



HAL
open science

Ressources secondaires de métaux, valorisation par voie hydrométallurgique de résidus de sidérurgie pour la valeur en zinc, en manganèse et plomb

Julien Mocellin

► To cite this version:

Julien Mocellin. Ressources secondaires de métaux, valorisation par voie hydrométallurgique de résidus de sidérurgie pour la valeur en zinc, en manganèse et plomb. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0211 . tel-01754632

HAL Id: tel-01754632

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754632>

Submitted on 30 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Université de Lorraine
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
Laboratoire Sols et Environnement

Thèse présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des procédés

**RESSOURCES SECONDAIRES DE METAUX, VALORISATION PAR VOIE
HYDROMETALLURGIQUE DE RESIDUS DE SIDERURGIE POUR LA VALEUR EN ZINC,
EN MANGANESE ET PLOMB**

Par

Julien MOCELLIN

Soutenue publiquement le 10 décembre 2015

Jury d'évaluation

Examineurs externes	Pierre Le Cloirec, Professeur École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes Gérald J. Zagury, Professeur Polytechnique Montréal
Examineur interne	Mario Bergeron, Professeur INRS Centre Eau Terre Environnement
Directeurs de recherche	Marie-Odile Simonnot, Professeur Université de Lorraine Guy Mercier, Professeur INRS Centre Eau Terre Environnement
Codirecteurs de recherche	Jean-François Blais, Professeur INRS Centre Eau Terre Environnement Jean Louis Morel, Professeur Université de Lorraine

REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier, en premier lieu, tout particulièrement mes deux directeurs de recherche, Guy Mercier pour sa bonne humeur et son pragmatisme en toutes choses et Marie-Odile Simonnot pour son intelligence, sa vivacité d'esprit et sa détermination. Merci à tous les deux pour leur encadrement, leur gentillesse et soutien au cours de ces trois années, j'espère avoir appris de toutes vos qualités.

Mes remerciements vont également à Jean François Blais et Jean-Louis Morel, qui ont co-encadré ma thèse et pour avoir toujours su m'aider.

Je remercie les professeurs Pierre Le Cloirec, Mario Bergeron et Gérald Zagury d'avoir accepté d'évaluer ce travail de recherche.

Merci à Patrick Charbonnier pour sa disponibilité et nous avoir accompagné sur le terrain. Pour les après-midis de discussions scientifiques passionnantes et enrichissantes, j'aimerais remercier le professeur Édouard Plasari à l'Université de Lorraine. Merci au professeur Habashi de l'Université Laval pour ses livres sur l'hydrométallurgie.

Merci à Lucie Coudert, Nicolas Reynier et Myriam Chartier de m'avoir formé et préparé à affronter cette thèse au cours de mon stage de fin d'étude. Tout particulièrement à Lucie pour l'aide précieuse avec la mise en page, Myriam pour sa gentillesse et son aide indispensable dans les labos lourds, Lan pour son aide au centre-ville, Louis-César pour ses conseils avisés et Emma pour les photos MEB. Merci à Thibault Delahaye et Arnaud Denis mes anciens maîtres de stage à Grenoble et Lyon qui m'ont eux aussi préparé à réaliser cette thèse.

Je tiens aussi à remercier Hermine Huot pour sa thèse et son aide inestimable tout au long de mon doctorat.

Un grand merci à Jean-François Dutil, Anissa Bensadoune, Steve Pontvianne, Jean-François Remy et Romain Goudon des services analytiques au Québec et en France, sans qui ne je n'aurais pu accomplir mon projet de doctorat.

Ces trois années dans ces deux laboratoires et deux pays ont été très riches en rencontres, anecdotes et séparations douloureuses. J'aimerais remercier tous les associés de recherche, post-doctorants, doctorants et étudiants à la maîtrise qui ont partagé leurs repas et moments de joie avec moi. Ils ont su

rendre la pesante instabilité et les nombreuses difficultés inhérentes d'une thèse en cotutelle beaucoup plus supportables.

A Québec, merci à Oumar, Mehdi, Vincent, Tengfei, Alia, Kulchaya, Sabrine, Mariem, Nouha, Tayssir, Touriha, Aïda, Aurélie, Phillipe, Leila, Laurent, Adama, Catherine, Ilyes et Clémence.

A Nancy, merci à François, Baptiste, Jérémy, Bérénice, Marie, Thomas, Vivian, Angélique, Claire et Florian.

Merci profondément à Xin de m'avoir si bien accueilli la première journée à Nancy, sous la pluie et la fatigue.

Je souhaite aussi remercier mes nombreux colocataires ; David, Florian, Florent, Anna, Alex, Léonor, Gabrielle, Eli, Pascal, Gwenaëlle, Anne-Marie, Iskra et François, rencontrés au hasard de mes sept déménagements.

Merci à mes amis Flo, Thomas et Théo d'avoir été mutés provisoirement à Nancy au cours de ma thèse et merci à Quentin d'habiter à Strasbourg. Merci infiniment à Christelle.

Enfin un grand merci à ma famille et à tous mes amis d'enfance de la montagne, particulièrement à mes parents, ma sœur et à ma cousine qui ont su être là même si j'étais loin d'eux.

J'en oublie certainement encore et je m'en excuse.

AVANT-PROPOS

L'objectif de ce doctorat était de développer un procédé hydrométallurgique pour extraire zinc (Zn), manganèse (Mn) et plomb (Pb) dans les bassins de décantation des boues d'épuration des fumées de hauts fourneaux, dans l'optique de récupérer ces métaux sous forme pure et revalorisable, tout en décontaminant ces sites. Une grande partie des connaissances acquises au cours de ce projet a été exploitée sous forme de publications et communications :

Brevet

G. Mercier, **J. Mocellin**, M.O Simonnot, J.L Morel, et J.F Blais. 2014. RECOVERY OF ZINC AND MANGANESE FROM PYROMETALLURGY SLUDGE OR RESIDUES *brevet déposé par INRS ETE et Université de Lorraine* , DEMANDE DE BREVET INFORMELLE AU CANADA N° 2,854,778 DÉPOSÉE LE 18 JUIN 2014

Article publié

J. Mocellin, G. Mercier, J.L. Morel, J.F. Blais, M.O. Simonnot 2015. Factors influencing the Zn and Mn extraction from pyrometallurgical sludge in the steel manufacturing industry *Journal of Environmental Management* , **158, 48-54**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.039>

Communications orales

J. Mocellin, G. Mercier, J.L. Morel, J.F. Blais, M.O. Simonnot. Hydrometallurgical Recovery of Manganese, Zinc and Lead from Pyrometallurgical Sludges. *Conference of Metallurgists 2015*. Toronto, Canada. August 2015.

J. Mocellin, G. Mercier, J.L. Morel, J.F. Blais, M.O. Simonnot. Hydrometallurgical Recovery of Manganese, Zinc and Lead from Pyrometallurgical Sludges. *PbZn 2015*. Dusseldorf, Germany. June 2015.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
AVANT-PROPOS.....	v
TABLE DES MATIÈRES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES	xv
LISTE DES EQUATIONS	xix
LISTE DES ABREVIATIONS	xxiii
Introduction générale	1
1 Synthèse bibliographique	5
1.1 Introduction.....	5
1.1.1 Historique du ferromanganèse.....	5
1.1.2 Production du ferromanganèse en haut fourneau.....	6
1.1.3 Réglementations québécoise et française sur les sols pollués.....	9
1.1.4 Nature des contaminants	10
1.2 Hydrométallurgie.....	15
1.3 Lixiviation.....	16
1.3.1 Lixiviation du Zn.....	17
1.3.2 Lixiviation du Mn	18
1.3.3 Lixiviation du Pb.....	29
1.4 Purification	31
1.4.1 Précipitation sous formes hydroxydes.....	32
1.4.2 Précipitation sous formes de sulfures	33
1.4.3 Précipitation sous forme de carbonates.....	35
1.4.4 Cémentation	35
1.4.5 Extraction par solvant.....	36
1.5 Récupération du Zn, Mn et Pb.....	38
1.5.1 Récupération du Zn	38
1.5.2 Récupération du Mn.....	39
1.5.3 Récupération du Pb	49
1.6 Procédés hydrométallurgiques de récupération du Zn, Mn et Pb.....	50
1.6.1 Procédé de Brantley <i>et al.</i> (1968).....	50

1.6.2	Procédé de Chow <i>et al.</i> (2012b)	50
1.6.3	Procédé de Ward (2005a).....	51
1.6.4	Procédé REZEDA	52
1.6.5	Procédé de Biname <i>et al.</i> (2010)	54
1.6.6	Procédé de récupération du Mn, Zn, Ag, Pb de Wilcat Silver corporation.....	54
1.7	Synthèse bibliographique	56
1.8	Méthodologie	57
2	Matériels et méthodes	59
2.1	Introduction.....	59
2.2	Boues de sidérurgie et réactifs	59
2.2.1	Échantillonnage des boues de sidérurgie.....	59
2.2.2	Caractérisation des résidus.....	61
2.2.3	Réactifs	62
2.3	Méthodes analytiques.....	63
2.3.1	Détermination des taux d'humidité des solides prélevés	63
2.3.2	Détermination du pH et du potentiel d'oxydoréduction de la solution	64
2.3.3	Analyse granulométrique	64
2.3.4	Analyse des métaux.....	64
2.3.5	Bilans de masse	66
2.3.6	Étude de la minéralogie.....	66
2.4	Procédé hydrométallurgique	67
2.4.1	Présentation du procédé	67
2.5	Expériences de lixiviation	68
2.5.1	Méthode des plans d'expériences.....	68
2.5.2	Mise en œuvre des expériences sur 2 échelles.....	72
2.6	Purification des solutions	74
2.6.1	Purification des solutions concentrées en Zn.....	74
2.6.2	Purification des solutions concentrées en Mn	75
2.7	Préparation des produits à base de Zn, Mn et Pb	76
2.7.1	Produits à base de Zn	76
2.7.2	Produits à base de Mn.....	78
2.7.3	Produits à base de Pb	79
3	Résultats et discussion.....	81

3.1	Introduction.....	81
3.2	Caractérisation des boues sidérurgiques	81
3.2.1	Granulométrie et teneur en métaux	82
3.3	Lixiviation du Zn et du Mn	85
3.3.1	Essais préliminaires	85
3.3.2	Optimisation de la lixiviation du Zn et du Mn à partir des plans d'expériences	87
3.3.3	Application du procédé à une échelle intermédiaire	105
3.3.4	Analyse mathématique de la lixiviation du Mn	117
3.4	Récapitulatif sur la lixiviation.....	118
3.5	Étude de la purification des solutions concentrées en Zn et Mn	119
3.5.1	Purification des solutions de Zn sans oxydation du Fe.....	119
3.5.2	Purification des solutions de Zn avec oxydation du Fe.....	129
3.5.3	Purification des solutions de Mn.....	133
3.6	Précipitation du Zn	137
3.6.1	Précipité de ZnO	137
3.7	Précipitation de ZnS.....	140
3.7.1	Échelle laboratoire.....	140
3.7.2	Échelle intermédiaire (1L).....	140
3.8	Électrodéposition du Zn	143
3.9	Précipitation du $MnCO_3$	148
3.9.1	Échelle laboratoire.....	148
3.9.2	Échelle intermédiaire (1L).....	150
3.10	Formation d'un résidu riche en Pb	155
3.11	Synthèse du procédé	160
4	Étude technico-économique	167
4.1	Variables opératoires.....	167
4.2	Bilan des coûts et revenus du procédé.....	173
5	Conclusion et recommandations.....	177
	BIBLIOGRAPHIE	181
	Annexe 1 : liste des sites sidérurgiques présentant des crassiers en France (MEDDE, 2015b)	191
	Annexe 2 : évolution du prix en €/T du Zn, Mn et Pb purs entre les années 2005 et 2015 (InfoMine, 2015).....	195
	Annexe 3 : schéma d'un procédé hydrométallurgique de récupération du Zn.....	197

Annexe 4 : schéma d'un procédé hydrométallurgique de récupération du Mn (W. S. Zhang <i>et al.</i> , 2007b).....	199
Annexe 5 : schéma du premier procédé de lixiviation du Mn (Brantley <i>et al.</i> , 1968).....	201
Annexe 6 : schéma du deuxième procédé de lixiviation du Mn (Brantley <i>et al.</i> , 1968)	203
Annexe 7 : procédé de traitement des piles usagées par électrolyse (Poinsignon <i>et al.</i> , 1997).....	205
Annexe 8 : procédé de traitement de piles alcalines et salines pour la valorisation du Zn et du Mn (T'serstevens <i>et al.</i> , 2010).....	207
Annexe 9 : préparation d'oxyde mixte de Zn et de Mn à partir de déchets de piles (Biname <i>et al.</i> , 2010).....	209
Annexe 10 : procédé EZINEX® pour récupérer Zn et Pb dans les poussières d'aciéries électriques (Olper <i>et al.</i> , 1993).....	211
Annexe 11 : procédé FLUOBOR® pour récupérer le Pb dans la galène et les poussières d'aciérie (Maccagni <i>et al.</i> , 2014; Olper <i>et al.</i> , 1991)	213
Annexe 12 : procédé de lixiviation du minerai de Mn utilisé par l'industrie chinoise (Duan <i>et al.</i> , 2011).....	215
Annexe 13 : procédé de récupération du Mn issu de minerai à faible teneur (Chow <i>et al.</i> , 2012b)	217
Annexe 14 : procédé hydrométallurgique de récupération du Mn (Ward, 2005a)	219
Annexe 15 : procédé et installation de traitement de déchets contenant du Zn (Charpentier <i>et al.</i> , 2008).....	221
Annexe 16 : procédé de revalorisation d'un minerai de Mn, Zn et Pb (Owusu <i>et al.</i> , 2009)	223
Annexe 17 : variation de la concentration en éléments en solution en fonction du pH avec Mg(OH) ₂ et Ca(OH) ₂ à 25 °C.....	225
Annexe 18 : teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans les boues de la couche A	227
Annexe 19 : teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans les boues de la couche D	229
Annexe 20 : teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans les boues de la couche Mixte	231

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Liste des sites de production du ferromanganèse en France (Truffaut, 2004).....	5
Tableau 2	Classement des alliages de ferromanganèse (Truffaut, 1989)	6
Tableau 3	Liste des équations intervenant dans le processus de production du ferromanganèse	8
Tableau 4	Grille des critères génériques du Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains (MDDEP, 2003).....	9
Tableau 5	Principales utilisations du Zn dans l'industrie (Pichard, 2005; Racek, 2007)	10
Tableau 6	Principales utilisations du Mn dans l'industrie (Bisson, 2007; Fisher, 2010).....	12
Tableau 7	Principales utilisations du Pb dans l'industrie (Pichard, 2003)	13
Tableau 8	Procédé industriel de réduction par rôtissage suivi de lixiviation (Sharma, 2011)	15
Tableau 9	Principaux agents de lixiviation utilisé en hydrométallurgie (Habashi, 1997).....	17
Tableau 10	Récapitulatif des méthodes de lixiviation du Zn.....	18
Tableau 11	Lixiviation du Mn avec une solution de SO ₂	21
Tableau 12	Lixiviation du Mn avec du FeSO ₄	23
Tableau 13	Lixiviation du Mn avec du peroxyde d'hydrogène	24
Tableau 14	Lixiviation du Mn avec des sulfures métalliques	25
Tableau 15	Lixiviation du Mn avec un réducteur organique en milieu acide.....	27
Tableau 16	Lixiviation de Mn et Zn à partir de déchets de piles alcalines	29
Tableau 17	Liste des équations intervenant dans la lixiviation du Pb.....	30
Tableau 18	Lixiviation du Pb à partir de minerais ou de déchets de piles	31
Tableau 19	Constantes de solubilité entre 18 et 25 °C (Dean <i>et al.</i> , 1999).....	35
Tableau 20	Études sur la récupération du Mn et du Zn à l'aide de solvants.....	37
Tableau 21	Conditions optimales pour l'électrodéposition du Zn	38
Tableau 22	Études sur la précipitation ou l'oxydation de composés de Mn.....	43
Tableau 23	Conditions optimales pour l'électrodéposition de Mn métal	45
Tableau 24	Conditions optimales pour l'électrodéposition de MnO ₂	46
Tableau 25	Concentrations maximales en impuretés lors de l'électrodéposition de MnO ₂	47
Tableau 26	Conditions optimales pour l'électrodéposition du Pb	49
Tableau 27	Procédé industriel de récupération du Mn de (Chow <i>et al.</i> , 2012a; Chow <i>et al.</i> , 2012b)	51
Tableau 28	Procédé pilote de récupération du Mn de Ward (2005a)	51
Tableau 29	Procédé pilote de récupération du Mn avec l'utilisation d'un solvant de Ward (2005b)	52
Tableau 30	Procédé industriel de récupération du Zn de Charpentier <i>et al.</i> (2008).....	53

Tableau 31	Procédé industriel d'élaboration d'un oxyde mixte de Zn et Mn de Biname <i>et al.</i> (2010).....	54
Tableau 32	Procédé pilote de production de composés de Mn, Zn, Ag et Pb de Owusu <i>et al.</i> (2009).....	56
Tableau 33	Informations sur les prélèvements effectués	61
Tableau 34	Analyses élémentaires sur les échantillons de boues étudiés (Huot, 2013).....	62
Tableau 35	Caractéristiques des réactifs utilisés.....	63
Tableau 36	Limites de détection en µg/L et les longueurs d'onde utilisées	65
Tableau 37	Paramètres sélectionnés pour la réalisation du plan d'expériences d'extraction du Zn et du Mn	71
Tableau 38	Ordre de réalisation et conditions des expérimentations pour les plans d'expériences du Zn et Mn	72
Tableau 39	Distribution granulométrique des échantillons de boues selon cinq fractions (<2 µm ; 2-20 µm ; 20-50 µm ; 50-200 µm et 200-2000 µm) réalisée par granulométrie laser	82
Tableau 40	Fraction massique d'humidité (%) et teneurs en métaux (g/kg, base sèche) des échantillons de boues de sidérurgie étudiés.....	84
Tableau 41	Conditions d'expérimentation et réponses observées par la méthodologie des plans d'expériences des rendements d'extraction du Zn et du Mn dans les boues de la couche C1	89
Tableau 42	Listes des conditions à valider pour évaluer la qualité du modèle mathématique (Goupy, 1997; Goupy, 2000; Kamoun <i>et al.</i> , 2011).....	91
Tableau 43	Analyse de la significativité des modèles de régressions mathématique de rendement d'extraction du Zn et du Mn dans les boues de sidérurgie de la couche C1.....	94
Tableau 44	Récapitulatif des outils statistiques de régression linéaires des modèles d'extraction du Zn et du Mn déterminés par l'étude ANOVA	94
Tableau 45	Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle quadratique d'extraction du Zn de la couche C1	96
Tableau 46	Liste des 5 premières solutions proposées par le logiciel pour optimiser le rendement d'extraction du Zn dans les boues de sidérurgie de la couche C1	98
Tableau 47	Teneurs en métaux (g/kg, base sèche) dans les résidus avant et après lixiviation du Zn avec 3 étapes de lavages et 3 étapes de rinçage	99
Tableau 48	Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle quadratique d'extraction du Mn de l'échantillon C1.....	101
Tableau 49	Liste des 5 premières solutions proposées par le logiciel pour optimiser le rendement d'extraction du Mn dans les boues de sidérurgie de la couche C1	103
Tableau 50	Concentration moyenne (mg/L) et extraction (%) du Mn, Al et Fe dans les expériences de validation du modèle.....	104
Tableau 51	Rendement d'extraction prédit et expérimental du Mn avec 2 étapes de lixiviation	104

Tableau 52	Concentrations (mg/L) en Mn, Al et Fe pour différentes concentrations en acide dans la seconde étape lixiviation du Mn (Essais menés avec 200 mL de solution, 120 min, S/L = 10% et 0,5X la stœchiométrie en Mn, couche C1)	105
Tableau 53	Concentrations (mg/L) et rendements d'extraction (ext) (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche A du site de Pompey.....	112
Tableau 54	Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche A du site de Pompey	112
Tableau 55	Concentration (mg/L) et rendement d'extraction (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche C2 du site de Pompey	113
Tableau 56	Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche C2 du site de Pompey	113
Tableau 57	Concentrations (mg/L) et rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche D du site de Pompey	114
Tableau 58	Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche D du site de Pompey.....	114
Tableau 59	Concentrations (mg/L) et rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche Mo du site de Moyeuve.....	115
Tableau 60	Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche Mo du site de Moyeuve	115
Tableau 61	Concentrations (mg/L) et rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche Mixte du site de Pompey	116
Tableau 62	Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche Mixte.....	116
Tableau 63	Concentrations en éléments (mg/L) dans la solution de la deuxième étape de lixiviation de la couche C2 (L2 Zn-C2)	120
Tableau 64	Teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans les boues de la couche C2	127
Tableau 65	Teneur en métaux (mg/L) dans la troisième solution de lixiviation de la couche Mo (L3 Zn Mo)	130
Tableau 66	Teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans les boues de sidérurgie de la couche Mo (rapport stœchiométrique $Fe^{2+}/H_2O_2 = 1$, pH = 4,75, 25 °C).....	132
Tableau 67	Teneurs en métaux (mg/L) dans une solution (L1 Mn-A) de lixiviation du Mn de la couche A	133
Tableau 68	Teneurs en éléments (mg/L) après purification par ajout de Na_2S à 25 °C et pH 5,6.....	135
Tableau 69	Teneurs en métaux (mg/L) avant et après précipitation du Zn et Pb dans les solutions L1 et L2Mn pour les sols A, C2, D et Mixte (rapport stœchiométrique $Na_2S/Zn = 10$, pH = 5,6).....	136
Tableau 70	Teneurs en éléments (g/kg) dans les précipités de ZnO des 3 premiers lixiviats du Zn de la couche Mo	138

Tableau 71	Teneurs en éléments (mg/L) dans les solutions après précipitation et rinçages du ZnO.....	138
Tableau 72	Teneurs en éléments (mg/L) après précipitation du Zn par ajout de Na ₂ S à 25 °C	140
Tableau 73	Teneur en métaux (g/kg) dans les sulfures de Zn des couches A, C2, D et Mixte (Ratio molaire Na ₂ S/Zn = 2, T = 25 °C)	142
Tableau 74	Teneur avant et après précipitation du ZnS en (mg/L) des éléments dans les solutions de lixiviation du Zn (Ratio molaire Na ₂ S/Zn = 2, T = 25 °C).....	142
Tableau 75	Teneur initiale en (mg/L) des éléments dans la solution utilisée pour l'électrodéposition du Zn.....	143
Tableau 76	Teneurs finales en (mg/L) des éléments dans la solution après 60 min d'électrodéposition pour un courant de 15 A.....	146
Tableau 77	Conditions d'électrodéposition du Zn idéales et conditions appliquées expérimentalement.....	147
Tableau 78	Teneurs initiale et finale (mg/L) des éléments dans les solutions des essais laboratoire de précipitation du MnCO ₃ à 25 °C.....	148
Tableau 79	Teneurs en métaux (g/kg) dans les carbonates de Mn avant et après 2 étapes de rinçage pour chacune des boues étudiées.....	152
Tableau 80	Teneurs en éléments (mg/L) dans les solutions après précipitation et rinçages du MnCO ₃	152
Tableau 81	Liste des entreprises pouvant revaloriser les résidus de Pb.....	156
Tableau 82	Teneurs en métaux (g/kg, base sèche) dans les résidus finaux déterminées par ICP-AES après digestion à l'eau régale.....	159
Tableau 83	Teneurs en métaux (g/kg, base sèche) dans les résidus finaux déterminées par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX) (Analyses effectuées par le laboratoire COREM Québec, Canada)	159
Tableau 84	Bilan massique sur les différentes étapes du procédé appliqué à la couche C2 du site de Pompey.....	165
Tableau 85	Listes des paramètres d'exploitation de base, de marché et d'investissement pris en compte pour la réalisation d'une étude technico-économique des procédés P1 et P2	168
Tableau 86	Listes des paramètres sur les coûts directs et indirects liés à la main d'œuvre et aux équipements pour la réalisation d'une étude technico-économique des procédés P1 et P2.....	169
Tableau 87	Paramètres opératoires utilisés pour le procédé P1 lors du traitement d'une tonne de boues en équivalent sec.....	170
Tableau 88	Paramètres opératoires utilisés pour le procédé P2 lors du traitement d'une tonne de boues en équivalent sec.....	172
Tableau 89	Bilan des coûts et des revenus du procédé sur la récupération du Zn et du Mn sur le site de Pompey (P1).....	174
Tableau 90	Bilan des coûts et des revenus du procédé sur la récupération du Zn par électrodéposition sur le site de Moyeuve (P2)	175

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Schéma de l'élaboration du ferromanganèse à haut fourneau (Truffaut, 1989)	7
Figure 2	Diagramme potentiel-pH du système Zn-eau à 25 °C pour des activités de 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-6} (Pourbaix, 2012)	11
Figure 3	Diagramme potentiel-pH du système Mn-eau à 25 °C pour des activités de 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-6} (Pourbaix, 2012)	12
Figure 4	Diagramme potentiel-pH du système Pb-eau à 25 °C pour des activités de 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-6} (Pourbaix, 2012)	13
Figure 5	Schéma de traitement par hydrométallurgie (Rizet <i>et al.</i> , 2000)	16
Figure 6	Diagramme potentiel concentration en ions chlorures (Lin <i>et al.</i> , 2001)	29
Figure 7	Diagramme de précipitation des hydroxydes de métaux à 25 °C (Monhemius, 1977)	32
Figure 8	Diagramme de solubilité des sulfures de métaux à 25 °C (Monhemius, 1977)	34
Figure 9	Principaux potentiels de couples de métaux (Rizet <i>et al.</i> , 2000)	35
Figure 10	Schéma de l'extraction des métaux à l'aide de solvants (Rizet <i>et al.</i> , 2000)	37
Figure 11	Principe de l'électrodéposition du Mn métallique et du MnO_2 dans un réacteur électrolytique à membrane (Wei <i>et al.</i> , 2010)	45
Figure 12	Structures cristallographiques de (a) α - MnO_2 et de (b) γ - MnO_2 (Hill <i>et al.</i> , 2003)	48
Figure 13	Structure du γ - MnO_2 avec la présence de défauts (Jung <i>et al.</i> , 2009)	48
Figure 14	Schéma du parcours méthodologique suivi lors du développement du procédé	58
Figure 15	Vue aérienne (a) et profil (b) du bassin de décantation de Pompey	60
Figure 16	Vue aérienne (a et b) et profil (c) du bassin de décantation de Moyeuve	60
Figure 17	Profil détaillé du site de Pompey (Huot <i>et al.</i> , 2014a)	60
Figure 18	Photographie des équipements utilisés pour les analyses, a. Broyeur à billes, b. Plasma à couplage induit avec spectromètre d'émission atomique (ICP-AES), c. Granulomètre laser.	65
Figure 19	Schéma simplifié du procédé hydrométallurgique de récupération du Zn, Mn et Pb dans les boues de sidérurgie	68
Figure 20	Représentation graphique d'un domaine d'étude et d'une surface de réponse à 2 niveaux (Goupy, 2000)	69
Figure 21	Position des points expérimentaux d'un plan d'expérience de type Box-Behnken à trois facteurs et trois niveaux (Kamoun <i>et al.</i> , 2011)	70
Figure 22	Photographie des équipements utilisés pour les tests du plan d'expérience, a. Erlenmeyer à chicanes de 500 mL, b. Agitateur avec bain-marie, c. Équipement de filtration, d. Centrifugeuse.	73
Figure 23	Montage de lixiviation à l'échelle intermédiaire : a et b. et Boues de sidérurgie c.	74

Figure 24	Solution de lixiviation avant et après des tests de précipitation sur 150 mL à différents pH	75
Figure 25	Précipitation des trois premières solutions de lixiviation du Zn.....	75
Figure 26	Décantation du ZnS dans une ampoule à décanter de 1L	76
Figure 27	Traitement des effluents par précipitation : a et b. Solution concentrées en Zn avant ajout d'une solution de NaOH, c. Gâteau de ZnO.	77
Figure 28	Précipité de ZnS	77
Figure 29	a. Schéma du montage d'électrodéposition utilisé, b. Photo du montage d'électrodéposition, c. Cathodes en acier inoxydable après et avant électrodéposition du Zn.....	78
Figure 30	a et b. Solutions concentrées en Mn avant et après ajout d'une solution de Na ₂ CO ₃ , b. Équipement de filtration du MnCO ₃ , c et d. Gâteaux de MnCO ₃	79
Figure 31	Distribution granulométrique des échantillons de boues en % massique en fonction du diamètre des particules réalisée par granulométrie laser	83
Figure 32	Rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés en fonction de la concentration en acide sulfurique (Conditions : 1 étape de lixiviation, T = 20 °C, SL = 5%, couche C1)	85
Figure 33	Rendement d'extraction (%) des principaux métaux étudiés en fonction du temps de lixiviation sulfurique (Conditions : 1 étape de lixiviation, T = 20 °C, S/L = 10%, [H ₂ SO ₄] = 0,25 mol/L, couche C1).....	86
Figure 34	Variation entre les rendements expérimentaux et les rendements prédits pour les plans d'expériences du Zn (a) et du Mn (b) de la couche C1.....	93
Figure 35	Surfaces de réponses montrant l'influence du ratio solide/liquide, de la concentration en acide, de la température et du nombre d'étapes de lixiviation sur le rendement d'extraction du Zn de la couche C1	97
Figure 36	Solubilisation des principaux éléments lors des différentes étapes de lixiviation du Zn (Condition : S/L = 10%, [H ₂ SO ₄] = 0,25 mol/L, T = 20 °C, t = 30 min).....	99
Figure 37	Surfaces de réponses montrant l'influence de la concentration en acide, du temps de lixiviation, du rapport stœchiométrique Na ₂ S ₂ O ₅ /MnO ₂ et du nombre d'étapes de lixiviation sur le rendement d'extraction du Zn sur le rendement d'extraction du Mn de l'échantillon C1.....	102
Figure 38	Variation de la teneur en Mn (mol/L) dans les solution de lixiviation en fonction de la concentration initiale en Mn (mol) dans les boues des couches A, C2, D et Mixte	117
Figure 39	Diagramme de précipitation des hydroxydes dans la solution en fonction du pH à 25 °C et 1 atm	122
Figure 40	Spéciation et variation de la teneur Zn (mol/L) en fonction du pH à 25 °C, calculées par le logiciel MINEQL.....	123
Figure 41	Spéciation et variation de la teneur en Al (mol/L) en fonction du pH à 25 °C, calculées par le logiciel MINEQL	123
Figure 42	Variation de la concentration en éléments en fonction du pH avec Na(OH) à 25 °C	125

Figure 43	Rendements d'abattement de Al, Fe et Zn (%) après précipitation avec NaOH à pH 4,75 pour les trois premières solutions de lixiviation du Zn de les couches A (a), C2(b), D (c) et Mixte (d) du site de Pompey	128
Figure 44	Schéma d'un procédé à contre-courant (Coudert, 2013)	129
Figure 45	Variation de la teneur en éléments (mg/L) dans la solution en fonction du pH à 25 °C et à 1 atm.....	130
Figure 46	Variation de la teneur en éléments en solution (mg/L) en fonction de la stœchiométrie en H ₂ O ₂ avec l'utilisation de Na(OH) pour un pH de 4,50 à 25 °C.....	131
Figure 47	Variation de la teneur en éléments en solution (mg/L) en fonction de la stœchiométrie en H ₂ O ₂ avec l'utilisation de Na(OH) pour un pH de 4,75 à 25 °C.....	131
Figure 48	Rendements d'abattement de l'Al, Fe et Zn (%) après précipitation avec NaOH à pH 4,75 et 25 °C avec un rapport stœchiométrique H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ = 1 pour la troisième solution de lixiviation du Zn de la couche Mo.....	133
Figure 49	Variation de la teneur en éléments (mg/L) dans la solution en fonction du log(S ²⁻) à 25 °C	135
Figure 50	a. Image globale en électrons rétrodiffusés du L1 ZnO de la couche Mo. b et c. Analyse DRX et EDX du ZnO	139
Figure 51	Décantation en triplicat du ZnS des solutions L1 Zn de la couche C2.....	141
Figure 52	Évolution de l'électrodéposition du Zn en fonction du temps (min) et de l'intensité du courant imposé (A).....	144
Figure 53	Évolution du rendement faradique (%) du système aux différentes intensités de courant imposées	146
Figure 54	Rendement de Zn électrodéposé (%) et du rendement faradique (%) en fonction de nombre de changement d'électrode (Changement d'électrode toutes les 60 min pour un courant de 15 A).....	146
Figure 55	Évolution de la précipitation du MnCO ₃ , CaCO ₃ et CaMg(CO ₃) ₂ en solution en fonction du CO ₃ ²⁻ ajouté d'après MINEQL+ à pH 8,50 et 25 °C pour I = 0 mol/L.....	149
Figure 56	a. Image globale en électrons rétrodiffusés du L1 MnCO ₃ de la couche C2. b et c. Analyse DRX et EDX du MnCO ₃	154
Figure 57	a et b. Image globale en électrons rétrodiffusés du résidu de la couche C2, c et d. Analyse EDX du résidu, e. Analyse DRX du résidu.	157
Figure 58	a et b. Image globale en électrons rétrodiffusés du résidu de la couche Mo, c et d. Analyse EDX du résidu, e. Analyse DRX du résidu.	158
Figure 59	Schéma bilan du procédé sur 1 T de boue de la couche C2 du site de Pompey.....	163
Figure 60	Schéma bilan du procédé utilisant la précipitation du Zn en ZnO sur 1 T de boue de la couche Mo du site de Moyeuve.....	164
Figure 61	Schéma bilan du procédé utilisant l'électrodéposition sur 1 T de boue de la couche Mo du site de Moyeuve.....	164

LISTE DES EQUATIONS

Équation 1	MnO ₂ + CO → MnO + CO ₂	8
Équation 2	CaCO ₃ → CaO + CO ₂	8
Équation 3	MgCO ₃ → MgO + CO ₂	8
Équation 4	BaCO ₃ → BaO + CO ₂	8
Équation 5	Fe ₂ O ₃ + 3CO → 2Fe + 3CO ₂	8
Équation 6	MnO + C → Mn + CO	8
Équation 7	MnO ₂ + CO/H ₂ → MnO + CO ₂ /H ₂ O	14
Équation 8	MnO ₂ + H ₂ SO ₄ → MnSO ₄ + H ₂ O + ½ O ₂ ΔG° _{298K} = -0,110 kJ/mol	18
Équation 9	SO ₂ (aq) + H ₂ O = H ₂ SO ₃	19
Équation 10	H ₂ SO ₃ → HSO ₃ ⁻ + H ⁺ pKa = 1,8 à 25 °C	19
Équation 11	HSO ₃ ⁻ → SO ₃ ²⁻ + H ⁺ pKa = 7,2 à 25 °C	19
Équation 12	MnO ₂ + SO ₂ (aq) → Mn ²⁺ + SO ₄ ²⁻	20
Équation 13	SO ₂ + 2H ₂ O → SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ E ⁰ = 0,158 V à 25 °C	20
Équation 14	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O E ⁰ = 1,230 V à 25 °C	20
Équation 15	SO ₃ ⁻ + SO ₃ ⁻ → S ₂ O ₆ ²⁻	20
Équation 16	MnO ₂ + 2SO ₂ → Mn ²⁺ + S ₂ O ₆ ²⁻	20
Équation 17	Na ₂ S ₂ O ₅ + H ₂ O → 2NaHSO ₃	21
Équation 18	NaHSO ₃ → HSO ₃ ⁻ + Na ⁺	21
Équation 19	2MnO ₂ + Na ₂ S ₂ O ₅ + H ₂ SO ₄ → 2MnSO ₄ + SO ₄ ²⁻ + 2Na ⁺ + H ₂ O	21
Équation 20	MnO ₂ + 2FeSO ₄ + 2H ₂ O → MnSO ₄ + Fe(OH)SO ₄ + Fe(OH) ₃	22
Équation 21	MnO ₂ + 2FeSO ₄ + H ₂ SO ₄ → MnSO ₄ + 2Fe(OH)SO ₄	22
Équation 22	MnO ₂ + 2FeSO ₄ + 2H ₂ SO ₄ → MnSO ₄ + Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 2H ₂ O	22
Équation 23	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O E ⁰ = 1,77 V à 25 °C	23
Équation 24	O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂ O ₂ E ⁰ = 0,68 V à 25 °C	23
Équation 25	HO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → 3OH ⁻ E ⁰ = 0,87 V à 25 °C	23
Équation 26	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O E ⁰ = 1,23 V à 25 °C	23
Équation 27	MnO ₂ + H ₂ O ₂ + H ⁺ → Mn ²⁺ + 2H ₂ O + O ₂ ΔE ⁰ = 0,55 V à 25 °C	24
Équation 28	FeS ₂ + H ₂ SO ₄ → FeSO ₄ + H ₂ S + S ⁰	25
Équation 29	MnO ₂ + 2FeSO ₄ + 2H ₂ SO ₄ → MnSO ₄ + Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 2H ₂ O	25
Équation 30	MnO ₂ + 2FeS ₂ + 4H ₂ SO ₄ → MnSO ₄ + Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 2S ⁰ + 2H ₂ O + 2H ₂ S	25
Équation 31	12MnO ₂ + C ₆ H ₁₂ O ₆ + 12H ₂ SO ₄ → 12 MnSO ₄ + 6CO ₂ + 18H ₂ O	26

Équation 32	$24\text{MnO}_2 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 24\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 24\text{MnSO}_4 + 12\text{CO}_2 + 35\text{H}_2\text{O}$	26
Équation 33	$12n\text{MnO}_2 + (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n + 12n\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 12n\text{MnSO}_4 + 6n\text{CO}_2 + 17n\text{H}_2\text{O}$	26
Équation 34	$3\text{PbS} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_{(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}^0$	30
Équation 35	$2\text{PbS} + 2\text{FeCl}_2 + 3/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PbCl}_2 + 2\text{FeO}(\text{OH}) + 2\text{S}^0$	30
Équation 36	$\text{PbO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$	30
Équation 37	$\text{PbS} + \text{NaCl} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}^0$	30
Équation 38	$\text{PbSO}_4 + 2\text{EDA} \rightarrow [\text{Pb}(\text{EDA})_2]\text{SO}_4$	30
Équation 39	$\text{PbO} + \text{EDA} + \text{EDAH}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Pb}(\text{EDA})_2]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	30
Équation 40	$\text{PbS} + 2\text{Fe}(\text{BF}_4)_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + 2\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 + \text{S}^0$	30
Équation 41	$\text{Pb} + 2\text{Fe}(\text{BF}_4)_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + 2\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	30
Équation 42	$\text{M}^{n+} + n\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_n \downarrow$	32
Équation 43	$K_{\text{SO}} = (\alpha\text{M}^{n+})^x (\alpha\text{A}^{a-})^y$	32
Équation 44	$\log \alpha\text{A}^{a-} = (\log K_{\text{SO}} - x \log \alpha\text{M}^{n+})/y$	32
Équation 45	$\text{pH} = (\log K_{\text{SO}} - n \log K_{\text{eau}} - \log \alpha\text{M}^{n+})/n$	32
Équation 46	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{CaSO}_4$	33
Équation 47	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CaSO}_4$	33
Équation 48	$\text{H}_2\text{S} (\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$	33
Équation 49	$\text{Na}_2\text{S} (\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{S}^{2-}$	33
Équation 50	$\text{BaS} (\text{s}) \rightarrow \text{Ba}^+ + \text{S}^{2-}$	33
Équation 51	$\text{Mn}^{n+} + n\text{S}^{2-} \rightarrow \text{MSn}_2$	33
Équation 52	$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$	36
Équation 53	$\text{M}^{2+} + 2(\text{HA})_2 = \text{MA}_4\text{H}_2 + 2\text{H}^+$	36
Équation 54	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \quad E^0 = -0,763 \text{ V à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$	38
Équation 55	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad E^0 = 0,695 \text{ V à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$	38
Équation 56	$\text{Mn}^{2+} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{MnCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+$	40
Équation 57	$\text{MnCO}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + \text{CO}_2$	40
Équation 58	$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}^+$	41
Équation 59	$\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{MnC}_2\text{O}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$	41
Équation 60	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn} \quad E^0 = -1,182 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$	44
Équation 61	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad E^0 = -0,67 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$	44
Équation 62	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad E^0 = -1,229 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$	44
Équation 63	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad E^0 = 1,23 \text{ V à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$	44
Équation 64	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad E^0 = 0,00 \text{ V à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$	44

Équation 65 Anode : $Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$ $E^0 = 1,23 V$ à $25\text{ }^\circ C$	46
Équation 66 Cathode : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^0 = 0,00 V$ à $25\text{ }^\circ C$	46
Équation 67 Bilan : $Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 2H^+ + H_2$	46
Équation 68 $Y-MnO_2 + H_2O + e^- \rightarrow MnOOH + OH^-$	49
Équation 69 $MnOOH + H_2O + e^- \rightarrow Mn(OH)_2 + OH^-$	49
Équation 70 $Pb(BF_4)_2 + 2e^- \rightarrow Pb + 2(BF_4)^-$	49
Équation 71 $2Fe(BF_4)_2 + 2(BF_4)^- \rightarrow 2Fe(BF_4)_3 + 2e^-$	49
Équation 72 $ZnO + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + H_2O$	52
Équation 73 $PbO + OH^- \rightarrow HPbO_2^-$	52
Équation 74 $CuO + 2OH^- \rightarrow CuO_2^{2-} + H_2O$	52
Équation 75 $Zn + HPbO_2 + OH^- \rightarrow Pb + ZnO_2^{2-} + H_2O$	52
Équation 76 $Zn + CuO_2^{2-} \rightarrow Cu + ZnO_2^{2-}$	52
Équation 77 $ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$	53
Équation 78 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	53
Équation 79 $2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2O_2 + 2e^-$	53
Équation 80 $Na_2S_2O_5 + H_2O \rightarrow 2NaHSO_3$	55
Équation 81 $NaHSO_3 \rightarrow Na^+ + HSO_3^-$	55
Équation 82 $PbSO_4 + 2EDA \rightarrow [Pb(EDA)_2]SO_4$	55
Équation 83 $PbO + EDA + EDAH_2SO_4 \rightarrow [Pb(EDA)_2]SO_4 + H_2O$	55
Équation 84 $2[Pb(EDA)_2]SO_4 + 3CO_2 + 5H_2O \rightarrow PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2 \downarrow + 2EDAH_2CO_3 + 2EDAH_2SO_4$	55
Équation 85 $\%hum = \frac{m_1 - m_3}{m_1} \times 100$	64
Équation 86 $Cm = Cd \times Vmp \times 1000$	65
Équation 87 $Erreur\ \% = \frac{m_{ini} - m_{fin}}{m_{ini}} \times 100$	66
Équation 88 $N = n_2kk - 1 + C0$	70
Équation 89 $xi = (Xi - X0)\delta X$	71
Équation 90 $Y = \beta_0 + j = 1k\beta_jx_j + j = 1k\beta_jx_j^2 + i < j = 2k\beta_{ij}x_{ij} + e_i$	71
Équation 91 $Zn(\%) = +70,10 - 8,87A + 8,44B + 1,79C - 19,66D(1) + 4,86 D(2) + 4,03AB - 2,26 AC - 6,11AD(1) - 0,044 AD(2) + 0,50 BC + 4,13BD(1) + 0,37BD(2) - 0,18CD(1) + 0,19CD(2) - 4,3A^2 - 4,94B^2 - 1,21C^2$	88
Équation 92 $Mn(\%) = +65,44 + 21,66A' + 1,18B' - 11,91C' - 33,25D'(1) + 9,98D'(2) - 7,81A'B' + 11,28A'C' - 17,71A'D'(1) + 10,42A'D'(2) - 0,71B'C' - 10,14 B'D'(1) + 4,96B'D'(2) + 0,47C'D'(1) - 0,67C'D'(2) - 11,81A'^2 - 10,38B'^2 + 4,88C'^2$	88
Équation 93 $yi = yi' + ri$	92
Équation 94 $\Sigma n [A^n] = \Sigma x [C^x]$	106

Équation 95	$nS = nSO_4^{2-} + 2nS_2O_6^{2-}$	107
Équation 96	$2x + 2y = 1,058 \text{ mol}$	107
Équation 97	$x + 2y = 0,632 \text{ mol}$	107
Équation 98	$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Ca^{2+} SO_4^{2-} + H_2CO_3$	109
Équation 99	$C_2 = K C_1$	117
Équation 100	$K_{SO} = (M^{n+})^x (A^{a-})^y$	120
Équation 101	$\log(A^{a-}) = (\log K_{SO} - x \log(M^{n+}))/y$	120
Équation 102	$pH = (\log K_{SO} - n \log K_{eau} - \log(M^{n+}))/n$	120
Équation 103	$(M^{n+}) = \gamma \cdot [M^{n+}]$	121
Équation 104	$I = 12iCiZi2$	121
Équation 105	$-\log \gamma_i Z_i^2 = 0,5111I + 1,5I - 0,2I$	121
Équation 106	$2H_2O_2 + 2Fe^{2+} \rightarrow 2H_2O + 2Fe^{3+} + O_2$	129
Équation 107	$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$	129
Équation 108	$\log(S^{2-}) = (\log K_{SO} - x \log(M^{n+}))/y$	134
Équation 109	$\log \gamma_1 = -0,5111Z_1^2I + I + 0,06 + 0,6BZ_1Z_2Z_1^2m_2 + 1,5Z_1Z_2I +$ $BZ_1^2m_2 - E\alpha I(1 - \exp - \alpha I$	134
Équation 110	$B = B + +B - +\delta + \delta -$	134
Équation 111	$ZnSO_4 + 2NaOH \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow + 2Na^+ + SO_4^{2-}$	137
Équation 112	$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + 2H_2O \quad \Delta_r G^0 = -29,51 \text{ kJ/mol à } 25 \text{ °C}$	137
Équation 113	$\eta F = Q_{utile} Q_{totale} = n_{formé} (Zn)_{réel} / n_{formé} (Zn)_{théorique}$	143
Équation 114	$V = n(e) = d\zeta dt = inF \quad \text{où } n = i \times dtF \times d\zeta$	143
Équation 115	$n_{formé} (Zn) = n(e)2$	144
Équation 116	$E = U \cdot I \cdot dt$	147
Équation 117	$MnSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow MnCO_3 \downarrow + 2Na^+ + SO_4^{2-}$	148
Équation 118	$MnS_2O_6 + Na_2CO_3 \rightarrow MnCO_3 \downarrow + 2Na^+ + S_2O_6^{2-}$	148

LISTE DES ABREVIATIONS

Al	Aluminium
ANOVA	Analyse de la variance
As	Arsenic
AUDO	Agence d'Urbanisme et de Développement Oise-la-Vallée
Ba	Baryum
C	Carbone
Ca	Calcium
CGDD	Commissariat Général au Développement Durable
Co	Cobalt
Cu	Cuivre
D2EHPA	L'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique
DP	Densité de pulpe
EDA	Ethylène diamine
EDS	Energy dispersive spectrometry
EDTA	Éthylène Diamine Tétra-Acétique
EW	Électrodéposition
Fe	Fer
GISFI	Groupe d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles
Hg	Mercure
ICP-AES	Plasma à couplage induit avec spectromètre d'émission atomique
K	Potassium
L1, L2, L3	Lixiviation 1, Lixiviation 2, Lixiviation 3
MEB	Microscope électronique à Balayage
MEDDE	Ministère de l'Écologie du Développement Durable et de l'Énergie
Mg	Magnésium
Mn	Manganèse
Ni	Nickel
Pb	Plomb
PS	Taille de particules
R1, R2, R3	Rinçage 1, Rinçage 2, Rinçage 3
REZEDA	Recyclage du Zn par Électrolyse des Déchets d'Acierie
rpm	Rotation par minute
S/L	Ratio solide/liquide
Si	Silicium
SX	Extraction par solvant
tm	Tonne métrique
USGS	United States Geological Survey
Zn	Zinc

Introduction générale

Les défis environnementaux actuels ont pour origines les contraintes que nous faisons peser sur notre écosystème, par notre mode de vie et nos industries. Depuis la révolution industrielle, les activités humaines sont devenues le principal facteur des changements climatiques. L'augmentation de la température globale, la diminution de la biodiversité, la surexploitation des ressources en eau, l'émission de gaz à effets de serre ont atteint un niveau critique et nous confrontent à la finitude de notre planète. Ces problèmes nous conduisent irrémédiablement vers un chemin où la Terre, qui ne sera plus en capacité de se régénérer, nuira au développement des êtres humains. Pour résoudre ce problème, certains scientifiques proposent de délimiter la Terre en frontières à ne pas franchir pour permettre un développement de l'humanité viable tout en respectant la biosphère dont nous faisons partie (Rockstrom *et al.*, 2009). Cette prise de conscience des limites que peut nous fournir la Terre en termes de ressources a abouti aux développements de nombreux projets de recyclage de nos déchets aux XX^{ème} et XXI^{ème} siècles. Ainsi, le recyclage des déchets métalliques, plastiques ou des composés électroménagers s'est inscrit dans les mœurs de notre génération.

