydrométallurgie)

TABLE 4.2 – Liste d'équipements pour le Processus d'hydrométallurgie

Les étapes	L'équipement	Estimation approximative des coûts
Cryo-broyage	-Bain de refroidissement -Broyeuse	-257000 DA -351032 DA
Séparation des poudres	- Tamis vibrant. - Séparateur magnétique.	146263.50 DA 459559 DA
Opérations d'hydrométallurgie	- 3 Cuves de neutralisation pour le lessivage des fractions solides. -Réacteur agité avec contrôle de température et de pH pour la précipitation du Li sous forme de Li_2CO_3 .	438790.50 DA
Traitement des gaz	-Filtre à charbon actif pour réduire la vapeur des solvants -Absorbeur-neutralisateur pour réduire les poussières et les vapeurs acides	203013 DA
Traitement des eaux	Installation de traitements des eaux usées contenant des métaux par osmose inverse	658185 DA
Spectromètre d'émission atomique	La composition élémentaire des différents fractions de la batteries	656887 DA
Travail sous atmosphère inerte	Boite à gants laboratoire	3000000 DA
Spectromètre d'absorption atomique	- La composition élémentaire des différents fractions de de batteries	2000000 DA

Quant à la possibilité, ce n'est qu'au niveau de la matière active que nous pouvons avoir la masse théorique d'énergie que nous avons en kJ/kg.

Concernant la densité des matières actives, nous donnons des densités de lithium et de chlorure de thionyle de 0,534 g/cm³ et 1,655 g/cm³, conduisant à des densités d'énergie théoriques par rapport à la matière active de 7157 kJ/dm³[7].

4.10.1 La matière première et les outils :

Ce tableau représente les coûts de la matière première nécessaire pour la réalisation de ce procédé (cryo-mécano-hydrométallurgique).

TABLE 4.3 – représentation des besoins en matière première

Matière première	Estimation budgétaire
-N ₂	-53731 DA pour la bouteille
-CO ₂	-38226,02 DA pour une bouteille de 10KG
-Na ₂ CO ₃	- 3000 DA 1 KG
LiOH	27633 DA pour 1 KG

4.10.2 La main d'oeuvre qualifié :

Pour commencer l'étude à l'échelle laboratoire il faut prévoir une ressource humaine qualifiée qui va travailler sur le projet et contribuer à sa réussite. Pour cela il faut prévoir une équipe de chercheurs, avec un poste de responsable d'équipe de recherche. Le rôle du responsable d'équipe recherche est de coordonner avec l'équipe de recherche, assurer une meilleure supervision du projet, il s'occupera aussi de la réa- location des moyens / ressources (humains, financiers, délais, matériels...) en fonction des résultats et de la stratégie.

4.10.3 Estimation de la mise en place du procédé :

Le Coût total d'équipement ainsi que de la matière première afin de mettre en place une unité de recyclage à l'échelle laboratoire est évalué approximativement entre 11000000DA et 12000000 DA l'équivalent de 82312 dollars américains.

4.10.4 Minimisation de l'exposition aux substances chimiques hautement toxiques :

La sécurité des travailleurs et du personnel doit toujours être prise en compte dans un environnement de recyclage, et pour cela voici quelques règles et consignes qui doivent être respectées lors de la manipulation.

- Il faut des lunettes de protection.
- Il faut des chaussures de sécurité.
- Il faut porter des manches longues lorsque vous travaillez avec des produits chimiques de neutralisation ou des électrolytes de batterie.
- Il faut utiliser des gants résistant aux produits chimiques, un tablier et un écran facial lorsque vous travaillez avec l'électrolyte ou les batteries ventilées.
- Lorsque vous travaillez avec une grande batterie, il faut déconnecter les cellules.
- Ne portez pas de bagues, de montres ou de colliers en métal qui pourraient entrer en contact avec les bornes électriques des piles.
- Pratiquer l'intervention en cas d'incendie conformément à un plan d'intervention approuvé.
- Pratiquer l'intervention en cas de déversement conformément à un plan d'intervention approuvé.
- Assurez-vous que les extincteurs sont accessibles, clairement identifiés et qu'ils sont de la bonne classe pour les types d'incendies prévus. Les extincteurs à base de poudre de graphite sont la classe correcte pour les primaires au lithium et peuvent également être utilisés pour le lithium-ion. Les extincteurs à base de cuivre ne doivent pas être utilisés pour les
 - batteries primaires au lithium à cathode soluble. Assurez-vous que le personnel connaît bien l'emplacement des extincteurs.
 - En cas d'exposition aux électrolytes des batteries, il faut disposer d'air comprimé ou de respirateurs équipés de filtres organiques (pour les batteries secondaires au lithium) et de filtres acides (pour les batteries primaires au lithium). Les respirateurs ne sont pas recommandés pour une exposition à long terme ou une exposition à des concentrations inconnues d'électrolytes.
 - Il faut avoir toujours une copie de la fiche de données de sécurité de la batterie dans vos dossiers et à portée de main.
 - Lorsque vous démontez une batterie en éléments, référez-vous toujours à un

schéma électrique si possible.