Le continent européen, précurseur de nombreuses innovations technologiques et de l'industrialisation à l'échelle mondiale, abrite sur son territoire de nombreux sites contaminés notamment par la sidérurgie et le secteur minier. Témoignages d'une richesse et d'une gloire d'antan, mais aussi fortement pollués, ces sites sont comme des plaies ouvertes sur le sol européen. En France, on comptabilise 4 142 sites et sols pollués nécessitant une action des pouvoirs publics (CGDD, 2013). L'objectif est de parvenir à dépolluer ces sites, pour léguer un environnement sain aux générations futures. Mais, nous pouvons aussi nous affranchir de cette vision strictement négative des sites contaminés et entrevoir en eux des ressources potentielles en métaux.

Cette vision « gagnant-gagnant » est déjà mise à contribution dans de nombreux secteurs, comme le recyclage des déchets plastiques ou la production de méthane à partir de résidus organiques. Utilisés dans la construction de bâtiments, en électronique et dans l'agriculture, les métaux sont omniprésents. Pendant longtemps considérés comme des ressources inépuisables, ils sont pourtant, au même titre que les hydrocarbures, non renouvelables et leur pénurie annoncée s'inscrit comme l'un des enjeux majeurs de notre siècle. Le constat est alarmant : « *En l'espace d'une génération, nous devrions extraire une quantité plus grande de métaux que pendant toute l'histoire de l'humanité* » annonce Philippe Bihouix, ingénieur et référence dans le recyclage des métaux (Bihouix *et al.*, 2012). Cette préoccupation

internationale est notamment à l'origine de la création du Laboratoire d'Excellence (LabEx) Ressources 21, porté par l'Université de Lorraine, qui propose une vision pluridisciplinaire du recyclage des métaux stratégiques du XXI^{ème} siècle. Ce projet vise à comprendre les processus de formation des gisements des métaux, développer des techniques pour mieux les exploiter et évaluer l'impact environnemental des métaux une fois dans l'écosystème. Le développement d'un projet aussi ambitieux en Lorraine n'est pas un hasard. La Lorraine qui fut longtemps le fleuron de l'industrie métallurgique française, doit aujourd'hui faire face à ces séquelles. Par le passé, les boues d'épuration des fumées de hauts fourneaux, très riches en zinc (Zn), en manganèse (Mn) et en plomb (Pb) (entre 5 et 40%) (Truffaut, 2004) ont été déposées dans les bassins en périphérie des sites de sidérurgie lorrains. Ces sites, laissés à l'abandon après la fermeture des hauts fourneaux, ont été progressivement colonisés par la végétation, laissant la place, dans certains cas, à de véritables écosystèmes forestiers. Le comportement des éléments métalliques dans ces anciennes friches et leurs interrelations avec l'environnement ont fait l'objet d'une étude détaillée (Huot, 2013). A titre d'exemple, la compagnie Arcelor Mittal possède dans la ville de Pompey en Lorraine une propriété où une quantité d'environ 440 000 tonnes métriques (tm) de boues de sidérurgie asséchées ont été déposées entre 1870 et 1986. Une première caractérisation du site, réalisée par l'Université de Lorraine, a permis d'identifier que la couche des boues de sidérurgie possède en moyenne 13% de Mn, 6,4% de fer (Fe), 2,4% de Pb et 2,1% de Zn. Cette zone constitue un véritable gisement en métaux et pourrait devenir un site d'exploitation de ressources secondaires.

Pour permettre la réalisation de ce projet, une collaboration scientifique a été créée entre l'INRS-ETE, l'Université de Lorraine, le Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI) et le LabEx Ressources 21. L'entreprise Arcelor Mittal est associée à ce projet. Cette thèse vise à développer un procédé hydrométallurgique modulable et viable pour extraire Zn, Mn et Pb contenus dans différents types de résidus de sidérurgie et ce afin de récupérer ces métaux sous forme pure et revalorisable, tout en décontaminant les sites. Plus précisément les objectifs de ce projet de doctorat sont :

- de parvenir à lixivier sélectivement Zn, Mn et Pb contenus dans les résidus de sidérurgie afin de former des solutions concentrées en métaux ;
- de comprendre et interpréter les mécanismes de lixiviation qui entrent en jeu lors de la lixiviation des métaux ;
- de développer des méthodes pour traiter les lixiviats par précipitation et d'optimiser la récupération du Zn, Mn et Pb afin de former des précipités purs et valorisables ;

- d'évaluer l'application du procédé à différents types de résidus de sidérurgie avec des concentrations variables en métaux ;
- de réaliser une étude-technico économique sur le procédé de récupération du Zn, Mn et Pb dans les résidus de sidérurgie, afin d'évaluer une industrialisation du procédé.

Ce travail s'organise en quatre chapitres. Le premier chapitre présente, à partir de la revue de littérature, le procédé de fabrication du ferromanganèse en haut fourneau, le comportement du Zn, Mn et Pb dans les sols et les techniques hydrométallurgiques actuelles développées pour les extraire. Le second chapitre expose les matériels et méthodes utilisés au cours de cette étude (descriptions des expériences, méthodes analytiques, *etc.*). Le troisième chapitre présente les résultats de la solubilisation, à l'échelle laboratoire, du Zn, Mn et Pb à l'aide de plans d'expériences de types Box-Behnken. L'objectif est dans un premier temps de déterminer les conditions optimales (quantité d'acide, temps, température, ajout de réactifs, densité de pulpe) pour parvenir à extraire Zn et Mn et former des composés de Zn, Mn et Pb valorisables. Dans un deuxième temps, il s'agit de confirmer ces paramètres à une échelle intermédiaire et sur différents types de résidus. Enfin le quatrième chapitre vise à développer une analyse technico-économique de l'industrialisation du procédé.

1 Synthèse bibliographique

1.1 Introduction

Ce premier chapitre propose dans un premier temps de faire une description du procédé de fabrication du ferromanganèse en haut fourneau à l'origine des bassins de décantation des boues. Il présente dans un second temps une synthèse des connaissances sur le comportement Zn, Mn et Pb dans les sols, ainsi que des principales techniques et procédés hydrométallurgiques utilisés pour lixivier et récupérer ces métaux.

1.1.1 Historique du ferromanganèse

Le procédé de fabrication du ferromanganèse en haut fourneau, né en France en 1875, a été utilisé par plusieurs industries françaises jusqu'en 2003. Parmi ces sites, l'usine de Pompey entre Metz et Nancy se lance dans la production de ferromanganèse à partir de 1922, fabrication poursuivie jusqu'à l'arrêt de l'usine en 1986. Le [Tableau 1](#) présente la liste des sites qui ont produit du ferromanganèse en France avec leur période d'exploitation. La production mondiale de tous types de ferromanganèse atteignait 5,2 Mt/an en 1987 (Truffaut, 1989). A titre de comparaison, la production mondiale d'acier était de 719 Mt/an en 1985 (Astier, 2009). La fabrication de ferromanganèse reste donc marginale par rapport à la fabrication d'acier et de fonte.

Tableau 1 Liste des sites de production du ferromanganèse en France (Truffaut, 2004)

Site	Exploitant	Durée d'exploitation
Marseille (13)	Société de l'éclairage au gaz, des hauts fourneaux et fonderie de Marseille	1875 à 1906
La Voulte et Bessemer (07)	Compagnie des fonderies et forges de Terrenoire	-
Montluçon (03)	Boigues, Rambourg et Cie	1874 à 1883
Boucau (64)	Compagnie des Forges et Aciéries de la Marine	1882 à 1970
Outreau (62)	Aciéries de Paris et d'Outreau	1906 à 1978
Pompey (54)	Société des Forges et Aciéries de Pompey. Arcelor Mittal actuellement	1922 à 1986
Boulogne sur mer (62)	Aciéries de Paris et d'Outreau. En 1979 Société du FerroMn Paris-Outreau. Arcelor Mital actuellement	1960 à 2003

L'évolution des techniques d'aciéries ont progressivement amené le Mn au rôle d'alliage. Il existe différents types de ferroalliages de Mn (Tableau 2), le ferromanganèse carburé est le plus important.

Le ferromanganèse et le silicomanganèse sont beaucoup utilisés dans la sidérurgie pour l'alliage de la fonte et de l'acier. Ajoutés à la fonte liquide, ils éliminent le soufre qui est un élément fragilisant, en se combinant avec lui pour former du sulfure de Mn (MnS) grâce à une solubilité plus grande que celle du sulfure de Fe (FeS) dans la scorie. La réactivité du ferromanganèse avec l'oxygène étant plus élevée que celle du fer, il permet la désoxydation du bain dans le processus de fabrication de l'acier en améliorant sa qualité et ses propriétés mécaniques (Truffaut, 1989).

Tableau 2 Classement des alliages de ferromanganèse (Truffaut, 1989)

Ferro-alliages	Mn (% massique)	C (% massique)	Si (% massique)
Spiegels	6 à 30	4 à 5	0,5 à 1
Ferromanganèse carburé	76 à 80	6 à 7	0,3 à 1
Silicomanganèse	65 à 70	1 à 2	15 à 20
Ferromanganèse à bas carbone	80 à 85	0,1 à 1	0,1 à 1
Mn métal	95 à 98	0,1	0,1
Mn pur	99,9	-	-

1.1.2 Production du ferromanganèse en haut fourneau

Les minerais de Mn dont la teneur est supérieure à 40% sont traités par un procédé pyrométallurgique. Dans cette technique de fabrication très proche de celle de la fonte, quatre types de matières premières interviennent dans la constitution du lit à haut fourneau de ferromanganèse : le coke, le minerai de Mn, les fondants et le minerai de Fe.

Le coke est du carbone quasiment pur obtenu par distillation de la houille afin d'évaporer les composés volatils indésirables. La combustion du coke dans le haut fourneau apporte la chaleur et les gaz nécessaires à la fusion du minerai et à sa réduction. Le minerai de Mn est composé essentiellement d'oxydes de Mn (MnO_2 ou Mn_2O_3). Il doit présenter une teneur minimale en Mn de 40%, ainsi qu'un rapport massique Mn/Fe compris entre 5,5 et 7,5, pour obtenir le ferromanganèse désiré. Les fondants, castines ($CaCO_3$) et dolomites ($Ca/Mg(CO_3)_2$), permettent de neutraliser le Si présent dans les minerais

ou les cendres du coke et limitent la perte de Mn dans le laitier. Le minerai de Fe est ajouté dans le lit de fusion du haut fourneau uniquement si les minerais de Mn ne contiennent pas suffisamment de Fe (Truffaut, 1989).

Lorsque tous les composants sont regroupés, les minerais et le coke sont enfournés en charges alternées dans le haut fourneau, tandis que l'air chaud est insufflé par les tuyères. La charge solide descend progressivement, par gravité, du fait de la consommation de coke et de la réduction et fusion de l'aggloméré. Les liquides ainsi formés percolent à travers le coke jusqu'au creuset. Les gaz formés par la combustion aux tuyères montent au gueulard en traversant la charge solide (Figure 1). Sous l'effet de la température et du monoxyde de carbone produit par le coke, les oxydes de Mn (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4) sont progressivement réduits en MnO (Équation 1, Tableau 3). A 1 100 °C, après une réaction exothermique, la réduction des oxydes supérieurs de Mn est achevée.

À 1 200 °C sont simultanément acquis le départ de l'eau de constitution des minerais et la décarbonatation des fondants calcaires contenus dans les minerais (Équations 2, 3 et 4, Tableau 3).

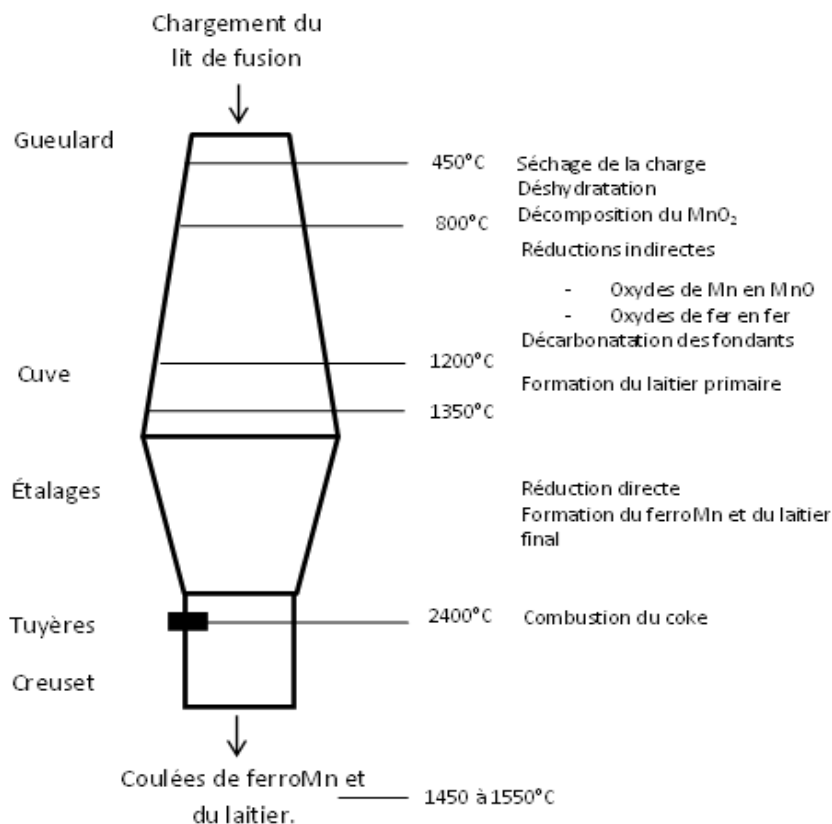


Figure 1 Schéma de l'élaboration du ferromanganèse à haut fourneau (Truffaut, 1989)

A lieu aussi la réduction des oxydes de Fe présents dans le lit de fusion en Fe métallique (Équation 5, Tableau 3). La réduction de MnO en Mn métal demande un potentiel réducteur très élevé et n'est possible que par le carbone solide (Équation 6, Tableau 3). À cause de la forte endothermicité de la réduction de MnO, cette réaction ne débute qu'à 1 310 °C. La consommation de coke nécessaire à la production d'une tonne de ferromanganèse est 2 à 3 fois supérieure à celle qui est nécessaire à l'élaboration d'une tonne de fonte (Truffaut, 1989).

Lors du processus de réduction du minerai, une partie du Zn, Mn et Pb présents dans le fourneau peut être volatilisée. Ces métaux vont se condenser sur les fines particules de poussières présentes dans les fumées avant d'être évacués par le gueulard. Afin d'éliminer la poussière et de permettre une revalorisation énergétique de la chaleur, le gaz libéré va subir deux épurations principales. L'épuration primaire va éliminer les grosses et moyennes particules (>50 µm) par des passages dans des pots de poussières, complétés ou non par des cyclones. L'épuration secondaire avec des laveurs à eau va permettre d'éliminer les particules les plus fines très riches en métaux (Dhelft, 1994).

Les boues obtenues présentent une forte concentration en Mn et en Fe qui pourraient être recyclées dans le haut fourneau. Cependant, les teneurs en Zn et en Pb trop élevées risqueraient de nuire au procédé de fabrication du ferromanganèse (Van Herck *et al.*, 2000). Ces boues riches en Zn, Mn et Pb ont été stockées dans des bassins, où elles ont décanté pour former des dépôts stratifiés. L'annexe 1 présente une liste des principaux sites français contaminés ayant servi à la fabrication d'acier, de fonte ou de ferromanganèse et à l'entreposage des déchets issus de la sidérurgie. La présence de métaux dans ces sites implique des risques sanitaires non négligeables pour la population et l'environnement. La prochaine partie présente brièvement les réglementations québécoise et française sur les sites contaminés.

Tableau 3 Liste des équations intervenant dans le processus de production du ferromanganèse

Équation	Détail de l'équation
Équation 1	$MnO_2 + CO \rightarrow MnO + CO_2$
Équation 2	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
Équation 3	$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$
Équation 4	$BaCO_3 \rightarrow BaO + CO_2$
Équation 5	$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$
Équation 6	$MnO + C \rightarrow Mn + CO$

1.1.3 Réglementations québécoise et française sur les sols pollués

Les gouvernements québécois et français ont une réglementation différente sur la réhabilitation et l'usage des sites contaminés. Cette partie vise à comprendre leurs principes et leurs différences. Les sites contaminés au Québec dépendent du *Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains*. Cette réglementation fixe des valeurs limites à respecter sur une gamme de contaminants en fonction de l'usage désiré du sol. Le critère A fixe les teneurs limites en éléments pour une utilisation agricole, le critère B pour un usage résidentiel et le critère C pour une vocation industrielle (MDDEP, 2003). Le [Tableau 4](#) expose les teneurs limites des principaux contaminants inorganiques présents dans les bassins à boues de sidérurgie.

Tableau 4 Grille des critères génériques du Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains (MDDEP, 2003)

Contaminants	Mn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Sn (mg/kg)	Zn (mg/kg)
Critère A	770	50	5	110
Critère B	1000	500	50	500
Critère C	2200	1000	300	1500

Contrairement au Canada, aucun critère générique de qualité des sols n'a été établi par la réglementation française. Les sols dépendent de la législation relative aux installations classées pour la protection de l'environnement. L'approche française de réhabilitation des sols consiste à fixer des objectifs de décontamination selon l'usage envisagé du site. Ce n'est pas tant la teneur en pollution qui est problématique mais son impact sur l'homme ou l'environnement. Cette approche est désormais retenue par la quasi-totalité des pays de l'Union Européenne. C'est une étude spécifique du site qui détermine les objectifs de réhabilitation. Elle est menée selon une méthodologie de l'évaluation détaillée des risques sur l'homme et la ressource en eau, qui doivent être protégés en priorité, puis sur les écosystèmes et les biens matériels (MEDDE, 2015a).

La connaissance de notions physico-chimiques et économiques sur les métaux qu'on désire extraire dans un site est essentielle lors de la création d'un procédé industriel. La prochaine partie propose de décrire le comportement des polluants étudiés (Zn, Mn et Pb) dans les sols et présente en parallèle des informations sur la production, l'usage et le prix de ces métaux.

1.1.4 Nature des contaminants

1.1.4.1 Le zinc et ses dérivés

Dans la nature, les minéraux communs du Zn sont la sphalérite (αZnS), la wursite (βZnS), la zincite (ZnO), la smithsonite (ZnCO_3) et la willemite (Zn_2SiO_4) (Kabata-Pendias, 2000). Durant les dernières décennies, 85% du Zn mondial a été produit à partir de minerais de sulfure de Zn (ZnS). Les autres types de minerais n'ont pas été exploités en grande quantité malgré leur concentration en Zn entre 10 et 20%, car ils sont difficilement séparés de la gangue à partir des procédés conventionnels de flottation (Abkhoshk *et al.*, 2014). Actuellement, les concentrés de Zn sont principalement traités par voie pyro-hydrrométallurgique. Les minerais de Zn sont préalablement grillés entre 900 et 1000 °C afin d'oxyder les sulfures de Zn en oxydes. Le Zn est ensuite lixivié à l'acide sulfurique à haute température. Des étapes de purification permettent d'éliminer les impuretés avant de récupérer le Zn sous forme métallique par électrolyse (Hau, 2010). Une partie du Zn est aussi récupérée des sources secondaires, comme les poussières des fours électriques qui contiennent différents niveaux d'impuretés en fonction des sources (Jha *et al.*, 2001). En 2014, la production mondiale de Zn était de 13,3 Mt et, aux Etats-Unis, 80% du Zn a été utilisé en galvanoplastie (USGS, 2014c). Son cours actuel se fixe entre 1500 et 2000 €/T (Annexe 2). Essentiellement utilisé en métallurgie, le Zn est aussi employé dans de nombreux domaines industriels (Tableau 5). Le Zn est très mobile dans la plupart des sols et facilement lixivié à pH acide (Figure 2). Néanmoins la présence d'argile, de matière organique ou d'hydroxydes de Fe ou de Mn à pH >7 ont tendance à adsorber le Zn et diminuer sa mobilité (Kabata-Pendias, 2000; Pichard, 2005).

Tableau 5 Principales utilisations du Zn dans l'industrie (Pichard, 2005; Racek, 2007)

Forme	Utilisation
Zinc (Zn)	Revêtement de protection des métaux contre la corrosion. Élément d'alliage.
Chlorure de Zn (ZnCl_2)	Galvanoplastie, fonderie, soudure, synthèse de médicament, fongicides.
Oxydes de Zn (ZnO)	Fabrication de caoutchouc, peintures, additif dans les lubrifiants, alimentation animale.
Sulfate de Zn (ZnSO_4)	Fertilisants et pesticides.

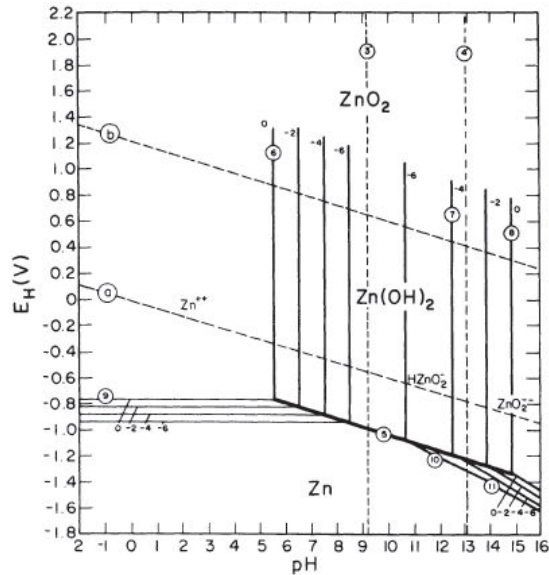


Figure 2 Diagramme potentiel-pH du système Zn-eau à 25 °C pour des activités de 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-6} (Pourbaix, 2012)

1.1.4.2 Le manganèse et ses dérivés

À l'état naturel, le manganèse (Mn) se trouve essentiellement sous forme d'oxydes, tels que la pyrolusite (MnO_2), la psilomélane $[(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}]$, ou de carbonates, tel que la rhodochrosite (MnCO_3) (Kabata-Pendias, 2000). Il apparaît également dans des nodules polymétalliques (Fe, Ni, Co et Mn à raison de 1,5 à 50%) présents dans le fond de l'océan (Bisson, 2007; Fisher, 2010). Les réserves mondiales sont estimées à 5-6 milliards de tm, ce qui représente près de 100 ans de consommation. Néanmoins, la qualité des minerais disponibles est très variable en fonction des régions. Les réserves de Mn de haute qualité (entre 40 et 60% Mn) sont concentrées essentiellement en Afrique du Sud, au Gabon, au Brésil et en Australie. Le minerai moyen ou pauvre (inférieur à 40% Mn) est un minerai carbonaté principalement situé en zone tempérée comme en Ukraine. Les sources secondaires regroupent le Mn issu des résidus miniers, des nodules polymétalliques et des déchets de batteries. Les États-Unis, le Japon, et l'Europe (occidentale) en sont presque totalement démunis, leur besoin en Mn repose donc entièrement sur les importations (Fisher, 2010; Wensheng Zhang *et al.*, 2007a). Les minerais à forte teneur en Mn (>40%) sont historiquement traités par des procédés pyrométallurgiques. Les minerais à faible teneur en Mn (<40%) et les sources secondaires, trop chers pour être traités avec des méthodes standards, sont exploités avec des procédés hydrométallurgiques ou pyro-hydrométallurgiques. La production mondiale de minerai de Mn a été de 18 Mt en 2014 (USGS, 2014b).

Le Mn est utilisé dans de nombreux domaines et 90% de la production est employée pour la fabrication d'alliages (Tableau 6). Après une chute du prix et de la consommation en Mn dans les années 2008-2009, sa valeur se stabilise sur les marchés boursiers entre 1500 et 2000 €/T (Annexe 2). La solubilité du Mn dans les sols est contrôlée par le potentiel redox du sol et le pH. Un pH acide et un potentiel redox faible favorisent la réduction des oxydes de manganèse insolubles et augmente leur mobilité (Figure 3). A un pH au-dessus de 6, Mn forme des liaisons avec la matière organique, les oxydes et les silicates entraînant une diminution de sa solubilité (Kabata-Pendias, 2000). À l'état naturel, son principal anion associé est le carbonate. La concentration en Mn dans les eaux est donc limitée par la relativement faible solubilité du $MnCO_3$.

Tableau 6 Principales utilisations du Mn dans l'industrie (Bisson, 2007; Fisher, 2010)

Forme	Utilisation
Manganèse (Mn)	Élément d'alliage avec de nombreux métaux (Fe, Al, Ni, etc.)
Phosphate de Mn ($Mn_3(PO_4)_2$)	Protection de l'acier contre la corrosion.
Dioxyde de Mn (MnO_2)	Batterie Zn-carbone et alcalines. Élément d'alliage.
Pyrolusite	Catalyseur dans l'extraction de l'uranium.
Permanganate de potassium	Oxydant puissant utilisé dans les procédés de dépollution des sols ou de la nappe.
Organo-Mn tricarbonyl	Additif dans le carburant sans Pb.
Alliage avec 0,8-1,5% de Mn	Boîtes de boisson d'Al pour une résistance accrue à la corrosion.
Carbonate de Mn ($MnCO_3$)	Complément alimentaire pour les animaux, préparation de composants électroniques.
Sulfate de Mn ($MnSO_4$)	Impression des textiles et industrie du verre.

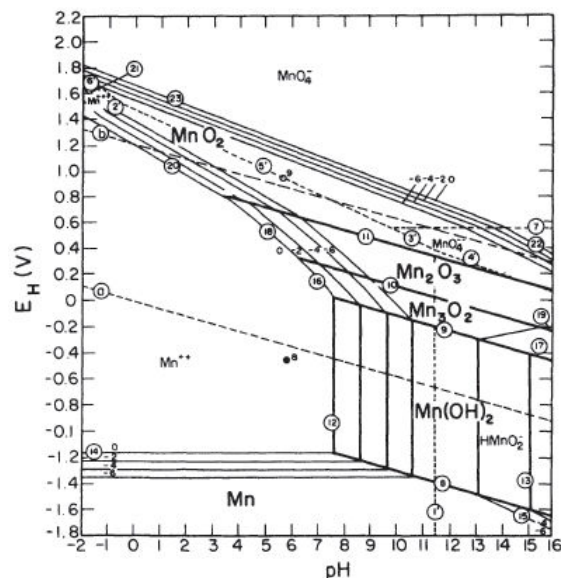


Figure 3 Diagramme potentiel-pH du système Mn-eau à 25 °C pour des activités de 10^0 , 10^{-2} , 10^{-4} et 10^{-6} (Pourbaix, 2012)

1.1.4.3 Le plomb et ses dérivés

Le plomb est un élément chalcophile, sa principale forme dans la nature est la galène (PbS). Mais on le retrouve sous forme d'anglésite (PbSO₄), cérusite (PbCO₃), minium (Pb₃O₄) et pyromorphite (Pb₅(PO₄)₃Cl (Kabata-Pendias, 2000). La production mondiale de Pb en 2014 était de 5,5 Mt (USGS, 2014a) et 90% de la consommation en Pb des États-Unis était destinée à la fabrication de batteries, représentant l'essentiel de son utilisation (Tableau 7). Le Pb est très peu mobile dans les sols, il s'associe principalement avec les composés d'argiles, les oxydes de Mn, les hydroxydes de Fe et d'Al et à la matière organique en se concentrant dans les premiers centimètres du sol (Kabata-Pendias, 2000). La Figure 4 représente le digramme potentiel-pH du système Pb-eau. Le prix du Pb a enregistré une chute importante de sa valeur dans les années 2007-2008, mais depuis 2009 son prix se stabilise autour de 1500 – 2000 €/T (Annexe 2).

Tableau 7 Principales utilisations du Pb dans l'industrie (Pichard, 2003)

Forme	Utilisation
Plomb (Pb)	Batteries électriques, radiateur automobiles, munitions, alliages.
Carbonate de Pb (PbCO ₃)	Composition de ciments, mastics et céramiques.
Dioxyde de Pb (PbO ₂)	Fabrication d'électrodes de batterie électriques, d'allumettes, de pigments, d'explosifs.
Tétraoxyde de Pb	Verrerie, fabrication de tubes cathodiques.
Oxyde de Pb (PbO)	Fabrication de batterie, verrerie, verres optiques de précision.

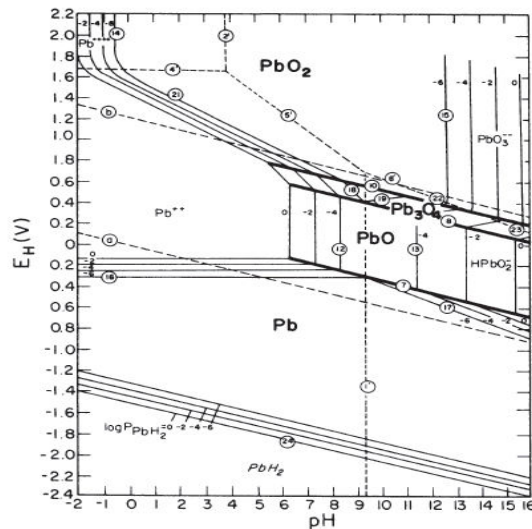


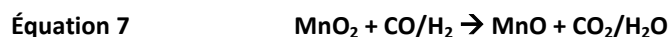
Figure 4 Diagramme potentiel-pH du système Pb-eau à 25 °C pour des activités de 10⁰, 10⁻², 10⁻⁴ et 10⁻⁶ (Pourbaix, 2012)

Les prochaines parties présentent une revue de la littérature des différentes techniques pyro-hydrométallurgiques et d'hydrométallurgiques utilisées pour extraire Zn, Mn et Pb issus des minerais et des ressources secondaires.

1.1.4.4 Pyro-hydrométallurgie

L'utilisation de prétraitement pyrométallurgique est nécessaire afin d'exploiter certains minerais de Zn et Mn. Lorsque Zn est sous forme de ZnS un grillage préalable du minerai entre 900 et 1000 °C est nécessaire afin de l'oxyder en ZnO et permettre sa lixiviation. Les fours Veille-Montagne – Lurgi, Dorrco et BASF sont les plus répandus pour réaliser ces étapes de grillage en lit fluidisé. Le Zn est ensuite majoritairement lixivié par voie acide et récupéré par électrodéposition (Hau, 2010).

Un traitement pyrométallurgique de sources à faible teneur en Mn requiert un coût en énergie et en infrastructure trop important par rapport au Mn produit. Un prétraitement pyrométallurgique, suivi d'un traitement hydrométallurgique a longtemps été une solution potentielle pour la valorisation des minerais à faible teneur en Mn. Les oxydes métalliques arrivent souvent dans des treillis de minéraux de Mn et de Fe. Les procédés pyrométallurgique permettent de rompre ces treillis et de réduire les oxydes. Des techniques hydrométallurgiques permettent ensuite de solubiliser les métaux réduits (Wensheng Zhang *et al.*, 2007a). Paixdo *et al.* (1995) ont réalisé une réduction du minerai par rôtissage à 700-900 °C, suivie d'une lixiviation du Mn à l'acide sulfurique (H₂SO₄). Le minerai est constitué de 78,8 à 80% de MnO₂. La réduction des oxydes de Mn est représentée par la réaction suivante :



Ce procédé développé en laboratoire réduit le dioxyde de Mn(IV) en oxyde de Mn(II) soluble dans l'acide sulfurique. C'est une méthode couramment employée en industrie sur des minerais à forte teneur en Mn >40%. Elle conduit à la production d'une solution de sulfate de Mn, le Mn est ensuite électrodéposé sous forme métallique. Un procédé industriel similaire de récupération pyro-hydrométallurgique du Mn a été développé par Sharma (2011) (Tableau 8).

Tableau 8 Procédé industriel de réduction par rôtissage suivi de lixiviation (Sharma, 2011)

Minerai	Réduction du minerai	Lixiviation	Purification	Électrodéposition
MnO ₂ 67,13%	1 kg de minerai	1 kg minerai	Précipitation jarosite	65 g Mn/L
KMn ₈ O ₁₆ 11,28%	T = 1 000 °C	3 L eau	Solution 80-90 g Mn/L, T = 95 °C,	T = 95 °C
Mntot 49%	t = 30 min	1,29 kg H ₂ SO ₄ (98%)	t = 1 h, Ca(OH) ₂ 30% pH 1,8 à 2	t = 10 à 14 jours
Fe ₂ O ₃ .H ₂ O 7,64%	Ratio coke/minerai	pH <1,5	Précipitation : Fe, Al, As	A = 60 A/m ²
SiO ₂ 5,80%	1 à 0,5	T = 95 °C	H ₂ O ₂ jusqu'à E = 800 mV	
Pb 0,005%	Broyage		T = 95 °C, t = 1 h Ca(OH) ₂ 30%	
Zn 0,017%	P80% <75 µm		pH 4 à 5 Magnofloc	
			Précipitation des sulfures	
			Excès 5% BaS, T = 95 °C	

1.2 Hydrométallurgie

L'hydrométallurgie est une suite d'opérations chimiques permettant l'extraction d'un métal dans un solvant et son élaboration. Elle comprend des étapes définies par des opérations de séparation solide/liquide (Figure 5). La première étape est la lixiviation qui consiste à transférer le métal désiré en solution. La seconde est la purification qui permet d'extraire de la solution des impuretés autres que le métal désiré. La troisième étape consiste à élaborer le métal désiré en le précipitant (Rizet *et al.*, 2000). Dans certains cas, des étapes de prétraitement sont nécessaires afin de permettre la lixiviation du métal ou pour le concentrer. Dans cette thèse, un procédé hydrométallurgique a été choisi afin de récupérer Zn, Mn et Pb contenus dans les boues de sidérurgie. Une revue de littérature a été réalisée sur les différentes méthodes de lixiviation, purification et élaboration du Zn, Mn et Pb. La partie 1.6 présente certains des procédés hydrométallurgiques brevetés portant sur la récupération du Zn, Mn et du Pb.

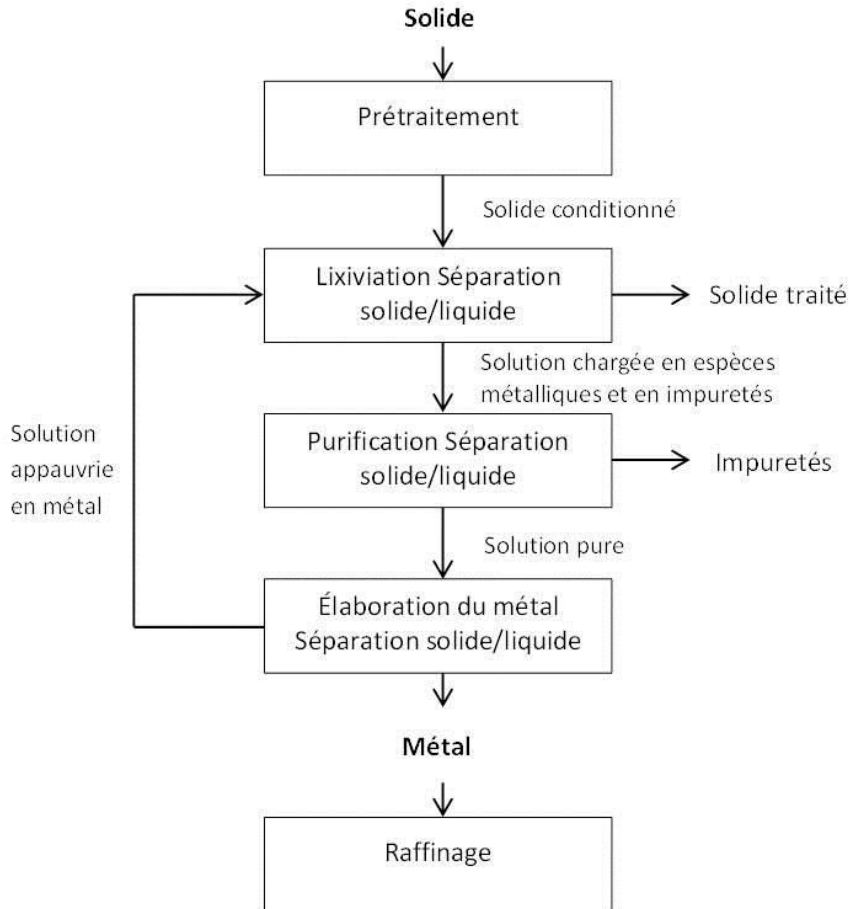


Figure 5 Schéma de traitement par hydrométallurgie (Rizet *et al.*, 2000)

1.3 Lixiviation

La lixiviation est le procédé d'extraction d'un composant contenu dans un solide à l'aide d'un solvant. Le choix d'un agent de lixiviation dépend de nombreux facteurs :

- les caractéristiques physiques et chimiques du matériau à lixivier ;
- le coût du réactif ;
- l'action corrosive du réactif sur le matériel utilisé (tuyauterie, réacteur, hélice) ;
- la sélectivité du métal désiré lors de la lixiviation ;
- la capacité du réactif à être réutilisé, régénéré.

La sélectivité d'un agent de lixiviation envers un minéral particulier dans le minerai permet d'éviter la lixiviation d'impuretés. Pour une lixiviation optimale, le procédé doit respecter certaines conditions :

- la concentration de l'agent de lixiviation : dans de nombreux cas, une faible augmentation de concentration peut conduire à une augmentation significative du rendement d'extraction du métal désiré. Elle peut s'accompagner d'une lixiviation plus importante d'impuretés ;
- la température de lixiviation : son augmentation peut augmenter le rendement d'extraction du minerai, mais aussi conduire à une solubilisation plus importante des impuretés ;
- le temps de contact : il ne doit pas être trop long pour éviter d'augmenter le taux d'impuretés solubilisés.

Le [Tableau 9](#) présente une liste des agents de lixiviation utilisés en hydrométallurgie.

Tableau 9 Principaux agents de lixiviation utilisé en hydrométallurgie (Habashi, 1997)

Catégories	Réactifs et références
Eau	H ₂ O
Acides	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , HF, H ₂ SO ₃ , eau régale,
Bases	NaOH, NH ₄ OH
Solution aqueuses de sels	Na ₂ CO ₃ , NaCN, Na ₂ S, NaCl, (NH ₄) ₂ SO ₃ , Na ₂ S ₂ O ₃

1.3.1 Lixiviation du Zn

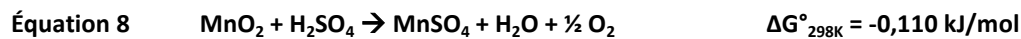
Des procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques sont habituellement employés pour récupérer le Zn dans les minerais ou issus de sources secondaires. Les procédés pyrométallurgiques consomment néanmoins beaucoup d'énergie et nécessitent des procédés de traitement des gaz lors de la récupération du Zn. Les procédés hydrométallurgiques plus respectueux de l'environnement, moins énergivores et avec un investissement en infrastructure moins important leur sont préférés. La majorité des études présentent des lixiviations à la soude (Charpentier *et al.*, 2008), au chlorure d'ammonium (Olper *et al.*, 1993) et à l'acide sulfurique (Dvorak *et al.*, 2005). Le [Tableau 10](#) présente quelques méthodes de récupération du Zn. Le [paragraphe 1.3.2.6](#) présente une liste des procédés utilisés pour lixivier Zn et Mn contenus dans les piles. [L'annexe 3](#) expose un diagramme des solutions de traitement des minerais et résidus de Zn.

Tableau 10 Récapitulatif des méthodes de lixiviation du Zn

Sources	Réactifs	Conditions	Rendements	Références
Poussières de four Zn 45 – 55% Ni 2,5 – 4% Cd 11 – 16% Cu 0,2 – 1,5%	NaOH	NaOH = 8 M T = 75 °C t = 1 h DP = 10% 500 rpm	Zn = 98%	Échelle laboratoire (Moradkhani <i>et al.</i> , 2012)
Poussières de four Zn 29,1% Fe 24,0%	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ = 0,1 M T = 50 °C t = 10-20 min 900 rpm Taille <37 µm	Zn 70%	Échelle laboratoire (Shawabkeh, 2010)
Poussières de four Zn 12,20% Fe 37,08%	NaOH	NaOH = 6M T = 90 °C t = 4h PD = 20%	Zn 74%	Échelle laboratoire (Dutra <i>et al.</i> , 2006)
Poussières de four Zn 34,3% Fe 6,4%	NaOH	NaOH = 250-300 g/L T = 90 °C t = 1 h PD = 30%		Échelle industrielle (Charpentier <i>et al.</i> , 2008)
Poussières de four Zn 24,6% Pb 6,1% Fe 18,7%	NH ₄ Cl	NH ₄ Cl = 200 g/L NaCl = 100 g/L T = 70 °C		Échelle industrielle (Olper <i>et al.</i> , 1993) EP551155

1.3.2 Lixiviation du Mn

La pyrolusite (MnO₂) est stable dans des conditions acides et basiques. L'énergie de Gibbs de la réaction de lixiviation du MnO₂ avec H₂SO₄ (Équation 8) est de -0,110 kJ/mol. Cette énergie n'est pas nécessaire pour permettre la réaction de lixiviation.



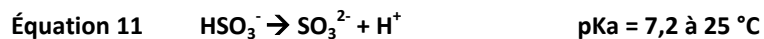
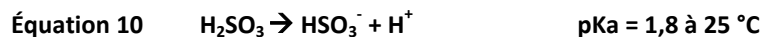
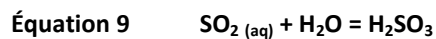
L'extraction du Mn(IV) doit donc être réalisée dans des conditions réductrices (Naik *et al.*, 2000), c'est une réaction de dissolution électrochimique (Habashi, 1969). Le plus souvent, elle est faite à l'acide sulfurique en présence d'un réducteur comme le peroxyde d'hydrogène (Allen *et al.*, 1989; Jiang *et al.*, 2004), l'acide oxalique (Sahoo *et al.*, 2001), le sulfate ferreux (Brantley *et al.*, 1968; Das *et al.*, 1982; Vu *et al.*, 2005), la pyrite (Kholmogorov *et al.*, 2000; Vracar *et al.*, 2000) et le dioxyde de soufre (SO₂) aqueux (Abbruzzese, 1990; Acharya *et al.*, 1999; Chow *et al.*, 2012a; Chow *et al.*, 2012b; Naik *et al.*, 2000; Ward, 2005a; Ward, 2005b).

La lixiviation à l'acide chlorhydrique (HCl) est aussi utilisée avec du Ni (Chen *et al.*, 1992), de la pyrite (Kanungo, 1999a; Kanungo, 1999b) et du peroxyde d'hydrogène (El Hazek *et al.*, 2006). Une série d'études de lixiviation de minerais de Mn avec de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique en présence d'un réducteur comme l'acide ascorbique, citrique et oxalique ont été réalisées (Sayilgan *et al.*, 2010). D'autres études ont montré les propriétés réductrices en milieu acide des carbohydrates venant des déchets de l'agriculture, renouvelables et non dangereux tels que le glucose (Furlani *et al.*, 2006; Pagnanelli *et al.*, 2004), la mélasse (Lasheen *et al.*, 2009; Su *et al.*, 2008), le lactose (Veglio *et al.*, 2000), les épis de maïs (Tian *et al.*, 2010), ou les sciures de bois (Hariprasad *et al.*, 2007). Certains auteurs utilisent des bactéries pour permettre la biolixiviation du Mn (Lee *et al.*, 2001; Veglio *et al.*, 1997). Seules certaines études présentent des procédés hydrométallurgiques brevetés comprenant les étapes de lixiviation, d'extraction et de purification du Mn sous formes d'oxydes ou de sels. Ces procédés utilisent principalement des réactifs comme le sulfate ferreux et le SO₂ en milieu sulfurique appréciés pour leur faible coût et leur efficacité (Brantley *et al.*, 1968; Chow *et al.*, 2012a; Ward, 2005a). [L'annexe 4](#) présente un diagramme des solutions de traitements des minerais et résidus contenant du Mn.

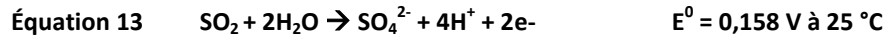
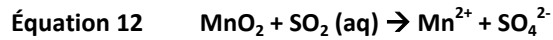
1.3.2.1 Lixiviation réductrice avec une solution de H₂SO₄ – SO₂ ou Na₂S₂O₅

La lixiviation réductrice du MnO₂ par le SO₂ en milieu sulfurique a fait l'objet de nombreuses études (Grimanelis *et al.*, 1992; Kanungo *et al.*, 1988; Miller *et al.*, 1983; Naik *et al.*, 2000). Les avantages du SO₂ résident dans sa vitesse de réaction, la faible température nécessaire, son coût abordable et la facilité de purification des solutions après réduction des oxydes de Mn (Naik *et al.*, 2000). Ses inconvénients sont sa toxicité et les contraintes liées à son emploi (Vu *et al.*, 2005)

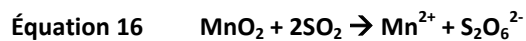
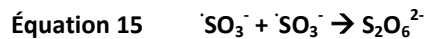
En contact avec l'eau, le SO₂ gazeux réagit rapidement en formant de l'acide sulfureux. L'espèce en présence dans la solution dépendra ensuite du pH du milieu ([Équations 9, 10 et 11](#)).



En contact avec le SO₂, le MnO₂ est réduit selon l'équation 12, elle fait intervenir les couples oxydants réducteurs SO₄²⁻/SO₂ et MnO₂/Mn²⁺ des équations 13 et 14 :



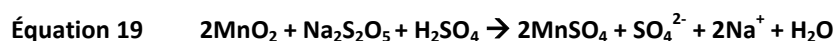
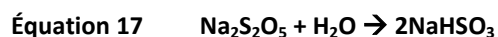
Pendant la réduction du MnO₂, des ions dithionates S₂O₆²⁻, sont produits par combinaison de radicaux ·SO₃⁻ (Brandt *et al.*, 1997; Petrie, 1995; Ward, 2005b) (Équation 15). Leur formation, favorisée à pH élevé, est à éviter car ils gênent le processus d'électrodéposition du Mn. La formation des ions dithionates est également due à une autre type de réaction du SO₂ avec le MnO₂ (Abbruzzese, 1990) (Équation 16).



Cette réaction est favorisée par un pH supérieur au pKa de H₂SO₃/HSO₃⁻. Elle est à éviter car elle consomme deux fois plus de moles de SO₂ pour la réduction d'une mole de MnO₂. La production de dithionate décroît rapidement quand l'agitation de la solution augmente et que le pH baisse (Miller *et al.*, 1983). Dans cette étude, seulement 3% de SO₂ est oxydé en S₂O₆²⁻ à pH 0,75 et 8% de SO₂ est oxydé à pH 1,90. Idéalement, le pH de travail doit rester inférieur à 1,2 pour permettre une bonne extraction du Mn. Une augmentation du pH permet la présence d'ions HSO₃⁻ et SO₃²⁻ en solution conduisant à la formation d'ions dithionates. La température de la solution ne doit pas non plus excéder 40 °C pour éviter la perte de SO₂ par volatilisation, dont la solubilité en milieu aqueux baisse avec la température. Le Tableau 11 présente les principales études de lixiviation du MnO₂ avec du SO₂.

Les études sur la lixiviation du MnO₂ convergent sur des paramètres identiques : une concentration en SO₂ comprise entre 3,5 et 5%, une température d'environ 30 °C, un temps de lixiviation de 10 min et des particules de taille inférieure à 150 µm. La lixiviation du MnO₂ avec du SO₂ a fait l'objet de nombreux procédés brevetés présentés à la partie 1.6 (Chow *et al.*, 2012b; Ward, 2005a).

Une autre étude présente le métabisulfite de sodium (Na₂S₂O₅) comme alternative à l'utilisation de SO₂ (Owusu *et al.*, 2009). Dans l'eau, Na₂S₂O₅ se décompose pour former l'ion hydrogénosulfite HSO₃⁻ :



À un pH <1,8 les ions HSO_3^- sont principalement sous forme d'acide sulfureux H_2SO_3 . L'ajout d'acide sulfurique est nécessaire pour permettre la formation de H_2SO_3 et la réduction du MnO_2 .

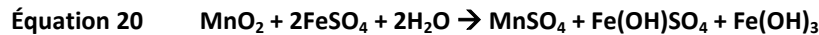
Tableau 11 Lixiviation du Mn avec une solution de SO_2

Sources	Réactifs	Conditions	Rendements	Références
Minerai Mn 32,5% Fe 16,5%	$\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_2 = 3,5\%$ $T = 29\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 15\text{ min}$, PD = 5% Taille <150 μm	Mn >95%	Échelle laboratoire (Naik <i>et al.</i> , 2000)
Nodules Mn 20,1% Fe 6,3% Si 17,0%	$\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\%$ $\text{SO}_2 = 60\text{ g/L}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 100\text{ g/L}$ $T = 10\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 3\text{ h}$, PD = 20%	Mn 99,6% Fe 2,5%	Échelle laboratoire (Acharya <i>et al.</i> , 1999)
Minerai Mn 29,8% SiO_2 48,7%	SO_2	$\text{SO}_2 >3,5\%$ $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 10\text{ min}$, PD = 5% Taille <150 μm pH = 1,12	Mn >95%	Échelle laboratoire (Grimanelis <i>et al.</i> , 1992)
Nodules Mn 9,9% Fe 11,4%	SO_2	$\text{SO}_2 = 2,5\%$ $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ $t = 10\text{-}20\text{ min}$, PD = 8% Taille <150 μm et >76 μm	Mn >85%	Échelle laboratoire (Kanungo <i>et al.</i> , 1988)
Minerai Mn 10%	$\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_2 = 6\%$ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,05\text{ M}$ PD = 10% $t = 120\text{ min}$ Taille <100 μm	Mn 100%	Échelle industrielle (Chow <i>et al.</i> , 2012b)
Minerai MnO_2 18%	$\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{SO}_2 = 6\%$ Taille 20 à 60 mm pH <1,76 $t = 10\text{ jr}$	Mn 90,7%	Échelle laboratoire (Abbruzzese, 1990)
Minerai MnO_2 81,1% Fe_2O_3 6,7% SiO_2 1,4%	SO_2	$\text{SO}_2 = 2\%$ $t = 5\text{ min}$ Taille <150 μm	Mn 94,4%	Échelle laboratoire (Naik <i>et al.</i> , 2003)
MnO_2 55,4% Fe_2O_3 23,0% Si 2,4%	SO_2	$\text{SO}_2 = 2\%$ $t = 5\text{ min}$ Taille <150 μm	Mn 90,9%	
MnO_2 39,6% Fe_2O_3 1,7% SiO_2 41,3%	SO_2	$\text{SO}_2 = 2\%$ $t = 5\text{ min}$ Taille <150 μm	Mn 99,3%	

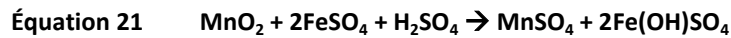
1.3.2.2 Lixiviation réductrice avec du FeSO₄

Le traitement des minerais de Mn avec une solution de sulfate ferreux acidifiée a été souvent reporté (Anand *et al.*, 1988; Brantley *et al.*, 1968; Das *et al.*, 1982; Kane *et al.*, 1976; Vu *et al.*, 2005). Les réactions de réduction du MnO₂ avec le sulfate ferreux peuvent avoir lieu de trois façons (Vu *et al.*, 2005) :

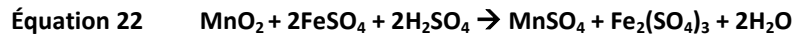
Dans une solution neutre de sulfate ferreux :



Dans une solution de sulfate ferreux faiblement acide :



Dans une solution de sulfate ferreux fortement acide :



Das *et al.* (1982) ont montré que plus de 90% du Mn initial est extrait en respectant la stœchiométrie, pour une température de 90 °C, un temps de réaction de 1 h et avec un ratio S/L de 1 : 10. Néanmoins, la solution est gélatineuse et difficile à filtrer. Une addition d'acide sulfurique permet une filtration et une extraction du Mn plus facile, mais avec une extraction plus importante du Fe. Les conditions optimales pour la lixiviation au FeSO₄-H₂SO₄-H₂O sont de suivre une stœchiométrie identique pour le FeSO₄, un excès de 1,6 pour la stœchiométrie du H₂SO₄, une température de 90 °C et un ratio S/L de 1 : 7 (Vu *et al.*, 2005). L'utilisation de sulfate ferreux en milieu acide donne de très bons rendements d'extraction du Mn tout en étant un réactif abordable économiquement. Le procédé breveté développé par Brantley *et al.* (1968) est utilisé par l'industrie chinoise depuis presque 50 ans pour sa production de Mn métal électrolytique à partir de minerai à faible teneur en Mn (Annexes 5 et 6). Le [Tableau 12](#) présente les principales études de lixiviation du MnO₂ avec du sulfate ferreux comme réducteur.

Tableau 12 Lixiviation du Mn avec du FeSO₄

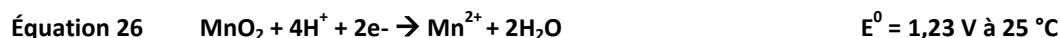
Sources	Réactifs	Conditions	Rendements	Références
Minerai MnO ₂ 61,4% Fe ₂ O ₃ 14,5%	FeSO ₄ -H ₂ SO ₄ -H ₂ O	FeSO ₄ = stoechio. H ₂ SO ₄ T = 90 °C t = 1 h PD = 10% Taille <100 µm	Mn >90%	Échelle laboratoire (Das <i>et al.</i> , 1982)
Minerai MnO ₂ 61,4% Fe ₂ O ₃ 14,5%	FeSO ₄ -H ₂ SO ₄ -H ₂ O	FeSO ₄ = 170-200 g/L H ₂ SO ₄ = 92 g/L T = 90 °C t = 1 h PD = 10% Taille <100 µm	Mn >99%	Échelle laboratoire (Das <i>et al.</i> , 1982)
Nodules Mn 27,1% Fe 4,1%	FeSO ₄ -H ₂ SO ₄ -H ₂ O	FeSO ₄ = stoechio. H ₂ SO ₄ = 1,6 x stoechio. T = 90 °C t = 30 min PD = 14% Taille <1 000 µm	Mn >90%	Échelle laboratoire (Vu <i>et al.</i> , 2005)
Nodules Mn 13,0% Fe 10,5%	FeSO ₄ -NH ₄ -H ₂ O	FeSO ₄ = 1,4 x stoechio. NH ₃ = 5,85 M T = 65 °C t = 10 min pH = 9,5 - 9,8	Mn 32% ; Co, Ni, Cu 100%	Échelle laboratoire (Anand <i>et al.</i> , 1988)
Minerai Mn (n.d.)	FeSO ₄ -H ₂ SO ₄ -H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ = 5-10% FeSO ₄ = 8-20% t, T, pH n.d.	Mn 95%	Échelle industrielle (Brantley <i>et al.</i> , 1968)

1.3.2.3 Lixiviation avec du peroxyde d'hydrogène comme réducteur

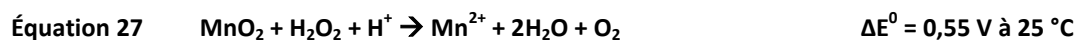
Le peroxyde d'hydrogène peut être considéré comme un agent réducteur ou oxydant dans des solutions acides et basiques comme le montrent les relations suivantes (El Hazek *et al.*, 2006) :



La demi-équation de réduction du MnO₂ en condition acide est représentée par l'équation suivante :



D'après Jiang *et al.* (2004), la réduction du MnO₂ avec du peroxyde d'hydrogène en milieu acide fait intervenir les couples oxydants réducteur H₂O/H₂O₂ et MnO₂/Mn²⁺ peut être décrite par la relation :



Le **Tableau 13** présente les principales études de lixiviation et de réduction du MnO₂ à l'aide de peroxyde d'hydrogène. La réduction de minerais de Mn par le H₂O₂ en milieu sulfurique et chlorhydrique est efficace, mais elle présente un coût en réactif lié au peroxyde d'hydrogène non négligeable. La formation d'une importante couche de mousse est aussi observée lors de l'utilisation de H₂O₂. Son utilisation doit être réalisée à une température inférieure à 55 °C pour éviter sa dégradation en eau et en hydrogène, fortement exothermique (Ghafarizadeh *et al.*, 2011). Il est recommandé d'ajouter le réactif lentement et à température ambiante ou d'utiliser un agent anti mousse (Biname *et al.*, 2010). L'utilisation de H₂O₂ comme réducteur est couramment utilisé dans les procédés de récupération du Mn et du Zn dans les déchets de piles alcalines (Biname *et al.*, 2010).

Tableau 13 **Lixiviation du Mn avec du peroxyde d'hydrogène**

Sources	Réactifs	Conditions	Rendements	Références
Minerai MnO 11,0% Fe ₂ O ₃ 20,1%	HCl - H ₂ O ₂	HCl = 2 M H ₂ O ₂ = 0,4 M T = 60-95 °C t = 1 h PD = 8,3%	Mn, Cu, Zn >97% Fe 14% Al 81%	Échelle laboratoire (El Hazek <i>et al.</i> , 2006)
Minerai Mn 12,2% Fe 3,2% Pb 4,8% 1,85 g Ag/T	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ = 0,8 M H ₂ O ₂ = 0,8 M T = 25 °C t = 50 min	Mn 98% Ag 85%	Échelle laboratoire (Jiang <i>et al.</i> , 2004)
Minerai Mn 6,1% Fe 11,3%	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ = 3,4% H ₂ O ₂ = 1,2% T = 25 °C t = 1 h PD = 15%	Mn 95%	Échelle pilote (Allen <i>et al.</i> , 1989)
Minerai Mn 6,1% Fe 11,3%	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ = 8,4% H ₂ O ₂ = 1,7% T = 25 °C t = 1 h PD = 34,7%	Mn 90%	Échelle pilote (Allen <i>et al.</i> , 1989)
Minerai MnO 51,32% MgO 11,77% Fe ₂ O ₃ 23,05%	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ = 4,0 M H ₂ O ₂ = 0,8 M T = 40 °C t = 90 min PD = 20% Taille 44 – 37 µm	Mn 92%	Échelle laboratoire (Nayl <i>et al.</i> , 2011)

1.3.2.4 Lixiviation simultanée du MnO₂ et des sulfures de métaux

La lixiviation du Mn en présence de sulfures de métaux a été largement étudiée (Kanungo, 1999a; Kholmogorov *et al.*, 2000; Thomas *et al.*, 1958; Vracar *et al.*, 2000). Dans ces procédés, les sulfures de métaux jouent un rôle de réducteur et les oxydes de Mn celui d'oxydant. Kholmogorov *et al.* (2000) ont montré que la lixiviation réductrice du MnO₂ dans l'acide sulfurique passait nécessairement par une étape d'activation du FeS₂. Cette étape se réalise en autoclave, dans un milieu acide, à haute pression et température pour former du FeSO₄ (Équation 28). Le MnO₂ est ensuite réduit par le FeSO₄ (Équation 29). Le Tableau 14 présente les principaux résultats liés à la réduction du MnO₂ par la pyrite.

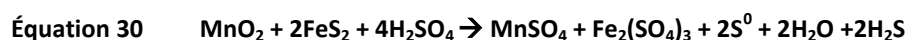
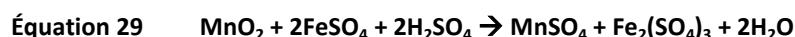
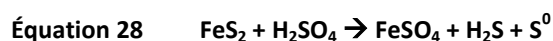


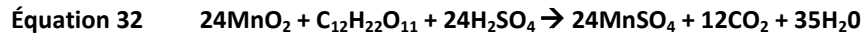
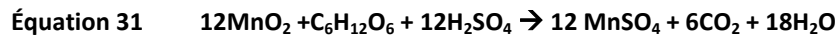
Tableau 14 Lixiviation du Mn avec des sulfures métalliques

Sources	Réactifs	Conditions	Rendements	Références
Minerai Mn 43,6%	FeS ₂ 75,8% H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ = 1 M FeS : MnO ₂ = 1 T = 90 °C t = 4 h PD = 10%	Mn >98%	Échelle laboratoire (Kholmogorov <i>et al.</i> , 2000)
Minerai Mn 4% Si 50% Fe(O) 40%	FeS ₂ H ₂ SO ₄ O ₂	H ₂ SO ₄ = 2% FeS : MnO ₂ = 1 T = 90 °C t = 4 h pH = 1 PD = 16%	Mn >90%	Échelle laboratoire (Thomas <i>et al.</i> , 1958)
Minerai Mn 31,3% Pb 1,3% Zn 0,13% 181 g Ag/T	ZnS Zn 44,4% Fe 3,1% H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ : MnO ₂ = 1 : 1,05 ZnS : MnO ₂ = 1 : 1,1 T = 95 °C t = 4 h PD = 20% pH = 1	Mn >98%	Échelle laboratoire (Yaozhong, 2004)
Minerai MnO ₂ 26,2% MnO 4,8% Pb 2,3% Zn 0,32%	FeS ₂ 89,3% H ₂ SO ₄ O ₂	FeS ₂ = 30% PO ₂ = 1 013 kPa T = 200-230 °C t = 3 h PD = 33%	Mn 93-99%	Échelle laboratoire (Vracar <i>et al.</i> , 2000)

L'utilisation de la pyrite donne de bons rendements d'extraction en Mn. Cependant, le temps de lixiviation nécessaire pour réduire le MnO₂ est très long. L'étape d'activation du FeS₂ par injection d'O₂ en autoclave risque de poser des problèmes de coûts importants en industrie.

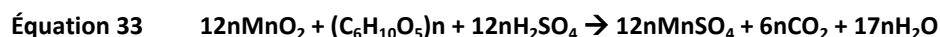
1.3.2.5 Lixiviation à l'aide d'un réducteur organique

Des études récentes ont mis en évidence le potentiel réducteur de composés organiques sur le MnO₂. Avec de la mélasse en milieu acide, Su *et al.* (2008) ont obtenu un rendement de solubilisation du Mn supérieur à 97,0%. En milieu acide, le glucose et le fructose, sucres majoritaires, subissent une série de réactions de dégradation avec l'acide et forment d'autres composés organiques capables de se complexer aux ions métalliques dans la solution et augmentent leur solubilité (Furlani *et al.*, 2006; Lasheen *et al.*, 2009). Les réactions qui ont lieu durant la dissolution du Mn avec le glucose et le saccharose ont été décrites par (Trifoni *et al.*, 2001; Veglio *et al.*, 1994) :



Pour une concentration en H₂SO₄ de 1,9 M et une concentration en mélasse variant de 10,0 à 70,0 g/L, Su *et al.* (2008) ont montré que la lixiviation du Mn augmentait avec la concentration en mélasse. Parallèlement, ils ont observé une baisse de la lixiviation en Al et en Fe en solution. Ils ont noté qu'une augmentation de la température, ainsi que de la concentration en H₂SO₄ permettait une augmentation de la solubilisation du Mn. Les conditions optimales sont 1,9 M H₂SO₄ et 60 g/L de mélasse pour 120 min à 90 °C, pour un rendement de lixiviation de 97%.

L'intérêt de l'utilisation de sciures de bois comme réducteur en milieu acide a été démontré par Hariprasad *et al.* (2007). Le minerai, contenant 38,2% de Mn et 4,9% de Fe, a été préalablement broyé et tamisé afin d'obtenir un résidu avec un diamètre de particule inférieur à 100 µm. L'acide sulfurique et les sciures de bois ont ensuite été mélangés pour créer une pulpe, qui a été transférée au réacteur contenant les quantités exigées d'eau et de minerai. La réaction de lixiviation du MnO₂ par les sciures de bois [(C₆H₁₀O₅)_n] peut être représentée par l'équation suivante :



D'après van der Weijden *et al.* (2002), l'expression $[(C_6H_{10}O_5)_n]$ indique que la cellulose est composée d'unités de α -D-glucose. L'hydrolyse acide permet de libérer des sucres comme le glucose, le galactose et le mannose qui agissent comme des réducteurs. Le **Tableau 15** présente les principales études de lixiviation du MnO_2 avec un réducteur organique.

Tableau 15 Lixiviation du Mn avec un réducteur organique en milieu acide

Sources	Réactifs	Conditions	Rendements	Références
Minerai Mn 10,3% Si 18,4% Al 6,5%	HNO ₃ Glucose	Glucose = 20% dessous stoechio. T = 90 °C t = 23 h Taille 80% <417 μ m	Mn >99%	Échelle laboratoire (Pagnanelli <i>et al.</i> , 2004)
Minerai Mn 22,5% Fe 12,4%	H ₂ SO ₄ Mélasse	H ₂ SO ₄ = 1,9 M Mélasse = 60 g/L T = 90 °C t = 120 min PD = 20% Taille <147 μ m	Mn >97,0%	Échelle laboratoire (Su <i>et al.</i> , 2008)
Minerai MnO ₂ 25,3% SiO ₂ 31,9%	H ₂ SO ₄ Épis de maïs	H ₂ SO ₄ = 1,9 M Épis de maïs = 3 g 10 g minerai Mn T = 85 °C t = 60 min PD = 10% Taille >75 μ m	Mn >92,8%	Échelle laboratoire (Tian <i>et al.</i> , 2010)
Minerai Mn 38,8% Si 19,8% Al 10%	H ₂ SO ₄ Lactose	H ₂ SO ₄ = 3,75 M Lactose = 60 g/L T = 70 °C t = 4 h PD = 30%	Mn >90%	Échelle laboratoire (Veglio <i>et al.</i> , 2000)
Minerai MnO ₂ 46,11% FeO 17,00% ZnO 1,50%	HNO ₃ Mélasse	HNO ₃ = 2,7 M mélasse = 20% T = 95 °C t = 2 h PD = 8,3% Taille <75 μ m	Mn >99%	Échelle laboratoire (Lasheen <i>et al.</i> , 2009)
Synthétique MnO ₂	H ₂ SO ₄ Glucose	Glucose = 3X stoechio. H ₂ SO ₄ = 2% T = 90 °C DP = 1% Taille >63 μ m	Mn 100%	Échelle laboratoire (Furlani <i>et al.</i> , 2006)
Minerai Mn 38,2% Fe 4,9% Zn 0,01%	H ₂ SO ₄ Sciures de bois	H ₂ SO ₄ = 5% Sciures = 5% T = 95 °C t = 8 h PD = 10% Taille <100 μ m	Mn >98%	Échelle laboratoire (Hariprasad <i>et al.</i> , 2007)

L'utilisation de matières organiques renouvelables et écologiques pour réaliser une lixiviation réductrice du Mn peut paraître comme une possibilité attirante. Néanmoins, la plupart de ces composés ont déjà une application industrielle. La mélasse entre dans la fabrication de rhum et les épis de maïs permettent la fabrication de plastique et de nourriture pour le bétail. Le sucrose et le fructose sont des composés à

forte valeur ajoutée et entrant dans la création de produits alimentaires. La sciure de bois peut être revalorisée énergétiquement ou comme fertilisant dans l'agriculture. Ces matières premières sont finalement plus onéreuses que des produits chimiques classiques comme le FeSO_4 et le SO_2 et apportent en solution une quantité non négligeable de matières organiques, qui peuvent gêner les étapes de purification.

1.3.2.6 Méthode de lixiviation des déchets de piles fortement concentrés en Zn et Mn

Les piles alcalines à l'oxyde de Mn font partie des piles les plus utilisées sur le marché. Avec l'évolution de l'électronique, leur production a explosé et leur recyclage pose un problème majeur à cause de leur concentration en métaux. Elles sont constituées essentiellement de Mn et Zn, la cathode étant en oxyde de Mn(IV) et l'anode en poudre de Zn. Leur forte teneur en Mn et Zn en font des sources secondaires importantes. Les méthodes classiques de récupération des métaux dans les batteries sont essentiellement pyrométallurgiques. Elles sont simples et ne nécessitent pas de démontage de la pile. Elles sont toutefois très énergivores et peuvent relâcher des gaz toxiques de Hg, de Zn et de Pb dans l'atmosphère. De nombreux laboratoires se sont penchés sur l'utilisation de méthodes hydrométallurgiques. Ces procédés nécessitent plus d'étapes, de réactifs, génèrent plus d'effluents liquides, mais sont moins coûteux (da Silva *et al.*, 2010). Les concentrations en Zn et en Mn dans les piles alcalines se rapprochent de celle des boues de sidérurgie. Dans les piles alcalines, le taux de Mn est compris entre 26 et 33% et celui du Zn entre 12 et 21% (Velooso *et al.*, 2005). Dans les boues sidérurgiques, celui du Mn est compris entre 18 et 34% et celui du Zn entre 1 et 8% (Huot *et al.*, 2013). Les procédés hydrométallurgiques de récupération du Zn et Mn dans ces piles donnent des informations cruciales sur les techniques pouvant être appliquées aux résidus sidérurgiques. De nombreux procédés hydrométallurgiques brevetés ont été développés ces dernières décennies pour décontaminer et récupérer les métaux contenus dans les batteries Zn-MnO₂. Le procédé RECYTEC propose de récupérer simultanément Zn sous forme métallique et Mn sous forme de MnO₂ (Nguyen, 1991). Le procédé RECUPYL permet l'électrodéposition du Zn sous forme métallique ([Annexe 7](#)) (Poinsignon *et al.*, 1997). Le procédé REVABAT permet de récupérer Zn sous forme de sulfures et Mn sous forme de sulfates, oxydes et hydroxydes ([Annexe 8](#)) (T'serstevens *et al.*, 2010). Toro *et al.* (2012) ont développé un procédé permettant de récupérer le Zn sous forme métallique et le Mn sous forme MnO₂. Le brevet développé par Biname *et al.* (2010) sur la formation d'oxydes mixtes de Zn et Mn à partir de piles alcalines est présenté dans le [paragraphe 1.6.5 et l'annexe 9](#). D'autres études traitant de la récupération du Zn et du Mn contenus dans les piles sont présentées dans le [Tableau 16](#).

Tableau 16 Lixiviation de Mn et Zn à partir de déchets de piles alcalines

Déchets	Réactifs	Conditions	Rendements	Références
Zn 17,1% Mn 36,5%	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ = 3% H ₂ O ₂ = 2% T = 55 °C PD = 33%	Mn et Zn >99%	Échelle laboratoire (Veloso <i>et al.</i> , 2005)
Zn 12-21% Mn 26-33%	H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ = 2 M H ₂ O ₂ 30% T = 80 °C PD = 10%	Mn et Zn >99%	Échelle laboratoire (da Silva <i>et al.</i> , 2010)
Zn 18,6% Mn 35,6%	H ₂ SO ₄ – Ac. oxalique	H ₂ SO ₄ = 1,8 M ac. oxalique = 59,4 g/L T = 80 °C t = 5 h PD = 20%	Mn 70% Zn 100%	Échelle laboratoire (De Michelis <i>et al.</i> , 2007)
Zn 21% Mn 45%	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄ = 0,13 M T = 70 °C t = 4h PD = 1,7%	Mn 40% Zn 100%	Échelle laboratoire (de Souza <i>et al.</i> , 2004)

1.3.3 Lixiviation du Pb

Pour faire face aux inconvénients des procédés pyrométallurgiques, de nombreux procédés hydrométallurgiques ont été mis au point pour récupérer le Pb. Le Pb est peu soluble en milieu sulfurique. Les chlorures, les nitrates, les fluosilicates ou des agents complexant comme le EDTA et l'ÉDA sont utilisés pour augmenter sa solubilité par la formation de complexes et pour permettre son extraction (Peters, 1992). Différents réactifs chlorés sont utilisés : acide chlorhydrique, chlorures ferreux ou ferriques, chlorure de sodium et chlorure de calcium. La réaction consiste à une dissolution oxydante en milieu acide ou basique et conduit à une solution de sel chloré d'où l'on récupère ensuite le métal (Noual *et al.*, 1984).

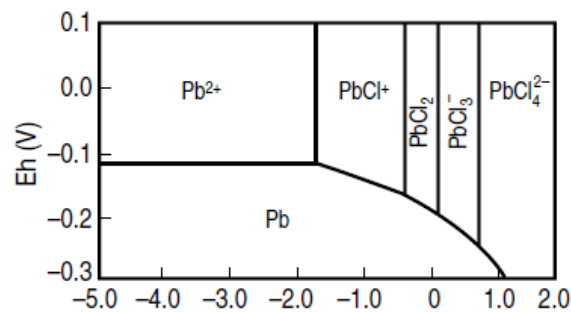


Figure 6 Diagramme potentiel concentration en ions chlorures (Lin *et al.*, 2001)

Le Pb forme de nombreux chloro-complexes dans une solution saturée en NaCl permettant une solubilité du Pb de 30 g/L à 20 °C et de 100 g/L à 95 °C (Peters, 1992) (Figure 6). Pour extraire Pb contenu dans le PbS, de l'acide nitrique a été utilisé (Peters, 1992) (Équation 34) ou une solution de chlorure ferreux sous dioxygène (Beutier, 1987) (Équation 35). Une solution de NaOH a été employée pour lixivier le PbO, (Charpentier *et al.*, 2008; Lenz *et al.*, 2007; Orhan, 2005) (Équation 36). Des agents complexants comme l'EDTA ont été adoptés pour extraire le Pb issu de minerais (Owusu *et al.*, 2009) (Équations 38 et 39). La société ENGITEC a développé le procédé EZINEX[®] permettant de lixivier le Pb dans les poussières de four électrique (Olper *et al.*, 1993) (Annexe 10) et le procédé FLUOBOR[®] qui utilise une solution de fluoborate ferrique en milieu acide pour lixivier le Pb issu de galène ou de minerais (Maccagni *et al.*, 2014; Olper, 1998) (Équations 40 et 41)(Annexe 11). Le Tableau 17 répertorie les équations de solubilisation du Pb et le Tableau 18 présente les conditions opératoires et les rendements d'extraction des différentes études sur la lixiviation du Pb.

Tableau 17 Liste des équations intervenant dans la lixiviation du Pb

Équation	Détail de l'équation	Références
Équation 34	$3\text{PbS} + 8\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_{(\text{g})} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}^0$	(Peters, 1992)
Équation 35	$2\text{PbS} + 2\text{FeCl}_2 + 3/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PbCl}_2 + 2\text{FeO}(\text{OH}) + 2\text{S}^0$	(Beutier, 1987)
Équation 36	$\text{PbO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Pb}(\text{OH})_4$	(Orhan, 2005)
Équation 37	$\text{PbS} + \text{NaCl} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{PbCl}_2 + 2\text{FeCl}_2 + \text{S}^0$	(Sandberg <i>et al.</i> , 1980)
Équation 38	$\text{PbSO}_4 + 2\text{EDA} \rightarrow [\text{Pb}(\text{EDA})_2]\text{SO}_4$	(Owusu <i>et al.</i> , 2009)
Équation 39	$\text{PbO} + \text{EDA} + \text{EDAH}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{Pb}(\text{EDA})_2]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	(Owusu <i>et al.</i> , 2009)
Équation 40	$\text{PbS} + 2\text{Fe}(\text{BF}_4)_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + 2\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 + \text{S}^0$	(Maccagni <i>et al.</i> , 2014)
Équation 41	$\text{Pb} + 2\text{Fe}(\text{BF}_4)_3 \rightarrow \text{Pb}(\text{BF}_4)_2 + 2\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$	(Maccagni <i>et al.</i> , 2014)

Les procédés de récupération du Pb par voie hydrométallurgique sont coûteux, consomment beaucoup d'énergie et sont difficiles à mettre en place. Une revalorisation pyrométallurgique des résidus riches en Pb se présente comme étant une voie de traitement. Suite à des conversations téléphoniques avec des fonderies françaises de Pb, ces résidus pourraient être récupérés gratuitement à partir d'une teneur de 10% massique en Pb.

L'étude des procédés de lixiviation a permis de référencer les principales techniques disponibles pour extraire Zn, Mn et Pb en solution. Néanmoins les étapes de lixiviation sont rarement sélectives et des métaux indésirables comme Al, Fe et Sn sont généralement co-extraits. La prochaine partie présente un

inventaire des techniques permettant de purifier les solutions de lixiviation et éliminer les métaux indésirables.

Tableau 18 Lixiviation du Pb à partir de minerais ou de déchets de piles

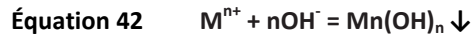
Déchets	Réactifs	Conditions	Rendements	Références
Minerais sulfurés Pb = 8,5%, Zn = 7,7% S = 48%, Fe = 25,6%	FeCl ₂ et O ₂	Fe ²⁺ = 0,36 M, CaCl ₂ = 4 M pH = 2, T = 80 °C, Débit O ₂ 10 L/h DP = 15%, t = 3 h	Pb = 90% Zn = 10%	(Beutier, 1987)
PbS	HNO ₃	T < 40°C; HNO ₃ 2-3 M	Pb = 82% t = 2 h Pb = 91% t = 10 h	(Peters, 1992)
Pb ou PbS Pb = 17,20%, Zn = 1,70%, Cu = 4,20%	Fe(BF ₄) ₃	Acide fluoborique = 40 g/L, Fe ³⁺ /Pb = 0,39, pH < 1, t = 2,5 h T = 95 °C	Pb > 95%	(Maccagni <i>et al.</i> , 2014) (Olper, 1998)
PbO Fe = 21%, Pb = 1% Zn = 23%	NaOH	Hydrolyse 24h eau/poussières = 1 : 1. Fusion des poussières 1 h à 350 °C Poussière : NaOH = 1 : 1. Lixiviation NaOH 5 mol/L t = 42 h, T = 25 °C, DP = 25%	Pb = 80% Zn = 98%	(Lenz <i>et al.</i> , 2007)
PbO Zn = 33,00%, Fe = 26,00%, Pb = 3,05%	NaOH	T = 95 °C, NaOH 10 M, t = 2 h. Ratio S/L = 1 : 7	Zn = 85% Pb = 90%	(Orhan, 2005)
Zn = 24,6%, Pb = 6,1%, Fe = 18,7%	NH ₄ Cl NaCl	T = 70 °C, DP = 10%, NH ₄ Cl = 200 g/L, NaCl = 100 g/L, t = 1 h	NR	(Olper <i>et al.</i> , 1993)
PbS	FeCl ₃ , NaCl	DP = 20%, NaCl = 254 g/L, Ajout HCl pour fixer pH = 3 FeCl ₃ = 73 g/l, T = 95 °C, t = 15 min	Pb = 96-98%	(Sandberg <i>et al.</i> , 1980)

1.4 Purification

La lixiviation est rarement sélective. La solution contient des impuretés qui peuvent nuire à la production de composés purs. La purification consiste à transférer les impuretés présentes dans la solution aqueuse à une autre phase. La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes, de sulfures et la cémentation sont les principales techniques de purification utilisées afin d'éliminer les impuretés. La difficulté est d'éliminer les métaux non désirés en gardant en solution le Zn et le Mn avec un coût en réactifs le plus faible possible.

1.4.1 Précipitation sous formes hydroxydes

La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes est la méthode la plus courante pour enlever les métaux d'une solution dans des procédés hydrométallurgiques (W. S. Zhang *et al.*, 2007b). La réaction de précipitation peut être exprimée par l'équation 42 :



Les valeurs des produits de solubilité des sels sont nécessaires pour construire les diagrammes de précipitation. Pour chaque sel M_xA_y , le produit de solubilité K_{S0} est donné par l'équation 43 :

$$\text{Équation 43} \quad K_{S0} = (\alpha M^{n+})^x (\alpha A^{a-})^y$$

La connaissance du terme K_{S0} permet d'avoir la relation entre l'activité d'un métal et son anion associé :

$$\text{Équation 44} \quad \log \alpha A^{a-} = (\log K_{S0} - x \log \alpha M^{n+})/y$$

Où α représente l'activité ionique.

Dans le cas des hydroxydes l'activité de l'anion αA^{a-} peut être remplacée par le pH pour obtenir l'équation suivante :

$$\text{Équation 45} \quad \text{pH} = (\log K_{S0} - n \log K_{eau} - \log \alpha M^{n+})/n$$

Les équations 44 et 45 permettent ainsi la création des diagrammes de précipitation des hydroxydes et des sulfures (Figures 7 et 8).

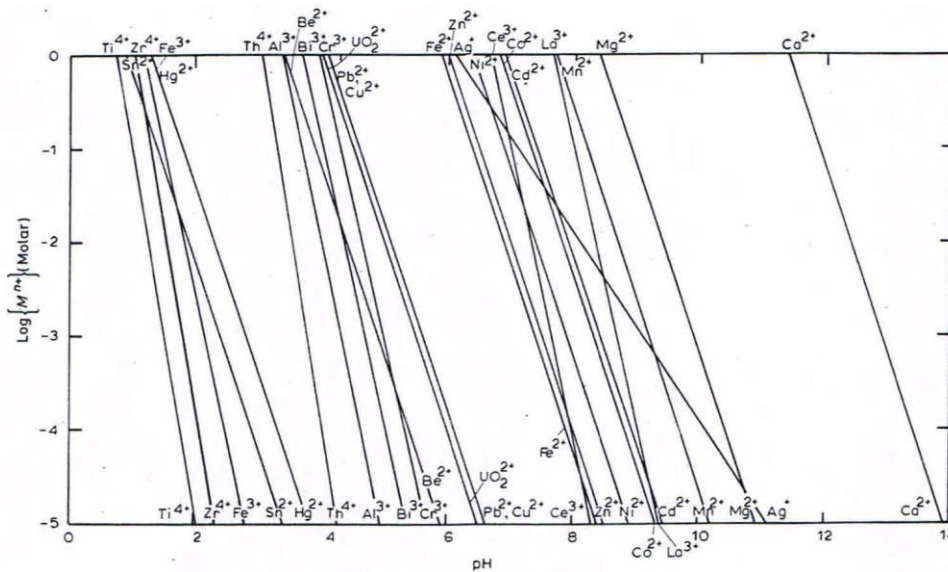


Figure 7 Diagramme de précipitation des hydroxydes de métaux à 25 °C (Monhemius, 1977)

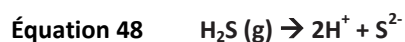
Les ions Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} peuvent être facilement séparés des ions Mn^{2+} par précipitation sous formes d'hydroxydes. La séparation des ions Ni^{2+} et Co^{2+} est plus difficile sans précipiter aussi une partie des ions Mn^{2+} (W. S. Zhang *et al.*, 2007b). Dans son procédé de production électrolytique de MnO_2 , Sharma (2011) précipite 100% du Fe et de l'Al présents en solution par ajout de chaux jusqu'à pH 5. Le surnageant est ensuite récupéré pour la suite du procédé. Les boues concentrées en Al et en Fe sont envoyées dans un épaisseur (Équations 46 et 47).



Dans leur brevet sur la lixiviation du Mn, Chow *et al.* (2012b) précipitent As, Fe, Al et le Si en augmentant le pH jusqu'à 5,6 avec l'utilisation d'un flocculant. La précipitation du Fe est optimisée par l'aération de la solution. Les rendements d'abattement sont de 97,8% pour Al, 94,4% pour As, 90% pour Cu, 99,7% pour Fe, 89% pour Si et 57% pour Zn. Veloso *et al.* (2005) ont étudié la précipitation de deux solutions contenant du Zn et du Mn. Une solution fortement concentrée en Zn et faiblement en Mn ($[\text{Zn}] = 1,48 \text{ g/L}$; $[\text{Mn}] = 2,65 \text{ mg/L}$) à pH 6,1, et une solution concentrée en Zn et en Mn ($[\text{Zn}] = 5,66 \text{ g/L}$ et $[\text{Mn}] = 11,56 \text{ g/L}$) à pH 0,8. Le Zn et le Mn peuvent être séparés par précipitation dans les deux cas, mais il est plus facile de les séparer lorsque les solutions sont diluées. Dans la première solution, l'intégralité du Zn peut être séparée du Mn à pH 8. Dans le second cas, uniquement 80% du Zn est précipité sans précipiter du Mn à pH 9. Cette opération nécessite un strict contrôle du pH, car les courbes de précipitation du Zn et du Mn sont très rapprochées.