Pour conclure il faut organiser un programme d'inspection périodique du laboratoire afin de maintenir la sécurité des installations, des équipements et du personnel. [26]

4.11 Procédé par voie pyrométallurgique

4.11.1 Introduction :

La batterie en fin de vie va subir un traitement thermique qui génère des changements d'états permettant la création d'alliages ainsi que des réactions d'oxydoréduction permettant la séparation des métaux. Cette technique est adaptée à la majorité des piles. Après le broyage sous une atmosphère inerte , L'acier issu de la coque métallique de la pile récupéré est envoyé en aciérie/cimenterie pour la fabrication d'alliage métallique etc.

4.11.2 Matériels et équipements

Four de laboratoire :

Fours 650-850°C avec régulateur électronique programmable



FIGURE 4.9 – Four de laboratoire

Dispositif de traitement des eaux usées par osmose inverses

Dimensions : ENV 1500 X 800 X 1900 MM

Poids : 200 KG



FIGURE 4.10 – Unité d’osmose inverse à l’échelle laboratoire

Dispositif de traitement des fumé à échelle laboratoire

Une centrale de traitement de l’air pour éliminer les éléments chimiques toxiques de l’air et les particules volatiles nocives issues du four.



FIGURE 4.11 – Centrale de Traitement d’Air CTA avec enceinte climatique

4.11.3 Différentes étapes du processus :

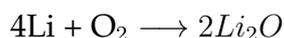
1ère étape :

Broyage de la batterie Tout comme la procédure par voie hydrométallurgique, les batteries au lithium chlorure de thionyle doivent passer dans un premier temps par un pré-traitement afin de diminuer la réactivité de la batterie et éviter les risques d'explosion lors de la manipulation . Lors de cette étape la batterie va subir un broyage dans une atmosphère inerte (pour éviter l'obtention d'un mélange de matières solides en plusieurs classes de tailles de particules. Ce mélange de matière va passer ensuite par l'une des méthodes suivantes :

- incinération
- co-incinération

4.11.4 l'incinération :

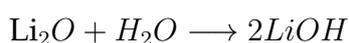
Lors de cette étape, on va introduire les morceaux de la batterie dans un incinérateur à 650 °C. L'incinération va permettre au lithium qui n'a pas encore réagi de s'oxyder en oxyde de lithium Li_2O et va permettre au précipité du chlorure de lithium de se transformer en lithium chlorite $LiClO_2$.

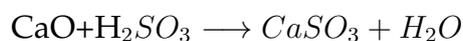
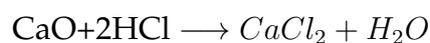
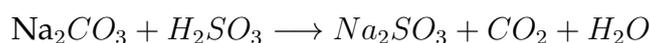
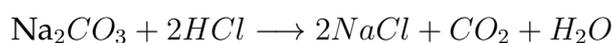
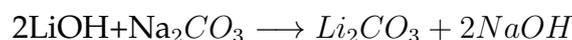
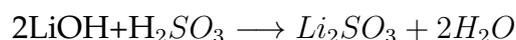
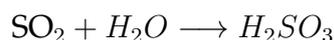
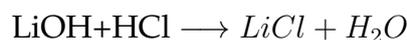


Les séparateurs en plastique de la batterie vont se transformer en dioxyde de carbone (CO_2) et en vapeur d'eau (H_2O).

Les ferrailles, comme l'aluminium, l'acier et le nickel, qui ne sont pas fondus à la température de l'incinérateur, sont évacuées de l'incinérateur sous forme de morceaux solides. Ces morceaux sont refroidis et lavés à l'eau. Les matériaux solides lavés peuvent ensuite être recyclés pour être réutilisés. L'eau utilisée pour le refroidissement et le lavage est collectée pour une utilisation ultérieure. Les gaz sortant de l'incinérateur sont collectés dans un système d'épuration et, à l'aide d'une solution d'épuration alcaline telle qu'une solution de carbonate de sodium, un flux de décharge alcaline est formé.

Le flux de rejet alcalin, lorsqu'il est mélangé à l'eau de refroidissement et de lavage de la ferraille va subir les réactions suivantes :





Comme on peut le remarquer, toutes les matières potentiellement dangereuses sont soit neutralisées, soit converties en un précipité inerte.

Dans ce procédé les électrolytes, papier, plastiques et la plupart des composées non métalliques sont brûlés et les produits de combustion sont capturés dans des épurateurs de fumées, des filtres à manches et d'autres dispositifs de contrôle de la pollution. L'objectif principal de l'installation de recyclage pyrométallurgique est la récupération du cobalt des métaux ferreux et de certains métaux non ferreux. Le produit final sera un lingot contenant un mélange de métal. Ce lingot une fois débarrassé de nombreuses impuretés de la pile, est généralement vendu à des fonderies de métaux secondaires, spécialisées dans le raffinage et la séparation de métaux. Les facteurs étudiés dans : la température T de combustion et le temps de séjour et des fractions dans l'incinérateur.

4.11.4.1 Estimation budgétaire de l'équipement

TABLE 4.4 – Estimation budgétaire de l'équipement

Équipements	Estimation approximative
Four	1541932 DA
Traitement des gaz : - Filtre à charbon actif pour réduire la vapeur des solvants - Un absorbeur-neutralisateur pour réduire les poussières et les vapeurs acides	210000 DA
Traitements des eaux de lavages par osmose inverse	658185 DA

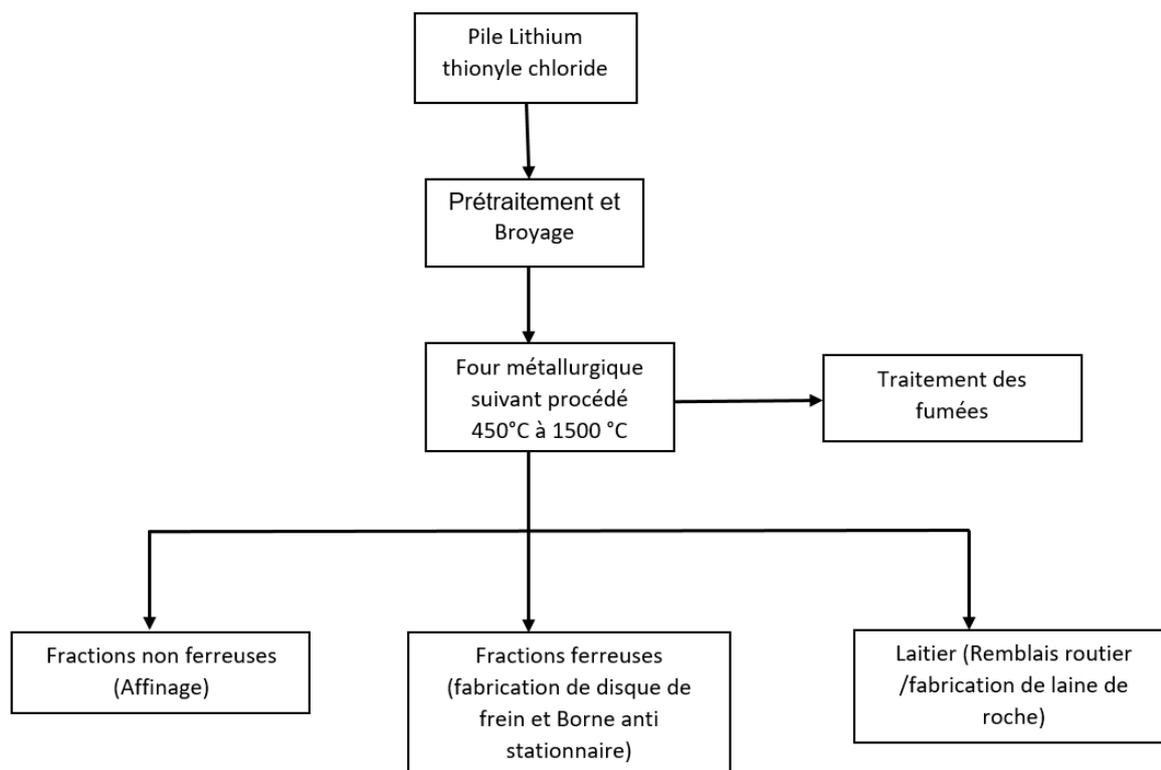


FIGURE 4.12 – procédé par voie pyrométallurgie

4.11.4.2 Les avantages d'un procédé pyrométallurgique sont les suivants

- Il est très économique, surtout lorsque les piles sont mélangées à d'autres flux de déchets. Les coûts du recyclage sont similaires à ceux de l'incinération.
- Les électrolytes inflammables ne constituent pas une menace et peuvent même améliorer l'efficacité du processus en complétant la source de combustible.
- Un métal commercialisable, du cobalt et/ou de l'électricité sont généralement tirés du processus [26].