1.4.2 Précipitation sous formes de sulfures

Après la précipitation des ions Fe^{3+} et Al^{3+} sous forme d'hydroxydes, les impuretés restantes sont souvent précipitées sous forme de sulfures. Cette extraction est basée sur la différence de solubilité entre les sulfures de métaux en fonction du pH et de la température (Figure 8). Le dihydrogène sulfuré (H_2S), le sulfure de sodium (Na_2S), le sulfure de baryum (BaS) ou le sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sont généralement employés, selon les réactions suivantes :



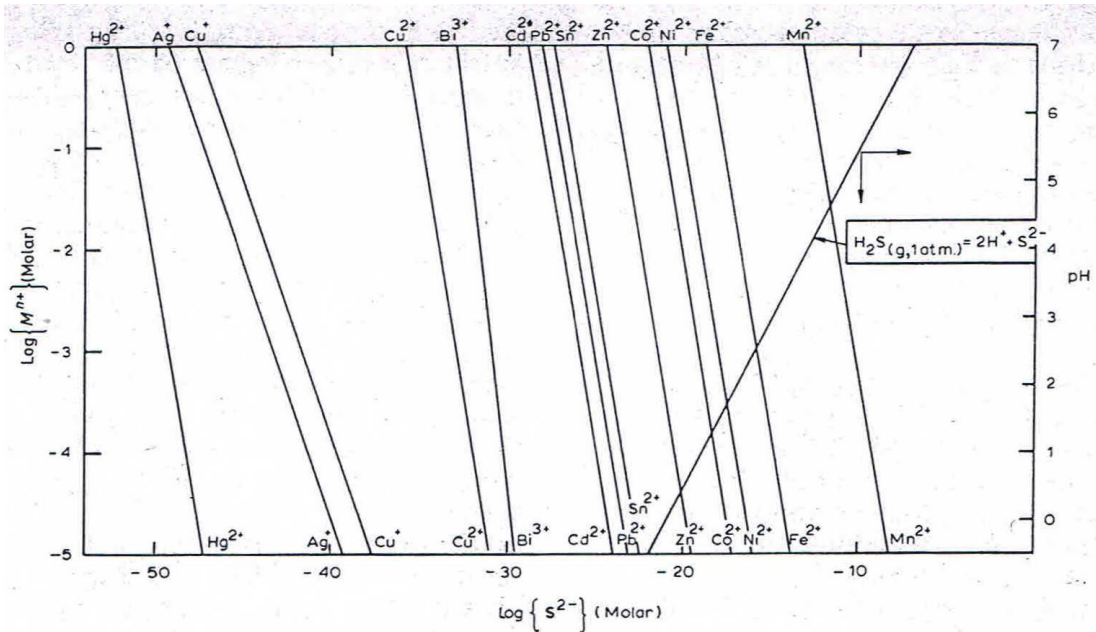


Figure 8 Diagramme de solubilité des sulfures de métaux à 25 °C (Monhemius, 1977)

La Figure 8 indique que le sulfure de Mn est plus soluble que la plupart des sulfures de métaux. Cela permet la précipitation des ions Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} qui n'ont pas pu être éliminés par la précipitation d'hydroxydes (W. S. Zhang *et al.*, 2007b).

Dans son procédé, Sharma (2011) utilise du BaS pour précipiter les ions Ni, Zn, Co, Cu et Pb en solution sous forme de métaux sulfurés. L'opération est réalisée à 90 °C pendant 2 h, avec 12% de BaS en plus de la stœchiométrie souhaitée. Chow *et al.* (2012a) utilisent du NaSH pour précipiter le Zn et les métaux restant en solution sous forme de sulfures. L'abattement en Zn et en Al atteint 99%.

da Silva *et al.* (2010) précipitent l'intégralité des impuretés avec les sulfures. À un pH d'environ 0, ils éliminent le Cd, Pb, Hg, Fe et le Zn avec du Na_2S . Cette étape doit être obligatoirement réalisée sous pression négative afin de capter le dégagement de H_2S mortel émis lors du contact du Na_2S avec l'acide sulfurique. A un pH entre 1,5 et 2, ils précipitent ZnS . Le Mn reste en solution, à un pH de 2 seulement 0,1% du Mn aura précipité sous forme MnS . L'utilisation de sulfures est une méthode couramment employée en hydrométallurgie pour éliminer les impuretés comme le Fe, Cd, Ni, Co, Cu en solution. Elle permet d'obtenir un précipité de ZnS pur tout en gardant le Mn en solution. Néanmoins, il est impossible d'obtenir un précipité de Pb pur avec les sulfures. Les sulfures posent aussi un problème sanitaire à cause des risques d'émission de H_2S lors des manipulations.

1.4.3 Précipitation sous forme de carbonates

Selon Pakarinen *et al.* (2011), la précipitation au Na_2CO_3 sous une alimentation en O_2 permet la séparation des ions Fe^{2+} et du Mn^{2+} en solution. A pH 6 et sous un potentiel $>200\text{mV}$, ils arrivent à précipiter Fe^{2+} sous FeCO_3 en gardant Mn^{2+} en solution. FeCO_3 est ensuite éliminé par filtration. L'utilisation de carbonate permet une bonne séparation du Fe et du Mn avec un ratio qualité prix optimal. Le [Tableau 19](#) présente un récapitulatif des produits et des constantes de solubilité pour les carbonates, sulfures et hydroxydes.

Tableau 19 Constantes de solubilité entre 18 et 25 °C (Dean *et al.*, 1999)

	Carbonates		Hydroxydes		Sulfures	
	pKs	Ks	pKs	Ks	pKs	Ks
Al	-	-	32,89	$1,3 \cdot 10^{-33}$	6,7	$2 \cdot 10^{-7}$
Fe (II)	10,5	$3,13 \cdot 10^{-11}$	16,31	$4,87 \cdot 10^{-17}$	17,2	$6,3 \cdot 10^{-18}$
Fe (III)	-	-	38,55	$2,79 \cdot 10^{-39}$	-	-
Ca	8,54	$2,8 \cdot 10^{-9}$	5,26	$5,5 \cdot 10^{-6}$	7,17	$6,8 \cdot 10^{-8}$
Mg	5,17	$6,82 \cdot 10^{-6}$	11,25	$5,61 \cdot 10^{-12}$	2,5	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Mn	10,63	$2,34 \cdot 10^{-11}$	12,72	$1,9 \cdot 10^{-13}$	9,6	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Pb	13,13	$7,4 \cdot 10^{-14}$	14,84	$1,43 \cdot 10^{-15}$	27,1	$8,0 \cdot 10^{-28}$
Zn	9,94	$1,46 \cdot 10^{-10}$	16,5	$3 \cdot 10^{-17}$	23,80	$1,6 \cdot 10^{-24}$

1.4.4 Cémentation

La cémentation consiste en la précipitation d'un métal à partir d'une solution aqueuse d'un de ses sels par un autre métal. Cette technique est utilisée dans l'hydrométallurgie du Zn pour faire précipiter les métaux présent en solution comme le Cu en ajoutant une poudre de Zn (Rizet *et al.*, 2000). Le Zn agit comme un réducteur sur le Cu et passe en solution, le Cu est précipité à la surface du Zn selon l'équation 52. La [Figure 9](#) présente les potentiels des couples de métaux pour une réaction de réduction obtenus avec une électrode standard à hydrogène.

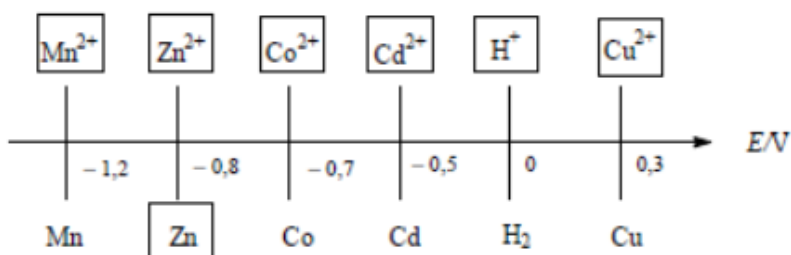
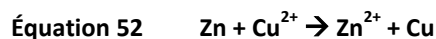


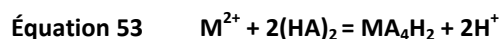
Figure 9 Principaux potentiels de couples de métaux (Rizet *et al.*, 2000)



Le Mn reste en solution car son potentiel est inférieur à celui du Zn (Figure 9). L'intérêt principal de cette technique est donc de permettre la précipitation des métaux non désirables (Co, Cu, Pb, Cd, Ni, etc.) en gardant le Zn et le Mn dans la solution de lixiviation. Un procédé de préparation d'oxydes mixtes de Zn et de Mn à partir de déchets de piles usagées a été développé par Binaime *et al.* (2010). Dans une première étape, les métaux présents dans les déchets sont lixiviés avec une solution d'acide sulfurique. Ils éliminent ensuite le Fe et le Si par addition de NH_4OH . La cémentation permet ensuite d'éliminer Cd, Pb, Cu et Ni. Le procédé REZEDA utilise la cémentation en milieu basique pour éliminer les métaux présents dans une solution de Zn (Charpentier *et al.*, 2008). La cémentation est avantageuse pour éliminer les impuretés métalliques présentes dans une solution, tout en gardant Zn et Mn en solution. Les ciments fortement concentrés en Pb sont retraités dans une filière spéciale afin de récupérer le Pb.

1.4.5 Extraction par solvant

Les solutions de lixiviation de minerais de Mn contiennent souvent des ions divalents de Zn, Co, Fe, Cu avec d'autres impuretés métalliques. Les solvants jouent un rôle principal dans la purification et la récupération de Mn. L'acide di(2-ethylhexyl) phosphorique (D2EHPA) est l'un des extractants les plus utilisés pour la récupération du Mn. Sa sélectivité en fonction des métaux va dépendre du pH et de la température de la solution. L'ordre d'affinité est : $\text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Ainsi Mn serait extrait d'une solution de sulfate avant Co ou Ni. La séparation du Mn d'une solution de Co et de Ni par le D2EHPA dans du kérosène est affectée par le pH et la température (Cheng, 2000). Elle est optimale à pH 3 et à 25 °C. Cependant, à pH 3,5 et une température de 23 °C, la séparation du Mn et du Co est meilleure. W. S. Zhang *et al.* (2007b) ont montré que les métaux étaient extraits par un mécanisme d'échange de cations. L'équation 53 représente l'extraction d'un métal par un solvant, M^{2+} représente le cation (Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ou Hg), HA = D2EHPA en phase organique et MA_4H_2 le complexe de métal organique.



Un procédé canadien permet la récupération du Pb, Zn et Mn présents dans une solution sulfurique par plusieurs étapes de séparation par solvant (Geisler, 2003).

Ward (2005a) propose l'utilisation d'un solvant, le Versatic 10 dans une solution de ShellSol D70™ pour extraire le Mn. À une concentration de 0,5 mol/L et un pH entre 5,5 et 6,5, il permet une excellente extraction des métaux. Les ions dithionates, chlorure, Mg, Ca, K et Fe restent en phase aqueuse. Comparé aux procédés classiques de purification, l'utilisation d'un solvant permettrait d'éviter la précipitation de goethite ou de jarosite. Le solvant est ensuite recyclé avec une solution d'acide sulfurique (Figure 10). Le Tableau 20 présente une liste des études sur la récupération du Mn et du Zn à l'aide de solvants.

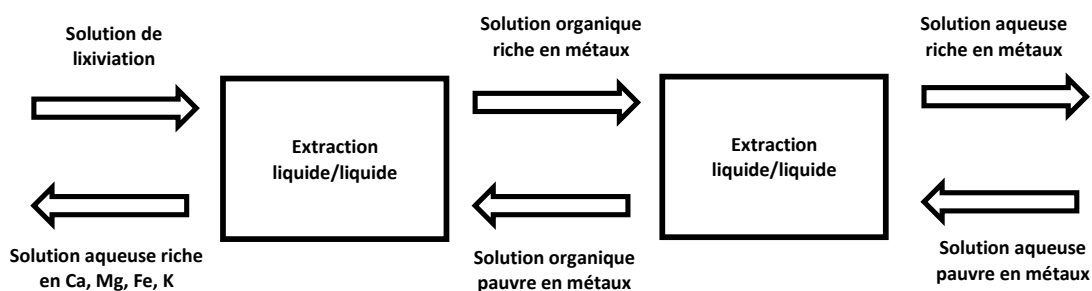


Figure 10 Schéma de l'extraction des métaux à l'aide de solvants (Rizet *et al.*, 2000)

Tableau 20 Études sur la récupération du Mn et du Zn à l'aide de solvants

Solution	Produit	Solvant	Conditions	Rendement	Références
Zn 18,96 g/L Mn 12,95 g/L	Cyanex 272 20% v/v	Escaid 110	2 extractions 2 nettoyages T = 80 °C pH = 2,5	Zn 90 % Mn 7,8 %	Échelle laboratoire (Salgado <i>et al.</i> , 2003)
Mn 0,2 g/L	Cyanex 272	Kérosène	1 extraction	Mn 100%	Echelle laboratoire (Biswas <i>et al.</i> , 2011)
Zn 100 g/L	0,5 M Cyanex 302 20% v/v	2 extraction O/A = 1/6,4 UN 1223 Kérosène 1 nettoyage O/A 40/1	pH 1,0 – 1,2		Echelle laboratoire (Geisler, 2003)
Mn 100 g/L	0,5 M Cyanex 302 20% v/v	3 extraction O/A = 1/6 UN 1223 Kérosène 1 nettoyage O/A = 40/1	pH 3,0 – 3,5		Echelle laboratoire (Geisler, 2003)

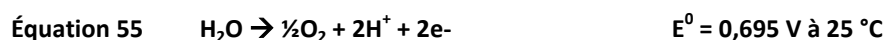
1.5 Récupération du Zn, Mn et Pb

1.5.1 Récupération du Zn

L'électrolyse du Zn est un procédé industriel ancien et la méthode la plus utilisée actuellement pour récupérer le Zn sous forme métallique (Tsakiridis *et al.*, 2010). La première électrodéposition date des années 1870-80 et le premier brevet a été déposé en 1883. Cependant la première application industrielle a été lancée en 1915 (van Niekerk *et al.*, 1977). Lors de l'électrodéposition du Zn, les ions Zn^{2+} sous l'effet d'un courant électrique, sont réduits à la cathode selon l'équation suivante :



A l'anode a lieu la réaction d'oxydation de l'eau selon l'équation suivante :



Les cathodes utilisées sont principalement en Al et les anodes sont constituées de Pb avec un faible alliage d'Ag entre 0,5 et 1% (Hau, 2010). Les conditions optimales d'électrodéposition du Zn sont une température comprise entre 30 et 40 °C, une solution avec une concentration en H_2SO_4 entre 150 et 190 g/L et en Zn entre 50 et 70 g/L. La densité du courant appliqué doit être comprise entre 400 et 700 A/m² (Hau, 2010). L'ajout d'un additif pour améliorer la déposition est généralement recommandé. Le **Tableau 21** présente une liste des conditions opératoire d'électrodéposition du Zn dans quelques brevets.

Tableau 21 Conditions optimales pour l'électrodéposition du Zn

Paramètres	(Cachet <i>et al.</i> , 1993)	(Chow <i>et al.</i> , 2012a)	(Mcgraw <i>et al.</i> , 1958)
Cathode	Al	Al	Al
Anode	NR	Pb-Ag	Pb-Ag (1%)
Zn	55 g/L	NR	ZnSO ₄ .7H ₂ O 686 g/L
H ₂ SO ₄	120 g/L	NR	NR
Temps	NR	24 – 72 h	NR
pH	NR	NR	4 - 5
Température	NR	25 – 30 °C	NR
Densité courant	50 mA/cm	NR	38 mA/cm ²
Impureté	Ni 90 mg/L	NR	MnSO ₄ .7H ₂ O 4,56 g/L
Additif	C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₁ H	Glue ; Sr ; BaCO ₃	2,5 dichlorobenzènesulfonic acid

da Silva *et al.* (2010) précipitent le Zn sous forme de sulfures à partir d'une solution concentrée en Zn et en Mn. A un pH compris entre 1,5 et 2,0 et avec une addition de Na_2S le Zn est précipité en ZnS en gardant le Mn en solution. La pureté du Zn est maximum à un pH inférieur à 2,0, ensuite le Mn commence à précipiter sous forme de sulfure. Quintanilha *et al.* (2014) utilisent de l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) pour précipiter le Zn sous $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 50 °C. Cette méthode permet de séparer le Zn d'une solution contenant du Mn. Cependant l'addition d'acide oxalique doit être lente et le pH strictement compris entre 0,5 et 2,0 pour éviter une coprécipitation du Mn.

1.5.2 Récupération du Mn

La séparation et la récupération d'un Mn pur sous forme de dioxyde (MnO_2) ou de métal est indispensable pour la viabilité économique d'un procédé. Parmi les nombreuses techniques de récupération du Mn développées ces dernières années, une partie propose une récupération sous forme de Mn métal ou de MnO_2 par électrodéposition du Mn. De nos jours, cette technologie est principalement employée pour le MnO_2 utilisé dans la fabrication des piles et de matériaux électroniques. Néanmoins ce mode de production nécessite un coût en infrastructures et en énergie importants, dirigeant la recherche vers le développement de productions chimiques moins coûteuses (Pagnanelli *et al.*, 2004). D'autres recherches présentent une précipitation du Mn sous forme d'hydroxydes $\text{Mn}(\text{OH})_2$, de carbonates MnCO_3 , suivi d'un traitement thermique, ou par aération, pour la formation de MnO_2 .

1.5.2.1 Techniques de précipitation

L'une des solutions de récupération du Mn consiste à précipiter le Mn aqueux sous forme solide. Le Mn peut être précipité sous forme d'hydroxydes ($\text{Mn}(\text{OH})_2$), de sulfures (MnS), de carbonates (MnCO_3) ou de dioxyde de Mn (MnO_2) en utilisant un oxydant comme l'ozone (O_3), l'hypochlorite (HClO_3), le dioxyde de soufre (SO_2) ou le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

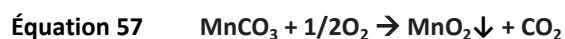
1.5.2.1.1 Précipitation sous forme d'hydroxydes

La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes est l'un des procédés les plus utilisés pour récupérer les métaux en solution. L'équilibre de précipitation d'un métal sous forme d'hydroxyde peut être représenté par l'équation 42.

D'après le diagramme de Monhemius (1977) (Figure 7), à pH 5-6, les ions Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} et Cu^{2+} sont facilement séparés des ions Mn^{2+} par précipitation sous forme d'hydroxydes. La séparation des ions Zn^{2+} , Co^{2+} et Ni^{2+} des ions Mn^{2+} est plus difficile. Dans les procédés hydrométallurgiques, la séparation du Mn sous forme d'hydroxydes seule n'est pas efficace à cause de la co-précipitation d'autres composés. Dans son procédé de récupération du Mn et du Zn dans les déchets de piles, da Silva *et al.* (2010) récupère le Mn sous $\text{Mn}(\text{OH})_2$ avec addition de NaOH et H_2O_2 à pH 7. Généralement, la précipitation par hydroxyde est utilisée en combinaison avec d'autres méthodes de purification et de séparation (W. S. Zhang *et al.*, 2007b).

1.5.2.1.2 Précipitation sous forme de carbonate MnCO_3

La précipitation du Mn sous forme de carbonate est couramment employée pour récupérer le Mn. Dans leur procédé, Chow *et al.* (2012a) éliminent l'As, le Fe et l'Al sous forme d'hydroxydes à pH 5,6. Ils précipitent ensuite le Zn sous forme de sulfure. Le Mn est finalement précipité en carbonate de Mn par ajout de Na_2CO_3 (Équation 56). Silva *et al.* (2012) précipitent la totalité d'une solution de 140 mg/L de Mn par ajout de 0,67 g/L de Na_2CO_3 à pH 9,6. La formation de MnCO_3 permet de stocker le Mn sous forme solide en attendant un traitement ultérieur. Le Tableau 22 présente les conditions opératoires de précipitation du MnCO_3 . Dans son étude, Pakarinen *et al.* (2011) éliminent les ions Fe^{3+} d'une solution concentrée en sulfate de Fe et de Mn. A pH 6, un potentiel >200mV et sous une alimentation en O_2 , les ions Fe^{3+} précipitent en FeCO_3 alors que les ions Mn^{2+} restent en solution. Dans la majorité des procédés, MnCO_3 est redissous dans une solution d'acide sulfurique pour être électrodéposé sous forme de Mn métal ou de MnO_2 . Dans certains cas, le carbonate de Mn subit un traitement thermique à 300 °C sous air pour former du MnO_2 (Chow *et al.*, 2012b) (Équation 57).



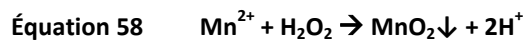
1.5.2.1.3 Précipitation sous forme de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Une autre technique consiste à faire précipiter le Mn présent dans une solution sous forme de cristaux de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Après avoir éliminé les principales impuretés en solution (Fe, Mg), Nayl *et al.* (2011) font bouillir une solution de sulfate de Mn jusqu'à évaporer la moitié de l'eau. Cette opération conduit à la formation d'un précipité de $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, récupéré par filtration pour être calciné à 200 °C pendant 1 h

afin de former du $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Chow *et al.* (2012a) indiquent dans leur brevet qu'une telle méthode demande environ 17 fois plus d'énergie qu'une méthode de précipitation du Mn sous MnCO_3 . La formation de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est une solution énergivore et onéreuse. Une précipitation du Mn sous MnCO_3 ou MnO_2 est préférable.

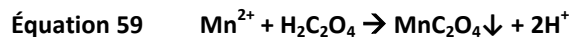
1.5.2.1.4 Précipitation oxydante du MnO_2

La précipitation de MnO_2 par oxydation est l'une des techniques pour récupérer le Mn en solution comportant des impuretés comme le Zn, le Co et le Ni. Charpentier *et al.* (2008) utilisent H_2O_2 pour précipiter le Mn résiduel présent en présence de Zn. D'autres oxydants comme O_3 , HClO_3 et SO_2 sont utilisés pour précipiter le Mn (W. S. Zhang *et al.*, 2007b). da Silva *et al.* (2010) ont également indiqué qu'il était possible de précipiter Mn sous forme de MnO_2 en utilisant du peroxyde d'hydrogène :



1.5.2.1.5 Précipitation avec des oxalates

L'utilisation de sulfures est d'une extrême importance pour obtenir une solution d'ions Mn^{2+} et Zn^{2+} sans impuretés. Ces réactifs sont néanmoins très toxiques. da Silva *et al.* (2010) ont proposé l'utilisation d'ions oxalates comme alternative pour la séparation du Zn et du Mn. Les produits de solubilité de l'oxalate de Mn et de Zn en milieu acide sont assez différents pour permettre une séparation ($K_{ps} \text{MnC}_2\text{O}_4 = 5 \cdot 10^{-6}$; $K_{ps} \text{ZnC}_2\text{O}_4 = 1,5 \cdot 10^{-9}$ à 25 °C). Après avoir précipité Zn, il est possible de former l'oxalate de Mn. Le pH doit être supérieur à 4, de l'acide oxalique est ensuite ajouté en solution. Un précipité rose de MnC_2O_4 est alors obtenu (Équation 59). Ce précipité contient plus de 99,5% de Mn. Le contrôle du pH est essentiel. Le pH tend à augmenter lors de la formation du MnC_2O_4 , à cause de la formation de protons. L'addition d'un composé basique durant la précipitation est nécessaire pour rester dans la bonne gamme de pH.



1.5.2.1.6 Précipitation d'oxydes mixtes de Zn et Mn

Une technique de précipitation, présentée dans le brevet de Biname *et al.* (2010) (Annexe 9), consiste à former un oxyde mixte de Mn et de Zn à partir d'un carbonate mixte de Mn et de Zn. La précipitation du

carbonate est réalisée à l'aide de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ et d'une solution de sulfate mixte de Zn-Mn avec un rapport molaire Mn/Zn = 2. Après filtration du carbonate mixte, les eaux mères contiennent principalement du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Le carbonate mixte est soumis à un grillage sous four rotatif en vue de le convertir en manganite de zinc, ZnMn_2O_4 . Cette réaction doit être réalisée à une température d'au moins 400 °C et sous courant d'air.

Tableau 22 Études sur la précipitation ou l'oxydation de composés de Mn

Opération	Sources	Réactifs	Conditions	Rendement	Références	
Précipitation Mn(OH) ₂	Mn 1791 mg/L Mg 14546 mg/L Ca 534 mg/L pH 3	NaOH	T = 60 °C	pH 8,5 : Mn 95 % Mg 60 % Ca 0 % pH 9,0 : Mn 99,5 ; Mg 83,3 Ca 0 %	Échelle laboratoire (Wensheng Zhang <i>et al.</i> , 2010)	
Précipitation MnSO ₄ ·H ₂ O	Mn 57 g/L	Énergie	Évaporation à 100 °C de ½ du volume Séchage à 200 °C 1 h	Mn > 99,4 % 150,26 g MnSO ₄ ·H ₂ O	Échelle laboratoire (Nayl <i>et al.</i> , 2011)	
Précipitation MnCO ₃	Mn 1764 mg/L Mg 13800 mg/L Ca 507 mg/L pH 5,9	Na ₂ CO ₃	T = 60 °C	pH 8,0 : Mn 90,7 % Mg 13,1 % Ca 43,1 % pH 8,2 : Mn 95,0 ; Mg 71,3 Ca 97,5 %	Échelle laboratoire (W. S. Zhang <i>et al.</i> , 2007b)	
Précipitation MnCO ₃	Mn 23000 mg/L Zn 592 mg/L Co 128 mg/L Cu 30 g/L Fe < 3 mg /L Ca 623 mg/L Mg 7050 mg/L	Na ₂ CO ₃ 150 g/L	T = 28-30 °C t = 30 min	Mn 91 % Zn 85 % Co 83 % Ni 62 % Mg 2 %	Échelle pilote (Dreisinger <i>et al.</i> , 2006)	
Précipitation MnCO ₃	Mn 140 mg/L	Na ₂ CO ₃ 0,67 g/L	T = 25 °C	Mn 100 %	Échelle laboratoire (Silva <i>et al.</i> , 2012)	
Oxydation MnO ₂ , Mn ₃ O ₄	Mn 2 g/L Mg 15 g/L Ca 0,5 g/L	O ₂ et Air	T = 60 °C t = 60 min pH 8	Air : Mn > 99,5 % O ₂ : Mn 100 %	Échelle laboratoire (Wensheng Zhang <i>et al.</i> , 2010)	
Oxydation MnO ₂ , Mn ₃ O ₄	Mn 2 g/L Mg 15 g/L Ca 0,5 g/L	SO ₂ /Air (O ₂)	T = 60 °C t = 30 min pH 6 Q = 1L/min/L de solution	Air O ₂ 1,9 % SO ₂ dans l'air 3,8 % SO ₂ dans l'air 3,8 % SO ₂ dans O ₂ 7,6 % SO ₂ dans O ₂	Mn 1 % Mn 8 % Mn 62 % Mn 85 % Mn 90 % Mn 100 %	Échelle laboratoire (Wensheng Zhang <i>et al.</i> , 2010)
Oxydation MnO ₂ , Mn ₃ O ₄	Mn 0,01 M Ca NR* Mg NR*	SO ₂ /O ₂	T = 80 °C SO ₂ /O ₂ 5,7% pH 6	Mn 100 %	Étude laboratoire (Wensheng Zhang <i>et al.</i> , 2002)	

* Non Renseigné

1.5.2.2 Électrodéposition

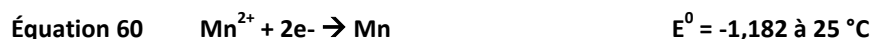
L'électrodéposition est l'un des procédés principaux de production de Mn métal ou de MnO₂. Le Mn métal est obtenu par réduction cathodique de sulfate de Mn avec des sels d'ammonium sur des plaques d'acier inoxydables (Figure 11). Le MnO₂ électrolytique est obtenu par oxydation anodique de sulfate de Mn à 90-95 °C dans un électrolyte comprenant de l'acide sulfurique (Wei *et al.*, 2010). L'électrodéposition du Mn métallique et du MnO₂ a été largement étudiée dans des solutions électrolytiques à base de sulfate (Petru Ilea *et al.*, 1997a).

1.5.2.2.1 Production du Mn métal

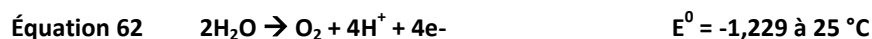
Dans un réacteur à membrane (Figure 11), le Mn métal est formé à la cathode et le MnO₂ à l'anode. Le passage du courant à travers la membrane est assuré par le déplacement des ions SO₄²⁻ (Chow *et al.*, 2012a). L'ajout en solution d'additifs comme les sélénites et séléniates est indispensable pour permettre l'électrodéposition du Mn (Équation 60) et inhiber la production de H₂ (Équation 61) (Lu *et al.*, 2014).

Réactions d'électrodéposition du Mn métal

À la cathode :

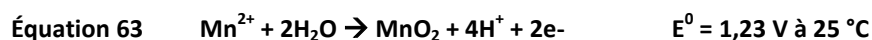


A l'anode :

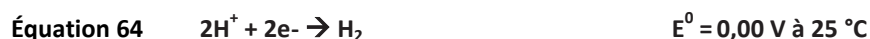


Réactions d'électrodéposition du MnO₂

À l'anode :



À la cathode :



L'électrodéposition du Mn métal doit être obligatoirement réalisée dans un réacteur divisé par une membrane. Si les compartiments anodique et cathodique étaient mélangés, l'augmentation de la

concentration en H^+ provoquerait une compétition entre la réduction des ions H^+ et la déposition du Mn à la cathode, l'efficacité du procédé diminuerait significativement. Le niveau du compartiment cathodique doit être aussi supérieur au compartiment anodique afin de gêner le transport des ions H^+ et des boues de MnO_2 (Wei *et al.*, 2010).

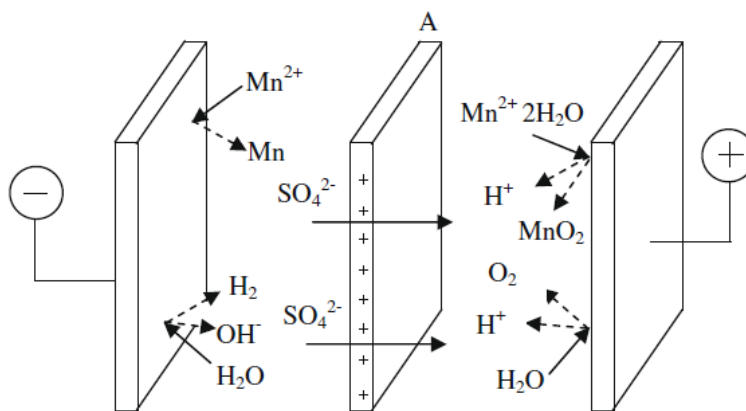


Figure 11 Principe de l'électrodéposition du Mn métallique et du MnO_2 dans un réacteur électrolytique à membrane (Wei *et al.*, 2010)

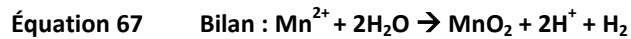
Wei *et al.* (2010) ont rempli le compartiment cathodique de solutions de $MnSO_4$ et $(NH_4)_2SO_4$ de concentrations connues (Figure 11). Le compartiment anodique contenait une solution de 0,5 M H_2SO_4 . La présence de $(NH_4)_2SO_4$ permet d'améliorer la conductivité de la solution (Chow *et al.*, 2012a). Les conditions optimales de fonctionnement d'un réacteur électrolytique à membrane sont définies dans le Tableau 23.

Tableau 23 Conditions optimales pour l'électrodéposition de Mn métal

Paramètres	(Chow <i>et al.</i> , 2012a)	(Wei <i>et al.</i> , 2010)
Anolyte	Pb-Ag (0,5% Ag)	Titane couvert de RuO_2
Mn	30 g/L	35 g/L
$(NH_4)_2SO_4$	130 g/L	130 g/L
Na_2SO_3	1 g/L	20 mg/L
pH	6,2	7,5
Catholyte	Acier inoxydable	Acier inoxydable
Mn	15-18 g/L	-
pH	7,6-8,0	0,5 M H_2SO_4
Température	35 °C	40 °C
Temps	18-24 h	8 h
Membrane	Échangeuse d'anions	Échangeuse d'anions
Densité de courant	360 A/m^2	400 A/m^2
Efficacité du courant	54-55%	84,7%

1.5.2.2.2 Production du MnO₂

Bien que le Mn métal soit la forme la plus produite, MnO₂ est considéré comme un produit alternatif ou un sous-produit de la formation du Mn métal. Le MnO₂ est produit dans une cellule électrolytique ouverte avec une anode en titane et une cathode en graphite ou métallique (Chow *et al.*, 2012a). L'oxydation anodique de MnSO₄ se fait sur un substrat anodique inerte à 90-95 °C. L'électrolyse d'une solution de MnSO₄ pour former du MnO₂ peut être résumée par les équations suivantes :



Le [Tableau 24](#) donne les conditions optimales pour l'électrodéposition du MnO₂ (Chow *et al.*, 2012a; Sharma, 2011).

Tableau 24 Conditions optimales pour l'électrodéposition de MnO₂

Paramètres	(Sharma, 2011)	(Chow <i>et al.</i> , 2012a)
Alimentation en MnSO ₄ (g/L)	60-70	130-160
Anode	Ti	Ti
Cathode	Cu	Graphite
Température (°C)	90-100	95-98
Tension à la cellule (V)	3,2-3,6	2,7-3
Densité de courant (A/m ²)	60	60-80

La récupération du Mn et du Zn sur des électrodes est un procédé difficile qui demande une technicité élevé, un investissement en équipement considérable et un coût énergétique important. Des méthodes plus simples et moins onéreuses de récupération du Zn et du Mn par oxydation leur sont préférées (T'serstevens *et al.*, 2010). Des valeurs maximales en impuretés dans l'électrolyte doivent être respectées pour réaliser une bonne électrodéposition ([Tableau 25](#)).

Tableau 25 Concentrations maximales en impuretés lors de l'électrodéposition de MnO₂

Concentration (mg/L)	(Harris <i>et al.</i> , 1977)	(P. Ilea <i>et al.</i> , 1997b)
Éléments		
Al	na	0,5
Co	0,3	0,5
Cu	5	5
Fe	15	10
Ni	1	1
Si	10	na
Zn	10	20

Après l'électrodéposition du MnO₂ les anodes en Ti sont lavées à l'eau ultra-pure. Les boues de Mn sont broyées jusqu'à un diamètre de grain inférieur à 5 µm. Elles subissent ensuite plusieurs étapes de lavages à la soude et à l'eau afin d'éliminer les impuretés résiduelles et d'augmenter le pH de la solution. Les boues de MnO₂ sont finalement séchées puis pesées (Sharma, 2011). Les paramètres physiques et chimiques appliqués durant l'électrodéposition du MnO₂ permettent la formation de différentes structures cristallographiques de l'oxyde.

1.5.2.3 Structure cristallographique du MnO₂

La formation du MnO₂ par voie électrochimique (EMD) et son élaboration par des méthodes d'oxydation (CMD) vont influencer sur sa structure cristallographique. Les différents types de structures formées sont appelées α-, β- et γ-MnO₂. La structure du α-MnO₂ est composée d'une double chaîne de partage octaédrique, elle est formée de canaux 2 X 2 et 1 X 1. Cette structure est bénéfique pour l'insertion d'ions Li⁺ et est utilisée dans l'élaboration de batteries Li Mn (Figure 12a). La structure du γ-MnO₂ (Figure 12b) est plus complexe. L'agencement du γ-MnO₂ est considéré comme une alternance aléatoire de ramsdellite (canaux 2 X 1) et de pyrolusite (canaux 1 X 1) où la quantité de pyrolusite dans la structure est notée Pr (%)(Hill *et al.*, 2003).

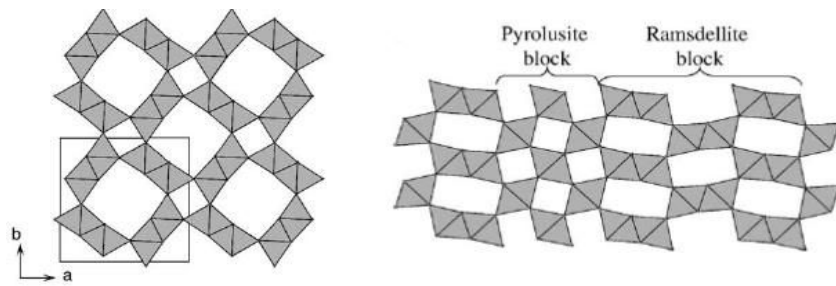


Figure 12 Structures cristallographiques de (a) α - MnO_2 et de (b) γ - MnO_2 (Hill *et al.*, 2003)

Les défauts à l'intérieur de la structure du γ - MnO_2 sont notés Mt (%). Pour les applications industrielles, le γ - MnO_2 est synthétisé par l'oxydation électrochimique d'une solution de MnSO_4 . Sa structure est caractérisé par un Pr = 50% et un Mt >50%. Le γ - MnO_2 de type EMD présente de nombreux défauts dans sa structure ce qui lui permettra d'héberger les protons indispensable lors du fonctionnement des piles alcalines (Figure 13) (Jung *et al.*, 2009).

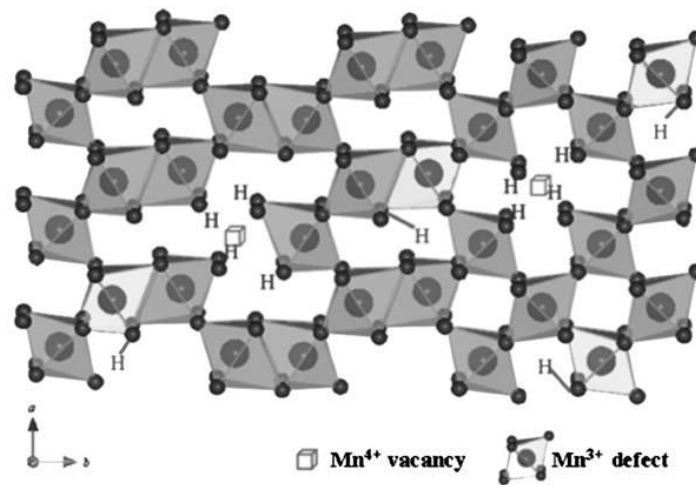
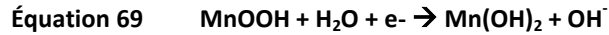
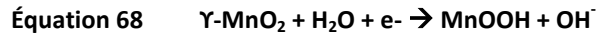


Figure 13 Structure du γ - MnO_2 avec la présence de défauts (Jung *et al.*, 2009)

L'utilisation de γ - MnO_2 de type EMD dans la composition des piles alcalines est indispensable. L'emploi de α - MnO_2 , de β - MnO_2 ou de γ - MnO_2 de type CMD ne permet pas d'avoir les caractéristiques requises au bon fonctionnement des piles.

Le mécanisme de décharge du MnO₂ dans les piles alcaline demande l'insertion d'un électron du circuit externe pour réduire Mn⁴⁺ en Mn³⁺. Pour l'équilibre électrique, des protons sont formés par décomposition de l'eau à l'interface solide/électrolyte. Les protons et électrons traversent la structure de la pile en sautant entre sites adjacents. Ce passage est amélioré par la présence de défauts dans la structure du MnO₂ (Pagnanelli *et al.*, 2007). Les réactions de réductions du MnO₂ sont les suivantes :



La récupération du Mn sous forme MnO₂ de type EMD demande l'emploi de paramètres de travail contraignants et difficiles à appliquer. Une précipitation du Mn sous forme de carbonate avant une revalorisation du Mn par des professionnels du secteur électrochimique est une solution employée (W. S. Zhang *et al.*, 2007b).

1.5.3 Récupération du Pb

L'électrolyse du Pb est le procédé hydrométallurgique le plus utilisé pour récupérer le Pb sous forme métallique. Plusieurs électrolytes ont été utilisés pour réaliser l'électrodéposition du Pb. A partir de fluoborate ferrique, le Pb est électrodéposé à la cathode (Équation 70) et le fluoborate ferrique est régénéré à l'anode (Équation 71) (Olper, 1998; Olper *et al.*, 1991). Le procédé Perranoya utilise un électrolyte de chlorure de Pb afin d'électrodéposer le Pb à la cathode (Palvadeau *et al.*, 1983). Le Tableau 26 présente les conditions optimales de deux procédés d'électrodéposition du Pb.

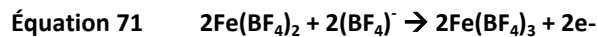


Tableau 26 Conditions optimales pour l'électrodéposition du Pb

Paramètres	(Olper, 1998; Olper <i>et al.</i> , 1991)	(Palvadeau <i>et al.</i> , 1983)
Cathode	Acier inoxydable	Titane, acier inox ou graphite
Anode	Grille de Tantale activé	NR*
Pb	86,5 g/L (comme fluoborate) 58 g/L Fe ²⁺ (comme fluoborate)	5 – 50 g/L (comme chlorure) 20 – 60 g/L Fe ²⁺ /Fe ³⁺ (comme chlorure)
Temps	NR*	NR*
pH	NR*	1 - 2
Température	55 °C	70 – 95 °C
Densité courant	300 mA/cm ²	500 – 1500 A/m ²
Impuretés	Cu = 0,02 g/L ; Zn = 0,11 g/L	

* Non Renseigné

Une liste des principales techniques de récupération, purification et précipitation du Zn, Mn et Pb a été réalisée. La prochaine partie présente un inventaire des procédés hydrométallurgique majeurs utilisés en industrie pour récupérer le Zn, Mn et Pb dans des minerais ou des résidus.

1.6 Procédés hydrométallurgiques de récupération du Zn, Mn et Pb

1.6.1 Procédé de Brantley *et al.* (1968)

Le procédé breveté par Brantley *et al.* (1968) permet une récupération du Mn contenu dans des minerais principalement constitués de Fe et de Mn. Une solution de sulfate ferrique en milieu sulfurique est utilisée pour lixivier Mn et Fe. L'originalité du procédé réside dans la création d'un complexe non soluble à haute pression et température entre les ions ammonium et Mn. Ce complexe est ensuite dilué dans l'eau et séparé des ions ferriques non solubles en milieu aqueux. L'étape de précipitation du Fe et du Mn sous forme de $(\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ nécessite d'être exécutée en autoclave, à haute pression (39 atm), à haute température (250 °C) dans des conditions oxydantes. Ces conditions constituent les contraintes principales en raison du coût opératoire de ce procédé ([Annexe 5](#)).

Le deuxième procédé de Brantley *et al.* (1968) reste identique sur l'étape de lixiviation. La modification a lieu sur l'étape de purification. Après la lixiviation, une purification à l'aide de sulfures est réalisée. Les ions Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} et Pb^{2+} précipitent sous forme de sulfures et sont éliminés après filtration. Cette étape est suivie d'une oxydation et de la séparation des ions Fe^{2+} en solution. Une fois la solution de lixiviation sans Fe et impuretés, Mn est électrodéposé ([Annexe 6](#)).

Ce procédé est utilisé par les entreprises chinoises de fabrication de Mn métal. Depuis sa création, quelques modifications ont néanmoins été réalisées. Pour des raisons économiques et pratiques, l'étape de précipitation des sulfures a lieu après l'étape d'élimination du Fe ([Annexe 12](#)) (Duan *et al.*, 2011).

1.6.2 Procédé de Chow *et al.* (2012b)

Le procédé breveté par Chow *et al.* (2012b) est une méthode hydrométallurgique permettant la récupération de Mn présent dans du minerai à faible concentration ([Annexe 13](#)). Ce procédé, développé en collaboration avec American Mn, cible un minerai principalement constitué de pyrolusite (MnO_2), psilomélane, un oxyde complexe de Mn ($(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2(\text{Mn}_4\text{Mn}_3)_5\text{O}_{10}$) et de Mn tétravalent. Il est composé des étapes suivantes. Le minerai de Mn est lixivié dans une solution de SO_2 en milieu sulfurique. Le SO_2 est produit par la combustion de soufre sous oxygène. Une première étape de précipitation du Fe et de

l'Al sous forme d'hydroxydes est réalisée à pH 5,6 avec ajout de chaux. Elle est suivie d'une étape d'élimination du Zn et du Pb par ajout de sulfures à pH 5,6. Le Mn est ensuite précipité en $MnCO_3$, séché et re-solubilisé dans une solution de sulfate d'ammonium pour être électrodéposé sous forme de Mn métal. Le schéma présenté à l'Annexe 13 présente le déroulement du procédé et le Tableau 27 les conditions opératoires.

Tableau 27 Procédé industriel de récupération du Mn de (Chow *et al.*, 2012a; Chow *et al.*, 2012b)

Sources	Lixiviation	Purification	Production
Minerai Mn 8-10% Al 10-11% Si 48-53% Fe 2,3%	Trois étapes à contre-courant Première étape : $SO_2 = 6\%$ $H_2SO_4 = 0,05\ M$ $T = 25\ ^\circ C$ $t = 2\ h$ DP = 10% Taille <100 μm	Précipitation Al, As, Fe et SiO_2 pH = 5,6 $T = 25\ ^\circ C$ Injection air/ O_2 Précipitation métaux lourds Utilisation de NaHS pH = 5,6 $T = 25\ ^\circ C$	Précipitation du $MnCO_3$ $Na_2CO_3/Mn = 0,8$ $Na_2CO_3 = 150\ g/L$

1.6.3 Procédé de Ward (2005a)

Ce procédé breveté permet la réduction et la lixiviation d'un minerai de Mn par du SO_2 . Le minerai traité contient une faible concentration en Mn et beaucoup de métaux indésirables comme Fe, Al, K et Zn. Un schéma du procédé est présenté à l'Annexe 14 et le Tableau 28 regroupe les conditions de travail.

Une deuxième option du procédé consiste à purifier la solution de lixiviation à l'aide d'un solvant. Le Mn et les autres métaux sont extraits par le solvant Versatic™ en cinq étapes d'extraction. Cela permet l'élimination des ions chlorures, dithionates, Ca, Mg, K et Fe sans étape de précipitation (Tableau 29).