4.11.4.3 Les inconvénients de ce type d'installation sont les suivants :

- Le processus produit de grands volumes de cendres et d'émissions atmosphériques similaires à toute grande opération de fusion.
- Le processus ne fonctionne qu'avec l'apport de grandes quantités de combustible ou d'électricité.
- Les articles qui ne sont pas recyclés sont l'aluminium (qui sera oxydé), le lithium, les électrolytes organiques, le carbone, le papier, le bois, le bois de chauffage et le bois de chauffage.
- Certains des déchets issus du processus doivent être éliminés comme des déchets dangereux.
- Le procédé n'est pas adapté à de nombreux systèmes primaires en raison des caractéristiques corrosives de l'électrolyte ainsi que de la réactivité de la batterie.

4.11.5 Co-incinération

4.11.5.1 Introduction

Le ciment est un liant hydraulique fabriqué à partir de clinker, qui est une combinaison chimique de calcaire et d'argile à très haute température. Le clinker est ensuite broyé avec des additifs dans un rapport très précis qui donne les propriétés spécifiques au ciment. Ainsi, l'industrie cimentière fabrique du ciment pour tous types de bétons, mortiers, enduits, etc.

4.11.5.2 Partenariat existant

L'entreprise « Lafarge Algérie » de production de ciment et le groupe de sidérurgie « Tosyali Algérie » ont signé un accord de partenariat visant la valorisation des

déchets industriels et leur réutilisation dans l'industrie.

L'accord vise à récupérer les déchets industriels métalliques de l'usine du groupe Tosyali à Bethioua (Oran), notamment les déchets ferreux issus des carrières, dans la fabrication du ciment au niveau de l'usine de Oggaz, comme substitut aux métaux ferreux extraits des carrières, une matière non renouvelable et rare au niveau national.

Le résultat de travail et de recherche qui a duré plusieurs mois et dont la réalisation, visant à la protection de l'environnement en se débarrassant de manière intelligente des déchets industriels et remplacer les ressources naturelles par les déchets industriels aptes à l'utilisation à travers leur recyclage.

4.11.5.3 Fabrication ciment

Les matières premières nécessaires à la production de ciment sont le carbonate de calcium, la silice, l'alumine et le minerai de fer.

Ils sont principalement extraits du calcaire, de la craie, de la marne, de l'ardoise et de l'argile. Ces matières premières sont concassées, broyées et mélangées dans les bonnes proportions. Le mélange est ensuite introduit dans un four rotatif et chauffé à une température d'environ 1500°C pour obtenir un clinker. Broyer avec du plâtre pour permettre l'extraction du ciment. À la fin du processus de fabrication, vous pouvez substituer des matières premières spécifiques ou ajouter d'autres composants :

- calcaire, laitier broyé (sous-produit de la fabrication de l'acier)
- cendres volantes (provenant de la combustion du charbon dans les centrales thermiques)
- pouzzolane (scories volcaniques) Cette technique permet notamment de réduire la facture énergétique et les émissions de CO₂ et d'élargir la gamme de produits.

4.11.5.4 Avantage :

Les industries de cimenterie provoquent énormément d'impacts sur l'environnement. C'est pourquoi il faut réfléchir à la conciliation des impératifs industriels et de la préservation des écosystèmes. La valorisation des déchets comme combustibles ou matériaux de substitution permet :

- de limiter les émissions de gaz à effet de serre en économisant : les matières premières naturelles non renouvelables, les énergies fossiles (pétrole, charbon, etc.),

- de diversifier ses ressources en énergie et donc de réduire sa facture énergétique en étant moins dépendant du cours des combustibles traditionnels,
- de rendre service à la collectivité en recyclant des déchets qui auraient dû être traités et éliminés.

4.11.5.5 Co-incinération dans les fours à ciment :

Cette étude a examiné les coûts et les avantages de diverses options techniques pour réduire les émissions de NO_x des fours à ciment. L'étude porte sur ce secteur et ce parce que les fours à ciment reçoivent la plupart des déchets de co-incinération et que le NO_x est le seul polluant pour lequel les fours à ciment devraient engager des coûts importants pour respecter les limites proposées. Pour les fours à ciment, le coût et les avantages nets du respect des limites fixées dépendent largement des niveaux d'émission actuels et des techniques utilisées pour atteindre les limites. Cette étude a évalué le rapport coût/bénéfice de la conformité NO_x pour différentes tailles et techniques de fours, plutôt que d'évaluer le coût global de la directive sur la base d'une évaluation globale du parc européen de fours à ciment. L'étude a conclu que pour chaque type de four, il existe au moins une technique qui permet aux opérateurs de respecter les limites d'émission proposées. Dans tous les cas, les dommages évités dépassent de loin le coût du respect des limites d'émission. Les ratios coût-efficacité varient de 3 à 33, en grande partie en fonction de la population touchée, des niveaux d'émission actuels et des hypothèses sur la taille du four à ciment. Ce ratio est encore plus élevé lorsque les effets chroniques sont pris en compte.

4.11.5.6 La procédure proposée

Comme déjà mentionné, la batterie en fin de vie doit subir un traitement thermique qui génère des changements d'états permettant la création d'alliages ainsi que des réactions d'oxydoréduction permettant la séparation des métaux.

en premier lieu les batteries doivent passer par un pré-traitement afin de diminuer sa réactivité et éviter les risques d'explosion lors de la manipulation .

En second lieu, les batteries vont subir un broyage dans une atmosphère inerte afin d'avoir un mélange de matières solides en plusieurs classes de tailles de particules.

La cendre issue du broyage va passer par un processus d'inertage

TABLE 4.5 – composition de la pile LiSOC12

Type de batterie	Total	masse totale (Kg)
IRDV (vanne double à distance intelligente)	396	2520
Gauge	1461	393

Le processus d'inertage est sollicité afin de diminuer la réactivité du lithium et sa propagation. Le principe de cette procédure est d'injecter la quantité total de la cendre (2913 Kg) dans 20 tonnes de matière première.

La quantité totale de la cendre contient environ 1% de lithium. Cela implique qu'une quantité de 3 Kg de lithium sera inerte dans 20 tonnes.

Le mélange obtenu lors de l'inertage doit être injecté dans la deuxième étape de la fabrication du ciment. Lors de cette étape le ciment brut est chauffé à environ 1500 degrés Celsius ($^{\circ}$ C). C'est à peu près équivalent à la température de la lave.

A cette température, une réaction chimique a lieu pour former du clinker, une substance contenant du silicate de calcium hydraulique. Pour chauffer le matériau à des températures aussi élevées, il faut utiliser des combustibles fossiles et des déchets pour générer une flamme de 2 000 $^{\circ}$ C. A la sortie du four, le clinker est refroidi et stocké avant d'être broyé en ciment.

Cette procédure sera réalisée en plusieurs étapes afin d'éviter la propagation de l'explosion et le contact du Lithium avec l'humidité.

TABLE 4.6 – Impacts potentiels de la Co-incinération

Propriétés	Environnement	Santé et sécurité	Procédés de fabrication	Qualité du produit
Humidité			X	
Cendres				X
Chlore et soufre			X	X
Métaux	X	X		X
Matière organique	X	X		
Granulométrie			X	