Tableau 28 Procédé pilote de récupération du Mn de Ward (2005a)

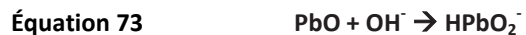
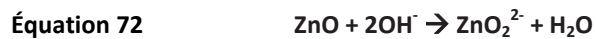
Sources	Lixiviation	Purification	Production
Minerai Mn 34%	Ajout de SO_2 jusqu'à dissolution de 95% Mn $MnSO_4 < 120\ g/L$	Précipitation jarosite et sodium chaux Précipitation goethite métaux lourds Utilisation de sulfures	Électrodéposition de MnO_2 Anode en titane Cathode tubulaire en Cu Pas d'informations sur les conditions d'électrodéposition de MnO_2
	$T > 95\ ^\circ C$, $t = 10-15\ h$ PD = 10%, pH <1,5,		

Tableau 29 Procédé pilote de récupération du Mn avec l'utilisation d'un solvant de Ward (2005b)

Sources	Lixiviation	Purification	Production
Minerai	Ajout de SO ₂ jusqu'à dissolution de 95% Mn	Extraction du Mn par solvant (Versatic TM) Concentration 0,5 M dans un diluant aliphatique Cinq étapes d'extraction (O/A) = 2/1, pH = 5,5-6,5	Électrodéposition de MnO ₂
Mn <40%	MnSO ₄ <120 g/L T >95 °C t = 2 h, PD = 10%, pH <3,	Élimination Cl ⁻ , ions dithionates, Mg, Ca, K, Fe Précipitation des métaux lourds Ajout de sulfures	Anode en titane Cathode tubulaire en Cu Pas d'informations sur les conditions d'électrodéposition de MnO ₂

1.6.4 Procédé REZEDA

Le procédé REZEDA (Recyclage du Zn par Electrolyse des Déchets d'Acierie) développé par (Charpentier *et al.*, 2008) permet la valorisation des déchets métalliques en utilisant les principes de l'hydrométallurgie en milieu alcalin (Tableau 30). Un schéma du procédé est présenté à l'Annexe 15, il cible principalement les boues d'hydroxydes métalliques provenant de l'épuration des eaux résiduaires et des ateliers de traitement de surface, ainsi que les poussières d'acierie électrique et de four à arc avec de fortes teneurs en Pb et des teneurs en Zn se situant entre 5 et 50%. La lixiviation a lieu sous agitation pendant 1 h à 90 °C, avec une solution de NaOH (250 à 300 g/L) Une séparation S/L effectuée à chaud sur filtre-pressé permet de recueillir une solution riche en Zn et un résidu représentant 30 à 70% de la masse entrante. Lors de cette étape, la concentration en Zn est amenée à 45 g/L.



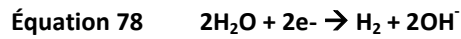
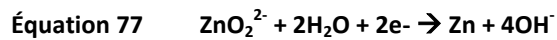
La purification vise à extraire certains métaux susceptibles de nuire à l'électrodéposition du Zn, elle se fait par cémentation (Équations 75 et 76) et démanganisation. La cémentation à 60 °C avec un temps de séjour entre 60 et 120 min permet l'extraction avec des rendements de 99% de Pb et Cu :



Il est apparu, lors d'essais d'électrolyte sur une solution de soude cimentée, la formation de cristaux dont l'origine a été imputée à la présence de Mn en solution, d'où la nécessité d'enlever le Mn. La démanganisation consiste en la précipitation de Mn résiduel par oxydation au peroxyde d'hydrogène. Le Mn sous la forme d'ions bimanganites (HMnO_2^-), précipite sous forme d'oxydes MnO_2 .

Puis le Zn métal est généré par électrodéposition, en appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes créant une réaction d'oxydation à l'anode et une réaction de réduction du Zn sous forme de dépôts solide à la cathode.

Réaction cathodique :



Réaction anodique :



Le Zn se dépose sous forme dendritique (forme de fougère) à la cathode. Une simple vibration de cette dernière permet la récupération d'une poudre de Zn relativement fine, pure à 99,6%.

Tableau 30 Procédé industriel de récupération du Zn de Charpentier *et al.* (2008)

Sources	Lixiviation	Purification	Production
Poussières aciéries électriques Boues d'hydroxydes métalliques Zn 34,3% Fe 6,4% Mn 4,8% Pb 0,1% Cd 0,07%	NaOH = 250-300 g/L T = 90 °C t = 1 h PD = 30%	Cémentation des métaux lourds Ajout de poudre de Zn Zn/Impuretés = 2 : 1 T = 60 °C t = 60-120 min Démanganisation Précipitation MnO_2 par ajout H_2O_2	Électrodéposition du Zn Courant = 1 500 A/m ² Zn = 15-20 g/L T = 40 °C t = 45 min Récupération des ciments de Pb

1.6.5 Procédé de Biname *et al.* (2010)

Le procédé développé par (Biname *et al.*, 2010) permet la récupération d'un oxyde mixte de Zn et de Mn à partir de déchets de piles alcalines (Tableau 31). Historiquement, les piles étaient traitées par procédés pyrométallurgiques, générant des effluents toxiques (Hg, Cd). La calcination nécessite une énergie considérable et rend les opérations coûteuses sans parvenir à former un produit commercialisable, à cause de la quantité élevée d'impuretés qu'il contient. Des procédés hydrométallurgiques de récupération du Zn et du Mn contenus dans les déchets de piles sous forme d'oxyde mixte de Zn et Mn ont alors été développés. Ce procédé offre une alternative intéressante aux traitements thermiques des déchets de piles. La pureté de l'oxyde mixte obtenu permet son utilisation dans l'industrie des ferrites doux. Les principales contraintes sont de fixer le ratio molaire Mn/Zn de la solution de sulfate mixte à 2 avant la précipitation du carbonate. Le pH doit être précis lors des étapes de précipitation et de cémentation. Un schéma du procédé est présenté à l'Annexe 9.

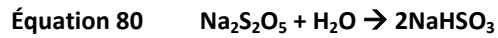
Tableau 31 Procédé industriel d'élaboration d'un oxyde mixte de Zn et Mn de Biname *et al.* (2010)

Sources	Lixiviation	Purification	Production
Déchets de piles MnO ₂ 19,5% Zn 26,3%	Solution de H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂ à 30% H ₂ O ₂ /MnO ₂ excès à 57% T = 25 °C t = 1-10 h pH 1,5	<i>Précipitation Fe et Si</i> NH ₄ OH à 25% + flocculant T = 70 °C pH 5,0 <i>Cémentation 1ère étape</i> Poudre de Zn Zn/Impuretés = 7 T = 95 °C pH = 4,2-4,4 <i>Cémentation 2ème étape</i> Poudre de Zn Zn/Impuretés = 2,5 pH = 4,2-4,4 t = 30 min	Préparation du carbonate mixte (NH ₄) ₂ CO ₃ = 170 g/L Mn/Zn = 2 pH = 7,4-7,5 Filtration Grillage à 400 °C

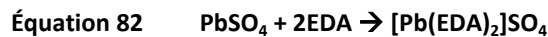
1.6.6 Procédé de récupération du Mn, Zn, Ag, Pb de Wilcat Silver corporation

Le procédé développé par (Owusu *et al.*, 2009) est soutenu par la compagnie Wildcat Silver corporation. Son originalité est de permettre la production de composés de Pb, Mn et Zn contenus dans le même minerai. La lixiviation a pour but d'extraire la majorité du Zn et du Mn avec une solution de SO₂ ou du

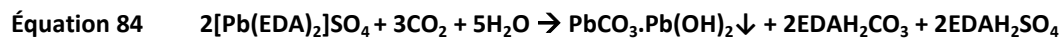
métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). En contact avec l'eau, le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ permet la formation d'acide sulfureux :



La lixiviation a lieu à un pH inférieur à 2,5 et à un potentiel inférieur à 400 mV (Ag/AgCl). L'extraction des métaux est supérieure à 90% pour le Mn et le Zn (Mn 95-99% ; Zn 81-91%). La co-extraction du Pb est relativement faible avec des valeurs comprises entre 4 et 20%. Cette étude montre qu'il est possible de lixivier du Zn et du Mn avec une solution d'acide sulfurique, tout en ayant une rétention du Pb dans les résidus. Les résidus fortement concentrés en Pb sont lixiviés avec une solution d'amines (EDA) pour former un complexe avec le Pb.



Les composés comme le Cu, Co, Cd et Fe forment aussi des complexes avec les amines. Néanmoins, les sulfures de métaux et l'or sont insolubles avec les amines. À pH 9,5, le CO_2 réagit avec le complexe Pb-EDA. Le Pb peut être récupéré par la formation d'un précipité de carbonate de Pb :



Les amines peuvent être ensuite régénérées avec de la chaux.

La solution de lixiviation contenant le Zn et le Mn subit une cémentation à la poudre de Zn pour récupérer le Cu. Le Fe est éliminé par injection d' O_2 durant 2 à 3 h, à pH 3 et à une température de 75-80 °C. Le Zn est ensuite extrait de la solution de lixiviation à l'aide d'un solvant, puis électrodéposé à la cathode. Le Mn est cristallisé sous forme de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ par évaporation de la solution, ou précipité sous forme de carbonate par ajout de Na_2CO_3 . Le [Tableau 32](#) présente les caractéristiques des différentes étapes du procédé hydrométallurgique. Un schéma du procédé est présenté à l'[Annexe 16](#).

Tableau 32 Procédé pilote de production de composés de Mn, Zn, Ag et Pb de Owusu *et al.* (2009)

Sources	Lixiviation	Purification	Production
Minerai	SO ₂ ou Na ₂ S ₂ O ₅	<i>Récupération du Cu</i>	<i>Production du Mn</i>
Mn 5,9-12,0%	T = 25 °C	Poudre de Zn/Cu = 3 : 1 - 4 : 1	Cristallisation de MnSO ₄ .H ₂ O ou Formation de MnCO ₃
Pb 1,2-3,2%	t = 4-5 h	T = 25-50 °C	par ajout de Na ₂ CO ₃
Zn 1,4-3,0%	pH = 1,5-2	t = 30-45min	
Fe 1,2-2,0%	E <400 mV	<i>Élimination du Fe</i>	<i>Production du Zn</i>
		T = 75-80 °C	Électrodéposition du Zn
		pH = 3,6-3,8	à la cathode
		t = 2-3 h	
		Injection O ₂	
		<i>Récupération du Zn</i>	<i>Production du Pb</i>
		T = 35-40 °C	Réaction avec EDTA
		3 étapes d'extraction	73% extraction en 2 h
		A/O = 1 : 1 - 1 : 2	PD = 30%
		20-25% DEHPA dans	Ajustement du pH à 9,5 avec CO ₂
		Oroform SX-80 ou Exxsol D80	Précipitation PbCO ₃
		pH = 2,0-2,5	
		Scubbing	
		ZnSO ₄ = 10-30 g/L	
		H ₂ SO ₄ = 3-5 g/L	
		Lavage	
		T = 35-40 °C	
		2 à 3 étapes	
		A/O = 1 : 3 - 1 : 5	
		H ₂ SO ₄ = 180-200 g/L	

1.7 Synthèse bibliographique

La forte contamination en métaux des bassins de décantation en périphérie des hauts fourneaux est une problématique sociale et environnementale majeure dans les pays avec un passé sidérurgique. La préoccupation grandissante des collectivités envers ces sites contaminés et l'évolution de la législation ont poussé les industriels à développer des solutions pour décontaminer ou au minimum sécuriser ces terrains. Néanmoins, étant donnée la valeur marchande des métaux et la pénurie qui se profile, ces friches industrielles peuvent aussi être considérées comme des ressources secondaires, car leur forte concentration en métaux les rend attractifs économiquement.

Les minerais de Zn, Mn et Pb ont été exploités industriellement depuis la moitié du XIX^{ème} siècle (Hau, 2010; Truffaut, 1989). D'abord extraits à l'aide de techniques pyrométallurgiques énergivores et polluantes, la raréfaction des ressources minières et l'augmentation du prix des métaux ont poussé les industriels à développer des techniques hydrométallurgiques pour exploiter des sources de qualités inférieures. Les recherches bibliographiques ont permis d'identifier différentes techniques de lixiviation et de récupération du Zn, Mn et Pb contenus dans les minerais à faibles teneurs en métaux, les déchets

de piles et les résidus de sidérurgies. Le Zn est principalement extrait à l'aide d'acide sulfurique (Jha *et al.*, 2001), mais aussi à la soude (Charpentier *et al.*, 2008) ou NH_4Cl (Olper *et al.*, 1993). Après purification par précipitation ou cémentation, Zn est généralement électrodéposé sous forme métallique (Hau, 2010). Le Mn(IV) insoluble dans des conditions acides doit être préalablement réduit en Mn(II) pour être solubilisé (Naik *et al.*, 2000). De nombreux réducteurs ont été utilisés comme FeSO_4 (Brantley *et al.*, 1968), SO_2 (Chow *et al.*, 2012a), H_2O_2 (El Hazek *et al.*, 2006), mais aussi des composés organiques (Furlani *et al.*, 2006; Tian *et al.*, 2010; Trifoni *et al.*, 2001). Cependant, SO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ et FeSO_4 sont les seuls à être utilisés pour des applications industrielles, car ils sont efficaces et économiquement abordables. Les solutions concentrées en Mn sont ensuite purifiées afin d'éliminer les métaux indésirables en solution. Mn est récupéré sous forme d'oxydes MnO_2 ou Mn par électrodéposition, sous forme de carbonate et d'hydroxyde (W. S. Zhang *et al.*, 2007b). Pb, insoluble dans l'acide sulfurique, est lixivié à l'aide de chlorures, nitrates, fluosilicates ou d'agents complexant comme l'EDTA et l'EDA (Peters, 1992) et récupéré sous forme métallique par électrodéposition (Maccagni *et al.*, 2014; Olper *et al.*, 1993).

1.8 Méthodologie

La méthodologie suivie au cours de ce travail est représentée sur la [Figure 14](#). Les études ont permis d'optimiser dans un premier temps les étapes de lixiviation, purification et d'élaboration du procédé à une échelle laboratoire sur un échantillon de boue spécifique. Les essais à l'échelle laboratoire ont été couplés avec des essais sur une échelle intermédiaire pour fournir le matériel nécessaire afin d'optimiser chacune des étapes du procédé. En accord avec la [Figure 14](#), la partie suivante décrit les différentes étapes de l'optimisation du procédé. Les boues de sidérurgie nommées C1, dont la caractérisation est présentée dans le prochain chapitre, ont été utilisées pour développer les étapes de lixiviation, purification et élaboration du procédé (**Étape I.1**). Lorsque l'étape de lixiviation a été optimisée à l'échelle laboratoire (**Étape I.2**), elle a été reproduite à une échelle de 4 L (**Étape I.3**), afin d'avoir une quantité adéquate d'effluents pour optimiser l'étape de purification (**Étape I.4**). Puis une quantité suffisante de solution a été purifiée avec les paramètres obtenus sur 4 L (**Étape I.5**) afin d'optimiser l'étape de récupération des métaux sur 200 mL (**Étape I.6**). L'applicabilité et la performance des étapes de lixiviation, purification et récupération du procédé ont été étudiées à une échelle de 4 L sur les boues de sidérurgie C2 (**Étape II**), puis sur d'autres types de boues (A, D, Mo et M) avec des concentrations en métaux différentes (**Étape III**). Les résultats obtenus ont permis de réaliser une étude technico-économique du procédé en vue d'une application industrielle (**Étape IV**).

Développement d'un procédé hydrométallurgique de récupération du Zn, Mn et Pb dans les boues de sidérurgie

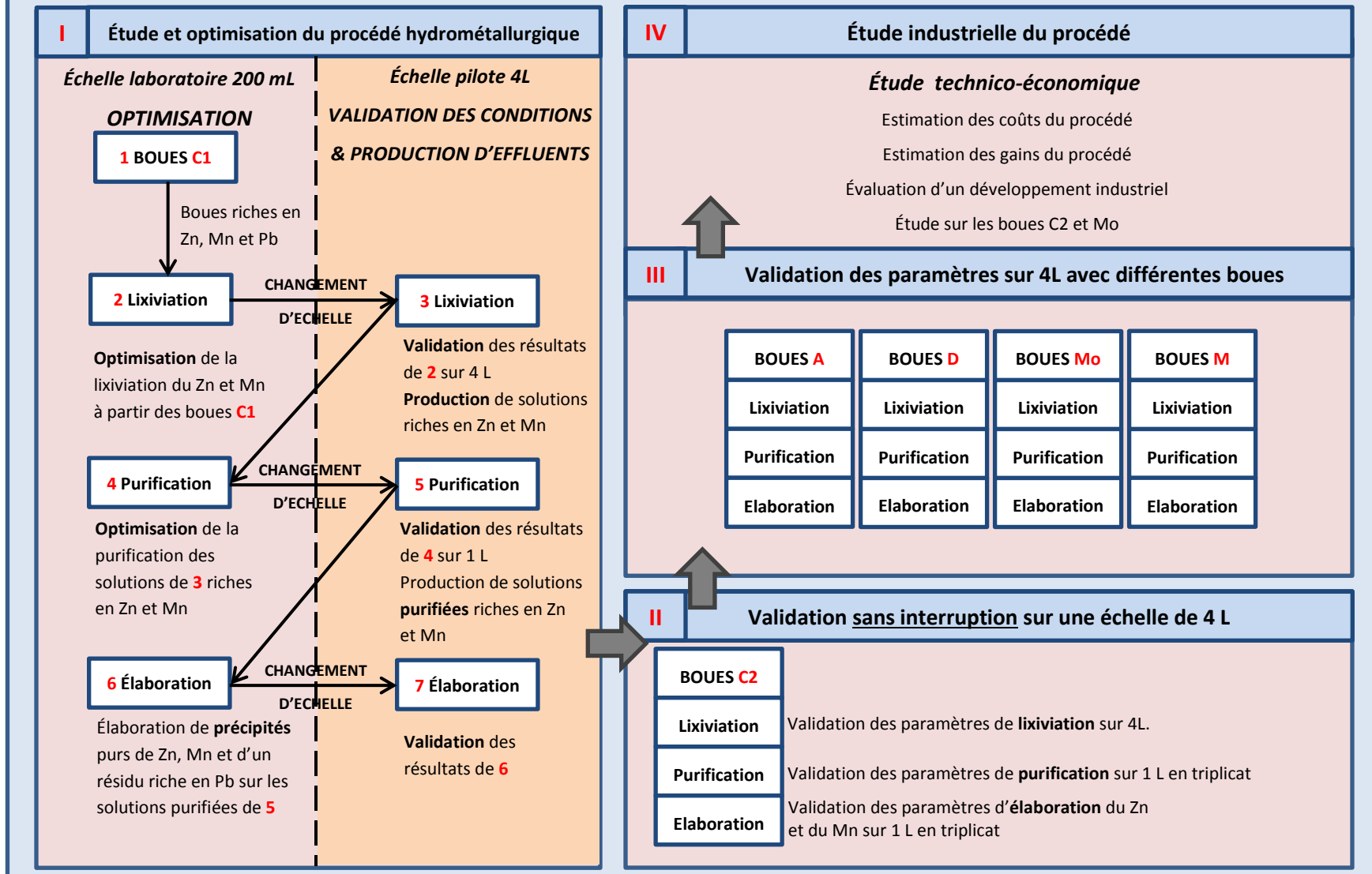


Figure 14 Schéma du parcours méthodologique suivi lors du développement du procédé

2 Matériels et méthodes

2.1 Introduction

Ce chapitre rassemble l'ensemble des matériels et méthodes des expériences réalisées au cours de cette thèse. Ce mémoire sur la récupération du Zn, Mn et Pb dans les résidus de pyrométallurgie est une ouverture possible sur le long et fructueux travail de recherche de la caractérisation et de l'étude des comportements physico-chimiques des métaux dans les bassins de décantation Lorrains par Huot (2013). La thèse d'Hermine Huot a abouti à la publication de trois articles scientifiques, sur la spéciation et le comportement des métaux et des composés organiques dans ces boues (Huot *et al.*, 2014a; Huot *et al.*, 2013; Huot *et al.*, 2014b).

Ces connaissances détaillées sur les boues de pyrométallurgie ont permis de commencer rapidement des tests sur l'extraction des métaux à l'échelle laboratoire. Les conditions de lixiviation optimales établies, cinq résidus aux caractéristiques chimiques différentes ont été étudiés afin de tester les performances et la robustesse du procédé à une échelle intermédiaire.

Ce chapitre présente premièrement les méthodes d'échantillonnage et de caractérisation des composés métalliques présents dans les résidus. Il expose ensuite les expériences réalisées à l'échelle laboratoires et intermédiaire qui ont permis de lixivier, purifier et récupérer les métaux ciblés dans ces boues.

2.2 Boues de sidérurgie et réactifs

2.2.1 Échantillonnage des boues de sidérurgie

Les boues de sidérurgie étudiées proviennent de deux sites. Les premières sont issues d'un ancien bassin de décantation du site de sidérurgie de Pompey-Frouard-Custine (latitude : 48,7678, longitude : 6,1354) localisé à une dizaine de kilomètres au nord de Nancy (Figure 15a). Le profil est constitué d'une structure stratifiée hétérogène, ayant pour origine la décantation de boues d'épuration des hauts fourneaux (Figure 15b). La caractérisation physico-chimique du profil a été étudié en détails (Huot, 2013) et on dispose d'informations précises sur les concentrations en métaux dans les différentes couches, les phases porteuses du Zn, Pb et Sn, les composés organiques *etc.* (Huot *et al.*, 2014a; Huot *et al.*, 2013; Huot *et al.*, 2014b).

Les seconds échantillons sont issus du bassin de décantation de Moyeuve Petite (latitude : 49,2701, longitude : 6,0177) situé à une vingtaine de kilomètres au nord de Metz (Figure 16a et b). Ce bassin est très différent du premier, le profil ne s'organise pas en couches, sa structure est homogène avec des concentrations en métaux constantes selon la profondeur (Figure 17).

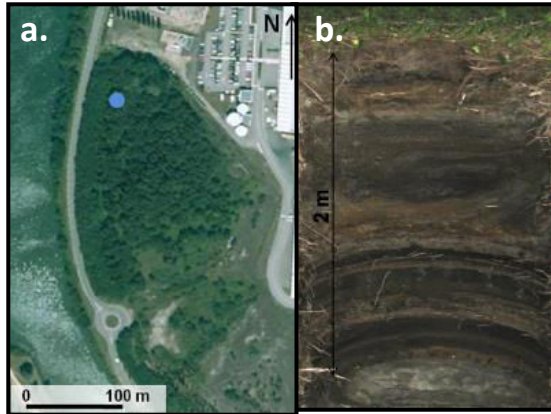


Figure 15 Vue aérienne (a) et profil (b) du bassin de décantation de Pompey

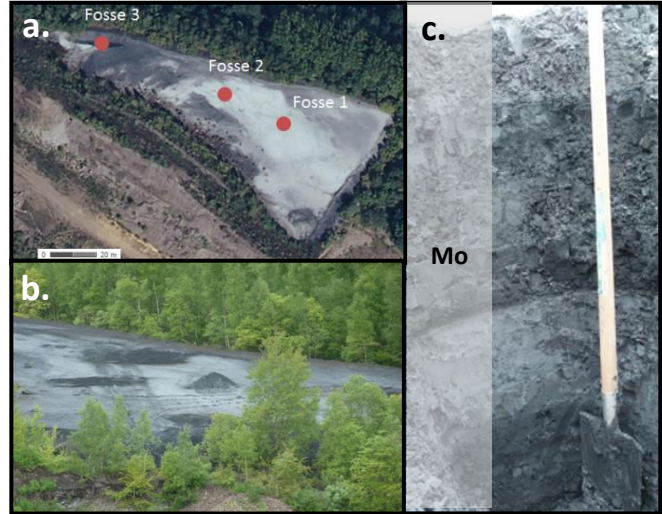


Figure 16 Vue aérienne (a et b) et profil (c) du bassin de décantation de Moyeuve

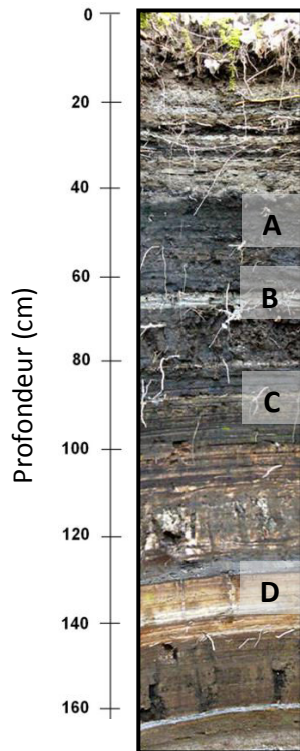


Figure 17 Profil détaillé du site de Pompey (Huot *et al.*, 2014a)

Pour le site de Pompey, 24 couches ont été distinguées (Huot, 2013), mais ici on s'intéresse à 4 d'entre elles, nommées couches A, B, C et D avec des concentrations en métaux différentes (Figure 17). Un résidu mixte va être créé à partir d'un mélange des couches A, B, C et D du site de Pompey afin de tester l'applicabilité du procédé sur un échantillon avec une concentration en éléments inconnue. Un seul point de prélèvement va être étudié sur le site de Moyeuve, ce prélèvement sera appelé couche Mo (Figure 16c). Plusieurs campagnes d'échantillonnage ont été effectuées sur ces bassins de décantation, le Tableau 33 présente les informations sur les dates des prélèvements et les quantités de boues prélevées. Un grand soin a été apporté lors des campagnes d'échantillonnage afin de veiller à ne pas mélanger les couches entre elles. Une pelle et une truelle ont été utilisées pour les prélèvements et les zones limitrophes entre deux couches n'ont pas été sélectionnées. Les boues ont été ensuite homogénéisées et enfermées dans un seau en plastique à l'abri de l'air extérieur.

Tableau 33 Informations sur les prélèvements effectués

Type	Quantité prélevée	Date du prélèvement	Localisation
Couche C1	4 à 5 kg	Avant 2012	Pompey
Couche A	10 à 12 kg	Été 2013	Pompey
Couche B	10 à 12 kg	Été 2013	Pompey
Couche C2	10 à 12 kg	Été 2013	Pompey
Couche D	10 à 12 kg	Été 2013	Pompey
Couche Mo	10 à 12 kg	Été 2014	Moyeuve
Couche Mixte	Mélange de 400 g de couche A, 750 g de couche B, 1250 g de couche C2 et 750 g de couche D		

2.2.2 Caractérisation des résidus

Les principales propriétés physico-chimiques des 24 couches du site de Pompey ont été déterminées au cours de la thèse de Huot (2013). Cette étude a permis de caractériser les teneurs en métaux et en matières organiques et azotées dans l'ensemble des couches du bassin de décantation de Pompey (Tableau 34).

Tableau 34 Analyses élémentaires sur les échantillons de boues étudiés (Huot, 2013)

Couche	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn	Zn	Na	S	C tot	N tot	Corg	MOE
g/kg															
A	267	7	56	4	81	22	11	1	14	< L.D.	1,2	31,7	0,2	14,1	0,4
B	21	21	54	13	189	16	13	7	28	0,1	4	89,5	1,7	53,3	42,5
C	186	109	49	7	55	62	10	17	20	< L.D.	2,1	10,9	0,3	4,7	0,5
D	70	25	56	7	117	56	14	5,3	28	< L.D.	6,9	36,9	2,8	13,5	1,5

Une étude minéralogique des boues de sidérurgie a été menée en combinant différentes techniques d'observation et d'analyse : diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infra-rouge (IR), MEB-EDXS et MET-EDXS. Elle a permis d'identifier la composition et la morphologie des phases minérales principales constituant les matériaux et de déterminer les phases porteuses de métaux (Pb, Zn et Sn) dans chacune des couches. Les couches A et C sont principalement composées d'(hydr)oxydes de Mn mais pauvres en allophanes (silicate d'aluminium mal cristallisé), (hydr)oxydes de Fe et en carbonates. Les couches B et D sont essentiellement constituées d'éléments allophaniques, de carbonates et d'(hydr)oxydes de Fe. Les phases porteuses du Pb sont principalement les (hydr)oxydes de Mn mal cristallisés présentant une structures fibrillaire.

Les aluminosilicates abritent également du Pb en plus faible proportion et sont majoritaires dans les couches présentant peu d'oxydes de Mn. Les principales phases porteuses du Zn sont majoritairement les produits allophaniques et, en moindre proportion, les (hydro)oxydes et les silicates de Mn, les (hydr)oxydes de Fe et la calcite.

2.2.3 Réactifs

Le [Tableau 35](#) présente l'ensemble des réactifs utilisés, leur pureté, les fournisseurs et les étapes du procédé dans lesquelles ils ont été employés.

Tableau 35 **Caractéristiques des réactifs utilisés**

Type	Nom	Fournisseur	Description	Étape d'utilisation
Acide	Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Chemco	Grade industriel 93%	Lixiviation du Zn et du Mn
Acide	Acide chloridrique (HCl)	Fisher Scientific	Réactif ACS Plus 12,1 N	Minéralisation des boues et résidus
Acide	Acide nitrique (HCl)	Fisher Scientific	Réactif ACS Pur 68 – 70%	Minéralisation des boues et résidus
Réducteur	Métabisulfite de sodium (Na ₂ S ₂ O ₅)	Laboratoire Mat	Réactif ACS Pur >97%	Lixiviation du Mn
Oxydant	Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	Fisher Scientific	Réactif ACS >30%	Purification
Base	Hydroxyde de sodium (NaOH)	Sigma-Aldrich	Réactif ACS Pur 97%	Purification et précipitation du Zn
Base	Hydroxyde de calcium (Ca(OH) ₂)	Laboratoire Mat	Teneur minimum 74 -78%	Purification échelle 200 mL
Base	Hydroxyde de magnésium (Mg(OH) ₂)	Laboratoire Mat	Teneur minimum >95%	Purification échelle 200 mL
Base	Carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃)	Laboratoire Mat	Teneur minimum >99%	Précipitation du Mn
Réactif	Sulfure de sodium (Na ₂ S)	Laboratoire Mat	Teneur minimum >96%	Purification et précipitation du Zn
Étalon ICP	Multi-Element Standard	SCP Science	900-Q30-101 900-Q30-100 C00-061-401	Solution de contrôle ICP
Étalon pH-mètre	Solution tampon	Fisher Scientific	pH 2 – 4 – 7 et 10	Étalonnage du pH-mètre

2.3 Méthodes analytiques

2.3.1 Détermination des taux d'humidité des solides prélevés

Les taux d'humidité des boues ont été mesurés en triplicat pour chaque échantillon. Environ 5 g de solide ont été pesés (m_1) dans une coupelle en aluminium de masse connue (m_0). Les résidus ont été séchés dans un four une nuit entière à 105 °C. Le résidu sec et la coupelle ont ensuite été pesés afin de déterminer la masse de matière sèche (m_2). Soit m_3 la masse de solide sec sans la coupelle. ($m_3 = m_2 - m_0$). La fraction massique d'humidité des solides a été déterminée par l'équation 85.

Équation 85
$$\%hum = \left(\frac{m_1 - m_3}{m_1} \right) \times 100$$

2.3.2 Détermination du pH et du potentiel d'oxydoréduction de la solution

Le pH et le potentiel d'oxydoréduction des solutions récupérées ont été mesurés avec un multimètre modèle XL600 Accumet de Fisher Scientific muni d'une électrode pH Cole-Parmer à double jonction avec une cellule de référence Ag/AgCl et d'une électrode POR Cole-Parmer à double jonction. L'électrode pH a été étalonnée avec quatre solutions tampons certifiées (pH 2, 4, 7 et 10) (Tableau 35) avant chaque séquence de mesures. Les électrodes ont été conservées dans une solution de stockage des électrodes Fisher Scientific certifiée après utilisation.

2.3.3 Analyse granulométrique

La distribution granulométrique des échantillons de boues a été déterminée par granulométrie laser. Les analyses ont été effectuées avec un granulomètre laser Horiba Partica La-950V2 (Figure 18c) pour une gamme de mesure de 0,010 µm à 2 mm.

2.3.4 Analyse des métaux

L'analyse des métaux présents dans les boues a été effectuée par ICP-AES (Varian, modèle Vista 725-ES simultanée ICP-AES) (Figure 18b), le Tableau 36 présente les limites de détection de l'appareil pour les principaux métaux étudiés. Des solutions de calibration ont été réalisées à partir de solutions certifiées (SCP Science, CA) et des solutions de contrôle (SCP Science Multi éléments, CA) (Tableau 35) ont été analysées tous les 15 échantillons pour certifier les mesures de l'appareil. Une solution d'étalon interne de Rh et Re 5% a été employée lors des mesures. Ces analyses ont été faites après broyage à une granulométrie inférieure à 100 µm et minéralisation à l'eau régale selon le protocole Québécois d'analyse des métaux (MA. 205 – Mét/P 1.0). Pour permettre une meilleure répétabilité des résultats, le broyage a été réalisé avec une broyeuse Fritsch (modèle Planetary Mono Mill Pulverisette 6) pendant 1 min à 500 rpm, dans un creuset et avec des billes en acier inoxydable de 0,7 cm de diamètre (Figure 18a). Chaque échantillon a été minéralisé en triplicat à l'eau régale sur une masse d'environ 0,1 ± 0,01 g, auquel ont été ajouté 1,5 mL de HNO₃ concentré. Après une courte homogénéisation avec un agitateur

Fisher Vortex (Cat No. 12812), le mélange a été laissé réagir à température ambiante 2 h. Puis 4,5 mL d'HCl concentré ont été ajoutés, après agitation le mélange a été laissé réagir 1 h à température ambiante. Le mélange a été ensuite chauffé à 90 °C pendant 1 nuit dans un bloc de digestion VWR Analog Heatblock jusqu'à obtenir un résidu sec. Le résidu a été ensuite dissous et chauffé pendant 1 h avec 1,5 mL d'HNO₃, 4,5 mL d'HCl concentré et 10 mL d'eau ultra pure. Le digestat a été finalement transféré dans un tube de 50 mL puis complété avec de l'eau ultra-pure. La teneur en métaux dans les boues est déterminée avec l'équation 86 :

$$\text{Équation 86} \quad C_m = \frac{C_d \times V}{m_p \times 1000}$$

où C_m est la concentration en g d'élément dans 1 kg de sol sec, C_d est la concentration en mg d'élément dans 1 L de solution calculée à l'ICP-AES, V est le volume de digestat en L et m_p est la masse d'échantillon prélevé pour la minéralisation en mg.

Tableau 36 Limites de détection en µg/L et les longueurs d'onde utilisées

Élément étudié	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn	Zn	Na	S
Limite de détection en µg/L	0,4	10,0	2,0	10	0,15	1,0	0,1	10,0	1,0	5	25
Longueurs d'onde utilisées (nm)	257,6	220,3	396,1	766,4	317,9 396,8	238,2	279,5 280,2	189,9 283,9	206,2 213,8	588,9 589,5	180,6



Figure 18 Photographie des équipements utilisés pour les analyses, a. Broyeur à billes, b. Plasma à couplage induit avec spectromètre d'émission atomique (ICP-AES), c. Granulomètre laser.

2.3.5 Bilans de masse

Les bilans de masse utilisés dans cette étude comparent l'erreur effectuée entre le rendement d'extraction des métaux calculé en fonction des éléments dans les lixiviats et ceux dans les résidus à la fin du procédé (Équation 87). Idéalement ces deux rendements d'extraction devraient être identiques, néanmoins on peut avoir des pertes de matières ou des contaminations lors des étapes de lixiviation et de filtration. Une erreur de 10 à 15% entre les deux rendements d'extraction est généralement acceptable.

$$\text{Équation 87} \quad \text{Erreur (\%)} = \left| \frac{(m_{ini} - (m_{fin} + m_{lix}))}{m_{ini}} \right| \times 100$$

où m_{ini} : masse initiale (g) de l'élément dans les boues de sidérurgie,

m_{fin} : masse finale (g) de l'élément en question dans le sol,

m_{lix} : masse (g) de l'élément dissout dans les lixiviats.

2.3.6 Étude de la minéralogie

2.3.6.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet une analyse qualitative des phases minérales cristallisées dans un échantillon. Les analyses DRX ont été réalisées sur les résidus finaux concentrés en Pb, les carbonates de Mn et les oxydes de Zn. Les mesures ont été confiées au département de géologie et de génie géologique de l'université Laval à Québec qui travaille avec un diffractomètre Simens D5000. Les mesures ont été effectuées entre 5° et 65° (2θ) avec un pas de 0,02°/s et avec une anode en Cu.

2.3.6.2 Microscopie électronique à balayage

Des caractérisations en MEB couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X (MEB-EDXS) ont été effectuées sur les résidus finaux riches en Pb, les précipités de MnCO_3 et de ZnO . Les mesures ont été réalisées au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés avec un MEB JSM-6490LV de la société JEOL, le système EDX est du type SamX exploité à l'aide du logiciel IDFix.

2.4 Procédé hydrométallurgique

2.4.1 Présentation du procédé

Le procédé hydrométallurgique de récupération du Zn, Mn et Pb dans les boues de sidérurgie est représenté par la [Figure 19](#). Dans un premier temps, pour extraire le Zn dans la première étape du procédé, l'échantillon de boue a subi 3 étapes de lixiviation de 30 min à 0,25 mol/L d'acide sulfurique et 3 étapes de rinçage de 10 min à l'eau ultra pure. Pour extraire Mn dans la deuxième étape, les boues ont été lixiviées 2 fois durant 120 min. Le pH de la lixiviation a été ajusté à une valeur allant de 3,80 à 4,50 par ajout d'acide sulfurique concentré. Pour réduire et lixivier le MnO_2 , soit le ratio stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$ a été fixé à 1, soit du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sous forme de poudre a été ajouté en solution pour avoir un E < 200 mV durant toute l'étape de lixiviation. Deux étapes de rinçage à l'eau ultra pure de 10 min ont ensuite été menées. Pour toutes les étapes de lixiviation et de rinçage du procédé, le ratio solide/liquide a été fixé à 1/10, la température à 20 ± 2 °C et les étapes de séparation solide/liquide ont été réalisées par centrifugation à 365,4 g durant 10 min avec une centrifugeuse (Allerga TM6 Centrifuge, 60 Hz, 120 V, Series By Beckman Coulter™, U.S.A.). Le résidu final concentré en Pb a été analysé et conservé pour une éventuelle revalorisation pyrométallurgique.

Les solutions de lixiviation du Zn ont été traitées, si nécessaire, par précipitation à pH 4,75 à l'aide d'une solution de NaOH à 100 g/L. Le Zn a été ensuite précipité soit en sulfure par ajout de Na_2S à pH 5,6 soit en ZnO par ajout de la stœchiométrie en Zn d'une solution de NaOH à 100 g/L ou électrodéposé sous forme métallique. Les effluents générés lors des étapes de lixiviation du Mn ont été collectés puis traités afin de précipiter l'Al, Pb et Zn présent en solution sous forme de sulfures par ajout de Na_2S . Le Mn a été ensuite précipité sous forme de carbonate à pH 8,50 par ajout d'une solution de Na_2CO_3 à 100 g/L.

Les prochaines parties présentent les conditions étudiées et le matériel utilisé lors des étapes de lixiviation, purification et élaboration du procédé.

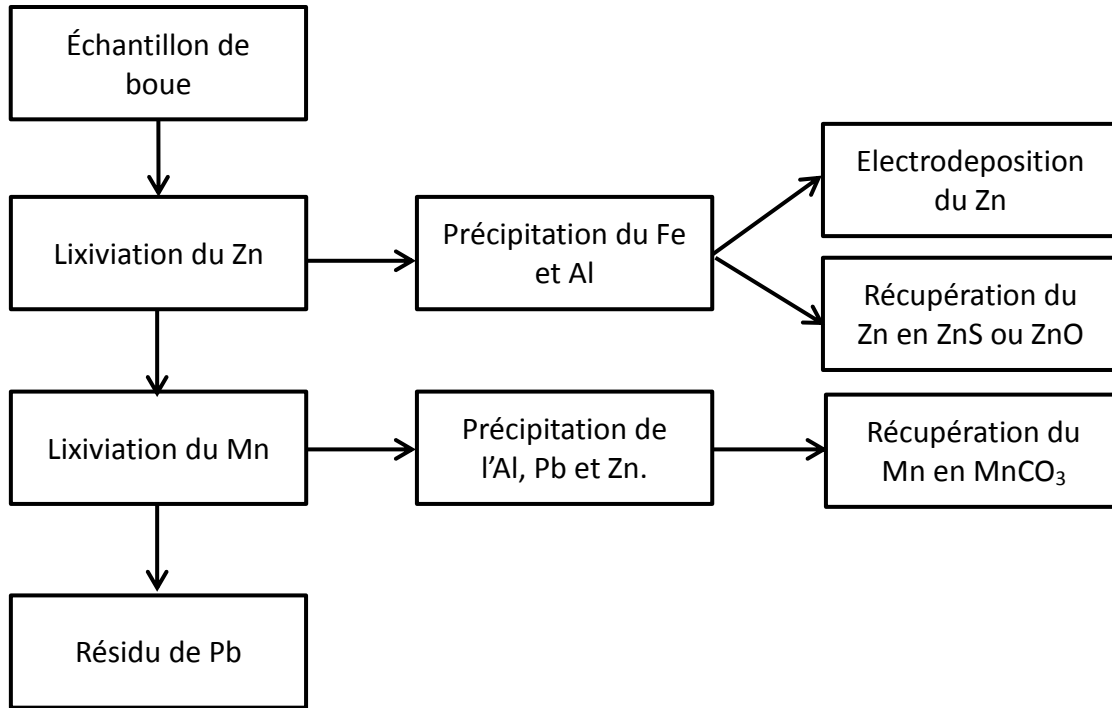


Figure 19 Schéma simplifié du procédé hydrométallurgique de récupération du Zn, Mn et Pb dans les boues de sidérurgie

2.5 Expériences de lixiviation

2.5.1 Méthode des plans d'expériences

Pour déterminer les conditions optimales de lixiviation du Zn et Mn dans les boues de sidérurgie, on a suivi la méthode des plans d'expériences. L'objectif est d'obtenir un maximum de renseignements avec un minimum d'expérimentations. Cette méthode se base sur deux notions principales, la création d'un espace expérimental et la modélisation mathématique des réponses étudiées. Ici, les réponses analysées sont le pourcentage d'extraction du Zn et Mn en solution étudiées dans deux plans d'expériences distincts. La valeur d'une réponse dépend de plusieurs facteurs dont chacun possède un domaine d'application avec un niveau bas noté -1 et un niveau haut noté +1. Le rassemblement des domaines d'application des facteurs forme un domaine d'étude et les réponses correspondant aux points du domaine d'étude constituent la surface de réponse (Figure 20). Les réponses mesurées aux différents points du plan d'expériences permettent de modéliser la surface de réponse par un polynôme

qui représente mathématiquement toutes les réponses du domaine d'études sans la nécessité de refaire les expériences (Goupy, 1997; Goupy, 2000).

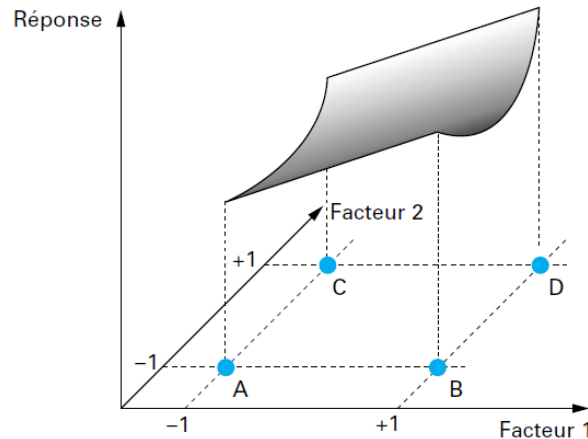


Figure 20 Représentation graphique d'un domaine d'étude et d'une surface de réponse à 2 niveaux (Goupy, 2000)

Dans certains cas, si l'effet des facteurs sur la réponse testée n'est pas linéaire il faut utiliser des facteurs à 3 niveaux pour étudier les effets linéaires et quadratiques de ces facteurs. Il existe de nombreux plans d'expériences à 3 niveaux, comme les plans composites ou de types Box-Behnken. Un plan d'expérience de type Box-Behnken est utilisé pour le développement d'une surface de réponse quadratique permettant de générer un modèle polynômial du second ordre. Cette méthodologie permet avec un minimum de tests laboratoires, de caractériser un procédé sous la forme d'un modèle mathématique permettant d'évaluer les effets et interactions des paramètres entre eux sur le procédé.

Les plans de type Box-Behnken ont été choisis car ils nécessitent moins d'essais que les plans composites et sont plus économique. La matrice d'expérience de base d'un plan Box-Behnken est composée de 12 essais situés au milieu des arêtes de chacun des côtés du cube et d'une ou plusieurs expériences au centre du domaine pour étudier la répétabilité des mesures. La position des points expérimentaux est représentée sur la [Figure 21](#).

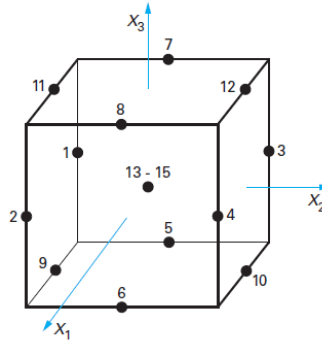


Figure 21 Position des points expérimentaux d'un plan d'expérience de type Box-Behnken à trois facteurs et trois niveaux (Kamoun *et al.*, 2011)

Les plans d'expériences Box-Behnken étudiés comprennent trois facteurs à trois niveaux (12 expériences) avec cinq répliqués au centre du domaine expérimental (17 expériences). A ces expériences sont ajoutés trois facteurs catégoriques, soit trois plans d'expériences de 17 essais pour un total de 51 expériences par surface de réponses. Ce plan d'expérience a été employé pour étudier les effets de facteurs quantitatifs comme la concentration en acide sulfurique, la température et la densité de pulpe sur l'extraction du Zn à chaque étape de lixiviation (Tableau 37). Le nombre d'étapes de lixiviation a été classé comme étant un facteur catégorique car il ne peut prendre que des valeurs entières (ici 1, 2 et 3). Pour optimiser l'extraction du Mn, la concentration en acide sulfurique, l'ajout de métabisulfite de sodium et le temps de lixiviation ont été étudiés sur 3 niveaux de lixiviation (Tableau 37). L'extraction du Mn a été étudiée à partir de résidus ayant déjà subi l'étape de lixiviation du Zn. Une liste des expériences réalisées pour l'extraction du Zn et du Mn est présentée dans le Tableau 38. Le nombre de tests N nécessaires a été calculé selon l'équation suivante :

Équation 88
$$N = n(2k(k - 1) + C_0)$$

où k est le nombre de facteurs ($k = 3$), C_0 le nombre de point centraux, et n le nombre d'étapes de lixiviation ($n=3$) (Moradi *et al.*, 2013). Le nombre de tests nécessaires est de 51 pour chaque plan d'expériences Box-Behnken. Le Tableau 37 montre les paramètres et leurs niveaux pour l'extraction du Zn et du Mn. Ces paramètres ont été sélectionnés à partir d'expériences préliminaires et de la revue de

bibliographie. Chaque variable indépendante a été codée sur trois niveaux -1; 0 et +1. Les variables X_i sont codées selon la relation suivante :

Équation 89
$$x_i = \frac{(X_i - X_0)}{\delta X}$$

où x_i , est la valeur sans dimension d'une variable indépendante, X_i est la valeur réelle d'une variable indépendante, X_0 est la valeur réelle d'une variable indépendante du point central et δX est le pas entre deux valeurs réelles (Prakash Maran *et al.*, 2013).

Les résultats ont été étudiés à l'aide du logiciel Design Expert 9.03 (Stat-ease, INC. Minneapolis, USA). Pour prédire le point optimal, une équation polynômiale du second ordre a été déterminée afin de relier les variables indépendantes et la réponse (extraction du Zn et du Mn). L'équation pour k facteurs est représentée par l'équation suivante :

Équation 90
$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_i \sum_{<j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + e_i$$

où Y représente la réponse (% d'extraction du métal désiré), x_i et x_j sont des variables (i et j ont des valeurs comprises entre 1 et k), β_0 est un coefficient d'interception, β_i , β_j , β_{ij} sont respectivement des coefficients d'interaction des termes linéaires, quadratiques et de second ordre, k est le nombre de paramètres indépendants et e_i est l'erreur (Moradi *et al.*, 2013; Prakash Maran *et al.*, 2013).

Tableau 37 Paramètres sélectionnés pour la réalisation du plan d'expériences d'extraction du Zn et du Mn

Facteur	Unité	Bas (-1)	Centre (0)	Haut (+1)
Extraction du Zn				
X1 Densité de Pulpe	kg/L	5	10	15
X2 [H ₂ SO ₄]	mol/L	0,25	0,50	0,75
X3 Temperature	°C	20	40	60
Extraction du Mn				
X1 [H ₂ SO ₄]	mol/L	0,05	0,15	0,25
X2 Temps	min	20	120	220
X3 Stochiométrie en Na ₂ S ₂ O ₅	mol Na ₂ S ₂ O ₅ /mol MnO ₂	1	2	3

Tableau 38 **Ordre de réalisation et conditions des expérimentations pour les plans d'expériences du Zn et Mn**

Ordre de l'expérience	Plan d'expérience du Zn*			Plan d'expérience du Mn*		
	X1 Zn ^a (kg/L)	X2 Zn ^a (mol/L)	X3 Zn ^a (°C)	X1 Mn ^b (mol/L)	X2 Mn ^b (min)	X3 Mn ^b
1	0	-1	-1	-1	0	1
2	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	1	0	1
4	-1	1	0	1	1	0
5	0	1	-1	0	0	0
6	-1	0	0	-1	1	0
7	-1	0	1	0	0	0
8	-1	-1	0	0	0	0
9	0	0	0	0	-1	-1
10	0	0	0	1	0	-1
11	1	0	1	1	-1	0
12	0	-1	1	0	0	0
13	0	1	1	0	-1	1
14	1	0	-1	-1	-1	0
15	1	1	0	-1	0	-1
16	0	0	0	0	1	1
17	1	-1	0	0	1	-1

^aPour l'extraction du Zn X1 Zn : Densité de pulpe (kg/L); X2 Zn : [H₂SO₄] (mol/L); X3 Zn : Température (°C).

^bPour l'extraction du Mn X1 Mn : [H₂SO₄] (mol/L); X2 Mn : Temps d'extraction (min); X3 Mn : Na₂S₂O₅ addition de la stœchiométrie (mol Na₂S₂O₅/mol 2MnO₂).

* Chaque expérience de lixiviation est répétée trois fois sur le même échantillon de boue.

2.5.2 Mise en œuvre des expériences sur 2 échelles

Les essais de lixiviations ont été réalisés à 2 échelles. La première était l'échelle du laboratoire (avec des volumes de 200 mL). Elles étaient destinées à identifier les conditions optimales de lixiviation. Pour cela, les conditions ont été choisies à l'aide d'un plan d'expérience de type Box-Behnken (présenté au [paragraphe 2.5.1](#)). Les résidus utilisés pour réaliser les expériences sont issus de la [couche C1](#) du sol de Pompey, représentative de la concentration moyenne en contaminants sur l'ensemble du profil.

La deuxième échelle, dite intermédiaire, consiste à tester les conditions établies à l'aide des plans d'expériences avec un réacteur de 4 L et sur des résidus avec des concentrations en métaux différentes. L'objectif était de démontrer l'applicabilité du procédé à d'autres types d'échantillons de boue.

À l'échelle du laboratoire, les lixiviations ont été effectuées dans des erlenmeyers de 500 mL avec chicanes (Figure 22a). Le volume de solution était fixé à 200 mL pour une densité de pulpe, une température, un temps de lixiviation et une concentration en acide et en réactifs variables (Tableaux 37 et 38). Les essais ont été menés sur une table oscillante à 150 rotations par minutes (rpm) (Agitateur, Lab-line Environne-Shaker, modèle 3528) (Figure 22b). Après lixiviation, la solution a été centrifugée durant 10 min à 365,4 g (Allerga TM6 Centrifuge, 60 Hz, 120 V, Series By Beckman Coulter™, U.S.A.) (Figure 22d). Les boues de sidérurgie ont subi 3 étapes de lixiviation. 10 mL de liquide ont été prélevés par filtration sous vide (filtre en microfibre Whatman 934-AH, taille de pore = 1,5 μm) (Figure 22c). L'échantillon a été conservé à 4 °C après ajout de 1 mL de HNO₃ concentré avant d'être analysé par ICP-AES. Le pH et le E des solutions a été déterminé avec un multimètre (paragraphe 2.3.2).



Figure 22 Photographie des équipements utilisés pour les tests du plan d'expérience, a. Erlenmeyer à chicanes de 500 mL, b. Agitateur avec bain-marie, c. Équipement de filtration, d. Centrifugeuse.

À l'échelle intermédiaire, la lixiviation a été effectuée avec plusieurs types de solides (couches A, C2, D, Mo et un mélange issu des couches A, B, C2 et D (Tableau 33)) (Figure 23c). Les tests ont été réalisés dans un réacteur de 8,5 L avec chicanes, afin d'améliorer l'agitation, en mélangeant 400 g équivalent sec de solide à 4 L de solution de lixiviation (Figure 23a et b). La suspension a été agitée avec une hélice axiale à 3 pales en acier inoxydable de 7,5 cm de diamètre. La vitesse d'agitation a été fixée à 700 rpm à l'aide d'un photo tachymètre Extech 461893. Des étapes de rinçages réalisées dans les mêmes conditions que les étapes de lixiviation ont été ajoutées. Après chaque étape de lixiviation et de rinçage, le solide a été séparé de la phase liquide par centrifugation dans les mêmes conditions qu'à l'échelle laboratoire. Les méthodes d'analyses des solutions après lixiviation sont les mêmes qu'à l'échelle laboratoire. Le résidu a été séché une nuit dans un four à 60 °C, jusqu'à masse constante, avant d'être minéralisé et analysé par ICP-AES (paragraphe 2.3.4).

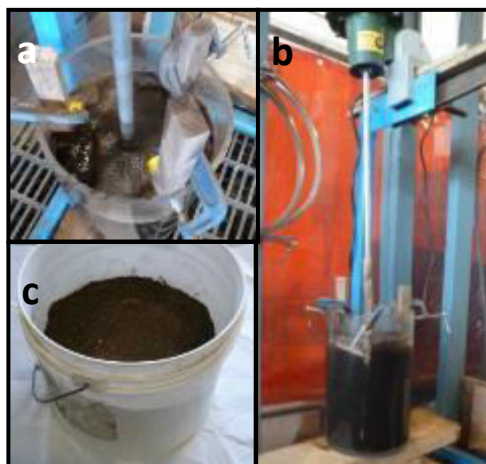


Figure 23 Montage de lixiviation à l'échelle intermédiaire : a et b. et Boues de sidérurgie c.

2.6 Purification des solutions

2.6.1 Purification des solutions concentrées en Zn

Des essais de précipitation ont été réalisés à l'échelle laboratoire afin d'éliminer les métaux comme l'Al et le Fe des solutions de lixiviation avant récupération du Zn. Les expériences de précipitation ont été menées en triplicat avec 150 mL de solution dans des béchers de 200 mL sous agitation magnétique à 150 rpm. Le pH a été respectivement ajusté à 4, 5, 6, 7 et 8 à l'aide de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou d'une solution de NaOH à 100 g/L (Figure 24). Pour chacun des pH et des réactifs, la solution a été laissée décanter 8 heures, les surnageants ont été filtrés et analysés par ICP-AES comme pour les étapes précédentes.

En présence d'ions Fe^{2+} , il est nécessaire de les oxyder en Fe^{3+} pour permettre la précipitation du Fe en solution. Dans ces solutions, du peroxyde d'hydrogène a été ajouté alternativement avec l'ajout d'une solution de NaOH à 100 g/L afin d'augmenter le pH de la solution tout en oxydant les ions ferreux en ions ferriques. Une solution de H_2O_2 à (30%) a été utilisée afin d'atteindre 1X, 1,5X et 2X la stœchiométrie en Fe dans la solution pour un pH final de 4,50 et de 4,75.

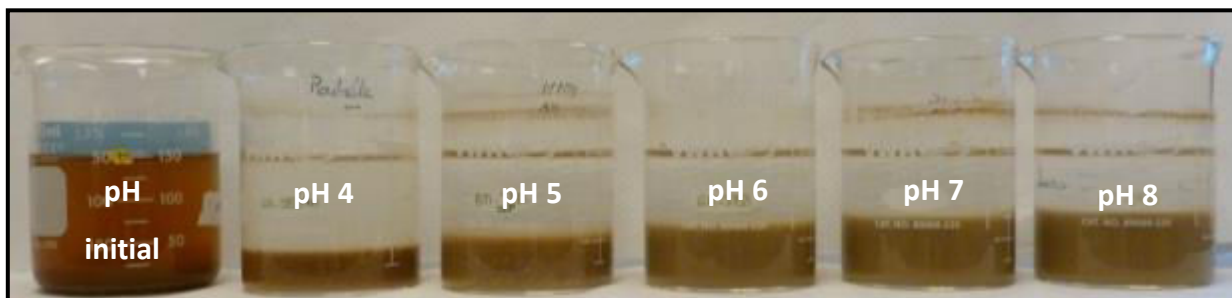


Figure 24 Solution de lixiviation avant et après des tests de précipitation sur 150 mL à différents pH

Une fois les conditions optimales déterminées (utilisation de NaOH à un pH de 4,75), des essais de précipitation ont été conduits en triplicat à une échelle de 1 L sur les solutions de lixiviation de chacun des échantillons de boues traités (Figure 25). Après une décantation de 4 h, les surnageants ont été pompés et les boues centrifugées afin de récupérer le liquide interstitiel. Le taux d'humidité dans les boues a été déterminé avant digestion à l'eau régale en triplicat et analysé à l'ICP-AES.



Figure 25 Précipitation des trois premières solutions de lixiviation du Zn

2.6.2 Purification des solutions concentrées en Mn

Pour obtenir un carbonate de manganèse pur, il est nécessaire d'enlever certains métaux par précipitation dans les solutions concentrées en Mn. Une étape de précipitation des impuretés avec du Na_2S dans les solutions de lixiviation permet d'éliminer Al, Zn et Pb sous forme de sulfures (Figure 26). Des tests ont été réalisés en ajoutant du Na_2S en fonction de la concentration en Zn résiduel, majoritaire dans la solution par rapport aux autres métaux. Le Na_2S a été ajouté en respectant 4X, 10X et 20X la stœchiométrie en Zn une première fois sans modifier le pH de la solution, et une seconde fois en fixant

préalablement le pH de la solution à 5,6 (Chow *et al.*, 2012a). Ces tests ont été réalisés sur environ 1 L de solution dans des ampoules à décanter (Figure 26). Après avoir laissé décanter les sulfures 1 h, la solution a été filtrée sous vide comme pour les essais de lixiviation avant d'être analysée par ICP-AES. Une fois les conditions optimales déterminées (pH 5,6 et 10X la stœchiométrie en Zn), des essais de 1L ont été réalisés en triplicat avec chacune des solutions de lixiviation du Mn des sols étudiés.



Figure 26 Décantation du ZnS dans une ampoule à décanter de 1L

2.7 Préparation des produits à base de Zn, Mn et Pb

2.7.1 Produits à base de Zn

2.7.1.1 Précipitation du Zn sous forme de ZnO

Des expériences ont été conduites afin de précipiter le Zn dans les solutions de lixiviation de Moyeuve (couche Mo) sous forme de ZnO (Figure 27c). Une solution de NaOH à 100 g/L a été ajoutée à 100 mL de solution en respectant 0,5X, 0,75X et 1X la stœchiométrie en Zn. La solution a ensuite été filtrée sous vide comme pour les essais de lixiviation avec d'être analysée par ICP-AES. Des tests de précipitation de 1 L ont été réalisés en triplicat avec les conditions optimales d'opération (NaOH ajouté selon 1X la stœchiométrie en Zn) (Figure 27a et b). La gâteau a ensuite été filtré sur un filtre en papier Fisher Scientific 08-790-12G (taille de pore = 20-25 μm) (Figure 27c) et séché dans une étuve à 30 °C. Deux

étapes supplémentaires de rinçage à l'eau ultra-pure (10% massique) ont été nécessaires afin d'éliminer le Na_2SO_4 dans les précipités de ZnO. Le produit final sec a été analysé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) Dispersive des Rayon X (EDX) et par Diffraction au Rayon X (DRX) pour permettre une étude qualitative locale et globale des matériaux.

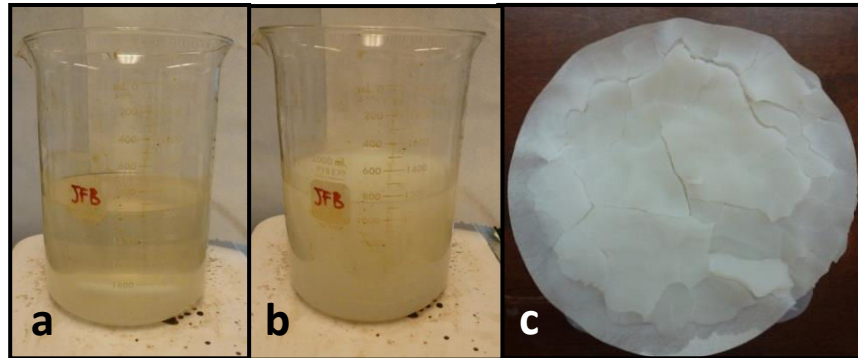


Figure 27 Traitement des effluents par précipitation : a et b. Solution concentrées en Zn avant ajout d'une solution de NaOH, c. Gâteau de ZnO.

2.7.1.2 Précipitation du Zn sous forme de ZnS

Des expériences de précipitation de ZnS ont été menées par ajout de Na_2S dans les solutions de lixiviation du Zn. Na_2S a été ajouté en respectant 2X, 5X et 10X la stœchiométrie en Zn. Ces tests ont été réalisés dans les mêmes conditions que les précipitations des impuretés d'Al, Pb et Zn sous forme de sulfures. Une fois les conditions optimales déterminées (2X la stœchiométrie en Zn), des essais de 1 L ont été effectués en triplicat sur chacune des solutions de lixiviation du Zn des sols étudiés. La Figure 28 présente les précipités de Zn obtenus.



Figure 28 Précipité de ZnS

2.7.1.3 Électrodéposition du Zn

Des expériences d'électrodépositions ont été réalisées afin d'évaluer la capacité à récupérer le Zn contenu dans les solutions de lixiviation des résidus de Moyeuvre (Figure 16). Les tests ont été menés dans une cellule électrochimique d'une capacité de 2 L mesurant 2,5 cm (largeur), 12 cm (longueur) et 12 cm (profondeur) (Figure 29b), agitée par un barreau aimanté à 550 rpm. La cellule est constituée de 4 cathodes en acier inoxydable de 220 cm² et de 4 anodes en titane recouverte d'oxyde d'iridium (Ti/IrO₂) branchées en courant continu à un générateur (DC power supply Xantrex XFR40-70 – Aca Tmetrix inc Mississauga, ON, Canada). Les tests ont été réalisés à plusieurs intensités : 1, 4, 10 et 15 A. L'intensité fixée correspond à l'intensité totale, elle est divisée en 4 par un répartiteur de courant (Figure 29a). La répartition est contrôlée grâce à une pince ampérométrique. Pour suivre l'évolution de la concentration en Zn dans la solution, 10 mL de solution ont été prélevés toutes les 15 min jusqu'à 90 min puis toutes les 60 min jusqu'à 240 min. A chaque prélèvement, le pH est mesuré. La Figure 29c montre les cathodes en acier après et avant électrodéposition du Zn.

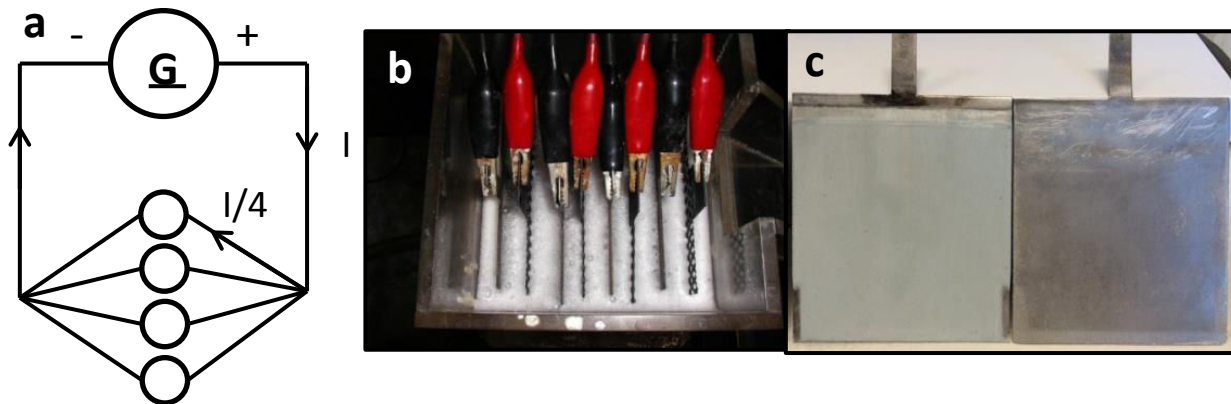


Figure 29 a. Schéma du montage d'électrodéposition utilisé, b. Photo du montage d'électrodéposition, c. Cathodes en acier inoxydable après et avant électrodéposition du Zn

2.7.2 Produits à base de Mn

Des expériences de précipitation du Mn sous forme de carbonate ont été réalisées afin de récupérer le Mn sous forme pure et revalorisable. Les tests ont consisté à étudier la précipitation du MnCO₃ à partir de solutions de lixiviations concentrées en Mn par ajout d'une solution de Na₂CO₃ à 100 g/L (Figure 30a). Cette solution a été ajoutée à 100 mL de deux solutions de concentration en Mn différentes, afin

d'atteindre 0,8X, 0,9X, 1,0X et 1,1X la stœchiométrie en Mn. La solution a été filtrée à travers un filtre en microfibre Whatman 934-AH (taille de pore = 1,5 μm), le gâteau a été séché à 30 °C dans une étuve et le filtrat analysé par ICP-AES. Une fois sec, environ 0,2 g du carbonate a été digéré en triplicat dans l'eau régale avant d'être analysé par ICP-AES. Après avoir déterminé les conditions optimales de précipitation du Mn (ajout de Na_2CO_3 jusqu'à pH 8,5), des tests de précipitation ont été réalisés en triplicat sur 1 L de solution pour chacun des résidus lixiviés (Figure 30a et b). Le carbonate a ensuite été filtré comme pour le précipité de ZnO (Figure 30c), puis séché (Figure 30d et e) et analysé comme dans l'étape précédente. Pour augmenter la pureté du produit, le précipité a été rincé deux fois 10 min à l'eau ultra pure (10 % massique) afin d'éliminer le Na_2SO_4 et le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$. Le produit final a été analysé par MEB-EDX et par DRX pour permettre une étude des précipités.

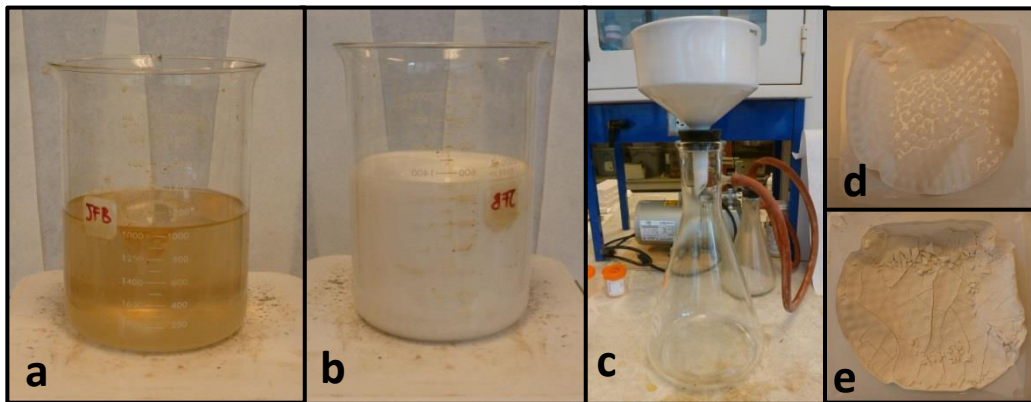


Figure 30 a et b. Solutions concentrées en Mn avant et après ajout d'une solution de Na_2CO_3 , b. Équipement de filtration du MnCO_3 , c et d. Gâteaux de MnCO_3 .

2.7.3 Produits à base de Pb

Les résidus finaux concentrés ont été minéralisés et analysés par ICP-AES après broyage et minéralisation à l'eau régale. Une étude MEB-EDX et DRX a été menée sur les résidus secs afin d'obtenir des informations qualitatives sur les résidus obtenus.

Les matériels et méthodes analytiques décrites dans ce chapitre ont présenté la façon dont ont été opérés l'ensemble des essais et des analyses. Le prochain chapitre présentera les résultats obtenus lors des plans d'expériences et au cours des tests de lixiviation, purification et récupération des métaux sur une échelle laboratoire et intermédiaire.

3 Résultats et discussion

3.1 Introduction

Cette partie présente l'ensemble des résultats obtenus au cours du projet. Le premier objectif a été de déterminer les caractéristiques principales des boues étudiées (teneur en métaux, granulométrie, fraction massique d'humidité). Le second objectif a été d'identifier, à l'aide d'expériences préliminaires, les paramètres du procédé qui ont un impact sur les rendements d'extraction des métaux (concentration en acide et du temps de lixiviation). Une fois ces objectifs atteints, nous avons construit deux plans d'expériences pour optimiser la lixiviation du Zn et Mn sur plusieurs paramètres : concentration en acide, temps de lixiviation, ajout de réactifs, température et densité de pulpe. Après avoir validé mathématiquement les modèles obtenus, nous avons déterminé les conditions optimales d'extraction du Zn et Mn à l'aide d'une application numérique d'optimisation des résultats du logiciel Design Expert. Ensuite, nous avons appliqué les paramètres de lixiviation sur cinq types de boues de sidérurgie différentes à une échelle intermédiaire (4 L). Des essais de purification et de récupération du Zn et du Mn ont ensuite été menés sur les effluents une échelle laboratoire (150 – 200 mL) et intermédiaire (4 L) en respectant la méthode présentée par la [Figure 14](#). Les principales impuretés telles que l'Al et Fe ont été précipitées. Le Zn contenu dans les lixiviats a été récupéré sous forme de sulfure, oxyde et métallique par électrodéposition. Le Mn a été précipité sous forme de carbonate et un résidu riche en Pb a été créé. Pour finir, des analyses MEB-EDX et DRX ont été réalisées sur le ZnO, MnCO₃ et les résidus riches en Pb obtenus, afin d'identifier les caractéristiques chimiques et la pureté des produits en vue d'une revalorisation.

3.2 Caractérisation des boues sidérurgiques

Des expériences de caractérisation ont été réalisées à partir d'échantillons de boues des couches A, C1, C2, D et M du site de Pompey et de la couche Mo du site de Moyeuivre. Les méthodes d'échantillonnage et de caractérisation des composés métalliques présents dans les boues ont été présentées dans la [partie 2](#) matériels et méthodes.

3.2.1 Granulométrie et teneur en métaux

Les analyses granulométriques des boues ont été effectuées en triplicat par granulométrie laser, la méthode d'analyse est présentée dans la [partie 2.3.3](#). Les résultats des analyses granulométriques des échantillons de boues étudiés au cours de ce projet ont été présentés dans le [Tableau 39](#). La distribution des boues est dominée par les limons fins (2-20 μm), qui représentent 38 à 54% (m/m) des particules pour les couches du site de Pompey et 71% (m/m) des particules de la couche Mo du site de Moyeuve. La deuxième fraction dominante est celle des sables fins (50-200 μm), avec une teneur comprise entre 14 et 39%. La proportion des limons grossiers (20-50 μm) est plus faible et varie entre 13 et 23%.

La taille des particules a une influence importante lors des étapes de lixiviation des métaux. En effet, des particules fines (2-20 μm) ont une « grande » surface de contact avec la solution. Or, la vitesse de solubilisation d'un solide augmente avec l'aire d'interface solide/liquide. Ici, la forte proportion de particules fines dans les échantillons laisse présager une cinétique de lixiviation rapide des boues.

Tableau 39 Distribution granulométrique des échantillons de boues selon cinq fractions (<2 μm ; 2-20 μm ; 20-50 μm ; 50-200 μm et 200-2000 μm) réalisée par granulométrie laser

Couche	Argile < 2 μm % (m/m)	limons fins 2-20 μm % (m/m)	limons grossiers 20-50 μm % (m/m)	sables fins 50-200 μm % (m/m)	sables grossiers 200-2000 μm % (m/m)
A	0,8	38	23	36	2,8
B	6,6	53	19	21	2,9
C2	0,6	42	15	39	3,0
D	0,6	54	14	28	3,9
E	0,0	71	13	14	1,1
Mixte	1,9	50	20	27	2,5

Les fractions sont représentées en % massique et la somme des fractions est égale à 100%.

La [Figure 31](#) représente la distribution graphique des particules analysées en fonction de leur diamètre à l'aide d'un granulomètre laser. Les courbes de répartition de la taille des particules sont semblables pour les échantillons des couches A, C2, D et M du site de Pompey avec une prédominance des limons fins (2-20 μm) et des sables fins (50-200 μm). La couche Mo du site de Moyeuve est presque exclusivement composée de limons fins (2-20 μm).

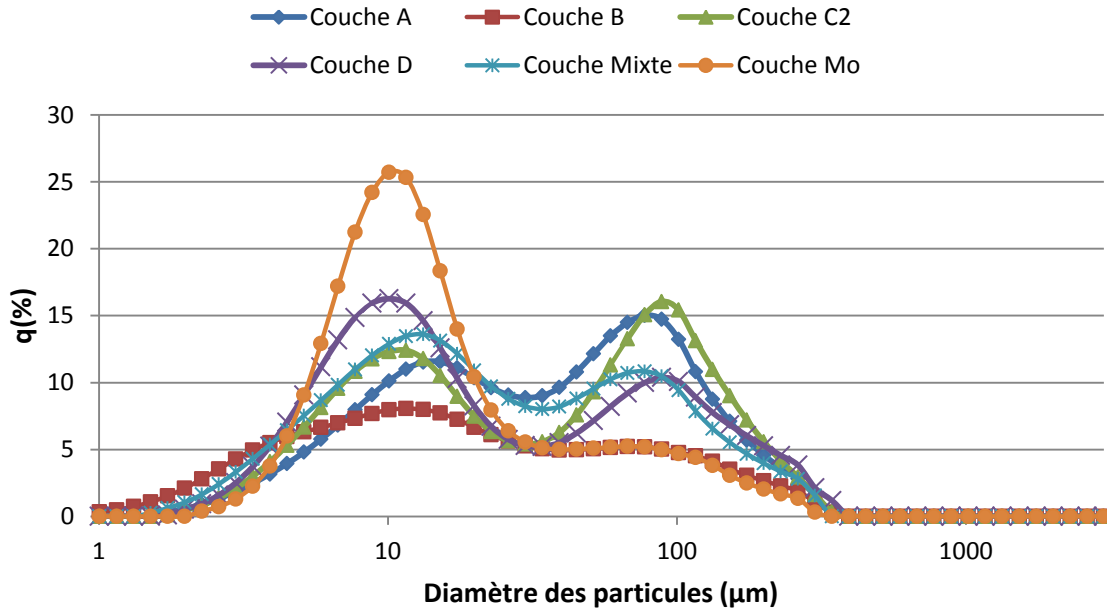


Figure 31 Distribution granulométrique des échantillons de boues en % massique en fonction du diamètre des particules réalisée par granulométrie laser

Les teneurs en métaux et les taux d'humidités des échantillons de boues de sidérurgie sont présentées dans le [Tableau 40](#). Les teneurs en eau mesurées varient entre 67,1 et 77,1% et indiquent une forte rétention. A titre de comparaison, la teneur en eau des sols minéraux est comprise généralement entre 5 et 40% (Musy *et al.*, 1991). La composition des échantillons est dominée par la présence de Mn, Al, Ca, Fe, Zn et Pb. Les teneurs en Zn, Mn et Pb mesurées peuvent respectivement atteindre 344, 279 et 95,4 g/kg de boue sèche dans certaines couches. On rappelle que les différentes couches du profil ont été choisies pour leur concentration en métaux très variables, afin de tester la capacité d'extraction en métaux du procédé sur une large gamme d'application. La couche A présente une forte teneur en Mn (279 g/kg de boue sèche), mais une faible concentration en Zn (7,74 g/kg) et en Pb (3,93 g/kg) en comparaison avec les couches C2 et Mo. La couche Mo est majoritairement composée de Zn (334 g/kg) et de Pb (95,4 g/kg) mais est pratiquement dépourvue de Mn (0,67 g/kg).

La couche C1 a été choisie pour les tests préliminaires et d'optimisation des paramètres du procédé car elle est représentative de la concentration moyenne en métaux dans le profil du technosol de Pompey (Huot, 2013). La prochaine partie présente les premiers tests préliminaires de lixiviation réalisés sur la couche C1.

Tableau 40 Fraction massique d'humidité (%) et teneurs en métaux (g/kg, base sèche) des échantillons de boues de sidérurgie étudiés

Couche	Fraction massique d'humidité	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn	Zn	S	Na
A	77,1 ± 0,5	279 ± 3	3,93 ± 0,12	58,0 ± 0,4	7,88 ± 0,7	56,7 ± 0,7	12,7 ± 0,2	16,6 ± 0,2	0,51 ± 0,05	7,74 ± 0,05	1,15 ± 0,13	1,08 ± 0,01
B	60,8 ± 0,3	43,9 ± 1,8	30,3 ± 1,3	55,3 ± 2,4	17,7 ± 0,7	131 ± 5	24,5 ± 0,2	12,0 ± 0,5	7,27 ± 0,21	43,4 ± 2,0	4,76 ± 0,49	< LD
C1	67,8 ± 0,1	198 ± 5	72,9 ± 2,2	45,3 ± 1,0	7,20 ± 0,49	56,3 ± 1,8	52,2 ± 1,9	11,5 ± 0,2	13,0 ± 0,5	18,7 ± 1,1	3,23 ± 0,16	< LD
C2	72,9 ± 0,5	170 ± 2	63,7 ± 1,0	37,1 ± 0,6	6,82 ± 0,97	47,6 ± 0,9	44,2 ± 0,5	9,82 ± 0,1	10,7 ± 0,4	16,4 ± 0,2	10,0 ± 0,5	1,64 ± 0,11
D	67,1 ± 0,4	55,9 ± 1,3	26,5 ± 0,4	53,6 ± 1,2	8,43 ± 0,21	94,9 ± 2,2	31,6 ± 0,6	17,7 ± 0,4	3,77 ± 0,57	25,5 ± 0,6	10,7 ± 0,2	1,81 ± 0,11
Mo	67,9 ± 1,0	0,67 ± 0,02	95,4 ± 3,0	17,5 ± 0,6	11,2 ± 4,4	10,7 ± 0,4	54,8 ± 2,0	2,20 ± 0,08	0,84 ± 0,18	344 ± 11	12,0 ± 0,6	< LD
Mixte	68,9 ± 0,3	108 ± 1	36,8 ± 0,4	46,4 ± 0,3	9,83 ± 0,58	82,9 ± 1,5	30,6 ± 0,3	13,9 ± 0,3	7,50 ± 0,14	23,5 ± 0,5	4,36 ± 0,08	1,90 ± 0,01

3.3 Lixiviation du Zn et du Mn

3.3.1 Essais préliminaires

Des expériences préliminaires ont permis d'étudier l'influence de la concentration en acide sulfurique sur la dissolution des métaux dans les boues de sidérurgie de la couche C1 du site de Pompey. Quatre concentrations en H_2SO_4 ont été testées (0,25 – 0,50 – 1,00 et 2,00 mol/L) avec un ratio solide-liquide fixé à 5% (5 g équivalent sec de la couche C1 mis en suspension avec 100 mL de solution) pendant 30 min. Les essais ont été réalisés dans des erlenmeyers à chicanes de 500 mL placés sur une table d'agitation à 150 rpm. Le mode opératoire et la méthode d'analyse des échantillons ont été présentés dans le [paragraphe 2.5.2](#). La [Figure 32](#) expose les rendements de solubilisation des principaux métaux pour des concentrations en acide sulfurique de 0,25 – 0,50 – 1,00 et 2,00 mol/L.

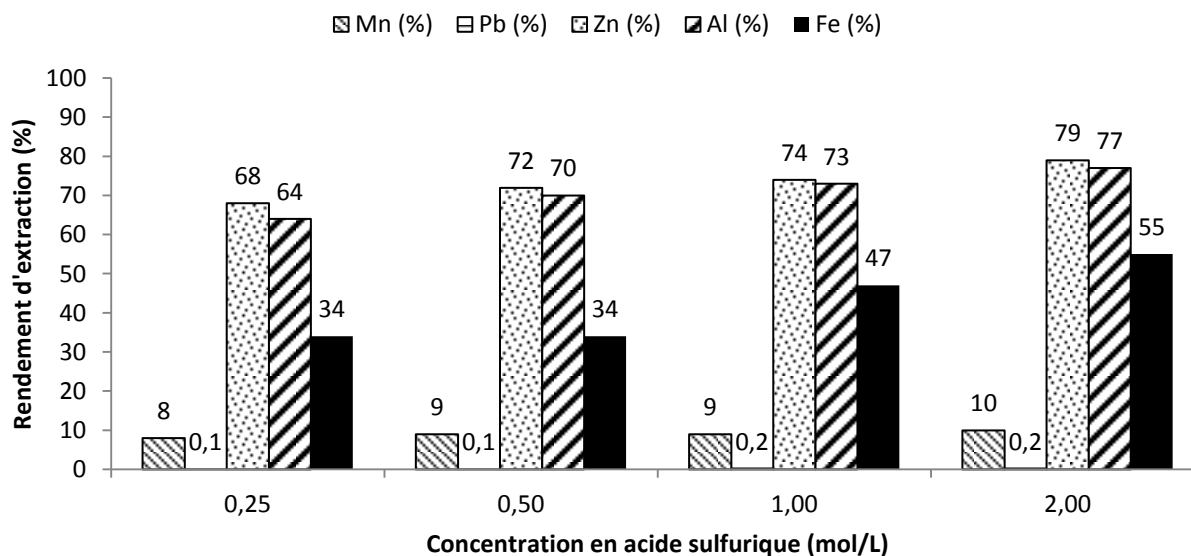


Figure 32 Rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés en fonction de la concentration en acide sulfurique (Conditions : 1 étape de lixiviation, T = 20 °C, SL = 5%, couche C1)

Les résultats de la [Figure 32](#) montrent que la concentration en acide sulfurique a une forte influence sur la lixiviation de l'Al, Fe et Zn. Pour une concentration de 0,25 mol/L, les rendements d'extraction d'Al, Fe et Zn sont respectivement de 68%, 64% et 34%. Une concentration de 2,00 mol/L permet d'extraire 79% du Zn, 77% d'Al et 55% de Fe. L'augmentation de la concentration en acide sulfurique permet une légère

amélioration de l'extraction en Zn, mais aussi une plus forte solubilisation d'impuretés comme Al et Fe. Uniquement 10% du Mn et 0,2% du Pb ont été solubilisés avec une concentration de 2,00 mol/L. Ces résultats sont en accord avec l'étude bibliographique. En effet, l'acide sulfurique, même à faible concentration, permet une bonne solubilisation du Zn (Shawabkeh, 2010). Cependant l'extraction du Mn(IV) doit être réalisée dans des conditions réductrices (ajout d'un réducteur) avec l'acide sulfurique (Naik *et al.*, 2000) et le Pb est peu soluble en milieu sulfurique (Peters, 1992).

La Figure 33 présente une étude cinétique de la solubilisation des principaux métaux en fonction du temps pour une concentration de 0,25 mol/L. Des échantillons de 10 mL ont été prélevés après 10, 20, 30, 40, 60, 120, 180 et 240 min de lixiviation. Le graphique montre que 53% du Zn a été lixivié après 10 min d'agitation, indiquant que la cinétique de lixiviation du Zn avec l'acide sulfurique est rapide. Les rendements augmentent ensuite légèrement jusqu'à 60 min de lixiviation (55% d'extraction du Zn) puis ils diminuent progressivement en fonction du temps, probablement à cause d'une légère augmentation du pH permettant la précipitation de l'Al et du Zn. La forte proportion de particules fines dans les boues a permis une cinétique de lixiviation rapide du Zn. Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux qui ont mis en évidence la solubilisation rapide du Zn (10 à 20 min) dans une solution d'acide sulfurique (Shawabkeh, 2010; Trung *et al.*, 2011). Le temps optimal de lixiviation se situe entre 10 et 30 min. Par mesure de précaution et en prenant en compte que les couches de boues de sidérurgie ne présentent pas toutes la même concentration en métaux, le temps de lixiviation a été fixé à 30 min.

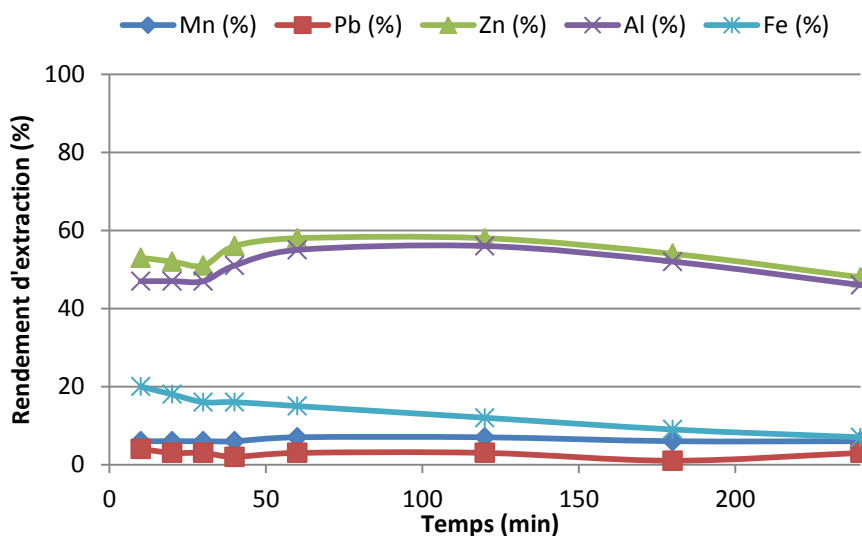


Figure 33 Rendement d'extraction (%) des principaux métaux étudiés en fonction du temps de lixiviation sulfurique (Conditions : 1 étape de lixiviation, T = 20 °C, S/L = 10%, [H₂SO₄] = 0,25 mol/L, couche C1)

D'après ces observations, la concentration en acide sulfurique a une forte influence sur l'extraction d'Al, Fe et Zn. Une concentration élevée n'est cependant pas nécessaire car elle ne permet pas une augmentation significative du rendement d'extraction du Zn et engendre une augmentation des coûts en réactifs importants. Une lixiviation autour de 0,25 mol/L est suffisante pour permettre une extraction du Zn. D'autres paramètres comme la densité de pulpe, la température et le nombre d'étapes de lixiviation peuvent naturellement influencer l'extraction du Zn et doivent être pris en compte lors du développement du procédé.

D'après les résultats et la revue de bibliographie, le Mn doit être préalablement réduit sous forme divalente avant d'être solubilisé (Naik *et al.*, 2000). L'équation 19 (réaction de réduction du MnO₂) indique que la concentration en réducteur (Na₂S₂O₅) et la présence d'acide sulfurique influencent l'extraction du Mn. Le temps de lixiviation a un effet importante sur l'extraction du Mn ; Naik *et al.* (2000) conseillent une lixiviation rapide (5 min) mais certaines études conseillent une temps de rétention plus long (3 h) (Acharya *et al.*, 1999). L'étude du temps de lixiviation de l'extraction du Mn doit donc être réalisée sur un large domaine. La température n'a aucune influence sur l'extraction du Mn, la réduction du MnO₂ étant une réaction exothermique, une température de lixiviation plus élevée ne permet pas d'augmenter la solubilisation du Mn (Chow *et al.*, 2012a). Le nombre d'étapes de lixiviation et le ratio solide liquide influencent la solubilisation du Mn et doivent être étudiés.