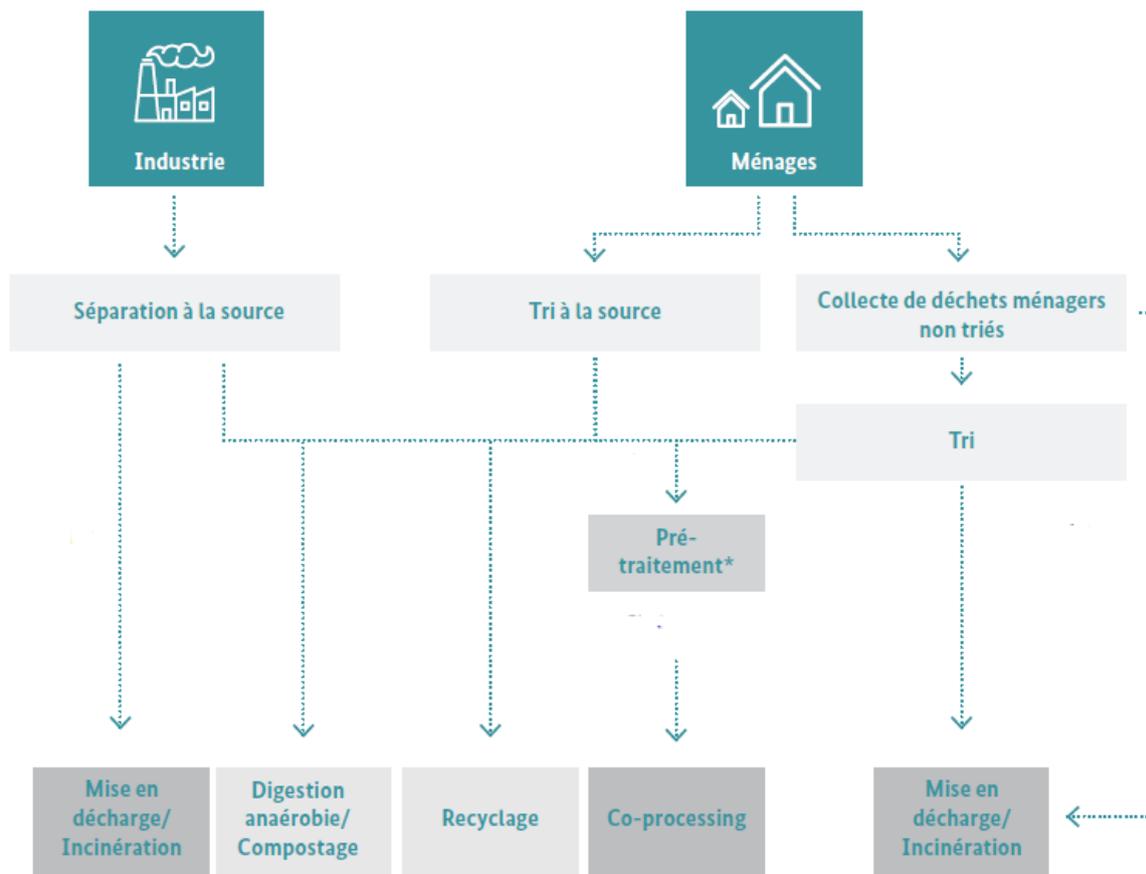


FIGURE 4.13 – La procédure de la gestion des déchets industriels et ménagers dans les industries de cimenterie

Etude comparative :

TABLE 4.7 – Comparaison entre les deux principaux procédés de traitement des PA au lithium

Pyrométallurgie	Hydrométallurgie
Permet de traiter les batteries en mélange, sans tri	préalable Ne permet pas de traiter les batteries en mélange, nécessité de tri entraînant un sur-coût
Pas de récupération du lithium (se trouve dans les scories)	Récupération possible du lithium
Industrie à capacité élevée, traitement de grandes quantités	Unité industrielle à partir de 600t/an
Énergivore	Peu énergivore

Nécessité d'affinage des métaux (coûteux)	Meilleure valorisation des matériaux
Carbone incinéré (valorisation énergétique)	Carbone insoluble (graphite) en quantité significative sous la forme de résidu ultime (production de déchet)

4.12 Conclusion

Les piles au Li-SOCl₂ sont des dispositifs étanches qui ne sont pas dangereux lorsqu'ils sont utilisés dans des conditions normales conformément aux recommandations du fabricant, décrits dans le d'utilisation ou d'autres documents similaires.

En utilisation normale, l'intégrité de la pile est préservée des composants actifs qu'elle ne contient pas exposés à l'extérieur.

La pile doit notamment n'être soumise à aucun abus, thermique ou électrique entraînant l'ouverture des événements de ou la rupture de l'enveloppe mécanique de la pile.

Tout provoquer accidentel des composants internes de l'élément ou dégagement de leurs produits de combustion peut être extrêmement

Conclusion générale

Cette étude montre les deux procédés possibles pour une valorisation des batteries aux chlorures de lithium qui peuvent être réalisées à l'échelle laboratoire en Algérie, sachant que ce modeste travail est une première en Algérie.

La concrétisation de ces deux procédés à l'échelle laboratoire va nous permettre d'obtenir des résultats, ces derniers vont nous renseigner sur les performances de ces procédés. Et c'est à partir de là que l'on pourrait décider sur sa faisabilité ou non à l'échelle pilote.

Pour réaliser ce projet en Algérie, nous proposons, à l'avenir, la conclusion d'un accord de coopération entre l'Ecole Polytechnique d'Alger et la compagnie Schlumberger dans le but de garantir une réelle prise en charge pédagogique et logistique des futurs étudiants chercheurs, par la compagnie, pour éviter tout retard et imprévus de dernière minute.

Et pour conclure, nous espérons que ce travail ouvrira les portes à d'autres travaux et initiatives de recherche en lien avec la valorisation des batteries en général et des batteries au lithium chlorure de thionyle en particulier.

Bibliographie

- [1] W. P. Kilroy, C. Schlaikjer, P. Polsonetti, and M. Jones, "Optimized lithium oxyhalide cells," *Journal of Power Sources*, vol. 44, pp. 715–723, Apr. 1993.
- [2] S. Subbarao, G. Halpert, and I. Stein, "Safety considerations of lithium-thionyl chloride cells," Tech. Rep. NASA-CR-180129, June 1986. NTRS Author Affiliations : Jet Propulsion Lab., California Inst. of Tech. NTRS Document ID : 19870007963 NTRS Research Center : Legacy CDMS (CDMS).
- [3] R. B. e. H. R. Serge Richard, Brigitte Lorrain, "Le traitement et le recyclage des batteries au lithium," Sept. 2001.
- [4] Schlumberger Ltd., "Document interne à SLB," 2010.
- [5] E. Toffol, T. Hätönen, A. Tanskanen, J. Lönnqvist, K. Wahlbeck, G. Joffe, J. Tiihonen, J. Haukka, and T. Partonen, "Lithium is associated with decrease in all-cause and suicide mortality in high-risk bipolar patients : A nationwide registry-based prospective cohort study," 2015.
- [6] "The Critical Minerals Initiative of the US Geological Survey's Mineral Deposit Database Project : USMIN | SpringerLink," 2021.
- [7] "Economic Geology Models 5. Specialty, Critical, B. . . – Geoscience Canada – Érudit," 2021.
- [8] J. Hladik, *Les Piles électriques : Par Jean Hladik*. Presses universitaires de France Vendôme, Impr. des P.U.F., presses universitaires de france vendôme, impr. des p.u.f. (1 janvier 1965) ed., Jan. 1965.
- [9] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries : Science and Technologies*. New York : Springer, softcover reprint of hardcover 1st ed. 2009 édition ed., Oct. 2010.
- [10] "Métallurgie extractive Pyrométallurgie," vol. base documentaire : TIP554WEB.
- [11] T. Havlik, *Hydrometallurgy Principles and application*. 1st ed., 2008.