3.3.2 Optimisation de la lixiviation du Zn et du Mn à partir des plans d'expériences

La partie précédente et la revue de littérature ont montré que l'extraction du Zn et Mn présents dans les boues de sidérurgie pouvait être influencée par différents facteurs comme : le ratio solide liquide, la température, la concentration en acide sulfurique, le temps de lixiviation et la concentration en réactifs. Les études expérimentales ont montré que Zn était facilement lixivié avec l'acide sulfurique. D'un autre côté, Mn est très peu lixivié par l'acide sulfurique et reste concentré dans les résidus. Afin d'extraire le Zn et le Mn sélectivement, un premier plan d'expérience de type Box-Behnken est développé pour étudier l'extraction du Zn. A partir des résidus après l'extraction du Zn, un deuxième plan d'expérience va être créé afin d'étudier l'extraction du Mn. L'utilisation d'un plan d'expériences a été privilégié afin d'estimer l'influence de chaque paramètre sur la solubilisation des métaux désirés. Pour l'extraction du Zn, les paramètres étudiés sont : la densité de pulpe (5 – 10 – 15%), la concentration en acide (0,25 – 0,50 – 0,75 mol/L), la température (20 – 40 – 60 °C) et le nombre d'étapes de lixiviation (1 – 2 – 3). Ensuite, les conditions optimales d'extraction du Zn ont été appliquées à une échelle plus grande, avec

un réacteur de 4 L afin de générer une quantité suffisante de résidu pour la mise en œuvre d'un deuxième plan d'expériences sur l'extraction du Mn. Les paramètres étudiés pour l'extraction du Mn sont : la concentration en acide sulfurique (0,05 – 0,15 – 0,25 mol/L), le temps de lixiviation (20 – 120 – 240 min), le rapport stœchiométrique Na₂S₂O₅/Mn (1 – 2 – 3) et le nombre d'étapes de lixiviation (1 – 2 – 3). Le [Tableau 41](#) présente les expérimentations réalisées et les résultats d'extraction du Zn et Mn. Les rendements d'extraction du Zn sont compris entre 13,6 et 85,6% et les rendements d'extraction du Mn entre 3,3 et 100%. La large gamme couverte par les rendements d'extraction du Zn et du Mn confirme la cohérence des paramètres sélectionnés. Ainsi, dans les deux cas, on étudie l'influence de 4 paramètres avec pour chacun 3 valeurs. Les plans d'expériences étudiés comprennent trois facteurs à trois niveaux (12 expériences) avec cinq réplicats au centre du domaine expérimental (17 expériences) pour trois facteurs catégoriques (nombre d'étape de lixiviation), soit un total de 51 expériences par surface de réponses. Le nombre d'étapes de lixiviation est un facteur catégorique car il ne peut prendre que des valeurs entières, ici 1,2 et 3, contrairement à d'autres facteurs comme la concentration par exemple.

Les prochaines parties présentent l'effet des différents facteurs étudiés sur le rendement d'extraction du Zn. Dans cette étude, trois surfaces de réponses ont été construites pour montrer l'effet de ces variables sur le rendement d'extraction du Zn ([Figures 35a, b et c](#)).

L'analyse et le traitement informatique des données obtenues sur l'extraction du Zn et Mn ont été réalisés par le logiciel Design Expert 9.0.3 (Stat-ease, Inc. Minneapolis, USA). Les réponses mesurées ont été représentées sous la forme d'une fonction polynomiale quadratique où les coefficients sont calculés par la méthode des moindres carrés ([Équation 90](#)). Les [équations 91 et 92](#) représentent les équations quadratiques établies par le logiciel pour la solubilisation du Zn et Mn dans les boues de sidérurgie.

Équation 91
$$\text{Zn}(\%) = +70,10 - 8,87A + 8,44B + 1,79C - 19,66D(1) + 4,86 D(2) + 4,03AB - 2,26 AC - 6,11AD(1) - 0,044 AD(2) + 0,50 BC + 4,13BD(1) + 0,37BD(2) - 0,18CD(1) + 0,19CD(2) - 4,3A^2 - 4,94B^2 - 1,21C^2$$

Équation 92
$$\text{Mn}(\%) = +65,44 + 21,66A' + 1,18B' - 11,91C' - 33,25D'(1) + 9,98D'(2) - 7,81A'B' + 11,28A'C' - 17,71A'D'(1) + 10,42A'D'(2) - 0,71B'C' - 10,14 B'D'(1) + 4,96B'D'(2) + 0,47C'D'(1) - 0,67C'D'(2) - 11,81A'^2 - 10,38B'^2 + 4,88C'^2$$

Tableau 41 Conditions d'expérimentation et réponses observées par la méthodologie des plans d'expériences des rendements d'extraction du Zn et du Mn dans les boues de la couche C1

Numéro de l'expérience	X1 Zn ^a (kg/L)	X2 Zn ^a (mol/L)	X3 Zn ^a (°C)	Étape de lixiviation	Y Zn (%)	X1 Mn ^b (mol/L)	X2 Mn ^b (min)	X3 Mn ^b	Étape de lixiviation	Y Mn (%)
1	0	0	0	L3	82,5	-1	0	1	L1	3,30
2	0	-1	-1	L1	27,6	0	0	0	L2	75,4
3	0	0	0	L2	73,6	-1	1	0	L2	29,2
4	0	0	0	L2	76,8	0	0	0	L3	90,4
5	0	0	0	L3	84,9	0	0	0	L3	112
6	0	0	0	L1	45,6	1	1	0	L3	97,6
7	+1	0	-1	L2	61,0	1	0	-1	L2	95,6
8	0	0	0	L1	51,8	0	0	0	L1	26,6
9	+1	0	-1	L3	76,3	0	0	0	L2	59,1
10	0	0	0	L2	77,1	0	1	1	L2	57,3
11	-1	+1	0	L1	65,8	-1	0	1	L3	43,6
12	-1	0	+1	L3	85,6	0	-1	-1	L2	77,4
13	0	0	0	L2	77,7	1	0	1	L1	23,6
14	0	-1	+1	L2	60,7	0	0	0	L3	83,1
15	0	+1	-1	L1	55,8	1	1	0	L1	-
16	-1	0	0	L1	55,0	0	-1	1	L3	63,6
17	+1	0	+1	L3	79,7	1	-1	0	L3	96,0
18	0	0	0	L3	85,4	0	0	0	L1	30,6
19	-1	0	+1	L2	82,2	1	0	1	L2	98,3
20	0	+1	+1	L2	77,6	-1	0	-1	L2	63,2
21	-1	0	-1	L2	70,6	1	-1	0	L2	88,0
22	+1	-1	0	L3	61,3	0	-1	1	L2	52,7
23	+1	+1	0	L3	79,4	-1	1	0	L1	3,9
24	-1	+1	0	L2	79,4	0	1	1	L3	71,5
25	-1	+1	0	L3	82,1	-1	-1	0	L2	7,50
26	-1	0	-1	L3	74,0	0	1	-1	L3	104
27	-1	0	+1	L1	65,6	0	0	0	L2	70,1
28	0	+1	+1	L3	84,1	0	0	0	L1	27,4
29	0	+1	-1	L3	81,9	0	0	0	L1	31,6
30	0	0	0	L2	74,2	-1	0	-1	L3	81,0
31	-1	-1	0	L1	50,3	0	0	0	L3	87,2
32	0	0	0	L3	85,5	0	-1	-1	L1	44,6
33	0	0	0	L1	52,9	1	0	-1	L1	19,5
34	0	0	0	L1	51,8	-1	0	1	L2	20,5
35	+1	0	+1	L1	30,9	1	-1	0	L1	55,6
36	+1	0	+1	L2	63,8	-1	-1	0	L3	7,50
37	0	-1	-1	L2	60,6	0	1	-1	L2	93,2
38	0	-1	+1	L1	28,5	0	0	0	L2	71,1
39	0	+1	+1	L1	56,5	0	0	0	L1	22,1
40	+1	0	-1	L1	30,2	1	0	-1	L3	101
41	-1	-1	0	L3	76,8	0	-1	1	L1	15,1
42	0	0	0	L3	82,2	-1	1	0	L3	33,8
43	-1	-1	0	L2	71,6	-1	-1	0	L1	7,50
44	+1	0	0	L2	38,8	0	0	0	L2	89,9
45	+1	+1	0	L1	42,2	1	1	0	L2	95,1
46	0	+1	-1	L2	76,2	0	0	0	L3	104
47	-1	+1	0	L2	68,8	1	0	1	L3	103
48	0	-1	+1	L3	77,6	-1	0	-1	L1	49,6
49	0	-1	-1	L3	80,3	0	-1	-1	L3	89,3
50	0	0	0	L1	49,5	0	1	1	L1	15,1
51	+1	-1	0	L1	13,6	0	1	-1	L1	35,0

^aPour l'extraction du Zn X1 Zn : Densité de pulpe (kg/L); X2 Zn : [H₂SO₄] (mol/L); X3 Zn : Température (°C).

^bPour l'extraction du Mn X1 Mn : [H₂SO₄] (mol/L); X2 Mn : Temps d'extraction (min); X3 Mn : mol Na₂S₂O₅/ mol 2MnO₂.

Dans l'équation 91, les termes A, B, C et D correspondent respectivement aux variables indépendantes : densité de pulpe, concentration en acide, température et étape de lixiviation. Dans l'équation 92, les termes A', B', C' et D' correspondent respectivement aux variables indépendantes : concentration en acide, temps de lixiviation, stœchiométrie en $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ et étape de lixiviation. Le signe du coefficient de chaque terme indique l'influence de la variable sur la réponse (Jin *et al.*, 2014; Vargas *et al.*, 2012). Par exemple, dans l'équation 91, la densité de pulpe a un effet négatif sur l'extraction du Zn (coefficient : -8,87). Cependant, l'extraction du Zn est influencée positivement par la concentration en acide (+8,84) et par la température avec un impact plus faible (+1,79). L'équation 92 indique que la concentration en acide a un fort impact positif sur l'extraction du Mn (+21,66).

3.3.2.1 Évaluation de l'ajustement et validation du modèle

Avant d'exploiter les données obtenues, il a été nécessaire d'évaluer la qualité du modèle mathématique et de vérifier s'il résumait convenablement les résultats des tests du plan d'expériences. Plusieurs outils statistiques ont été utilisés pour certifier les modèles : l'analyse de la variance (ANOVA), le coefficient de détermination de la régression multilinéaire (R^2), le coefficient de détermination ajusté (R_A^2), l'analyse graphique des résidus, le coefficient de variation (CV) et la précision adéquate (Kamoun *et al.*, 2011). La liste des conditions à valider avant d'exploiter le modèle est présentée dans le Tableau 42.

Le test ANOVA est utilisé pour déterminer l'impact des variables indépendantes (densité de pulpe, température, *etc.*) sur les variables dépendantes (extraction du Zn et Mn) dans une analyse de régression. Le test de Fisher permet d'évaluer la pertinence du modèle en calculant le rapport de la variance attribuable à la régression à la variance résiduelle (Tableau 42). Les résultats d'analyse de la variance pour le modèle quadratique d'extraction du Zn et Mn sont présentés dans le Tableau 43. Si la valeur de Prob > F est inférieure à 0,05, le modèle est significatif. Une valeur supérieure à 0,10 indique que le modèle est non significatif (Kamoun *et al.*, 2011). Pour l'extraction du Zn et Mn, l'analyse de la variance montre que la régression est significative dans les deux cas, avec un niveau de confiance supérieur à 99,9% car la valeur du P-value est inférieure à 0,0001.

Tableau 42 Listes des conditions à valider pour évaluer la qualité du modèle mathématique (Goupy, 1997; Goupy, 2000; Kamoun *et al.*, 2011)

Test	Équation	Condition à valider
Test de Fisher	$F_{regression} = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 / v_x}{\sum (y_i - \bar{y})^2 / v_R}$	Niveau de confiance de $F_{regression} > 95\%$
Coefficient de détermination de la régression multilinéaire R^2	$R^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$	La valeur de R^2 doit être proche de 1
Coefficient de détermination ajusté R_A^2	$R_A^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \bar{y})^2 / v_x}{\sum (y_i - \bar{y})^2 / v_R}$	La valeur de R_A^2 doit être proche de 1
Analyse graphique des résidus r_i	Représentation graphique (Figures 34 a et b)	Les résidus doivent être normalement distribués autour de zéro
Coefficient de variation CV	$CV = 100 \times \frac{std. dev}{\bar{y}}$	CV < 10%
Précision adéquate	$\left[\frac{\max(y') - \min(y')}{\sqrt{\bar{V}(y')}} \right] > 4$ où $\bar{V}(y') = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n V(y') = \frac{\rho\sigma^2}{n}$	Précision adéquate < 4
Analyse du manque d'ajustement	$F_{\Delta} = \frac{SS_{\Delta}/v_{\Delta}}{SS_E/v_E} = \frac{\sum (y_i - y_i')^2 / v_R - \sum (y_i - m_i)^2 / v_E}{\sum (y_i - m_i)^2 / v_E - v_{manque\ d'ajustement\ expérimentale}}$	Condition validé si F_{Δ} est non significatif
Validation du modèle	Reproduction expérimentale des conditions optimales théoriques données par le logiciel	Comparaison de la réponse théorique et expérimentale

où y_i' est la valeur calculée à partir du modèle ;
 y_i est la valeur mesurée ;
 \bar{y} est la valeur moyenne des réponses mesurées ;
 v_x est le nombre de degrés de liberté (ddl) associés à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression ;
 v_R est le nombre de degrés de liberté associés à la somme des carrés des résidus ;
 ρ est le nombre de paramètre du modèle ;
 σ^2 est le résidu le somme des carrés du modèle ANOVA ;
 n est le nombre d'expériences réalisées ;
 V est la variance ;
 m_i est la moyenne des réponses répliquées au centre du domaine ;
 SS est la somme des carrés

Les valeurs calculées de R^2 et R_A^2 pour le modèle d'extraction du Zn sont comprises entre 0,98 et 0,97. Par conséquent plus de 97% de la variation observée est expliqué par les effets de facteurs. Dans le modèle d'extraction du Mn, les valeurs sont comprises entre 0,93 et 0,89 (Tableau 44). Plus les valeurs de R^2 et R_A^2 sont proches de l'unité, meilleur est l'ajustement du modèle.

Les coefficients de variation (CV) obtenus sont respectivement de 4,73% et 18,8% pour l'extraction du Zn et Mn (Tableau 44). Le CV est une mesure de la variation résiduelle des données par rapport à la valeur moyenne des réponses mesurées. La faible valeur du CV pour le Zn est la preuve d'une haute fiabilité du modèle (Shakeel *et al.*, 2014). En règle générale, le CV ne devrait pas être plus élevé que 10%, un CV trop élevé indique une trop grande variation de la valeur moyenne et signale que le modèle de réponse développé n'est pas adéquat (Prakash Maran *et al.*, 2012).

La précision adéquate est une mesure de l'intervalle dans la réponse prévue par rapport à son erreur associée. La valeur mesure le rapport signal/bruit, un rapport supérieur à 4 est généralement souhaitable (Cao *et al.*, 2009). Dans cette étude, la valeur est de 41,7 pour l'extraction du Zn et de 17,1 pour l'extraction du Mn (Tableau 44).

Entre la valeur mesurée y_i et la valeur calculée à partir du modèle y_i' il existe toujours un écart ou résidu r_i représenté par l'équation suivante :

Équation 93 $y_i = y_i' + r_i$

L'analyse graphique des résidus permet de vérifier que ces derniers ont été normalement distribués autour de zéro grâce au diagramme de Daniel (Figures 34a et 34b). Ces graphiques représentent les variations entre les rendements d'extraction expérimentaux et ceux prédits par le logiciel. Les données forment une ligne relativement droite dans le modèle d'extraction du Zn et Mn, par conséquent les valeurs sont distribuées normalement.

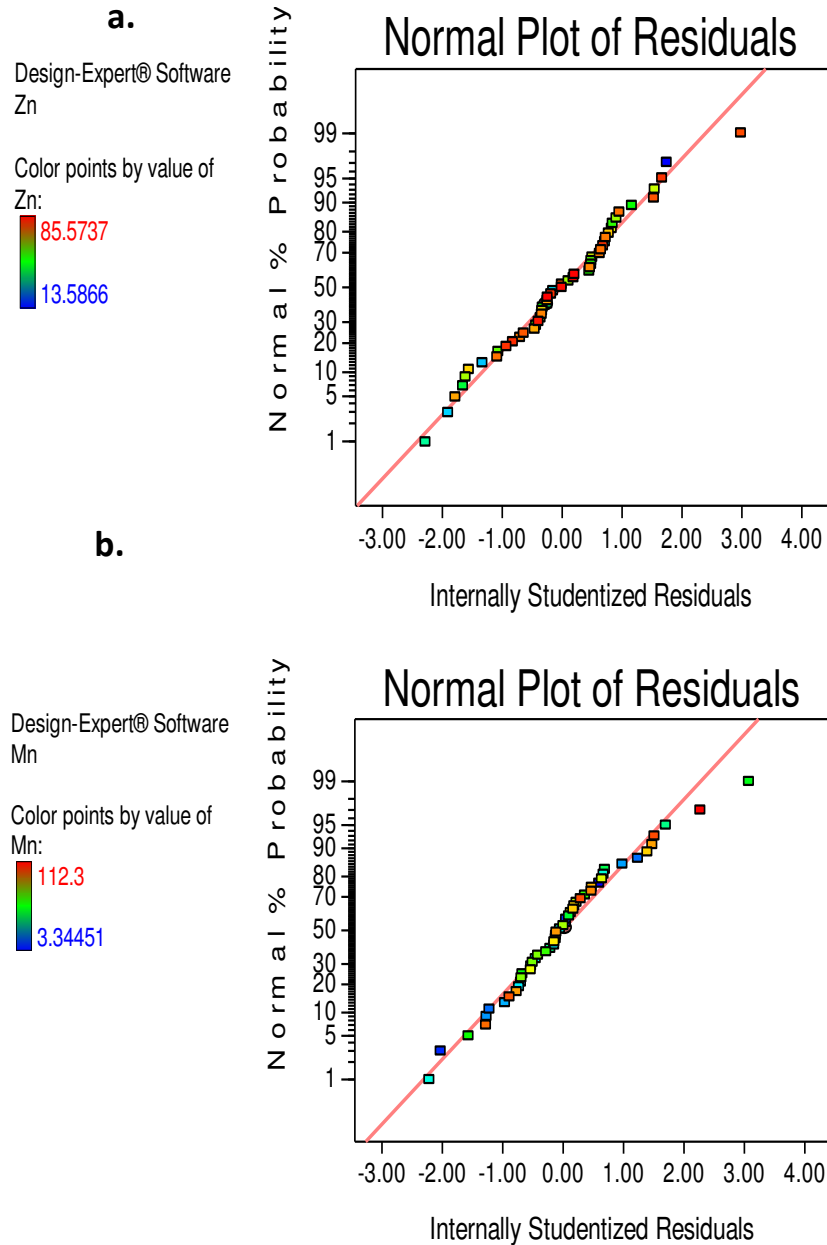


Figure 34 Variation entre les rendements expérimentaux et les rendements prédits pour les plans d'expériences du Zn (a) et du Mn (b) de la couche C1

La validation du modèle par l'analyse du manque d'ajustement est l'avant-dernière étape avant d'exploiter le modèle ajusté. Cette analyse compare la variance du manque d'ajustement à la variance expérimentale. Le modèle est validé si la valeur de ce rapport est inférieure à la valeur critique de Fisher et par conséquent non significatif. Le [Tableau 43](#) montre que le manque d'ajustement du modèle du Zn et Mn est non significatif. Ainsi, les deux modèles sont validés.

Tableau 43 Analyse de la significativité des modèles de régressions mathématique de rendement d'extraction du Zn et du Mn dans les boues de sidérurgie de la couche C1

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Valeur de F	Valeur de P Prob > F	Conclusion
Zn Modèle de régression	16135	17	949	99,7	< 0,0001	Significatif
Résidus	3872	32	121			
Manque d'ajustement	2710	20	136	1,40	0,2782	Non significatif
Erreur	1161	12	96,8			
Mn Modèle de régression	51485	17	3029	25,0	< 0,0001	Significatif
Résidus	3872	32	121			
Manque d'ajustement	2710	20	136	1,40	0,2782	Non significatif
Erreur	1161	12	96,8			

Tableau 44 Récapitulatif des outils statistiques de régression linéaires des modèles d'extraction du Zn et du Mn déterminés par l'étude ANOVA

Sources	Modèle du Zn	Modèle du Mn
R ²	0,9809	0,9301
R ² Ajusté	0,9711	0,8929
Déviation standard	3,08	11,00
C.V. %	4,73	18,80
Précision adéquate	41,75	17,06

L'analyse des différents paramètres permettant d'évaluer la qualité d'ajustement du modèle est concluante et valide les plans d'expériences du Zn et Mn. Une dernière étape de validation par des points test est cependant requise. Elle consiste à reproduire des essais à l'intérieur du modèle, généralement les conditions optimales choisies, pour comparer ces résultats expérimentaux aux valeurs théoriques données par le logiciel. Les prochaines parties présentent les résultats obtenus sur la lixiviation du Zn et Mn, les validations par les points tests ont été présentées à la fin de chaque partie.

3.3.2.2 Optimisation de la lixiviation du Zn

Un plan d'expériences de type Box-Behnken à trois facteurs et trois niveaux avec trois étapes de lixiviation a été utilisé pour étudier l'impact sur le procédé de variables comme la densité de pulpe, la

température, la concentration en acide et le nombre d'étape de lavage. Dans cette étude, trois surfaces de réponses ont été construites pour montrer l'effet de ces variables sur le rendement d'extraction du Zn (Figures 35a, b et c).

3.3.2.2.1 Effet de la température d'extraction

La Figure 35a montre les effets de la température et de la densité de pulpe sur la solubilisation du Zn. Pour une densité de pulpe comprise entre 10 et 15%, une température qui varie entre 20 et 60 °C n'a pas une réelle influence sur le rendement d'extraction du Zn. Ainsi, il n'est pas nécessaire d'utiliser une température d'extraction élevée pour améliorer l'extraction du Zn en solution, une température de 20 °C est suffisante. La température a un effet linéaire positif (+1,79) et un effet quadratique négatif faible (-4,3) sur l'extraction du Zn (Équation 91). Néanmoins, la majorité des publications indique qu'une température d'extraction élevée est conseillée pour augmenter le rendement d'extraction du Zn. Trung *et al.* (2011) ont lixivié 70% du Zn contenu dans des fines particules de boues d'un four à oxygène avec 1 mol/L d'acide sulfurique, un temps de réaction de 15 min et une température de 80 °C. Ils montrent que les conditions d'extraction du Zn varient en fonction du type de résidus lixiviés, car la composition minéralogique et chimique de chaque poussière d'aciérie est unique. Leclerc *et al.* (2003) indiquent que la lixiviation du Zn sous forme de Zn ferrite doit être réalisée avec une solution de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour un ratio molaire $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ de 10 pendant 8 h et une température de 150 °C. Kukurugya *et al.* (2015) étudient la lixiviation du Zn présent dans les phases suivantes de ZnFeO_4 et ZnO . Ils montrent que le Zn sous forme de Zn est facilement lixivié en 5 min avec une concentration en acide sulfurique de 0,5 mol/L à 20 °C. Le Zn présent sous forme de ZnFeO_4 doit être lixivié avec une concentration en acide de 1 mol/L à 80 °C. Dans les boues de sidérurgie utilisées ici, le Zn est principalement associé avec des aluminosilicates et des (hydro)xydes de Mn. Les liaisons du Zn avec ces composés sont faibles, par conséquent il est facilement lixiviable à l'acide sulfurique à 20 °C.

3.3.2.2.2 Effet de la densité de pulpe

La Figure 35c indique clairement que pour deux étapes de lixiviation, le rendement d'extraction du Zn diminue quand le ratio solide/liquide augmente. Cette observation a été confirmée par l'équation 91 : le ratio solide/liquide a un impact négatif important sur l'extraction du Zn (-8,87). Pour un ratio solide/liquide de 15%, le rendement d'extraction est inférieur à 50% alors qu'il est supérieur pour un ratio solide/liquide de 10% (Figure 35c). La Figure 35b montre également que le ratio solide/liquide a

une influence sur le rendement d'extraction du Zn, mais pour trois étapes de lixiviation : le rendement atteint 80% pour un ratio solide/liquide de 10% et une concentration en acide de 0,55 mol/L. Ces résultats sont cohérents avec des résultats antérieurs qui recommandent un ratio solide/liquide de 10% (Trung *et al.*, 2011; Yan *et al.*, 2014).

3.3.2.2.3 Effet de la concentration en acide

Les [Figures 35b et c](#) montrent l'importance de la concentration en acide sulfurique sur l'extraction du Zn. Avec trois étapes de lavage et une concentration en acide de 0,50 mol/L, plus de 80% du Zn a été solubilisé. Néanmoins, la forte concentration en acide utilisée lors de cette étape implique des coûts d'opération importants. Une solution de lixiviation avec une concentration en acide de 0,25 mol/L permet d'extraire approximativement 75% du Zn pour une utilisation en acide deux fois moins élevée. Cette observation est confirmée par le [Tableau 45](#) et [l'équation 91](#) qui indiquent que la concentration en acide est l'un des coefficients ayant le plus d'impact sur l'extraction du Zn (+8,44). Comme pour la température, la concentration en acide sulfurique nécessaire est fortement liée au type de résidu lixivié. Par conséquent, les conditions d'extraction du Zn doivent être adaptées en fonction du type de structure minéralogique de chaque résidu.

Tableau 45 Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle quadratique d'extraction du Zn de la couche C1

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Valeur de F	Valeur de P Prob > F
A-Densité de pulpe (%)	1887	1	1887	198	< 0,0001
B-Concentration en acide (mol/L)	1708	1	1708	179	< 0,0001
C-Température (°C)	77,3	1	77,3	8,12	0,0075
D- Étape de lixiviation	10692	2	5346	562	< 0,0001
AB	195	1	195	20,4	< 0,0001
AC	61,0	1	61,0	6,41	0,0163
AD	601	2	300	31,6	< 0,0001
BC	3,04	1	3,04	0,32	0,5759
BD	299	2	150	15,7	< 0,0001
CD	0,53	2	0,27	0,03	0,9724
A ²	235	1	235	24,7	< 0,0001
B ²	309	1	309	32,4	< 0,0001
C ²	18,4	1	18,4	1,93	0,1740

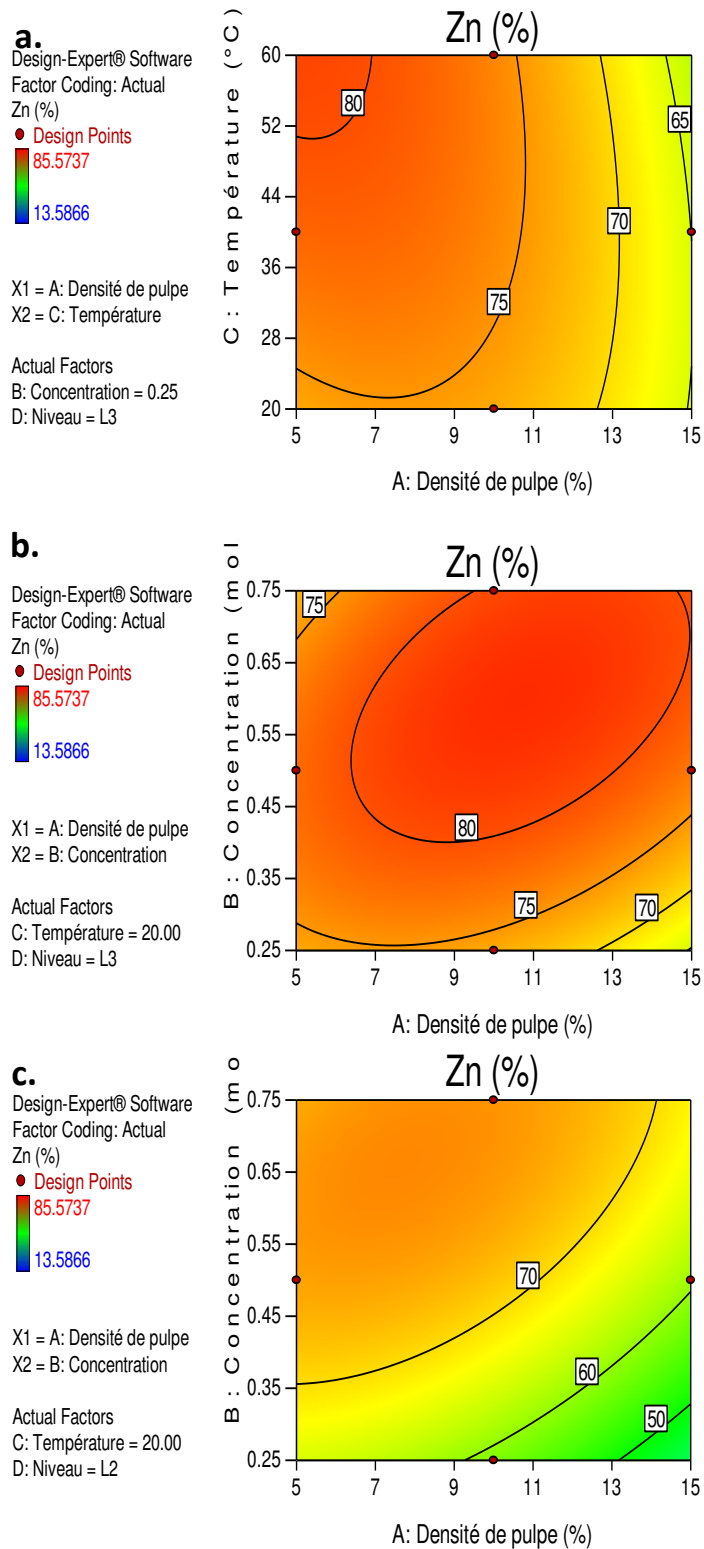


Figure 35

Surfaces de réponses montrant l'influence du ratio solide/liquide, de la concentration en acide, de la température et du nombre d'étapes de lixiviation sur le rendement d'extraction du Zn de la couche C1

3.3.2.2.4 Sélection des conditions optimales pour l'extraction du Zn

Ce travail nous permet de déterminer les conditions optimales d'extraction du Zn. Lors de cette étude l'opérateur doit fixer des niveaux de désirabilité et de préférences aux différents termes qui composent le modèle. Pour ce modèle, l'extraction du Zn (%) doit être la plus élevée possible avec un niveau d'importance de 5/5. La température et la concentration en acide doivent être minimisées avec un facteur d'importance respectivement de 3/5 et de 4/5, notamment à cause des coûts importants engendrés sur le procédé si ces facteurs sont trop élevés. Les cinq premières conditions optimales données par le logiciel sont regroupées dans le [Tableau 46](#).

Tableau 46 Liste des 5 premières solutions proposées par le logiciel pour optimiser le rendement d'extraction du Zn dans les boues de sidérurgie de la couche C1

Numéro	Densité de pulpe (%)	Concentration (mol/L)	Température (°C)	Niveau	Zn (%)	Désirabilité	
1	7,39	0,25	20	L3	74,7	0,94	Sélectionnée
2	7,43	0,25	20	L3	74,7	0,94	
3	7,34	0,25	20	L3	74,7	0,94	
4	7,26	0,25	20	L3	74,7	0,94	
5	7,56	0,25	20	L3	74,7	0,94	

La première solution du modèle recommande une densité de pulpe de 7,39%, une concentration en acide de 0,25 mol/L, une température de 20 °C et trois étapes de lixiviation pour permettre une extraction de 74,7% du Zn. Pour faciliter les calculs, il a été choisi de fixer la densité de pulpe à 10% et de garder les autres conditions de lixiviation. Ainsi, **les conditions optimales d'extraction du Zn sont : une densité de pulpe de 10%, une concentration en acide de 0,25 mol/L, une température de 20 °C et trois étapes de lixiviation.**

3.3.2.2.5 Validation des conditions à l'échelle pilote (4 L)

Les conditions d'extraction du Zn choisies ont été appliquées à plus grande échelle, avec un réacteur de 4 L, afin 1) de valider le modèle d'extraction du Zn et 2) de produire une quantité suffisante de résidus, pour permettre la réalisation du plan d'expériences sur l'extraction du Mn. Trois étapes de rinçage supplémentaires ont été ajoutées pour récupérer le Zn dans le liquide interstitiel. La [Figure 36](#) indique que les conditions optimales déterminées précédemment ont permis d'extraire 79,4% de Zn avec trois

étapes de lixiviation. Ces résultats sont légèrement supérieurs aux prédictions théoriques du logiciel Design Expert (74,7%), principalement à cause d'une meilleure agitation à échelle intermédiaire qui favorise le contact solide/liquide et la dissolution du Zn. La concentration des éléments dans les résidus obtenus est présentée dans le [Tableau 47](#). Ces résidus ont été utilisés dans la suite des expériences sur l'optimisation de l'extraction du Mn exposée dans la prochaine partie.

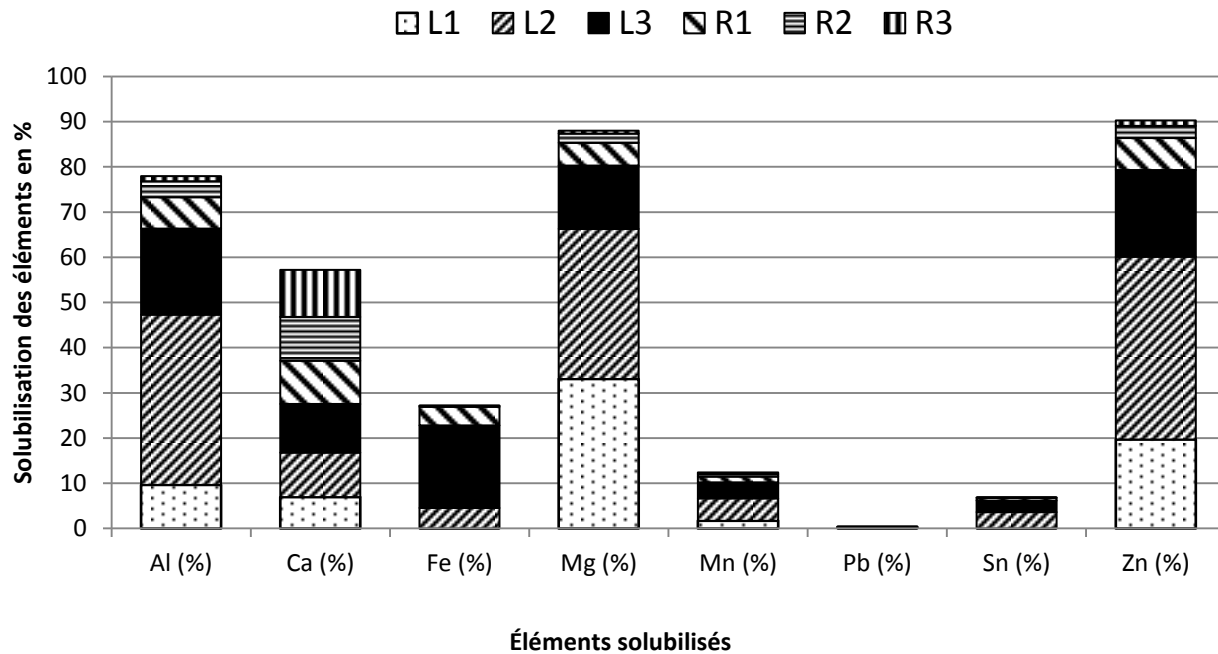


Figure 36 Solubilisation des principaux éléments lors des différentes étapes de lixiviation du Zn (Condition : S/L = 10%, [H₂SO₄] = 0,25 mol/L, T = 20 °C, t = 30 min)

Tableau 47 Teneurs en métaux (g/kg, base sèche) dans les résidus avant et après lixiviation du Zn avec 3 étapes de lavages et 3 étapes de rinçage

Éléments	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn	Zn	Na
Avant	198	72,9	43,5	7,20	56,3	52,2	11,5	13,0	18,7	< LD
Après	231	102	10,1	5,52	40,2	56,7	1,47	17,4	2,13	5,55

3.3.2.3 Optimisation de la lixiviation du Mn

Comme pour l'étude sur l'extraction du Zn, un plan d'expériences Box-Behnken avec trois facteurs à trois niveaux et trois étapes de lixiviation a été utilisé pour étudier l'impact de différents paramètres sur l'extraction du Mn. Les variables sont : la concentration en acide, le temps d'extraction, le rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$ et le nombre d'étapes de lixiviation. Ici, trois surfaces de réponse ont été tracées pour montrer l'effet de chaque variable sur le rendement d'extraction du Mn (Figure 37). Grâce à l'étude bibliographique, la température de lixiviation n'a pas été étudiée. En effet, la réaction de réduction du MnO_2 est exothermique et une élévation de la température n'est pas nécessaire (Chow *et al.*, 2012a).

3.3.2.3.1 Effet du rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$

Il est indispensable de réduire Mn(IV) insoluble dans l'acide sulfurique en Mn(II) soluble. Le SO_2 est couramment employé dans les procédés de lixiviation du minerai de Mn (Équation 19). Le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a été utilisé comme réducteur en substitut du SO_2 , principalement car l'emploi de SO_2 gazeux, toxique et inflammable nécessite la mise en place d'une installation avec des dispositifs de ventilation onéreux, pour permettre des essais sécuritaires. Le Tableau 48 indique que le rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$ est un facteur significatif pour le modèle d'extraction du Mn. La Figure 37a montre que pour un temps de lixiviation de 120 min et deux étapes de lixiviation, l'extraction du Mn atteint 100% avec un rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn} = 1$ et une concentration en acide de 0,25 mol/L. Cependant, un fort rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$ combiné avec une faible concentration en acide fait diminuer le rendement d'extraction du Mn : l'acide sulfurique réagit avec le $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (équation 92), ce qui indique qu'un apport élevé de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a un effet négatif sur la solubilisation du Mn (-11,91). L'extraction du Mn diminue de 60% à 20% quand le rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$ augmente de 1 à 3 pour une concentration d'acide sulfurique de 0,05 mol/L (Figure 37a).

3.3.2.3.2 Effet du temps de lixiviation

Les résultats (Tableau 48) indiquent que le temps d'extraction a des effets linéaires et quadratiques non significatifs sur l'extraction du Mn. Les Figures 37b et c montrent que le temps d'extraction a un faible impact sur le rendement d'extraction du Mn. Néanmoins, le rendement d'extraction du Mn atteint son maximum pour un temps de lixiviation de 120 min. La Figure 37b indique qu'après 170 min de lixiviation pour une concentration en acide sulfurique supérieure à 0,20 mol/L, le rendement d'extraction du Mn

diminue. On assiste à un phénomène de reprécipitation du Mn pour des temps de lixiviation élevés. Le temps d'extraction du Mn est fortement lié au type de résidus ou minéral étudié. Ainsi, Owusu *et al.* (2009) recommande un temps de rétention entre 4 et 5 h pour une lixiviation efficace d'un minéral de Mn avec du SO₂. En revanche, Naik *et al.* (2000) trouvent que 95% du Mn pourrait être extrait avec un temps de lixiviation de 15 min avec deux fois la stœchiométrie en SO₂ et une granulométrie du minéral inférieure à 150 µm.

3.3.2.3.3 Effet de la concentration en acide

La Figure 37a montre que la concentration en acide sulfurique a un effet important sur l'extraction du Mn. La récupération du Mn augmente de 60% à 100% quand la concentration en acide sulfurique augmente de 0,05 à 0,25 mol/L. Pour deux étapes de lixiviation et une concentration en acide de 0,25 mol/L, 100% du Mn a été extrait. Cette conclusion est confirmée par l'équation 92, qui indique que la concentration a un effet linéaire positif (+21,66) sur l'extraction du Mn.

3.3.2.3.4 Effets du nombre d'étapes de lixiviation

L'étape de lixiviation est le paramètre qui influe le plus sur l'extraction du Mn (Tableau 48). L'équation 92 indique qu'une seule étape de lixiviation a un impact négatif sur l'extraction du Mn (-33,25), mais l'ajout d'une deuxième étape a un impact positif (+9,98). D'après la Figure 37b, 100% du Mn peut être extrait avec 2 étapes de lixiviation, une troisième étape n'est donc pas nécessaire.

Tableau 48 Analyse de la variance (ANOVA) pour le modèle quadratique d'extraction du Mn de l'échantillon C1

Source	Somme des carrés	Degré de liberté	Carré moyen	Valeur de F	Valeur de P Prob > F
A'-Concentration (mol/L)	12499	1	12499	103	< 0,0001
B'-Temps de lixiviation (min)	143	1	143	1,19	0,2843
C'- Na ₂ S ₂ O ₅ stœchiométrie	3406	1	3406	28,2	< 0,0001
D'-Étape de lixiviation	25816	2	12908	107	< 0,0001
A'B'	635	1	635	5,25	0,0286
A'C'	1528	1	1528	12,6	0,0012
A'D'	3305	2	1652	13,7	< 0,0001
B'C'	6,09	1	6,09	0,05	0,8240
B'D'	1069	2	535	4,42	0,0202
C'D'	5,73	2	2,86	0,02	0,9766
A' ²	1694	1	1694	14,0	0,0007
B' ²	1308	1	1308	10,8	0,0025
C' ²	290	1	290	2,39	0,1316

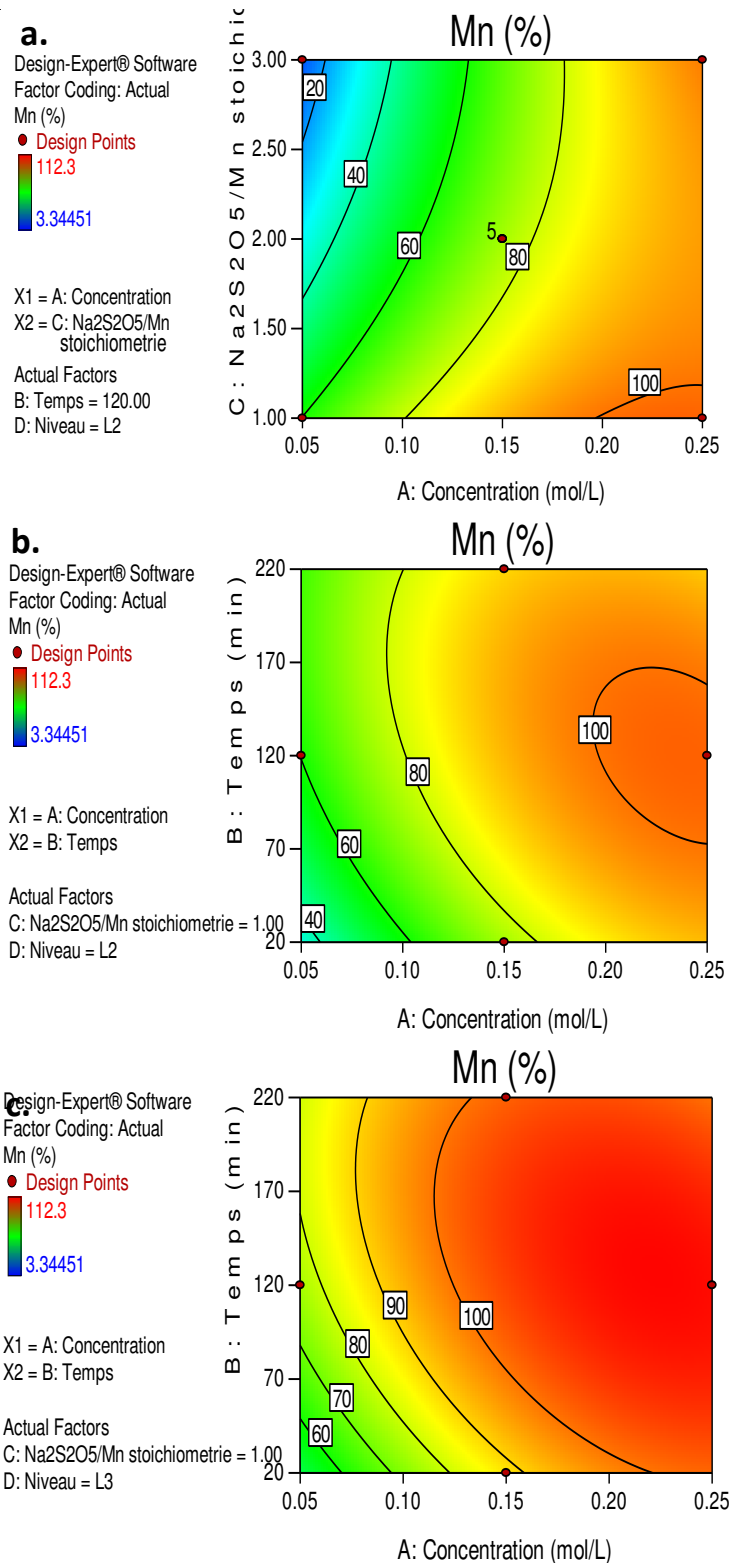


Figure 37

Surfaces de réponses montrant l'influence de la concentration en acide, du temps de lixiviation, du rapport stœchiométrique Na₂S₂O₅/MnO₂ et du nombre d'étapes de lixiviation sur le rendement d'extraction du Zn sur le rendement d'extraction du Mn de l'échantillon C1

3.3.2.3.5 Sélection des conditions optimales pour la lixiviation du Mn

L'objectif de cette étape était de déterminer les conditions optimales d'extraction du Mn. Pour le modèle de solubilisation du Mn, on fixe un rendement d'extraction du Mn (%) désiré le plus élevé possible, avec un niveau d'importance de 5/5. Le nombre d'étapes de lixiviation a été fixé à deux, car la [Figure 37.b](#) indique que deux étapes de lixiviation sont suffisantes pour permettre 100% d'extraction du Mn. L'emploi de réactifs et le temps de lixiviation ont une influence sur le coût final du procédé. Par conséquent, le rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$ doit être minimisé avec une importance de 3/5, la concentration en acide et le temps ont été minimisés avec un facteur d'importance de 1/5. Les cinq premières conditions optimales données par le logiciel ont été regroupées dans le [Tableau 49](#). Le modèle recommande une concentration en acide de 0,238 mol/L, un temps de lixiviation de 120 min, un rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$ de 1 et deux étapes de lixiviation. D'après les surfaces de réponses ([Figure 37](#)) et les informations données dans le [Tableau 49](#), les conditions optimales d'extraction du Mn choisies sont : une concentration en acide de 0,25 mol/L, un temps de lixiviation de 120 min, un ratio stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$ de 1 et deux étapes de lixiviation.