- [12] E.-A. J. Pierre BLAZY, "Hydrométallurgie du cuivre," Sept. 2002.
- [13] D. D. A. V. P. P. D. Y. L. P. M. . N. K. S. P. Lawrence K. Wang PhD, PE, "Chemical Precipitation | SpringerLink," Aug. 2018.
- [14] "Alkaline electrolyte | lithium miniature primary batteries | ScienceDirect," 1982.
- [15] "Battery Hazards and Accident Prevention | PDF | Rechargeable Battery | Electrode," 2010.
- [16] T. Jian and L. Shenzhong, "Failure process of Li/SOCl₂ cells at 200°C," Nov. 1994.
- [17] *Proceedings of the 28th Power Sources Symposium, 12-15 June 1978*. Electrochemical Society, 1978.
- [18] N. Marincic, "Lithium Batteries with Liquid Depolarizers," in *Modern Aspects of Electrochemistry : No. 15*, 1983.
- [19] C. SARRAZIN, "Piles électriques Piles au lithium," *Techniques de l'ingénieur Conversion de l'énergie électrique*, vol. base documentaire : TIP301WEB., no. ref. article : d3322, 2002. Publisher : Editions T.I. Type : base documentaire _eprint : base documentaire : TIP301WEB.
- [20] B. Plangklang and P. Pornharuthai, "Mathematical Model and Experiment of Temperature Effect on Discharge of Lead-Acid Battery for PV Systems in Tropical Area," *Energy and Power Engineering*, 2013.
- [21] "Journal of Power Sources | Vols 81–82, Pages 1-948 (September 1999) | ScienceDirect.com by Elsevier," 1982.
- [22] A. N. Dey, "Lithium anode film and organic and inorganic electrolyte batteries," 1977.
- [23] *La pile à combustible. 2e éd.* July 2022.
- [24] F. Loudjani, "La collecte et le recyclage des piles sont inexistantes en Algérie» | El Watan," 2020.
- [25] "Ecological Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles with Focus on Mechanical Processes," vol. 164, 2016.
- [26] G. Pistoia, J.-P. Wiaux, and S. P. Wolsky, *Used Battery Collection and Recycling*. New York : Elsevier Science, 2001.

Annexes

.1 Présentation de SCHLUMBERGER

.1.1 Divisions opérationnelles

Par rapport à ses activités, SLB s'est organisée en quatre divisions regroupant plusieurs Business Lines (BL). Ces divisions sont : Digital Integration, Reservoir Performance, Production Systems et Well Construction. Les divisions ont amélioré les portefeuilles de fonctionnalités alignées sur les flux de travail des clients. Chaque division offre des possibilités de croissance grâce à la transition des clients vers l'efficacité du capital, l'amélioration de la production et de la récupération et la réduction de l'empreinte carbone.

.1.1.1 Digital and Integration

La division Digital and Integration (DI) comprend les technologies numériques et l'intégration des données, la technologie et les processus pour améliorer les performances des actifs et de l'entreprise.

.1.1.2 Production Systems

La division Production Systems (PS) stimule l'innovation technologique et l'intégration totale du système, de l'interface réservoir-puits à mi-chemin.

.1.1.3 Well Construction

La division Well Construction (WC) combine la gamme complète de produits et de services pour maximiser l'efficacité du forage et le contact avec le réservoir.

.1.1.4 Reservoir Performance

La division Reservoir Performance (RP) comprend des technologies et des services centrés sur les réservoirs qui sont essentiels à l'optimisation de la productivité et de la performance des réservoirs. Elle capitalise sur la croissance des initiatives d'exploration de proximité, de réaménagement des friches industrielles et d'amélioration de la récupération dans les puits étroits ou matures.

Schlumberger NAF

La NAF GeoUnit regroupe les pays de l’Afrique du Nord dans lesquels SLB est présente. Ces pays sont l’Algérie, la Tunisie, le Maroc, la Libye et le Tchad, comme on peut le voir sur la figure 1.4.



FIGURE 14 – Carte de la GeoUnit NAF

Sa structure hiérarchique est constituée du manager de la GeoUnit qui coordonne les activités des managers des pays les plus importants, entre autres l’Algérie, la Libye et le Tchad, ainsi que des managers des fonctions support : Sales Marketing, Supply Chain (SC), Human ressources (HR), Health Safety and Environment (HSE), Finance et Legal (se référer à la figure 1.5).

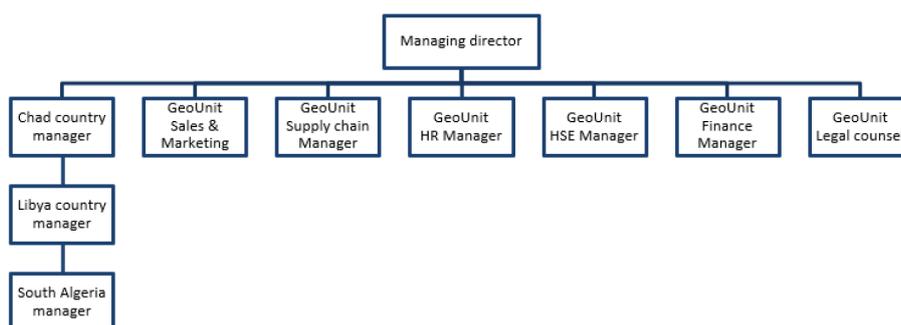


FIGURE 15 – Structure hiérarchique de la GeoUnit NAF

.1.2 Schlumberger Algérie

Schlumberger fait son entrée sur le marché algérien en 1955 et exerce son activité sous le toit de deux entités légales «Service Pétrolier Schlumberger (SPS)» et «Compa-

Zone d'activités	Alger	Sud Centre	Sud-Est	Sud-Ouest
Installations	01 Immeuble de bureaux 01 Guest House	09 bases opérationnelles 02 bases logistiques 02 bunker d'explosifs	01 base opérationnelle	01 base opérationnelle 01 bunker d'explosifs 01 Guest House

TABLE 8 – Les zones de présence de SLB en Algérie.

gnie d'Opérations Pétrolières Schlumberger (COPS)».

L'Algérie fait partie de la NAF GeoUnit, pour laquelle elle représente un marché clé puisqu'elle lui apporte plus de 60% de son chiffre d'affaires.

Le siège social de Schlumberger Algérie se situe à Alger, à la zone d'activités d'Amara de Cheraga, route d'Ouled-Fayet. Quant à ses bases opérationnelles, elles se situent dans trois zones d'activités dans le sud du pays. Les différents types d'installations de SLB ainsi que leurs localisations sont représentés sur la figure et le tableau.

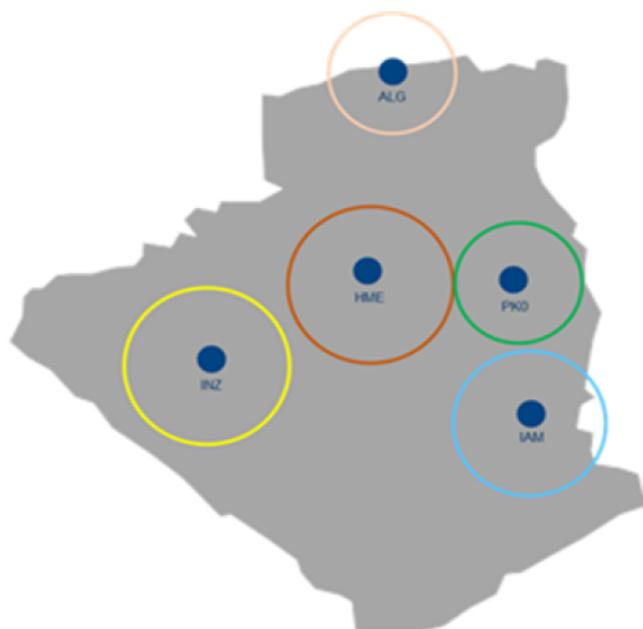


FIGURE 16 – Répartition des installations de SLB en Algérie

Les bases opérationnelles sont divisées en quatre espaces :

- **Ateliers** : Où le matériel est préparé avant sa sortie sur chantier
- **Espace de travail** : Composé de plusieurs bureaux
- **Stockage** : Composée de Warehouses et de Yards pour le stockage de tout le matériel, les produits et les équipements de l'entreprise
- **Accommodation** : Où partie vie, celle-ci contient plusieurs chambres pour les employés, un foyer de restaurations et une salle de sport avec des terrains de football et de Basketball.

La gestion de ces installations relève de la responsabilité du sous-département Facility Management du département Supply Chain de l'entreprise.