Tableau 49 Liste des 5 premières solutions proposées par le logiciel pour optimiser le rendement d'extraction du Mn dans les boues de sidérurgie de la couche C1

Numéro	Concentration		Ration		Mn (%)	Désirabilité	
	en acide (mol/L)	Temps (min)	stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Mn}$	Niveau			
1	0,238	119,8	1,000	L2	100	0,940	Sélectionné
2	0,239	119,4	1,000	L2	100	0,940	
3	0,238	120,7	1,000	L2	100	0,940	
4	0,237	119,5	1,000	L2	100	0,940	
5	0,238	118,4	1,000	L2	100	0,940	

3.3.2.3.6 Validation des conditions par les points tests

Les conditions optimales déterminées précédemment ont été testées en triplicat afin de comparer la valeur théorique du rendement d'extraction du Mn calculée par le logiciel à la valeur expérimentale ([Tableaux 50 et 51](#)). Le rendement d'extraction des deux premières étapes de lixiviation du Mn est de $94,8 \pm 2,9\%$. L'écart avec l'erreur expérimentale est d'environ 5,2%. Cette incertitude est acceptable et le modèle peut être validé.

Tableau 50 Concentration moyenne (mg/L) et extraction (%) du Mn, Al et Fe dans les expériences de validation du modèle

	pH	mg Mn/L	% extraction	mg Al/L	% extraction	mg Fe/L	% extraction
L1 Mn	4,88	16841	64,5	10,3	0,90	7,90	0,12
L2 Mn	2,66	6783	30,2	502	51,2	2854	51,9
R1 Mn	2,17	844	3,65	58,1	5,75	300	5,29
R2 Mn	2,37	148	0,64	14,4	1,43	32,7	0,58
Somme			99,1		59,3		57,8

Tableau 51 Rendement d'extraction prédit et expérimental du Mn avec 2 étapes de lixiviation

Expérience	Rendement (%)
Rendement d'extraction calculé	100%
Rendement d'extraction mesuré	94,8 ± 2,9%

3.3.2.3.7 Optimisation de la deuxième étape de lixiviation du Mn

La méthode d'optimisation de l'extraction du Mn à l'aide des plans d'expériences nous a permis de déterminer les conditions optimales de lixiviation du Mn. Néanmoins, le déroulement des expériences ne permet pas d'optimiser séparément les différentes étapes de lixiviation. Actuellement les conditions du plan d'expériences indiquent qu'il faut utiliser dans la deuxième étape de lixiviation du Mn, la même quantité de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ et d'acide sulfurique que pour la première étape. Le MnO_2 est principalement réduit et lixivié lors de la première étape (64,5%), la quantité de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ et d'acide sulfurique est par conséquent surévaluée par rapport à la teneur de MnO_2 dans les boues restant à lixivier. Les essais de validation du modèle d'extraction du Mn indiquent que la première étape de lixiviation à pH 4,88 permet de solubiliser le Mn sans impuretés (Tableau 50). La deuxième étape avec un pH 2,66 lixivie non seulement Mn (6783 mg/L) mais aussi des impuretés comme Al (502 mg/L) et Fe (2854 g/L).

La présence d'impuretés en solution implique l'ajout d'une étape de purification des lixiviats avant la récupération du Mn et engendre des coûts en réactifs supplémentaires. L'objectif de cette partie est d'optimiser la deuxième étape de lixiviation du Mn, en utilisant une quantité moindre de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ et d'acide sulfurique, tout en ayant un rendement d'extraction du Mn satisfaisant et une faible solubilisation d'impuretés.

Tableau 52 Concentrations (mg/L) en Mn, Al et Fe pour différentes concentrations en acide dans la seconde étape lixiviation du Mn (Essais menés avec 200 mL de solution, 120 min, S/L = 10% et 0,5X la stœchiométrie en Mn, couche C1)

Concentration en acide	pH	Mn	Al	Fe	Extraction totale du Mn (%)
0,00 mol/L	5,15	4155	0,34	1,85	85,8
0,05 mol/L	3,55	6064	8,85	11,5	90,5
0,10 mol/L	3,37	7311	297	21,8	93,8
0,15 mol/L	2,81	7317	474	428	93,6
0,20 mol/L	2,63	7390	524	1565	94,3
0,25 mol/L	2,50	7658	548	2665	95,3

Le [Tableau 52](#) montre qu'un pH de lixiviation de 3,55 pour 0,5 fois la stœchiométrie en Mn initial permet une lixiviation du Mn satisfaisante (90,5%), en évitant la solubilisation d'impuretés en solution comme l'Al (8,85 mg/L) ou Fe (11,5 mg/L). Ces conditions ont été appliquées dans la suite du procédé à une échelle intermédiaire.

3.3.3 Application du procédé à une échelle intermédiaire

Les conditions optimales d'extraction du Zn et Mn déterminées à l'échelle laboratoire à l'aide des plans d'expériences ont été appliquées à une échelle intermédiaire pour cinq types de boues de sidérurgie avec des concentrations en métaux différentes ([Tableau 40](#)).

3.3.3.1 Couche A

La couche A présente la teneur initiale en Zn la plus faible (7,64 g/kg de boue sèche) et la concentration en Mn la plus élevée des boues étudiées (279 g/kg de boue sèche) ([Tableau 40](#)). Les concentrations en solution et les rendements d'extraction des métaux de la couche A sont regroupés dans le [Tableau 53](#). Le rendement d'extraction du Zn atteint une valeur de 81,0% et la concentration en Zn varie entre 91,6 et 291 mg/L dans les lixiviats L1 Zn-A à L3 Zn-A. La teneur en Al, principale impureté dans les solutions, est assez élevée (528 et 1690 mg/L). L'extraction du Mn atteint 82,2% et les teneurs en Mn sont respectivement de 16 319 et 4 877 mg/L dans les lixiviats L1 Mn-A et L2 Mn-A. Les solutions contiennent très peu d'impuretés, entre 1,0 et 13,9 mg/L d'Al et entre 2,6 et 17,3 mg/L de Fe ont été solubilisés grâce au contrôle du pH entre 4,72 et 5,04 durant les deux premières étapes de lixiviation. Le rendement d'extraction du Mn de 82,2% est inférieur à la valeur prévue, il peut être attribué à deux

facteurs : 1) la forte concentration initiale en Mn dans les boues. En effet, la lixiviation a été optimisée avec une concentration en Mn 29% moins élevée (Couche C1) et il se peut qu'on atteigne les limites du procédé; 2) Le pH final de la solution L2 Mn-A est de 4,72. Or, théoriquement pour lixivier Mn sans impuretés, le pH peut être abaissé jusqu'à 3,55 (paragraphe 3.3.2.3.6). Un pH trop élevé à la deuxième étape de lixiviation du Mn est en partie à l'origine de la solubilisation incomplète du Mn dans les boues. Le pH de la deuxième étape de lixiviation du Mn a été réglé manuellement par ajout d'acide. La variation du pH est particulièrement sensible entre 3,55 et 4,50 rendant le contrôle de la mesure délicat. Une régulation automatisée du pH peut être une solution pour fixer le pH à 3,55 sans solubiliser d'impuretés. Conformément aux résultats attendus, l'extraction du Pb est très faible (3,1%). Le potentiel E des solutions L1 Mn-A et L2 Mn-A, mesuré avec une électrode Cole-Parmer à double jonction, est respectivement de 448 et 244 mV. Les études théoriques conseillent un E entre 350 et 420 mV pour réduire le MnO_2 (Chow *et al.*, 2012a; Owusu *et al.*, 2009), du $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a été ajouté en excès dans l'étape L2 Mn-A par conséquent l'ajout de réducteur n'est pas à l'origine de la relativement faible solubilisation du Mn.

Dans cette solution, l'électroneutralité des cations avec l'anion (SO_4^{2-}) n'est pas respectée. Pendant la réduction du MnO_2 , des ions dithionates $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, sont produits par combinaison de radicaux SO_3^- (Équation 15). Cette réaction empêche d'établir la spéciation chimique fiable du Mn. Le Mn est à la fois présent sous formes MnSO_4 (aq) et MnS_2O_6 (aq). Néanmoins, il est possible de déterminer la concentration de ces deux anions dans la solution L1 Mn-A à partir des trois informations suivantes :

- 1) les anions majeurs sont SO_4^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$;
- 2) la somme des concentration en cations est égale à la somme des concentrations en anions selon l'équation d'électroneutralité suivante :

Équation 94 $\sum n [A^{n-}] = \sum x [C^x]$

où $[C^x]$ est la concentration en cations en mol/L déterminée par ICP,

$[A^n]$ est la concentration en anions en mol/L,

x est le coefficient du cation,

n est le coefficient de l'anion,

Ici $[A^n] = 2[\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{S}_2\text{O}_6^{2-}]$.

3) la concentration molaire de soufre est déterminée par ICP, elle est égale à la concentration molaire en ions SO_4^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ selon l'équation 95 :

$$\text{Équation 95} \quad n\text{S} = n\text{SO}_4^{2-} + 2n\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$$

Ces indications permettent d'établir les deux équations suivantes :

$$\text{Équation 96} \quad 2x + 2y = 1,058 \text{ mol}$$

$$\text{Équation 97} \quad x + 2y = 0,632 \text{ mol}$$

où x est le nombre de moles de SO_4^{2-} pour 1 L de solution ;

Y est le nombre de moles de $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ pour 1 L de solution.

Après résolution des équations 96 et 97, $x = 0,426$ mol et $y = 0,103$ mol. Par conséquent, la concentration en SO_4^{2-} dans L1 Mn-A est de 0,426 mol/L et la concentration en $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ de 0,103 mol/L. En suivant le même principe, la concentration en SO_4^{2-} dans L2 Mn-A est de 0,223 mol/L et la concentration en $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ de 0,058 mol/L. Ces deux équations ont été utilisées comme modèle pour déterminer la concentration en SO_4^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ dans les solutions L1 Mn et L2 Mn des autres couches étudiées. Le pH élevée des solutions L1 et L2 Mn A (5,04 et 4,72) explique la présence de dithionates. La réaction de formation des dithionates est favorisée par un pH supérieur au pKa de $\text{H}_2\text{SO}_3/\text{HSO}_3^-$. Elle doit être évitée car elle consomme plus de réactifs pour la réduction d'une mole de MnO_2 . Néanmoins, pour éviter la solubilisation de l'Al et du Fe, le pH doit obligatoirement être supérieur à 3,50. La production de dithionates est par conséquent inévitable. Néanmoins, la présence de dithionates est gênante uniquement en cas d'électrodéposition du Mn. Dans ce projet, le Mn a été précipité sous forme de carbonate, donc les dithionates ne sont pas problématiques.

Les bilans de masses du Mn et du Zn présentés dans le Tableau 54 sont acceptables, car l'erreur entre les rendements d'extraction calculés à partir du résidu final et ceux déterminés avec les lixiviats est inférieure à 10 - 15%. L'erreur réalisée sur Fe et Pb est respectivement de 21,6 et 20,0%. Elle peut être expliquée par les nombreuses étapes de séparation solide/liquide effectuées par centrifugation. Malgré tout le soin apporté à cette étape, une quantité non négligeable de résidu concentré en métaux est perdue dans les lixiviats ou reste piégée dans le matériel de filtration.

3.3.3.2 Couche C2

La couche C2 présente une teneur initiale en Zn de 16,4 g/kg de boue sèche et une concentration en Mn de 170 g/kg (Tableau 40). Les boues de cette couche sont celles qui, en termes de teneur en métaux, se rapprochent le plus de la couche C1, utilisée lors des essais des plans d'expériences avec une teneur en Zn de 18,7 g/kg et en Mn de 198 g/kg. Les résultats de l'étape de lixiviation de la couche C2 sont donnés dans le Tableau 55.

Lors du procédé, 100% de la teneur initiale en Zn a été extrait. Les solutions de lixiviation L1 Zn-C2 à L3 Zn-C2 sont concentrées en Zn entre 421 et 754 mg/L avec une forte teneur en Al entre 390 et 1566 mg/L. Le contrôle du pH entre 3,94 et 4,64 des étapes de lixiviation du Mn a permis une faible solubilisation des impuretés comme Al (1,06 et 2,60 mg/L), Fe (1,06 et 2,60 mg/L), Pb (7,83 et 5,03 mg/L) et Zn (31,4 et 55,9 mg/L) et une forte solubilisation du Mn (95,5%) avec une concentration en Mn de 10 194 et 8 149 mg/L dans les lixiviats L1 Mn-C2 et L2 Mn-C2. Le E_0 de la solution L1 Mn-C2 est de 436 mV et a permis une bonne solubilisation du Mn. Cependant le E de la solution L2 Mn-C2 est de 286 mV et indique que $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a été ajouté en excès. L'extraction du Pb est très faible (0,70%) conformément aux attentes.

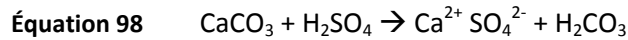
Dans la solution L1 Mn-C2, les concentrations en SO_4^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ sont de 0,305 et 0,073 mol/L. Dans la solution L2 Mn-C2, elles sont de 0,249 mol/L et 0,070 mol/L. Comme pour la lixiviation du Mn dans la couche A le dithionate a été formé à cause d'un pH des solutions de 4,64 et 3,94.

Les bilans de masse obtenus sont acceptables, les erreurs sont inférieures à 15%, ce qui permet de certifier l'exactitude des analyses et des rendements de solubilisation obtenus (Tableau 56).

3.3.3.3 Couche D

La couche D présente une concentration en Zn notable (25,5 g/kg), elle est peu concentrée en Mn (55,9 g/kg) en comparaison des autres couches du profil de Pompey et a une forte concentration en Ca (94,9 g/kg). Après les étapes de lixiviation et de rinçage du Zn (L1 Zn-D à R3 Zn-D), 80,8% du Zn a été solubilisé (Tableau 57). Cette solubilisation relativement faible s'explique par la forte présence de carbonates de Ca qui réagissent avec l'acide sulfurique (Équation 98). Ainsi, pour la première étape de lixiviation L1 Zn-D, le pH de la solution est de 5,02 et la concentration en Zn est uniquement de 162 mg/L (4,66% d'extraction). Les étapes, L2 Zn-D et L3 Zn-D ont un pH de lixiviation plus faible (3,50 et 2,93) et

permettent une meilleure extraction du Zn (753 et 800 mg/L) mais s'accompagnent d'une solubilisation plus élevée en Al (941 et 1893 mg/L).



La lixiviation du Mn sur cette couche est intéressante car elle a permis d'identifier les limites basses d'application du procédé, tandis que celle de la couche A a donné les limites hautes. Dans cette couche, 47,1% du Mn a été solubilisé dans les étapes de lixiviation du Zn contre 7,2% et 13,3% pour les couches A et C2. La lixiviation importante de Mn dans les étapes d'extraction Zn signifie que le Mn est essentiellement sous forme divalente dans la couche D, car soluble dans l'acide sulfurique. Ainsi, le Mn est principalement sous forme divalente dans les couches de boue de sidérurgie avec une forte concentration en carbonates. Au total, seulement 44,1% du Mn a été lixivié dans les étapes de lixiviation du Mn (L1 Mn-D à R2 Mn-D). La teneur du Mn est très faible (184 à 1485 mg/L), pour une teneur en Ca élevée (509 à 487 mg/L), une valorisation du Mn dans ces solutions est difficile à cause de la coprécipitation du CaCO_3 diminuant la pureté du MnCO_3 . Le E_0 de la solution L1 Mn-D est de 450 mV et a permis une bonne solubilisation du Mn. Dans solution L2 Mn-D, $E = 207$ mV et indique que $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a été ajouté en excès. Pour L1 Mn-D, les concentrations en SO_4^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ sont de 0,083 et 0,000 mol/L et elles sont de 0,064 et 0,000 mol/L dans la solution L2 Mn-D.

Les bilans de masse obtenus sont acceptables pour la plupart des métaux sauf pour le Pb (28,1%), perdu dans les étapes de centrifugation (Tableau 58).

3.3.3.4 Couche Mo

La couche Mo est la seule qui ne provient pas du site de Pompey. Elle présente une forte concentration en Zn (334 g/kg) et en Pb (95,4 g/kg) (Tableau 40). La concentration en Mn est de 0,67 /kg, une étape de lixiviation du Mn n'est donc pas nécessaire. L'extraction du Zn obtenu est de 100% avec des solutions concentrées en Zn entre 8 918 et 11 114 mg/L. Les deux premières étapes de lixivation L1 Zn-Mo et L2 Zn-Mo sont réalisées à pH 5,47 et 5,35 et permettent une extraction sélective du Zn avec de faibles teneurs en Al (19,2 à 35,9 mg/L) et en Fe (2,28 à 18,7 mg/L), le Zn peut être récupéré sans étape de purification (Tableau 59). La troisième étape de lixiviation nécessite un pH de lixiviation plus faible (2,28), afin d'extraire le Zn restant et solubilise du Fe^{2+} (1003 mg/L). La forte extraction du Zn permet une diminution importante de masse finale de résidu réduite de 67% et crée un résidu final concentré en Pb.

La composition et les caractéristiques minéralogiques des résidus sont présentées dans le [paragraphe 3.10](#).

Les bilans massiques de l'Al et du Zn sont satisfaisant avec respectivement 1,6 et 6,4% d'erreur ([Tableau 60](#)). Les bilans massiques du Mn et du Sn présentent une erreur significative (32,7 et 37,2%) probablement à cause de la faible teneur de ces métaux dans les boues.

3.3.3.5 Couche Mixte

La couche mixte (M) a été constituée à partir d'un mélange de 400 g de la couche A, 750 g de la couche B, 1250 g de couche la C2 et 750 g de la couche D. Elle présente une concentration en Zn de 23,5 g/kg et en Mn de 109 g/kg de boue sèche. Les données relatives au procédé sont regroupées dans le [Tableau 61](#).

Le rendement d'extraction du Zn atteint une valeur de 98,9% et la concentration en Zn varie entre 319 et 874 mg/L dans les lixiviats L1 Zn-M et L3 Zn-M. Les observations des données de pH et du potentiel redox obtenues lors de la lixiviation des précédentes boues de sidérurgie ont permis de déterminer les valeurs optimales du pH et de E durant les étapes de lixiviation du Mn. Les études sur la lixiviation du Mn recommandent un pH < 1,80 et E < 400mV (Chow *et al.*, 2012a; Owusu *et al.*, 2009). D'après les premiers résultats, pour permettre une lixiviation du Mn idéale, le pH de la solution doit être compris entre 3,55 – 4,20 et le E < 200 mV en se basant sur la deuxième étape de lixiviation.

Dans ce procédé, le pH de la solution a été fixé par ajout d'acide sulfurique et le E par ajout de Na₂S₂O₅ sous forme de poudre, lors des deux premières étapes de lixiviation du Mn. Avec ces paramètres, 77,6% du Mn a été extrait avec une très faible teneur en impuretés en Al (0,00 et 1,13 mg/L) et en Fe (0,23 et 0,27 mg/L) dans les solutions L1 Mn-M et L2 Mn-M. Le potentiel d'oxydoréduction de la solution a été réglé entre 215 et 234 mV à l'aide d'une électrode de mesure du potentiel, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter le Na₂S₂O₅ en fonction de la quantité théorique de MnO₂ à réduire pour parvenir à lixivier le Mn. De plus la quantité de Na₂S₂O₅ utilisée est moins élevée lorsqu'on régule le E par ajout de réactif. La quantité théorique de Na₂S₂O₅ à ajouter pour réduire le MnO₂ est de 47,7 g pour la première étape de lixiviation et 23,8 g pour la deuxième étape. Lors des essais, 55,5 g de Na₂S₂O₅ ont été ajoutés dans la première étape et 12,9 g dans la deuxième étape. La consommation de réactif a été réduite de 3,1 g, c'est faible mais cela permet de mettre en évidence que du Na₂S₂O₅ a été surconsommé lors de l'étape L1 Mn-M pour pouvoir abaisser le E. Rétrospectivement, un E < 200 mV n'est pas nécessaire pour permettre une réduction optimale du Mn. En accord avec les résultats de lixiviation et la bibliographie

(Chow *et al.*, 2012a) le potentiel redox de L1 et L2 Mn doivent être inférieur à 400 mV pour permettre une extraction optimale du Mn. Comme pour la couche A, la principale difficulté a été de contrôler la valeur du pH durant l'étape de lixiviation. Une automatisation du système permettant le contrôle du pH et du E permettrait de régler ce problème. De plus une automatisation pourrait permettre de réaliser la lixiviation à un pH de 3,55 et ainsi d'éviter au maximum la formation de dithionate sans lixivier l'Al et le Fe. Dans la solution L1 Mn-D, les concentrations en SO_4^{2-} et $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ sont de 0,180 et 0,006 mol/L. Dans la solution L2 Mn-D, elles sont de 0,110 et 0,005 mol/L. La lixiviation du Mn par l'intermédiaire d'une régulation du pH et du E est indispensable pour une application industrielle du procédé. En effet, la connaissance précise de la concentration en Mn dans les boues à lixivier, notamment sur un site présentant des teneurs en métaux aussi variables est très peu probable lors de réalisation du procédé. Les bilans de masse obtenus sont acceptables, les erreurs sont comprises entre 1,2 et 11% ce qui permet de certifier l'exactitude des analyses et des rendements de solubilisation obtenus ([Tableau 62](#)).

Tableau 53 Concentrations (mg/L) et rendements d'extraction (ext) (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche A du site de Pompey

	Volume (mL)	E (mV)	pH	Zn	ext	Mn	ext	Pb	ext	Al	ext	K	ext	Ca	ext	Fe	ext	Mg	ext	Sn	ext	Na	S
L1 Zn-A	3250	570	3,27	91,6	9,62	174	0,51	0,52	0,11	528	7,40	244	25,2	514	7,37	2,71	0,17	681	33,3	-	-	19,9	2283
L2 Zn-A	4130	596	1,99	291	38,8	797	2,95	1,30	0,34	1690	30,3	185	24,2	504	9,18	11,6	0,95	464	28,8	-	-	10,0	4996
L3 Zn-A	4050	820	1,53	165	21,6	733	2,67	2,05	0,53	1150	20,1	88,9	11,4	585	10,4	66,6	5,31	238	14,5	-	-	6,82	6450
R1 Zn-A	4000	777	1,94	59,6	7,69	202	0,72	1,13	0,29	561	9,67	32,2	4,09	531	9,37	5,00	0,39	102	6,12	-	-	5,40	2352
R2 Zn-A	4000	673	2,24	18,7	2,41	60,4	0,22	0,00	0,00	197	3,39	14,5	1,85	549	9,68	3,06	0,24	37,0	2,22	-	-	3,89	1089
R3 Zn-A	4000	588	2,48	7,10	0,92	35,0	0,13	0,00	0,00	73,7	1,27	6,69	0,85	570	10,1	2,15	0,17	15,8	0,95	-	-	4,08	713,2
Somme					81,0		7,19		1,26		72,1		67,6		56,1		7,24		85,8				
L1 Mn-A	3510	448	5,04	36,6	4,15	16319	51,4	4,72	1,05	1,00	0,02	43,8	4,88	570	8,82	2,55	0,18	92,1	4,86	-	-	8715	20239
L2 Mn-A	3050	244	4,72	35,2	3,46	4877	13,3	2,25	0,44	13,9	0,18	18,2	1,76	565	7,60	17,3	1,04	39,6	1,82	-	-	7530	10860
R1 Mn-A	3070	269	3,57	11,9	1,18	2250	6,20	1,69	0,33	2,56	0,03	4,51	0,44	511	6,92	4,12	0,25	12,5	0,58	-	-	1992	3776
R2 Mn-A	3000	370	4,57	4,39	0,43	1496	4,03	0,29	0,06	0,71	0,01	1,83	0,17	552	7,31	3,29	0,19	4,34	0,20	-	-	600	1812
Somme					90,2		82,2		3,14		72,3		74,9		86,8		8,90		93,2				

Tableau 54 Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche A du site de Pompey

	Masse totale	Zn	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn
Boue initiale	400	3,10	111	1,57	23,2	3,15	22,7	5,08	6,66	-
Résidu final	103	0,13	8,97	1,18	4,21	0,00	1,91	3,61	0,10	-
Lixiviats		2,79	91,6	0,05	16,8	2,36	19,7	0,45	6,21	-
Extraction %		95,7	91,9	24,7	81,8	100	91,6	28,9	98,5	-
% Erreur		5,50	9,77	21,6	9,52	25,1	4,82	20,0	5,21	-

Tableau 55 Concentration (mg/L) et rendement d'extraction (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche C2 du site de Pompey

	Volume (mL)	E (mV)	pH	Zn	ext	Mn	ext	Pb	ext	Al	ext	K	ext	Ca	ext	Fe	ext	Mg	ext	Sn	ext	Na	S
L1 Zn-C2	2910	618	3,63	421	17,1	386	1,51	4,49	0,05	390	7,01	370	36,2	506	7,09	5,29	0,08	437	29,7	29,4	1,84	29,4	2269
L2 Zn-C2	4140	638	2,67	754	43,7	866	4,83	7,70	0,11	1566	40,0	249	34,6	495	9,86	61,9	1,33	336	32,5	13,9	1,24	13,9	4874
L3 Zn-C2	4160	922	1,70	469	27,3	780	4,37	7,58	0,11	1093	28,1	118	16,6	557	11,2	917	19,8	178	17,3	7,01	0,63	7,01	6404
R1 Zn-C2	4020	781	2,00	166	9,34	294	1,59	4,84	0,07	408	10,1	47,9	6,48	523	10,1	193	4,03	63,2	5,93	2,72	0,24	2,72	2259
R2 Zn-C2	4000	692	2,28	54,9	3,07	117	0,63	4,46	0,06	141	3,49	22,0	2,96	538	10,4	29,5	0,61	21,6	2,02	1,93	0,17	1,93	1075
R3 Zn-C2	4000	610	2,49	28,5	1,59	64,6	0,35	3,93	0,06	87,6	2,16	14,7	1,97	544	10,5	4,63	0,10	13,5	1,27	1,51	0,13	1,51	751
Somme					102		13,3		0,47		90,9		98,8		59,1		25,9		88,8		4,23		
L1 Mn-C2	2850	436	4,64	31,4	1,25	10194	39,1	7,83	0,08	1,06	0,02	25,0	2,40	543	7,45	1,77	0,03	34,7	2,31	0,00	0,00	6380	14441
L2 Mn-C2	2700	286	3,94	55,9	2,11	8149	29,6	5,03	0,05	2,60	0,04	12,7	1,15	548	7,12	2,69	0,04	36,7	2,31	0,00	0,00	5942	12414
R1 Mn-C2	2550	471	4,25	23,6	0,84	2813	9,66	4,67	0,04	1,41	0,02	6,64	0,57	503	6,18	1,80	0,02	14,2	0,85	0,00	0,00	1930	4344
R2 Mn-C2	2550	442	4,62	16,7	0,60	1233	4,24	4,39	0,04	0,88	0,01	7,55	0,65	516	6,33	1,35	0,02	13,1	0,78	0,00	0,00	670	1953
Somme					107		95,9		0,68		91,0		104		86,1		26,0		95,0		4,23		

Tableau 56 Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche C2 du site de Pompey

	Masse totale	Zn	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn
Boue initiale	436	7,15	74,3	27,8	16,2	2,97	20,8	19,3	4,28	4,66
Résidu final	177	0,30	8,28	25,1	2,58	0,00	4,83	14,4	0,12	4,54
Lixiviats		7,64	71,2	0,19	14,7	3,08	17,9	5,02	4,07	0,20
Extraction %		95,8	88,9	9,74	84,1	100	76,8	25,5	97,2	2,59
% Erreur		11,2	7,09	9,06	6,90	3,56	9,37	0,52	2,18	1,64

Tableau 57 Concentrations (mg/L) et rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche D du site de Pompey

	Volume (mL)	E (mV)	pH	Zn	ext	Mn	ext	Pb	ext	Al	ext	K	ext	Ca	ext	Fe	ext	Mg	ext	Sn	ext	Na	S
L1 Zn-D	2930	233	5,02	162	4,66	437	5,73	2,35	0,06	2,8	0,04	235	20,5	513	3,96	0,00	0,00	291	12,0	35,3	6,85	35,3	1131
L2 Zn-D	3830	602	3,50	753	28,2	1000	17,1	6,55	0,24	941	16,8	295	33,5	474	4,78	8,08	0,24	512	27,7	21,6	5,48	21,6	3570
L3 Zn-D	4093	659	2,93	800	32,0	882	16,1	8,59	0,33	1893	36,2	190	23,0	478	5,15	85,4	2,76	608	35,1	11,0	2,99	11,0	5373
R1 Zn-D	4060	640	3,14	257	10,2	280	5,09	5,14	0,20	534	10,1	75,0	9,03	478	5,11	14,1	0,45	192	11,0	3,03	0,82	3,03	1843
R2 Zn-D	4000	596	3,39	107	4,18	118	2,11	4,11	0,15	124	2,31	40,6	4,82	529	5,57	2,52	0,08	76,8	4,33	2,31	0,61	2,31	859
R3 Zn-D	4000	546	3,59	38,1	1,49	47,9	0,86	4,42	0,17	45,8	0,85	20,8	2,47	557	5,86	1,70	0,05	25,1	1,41	1,31	0,35	1,31	608
Somme					80,8		47,1		1,15		66,3		93,4		30,4		3,6		91,5		17,1		
L1 Mn-D	3200	450	4,24	37,1	1,16	1485	21,3	3,06	0,09	0,47	0,01	21,8	2,07	509	4,29	1,05	0,03	13,4	0,61	0,00	0,00	1220	2627
L2 Mn-D	3200	207	3,64	59,0	1,85	980	14,0	1,84	0,06	8,62	0,13	19,8	1,88	487	4,11	1,89	0,05	8,13	0,37	0,00	0,00	1067	2061
R1 Mn-D	3200	430	4,34	29,6	0,93	432	6,18	3,91	0,12	2,85	0,04	10,4	0,99	511	4,31	1,38	0,03	5,75	0,26	0,00	0,00	370	1030
R2 Mn-D	3200	357	4,24	14,4	0,45	184	2,63	5,86	0,18	2,23	0,03	6,99	0,66	537	4,52	0,78	0,02	2,56	0,12	0,00	0,00	132	673
Somme					85,2		91,2		1,59		66,5		99,0		47,7		3,72		92,9		17,1		

Tableau 58 Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche D du site de Pompey

	Masse totale	Zn	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn
Boue initiale	400	10,2	22,4	10,6	21,4	3,37	38,0	12,7	7,09	1,51
Résidu final	224	1,41	1,84	7,46	6,59	0,14	20,0	9,88	0,88	1,50
Lixiviats		8,70	20,4	0,17	14,3	3,34	18,1	0,47	6,59	0,26
Extraction %		86,2	91,8	29,7	69,3	95,8	47,3	21,9	87,7	0,38
% Erreur		1,00	0,61	28,1	2,75	3,19	0,39	18,2	5,21	16,7

Tableau 59 Concentrations (mg/L) et rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche Mo du site de Moyeuve

	Volume (mL)	E (mV)	pH	Zn	ext	Mn	ext	Pb	ext	Al	ext	K	ext	Ca	ext	Fe	ext	Mg	ext	Sn	ext	S
L1 Zn-Mo	3820	185	5,47	11114	30,9	11,1	15,7	11,8	0,1	19,2	1,05	3,06	0,26	254	22,6	2,28	0,04	32,4	14,0	0,7	0,8	2882
L2 Zn-Mo	4180	190	5,35	13846	42,1	12,8	19,9	11,0	0,1	35,9	2,15	1,89	0,18	128	12,5	18,7	0,36	28,2	13,4	0,1	0,1	5915
L3 Zn-Mo	4480	450	2,28	8918	29,1	19,4	32,3	13,2	0,2	1226	78,6	4,53	0,45	162	16,9	1003	20,49	28,9	14,7	44,2	58,7	7466
R1 Zn-Mo	3970	395	3,25	564	1,63	2,62	3,55	6,90	0,07	66,8	3,49	3,76	3,05	17,5	1,48	73,4	1,22	2,42	1,00	0,00	0,00	2564
R2 Zn-Mo	3980	330	3,77	45,3	0,13	0,77	1,04	10,1	0,10	3,79	0,20	2,46	2,00	6,74	0,57	13,3	0,22	0,56	0,23	0,00	0,00	1171
R3 Zn-Mo	3980	275	4,10	15,4	0,04	10,8	14,7	16,4	0,16	0,70	0,04	5,07	4,12	5,57	0,47	7,66	0,13	0,42	0,17	0,00	0,00	824
Somme					104		89,0		0,74		85,8		1,89		54,8		22,6		43,7		62,2	

Tableau 60 Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche Mo du site de Moyeuve

	Masse totale	Zn	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn
Boue initiale	400	138	0,27	38,2	6,99	0,45	4,29	21,9	0,88	0,34
Résidu final	132	3,43	0,12	31,4	1,10	0,18	1,89	17,2	0,49	0,21
Lixiviats		143	0,24	0,28	6,00	0,08	2,35	4,96	0,38	0,00
Extraction %		97,5	56,3	17,7	84,2	59,4	56,0	21,5	44,1	37,2
% Erreur		6,36	32,7	17,0	1,61	40,5	1,15	1,15	0,41	37,2

Tableau 61 Concentrations (mg/L) et rendements d'extraction (%) des principaux métaux étudiés, à chacune des étapes de lixiviation et de rinçage du procédé d'extraction du Zn et Mn des boues de sidérurgie de la couche Mixte du site de Pompey

	Volume (mL)	E (mV)	pH	Zn	ext	Mn	ext	Pb	ext	Al	ext	K	ext	Ca	ext	Fe	ext	Mg	ext	Sn	ext	Na	S
L1 Zn-M	2960	232	4,25	319	10,1	325	2,22	2,92	0,06	63,7	1,02	330	24,9	498	4,44	1,01	0,02	401	21,4	30,5	3,02	30,5	1394
L2 Zn-M	3890	595	3,43	874	36,2	749	6,73	5,94	0,16	1352	28,3	309	30,5	460	5,39	12,9	0,41	461	32,3	16,0	2,07	16,0	4157
L3 Zn-M	4280	638	2,26	840	38,3	759	7,51	8,45	0,25	1817	41,9	189	20,6	460	5,94	317	11,1	348	26,8	7,62	1,09	7,62	5409
R1 Zn-M	3950	611	2,65	237	9,98	232	2,12	4,32	0,12	490	10,4	68,3	6,86	467	5,56	29,5	0,95	99,8	7,09	2,33	0,31	2,33	1740
R2 Zn-M	4000	586	2,90	74,1	3,16	85,6	0,79	3,82	0,10	133	2,87	32,4	3,30	528	6,37	6,47	0,21	30,3	2,18	0,00	0,00	0,00	822
R3 Zn-M	4000	564	3,05	28,0	1,19	42,5	0,39	3,74	0,10	42,5	0,92	18,3	1,86	550	6,64	2,96	0,10	9,32	0,67	0,00	0,00	0,00	599
Somme					98,9		19,8		0,78		85,4		88,0		34,3		12,8		90,3		6,48		
L1 Mn-M	2940	234	4,92	36,4	1,14	4554	30,9	5,17	0,10	0,00	0,00	22,7	1,70	452	4,00	0,23	0,01	39,1	2,07	0,00	0,00	2945	6141
L2 Mn-M	2970	215	4,66	38,6	1,22	2659	18,3	2,79	0,06	1,13	0,02	15,5	1,17	454	4,07	0,27	0,01	23,0	1,23	0,00	0,00	1853	3866
R1 Mn-M	3000	575	5,02	16,2	0,52	901	6,24	4,18	0,09	0,75	0,01	9,34	0,71	474	4,29	0,00	0,00	8,00	0,43	0,00	0,00	595	1485
R2 Mn-M	3000	573	5,55	8,40	0,27	343	2,38	4,42	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	521	4,71	0,00	0,00	3,51	0,19	0,00	0,00	191	805
Somme					102		77,6		1,12		85,5		91,6		51,4		12,8		94,3		6,48		

Tableau 62 Bilan de masse (g) des métaux étudiés dans la couche Mixte

	Masse totale	Zn	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn
Boue initiale	400	9,39	43,3	14,7	18,6	3,93	33,2	12,3	5,56	3,00
Résidu final	231	0,66	7,29	14,9	3,11	0,23	19,8	11,0	0,19	2,77
Lixiviats		9,58	33,6	0,16	15,9	3,60	17,1	1,57	5,24	0,19
Extraction %		93,0	83,1	-1,50	83,3	94,1	40,4	10,3	96,7	7,69
% Erreur		8,99	5,57	2,61	2,19	2,54	11,0	2,53	2,40	1,21

3.3.4 Analyse mathématique de la lixiviation du Mn

Dans cette partie, les données obtenues au cours des étapes de lixiviation des boues de sidérurgie de Pompey ont été compilées afin d'établir un modèle mathématique pour prédire l'extraction du Mn dans des échantillons de boues de concentrations inconnues. La Figure 38 présente l'évolution de la concentration en Mn dans les effluents (mol/L) en fonction de l'étape de lixiviation et de la concentration initiale en Mn dans les boues (mol) des couches A, C2, D et Mixte. Après chaque étape de lixiviation, la teneur en Mn dans les boues a été recalculée en fonction du Mn qui a été lixivié.

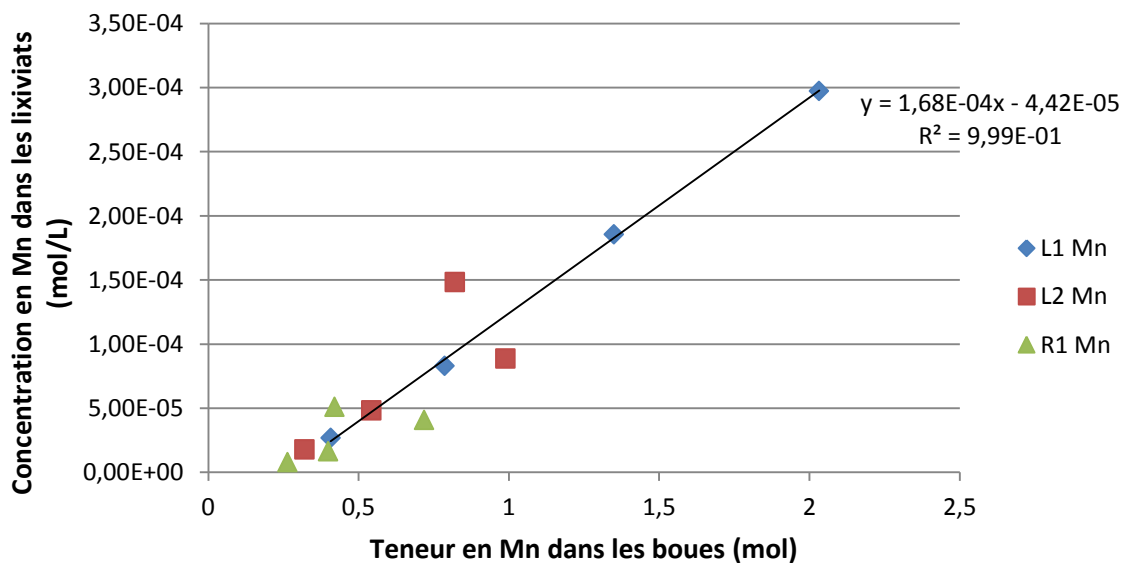


Figure 38 Variation de la teneur en Mn (mol/L) dans les solution de lixiviation en fonction de la concentration initiale en Mn (mol) dans les boues des couches A, C2, D et Mixte

La concentration en Mn dans les premiers lixiviats des couches A, C2, D et Mixte (L1 Mn–A, C2, D et M) varie linéairement en fonction de la teneur initiale en Mn dans les boues. Le système réagit comme étant à l'équilibre et peut être décrit par la relation suivante (Arnaud *et al.*, 2008) :

Équation 99 $C_2 = K C_1$

où C_2 représente la concentration en Mn dans la solution ;

C_1 représente la teneur en Mn dans les boues ;

K représente le coefficient de distribution.

Cette équation permet de prédire la concentration en Mn lixivié dans la première étape de lixiviation pour un échantillon de boue de concentration en Mn connue, à condition d'utiliser les mêmes conditions de lixiviation (E entre 400 et 450 mV et pH entre 4,24 et 5,04). Les solutions de la deuxième étape de solubilisation (L2 Mn-A, C2, D et M) et de rinçage (R1 Mn-A, C2, D et M) semblent suivre la même tendance sans suivre un modèle aussi linéaire. L'utilisation de ce modèle doit cependant être pris avec précautions, les essais sur 4 L n'ont pas été réalisés en triplicat et ne permettent d'estimer l'incertitude due aux mesures.

3.4 Récapitulatif sur la lixiviation

La réalisation de plan d'expériences en surface de réponse a permis de définir les conditions opératoires optimales pour l'extraction du Zn et Mn. Les premiers paramètres optimaux pour la lixiviation du Zn sont : une densité de pulpe de 10%, une concentration en acide de 0,25 mol/L, une température de 20 °C pour trois étapes de lixiviation et trois étapes de rinçage. Des expériences supplémentaires ont permis l'amélioration des paramètres déterminés par le plan d'expériences du Mn, les conditions optimales sont : une première étape de lixiviation avec une concentration en H_2SO_4 de 0,25 mol/L et un rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{MnO}_2$ de 1, une deuxième étape de lixiviation avec une concentration en H_2SO_4 de 0,05 mol/L et un rapport stœchiométrique initial $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{MnO}_2$ de 0,5. Le temps de lixiviation reste fixé à 120 min pour une température de 20 °C pour les deux étapes. On est ensuite passé à l'échelle du pilote avec un réacteur de 4 L. Des expériences ont été effectuées avec des boues de sidérurgie de concentrations variables en métaux entre 7,74 et 344 g/kg de Zn, 55,9 et 279 g/kg de Mn et 3,93 et 95,4 g/kg de Pb. Le procédé a permis une extraction des métaux avec des rendements variant de 80,8 à 100% pour le Zn et de 77,6 à 95,9% pour le Mn. La réalisation des essais à l'échelle pilote a permis d'améliorer les paramètres de lixiviation du Mn : un pH de lixiviation compris entre 3,55 et 4,20 contrôlé par ajout de H_2SO_4 , un $E < 400$ mV contrôlé par ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ sont préférables pour permettre la lixiviation dans des boues avec des concentrations Mn variables. Le temps de lixiviation est fixé à 120 min pour une température de 20 °C.

Le procédé pourrait néanmoins être amélioré avec le perfectionnement de certains paramètres :

- l'automatisation du système de contrôle du pH et du potentiel redox durant les étapes de lixiviation pourrait améliorer les rendements d'extraction du Mn, diminuer la consommation en réactifs (H_2SO_4 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) et éviter au maximum la formation de $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$;

- l'utilisation d'un système de filtration adapté à l'échelle du procédé permettrait de diminuer les pertes de matières lors des étapes de séparations solide/liquide et améliorerait ainsi les rendements d'extraction du Mn et Zn et la qualité final des résidus riches en Pb ;
- l'emploi d'un réacteur, d'une hélice et de chicanes en acier avec un dimensionnement optimal permettrait d'améliorer le mélange de la solution et l'attrition des particules lors des étapes de lixiviation ;
- le développement d'un système de contre-courant entre les différentes étapes du procédé permettrait de valoriser les eaux de rinçage concentrées en Zn et Mn et de diminuer ainsi la consommation en réactifs.

Les solutions riches en Zn et Mn obtenues doivent être purifiées afin d'éliminer les métaux indésirables comme l'Al, Fe et Pb en solution. La prochaine partie présente les essais de purification réalisés à l'échelle laboratoire (200 mL) et intermédiaire (4 L) afin d'éliminer ces métaux.

3.5 Étude de la purification des solutions concentrées en Zn et Mn

Un point très important est à noter dans cette partie ; les solutions étudiées lors des étapes de purification et de précipitation du Zn et du Mn à l'échelle laboratoire sont issues d'essais de lixiviation des boues de la couche C2 sur une échelle de 4 L réalisées spécialement pour les étapes purification ([Figure 14](#)). Ces solutions ne présentent donc pas les mêmes concentrations en métaux que celles de la lixiviation de boues de la couche C2 présentées dans le [paragraphe 3.3.3.2](#) et utilisées pour les essais à une échelle intermédiaire.

3.5.1 Purification des solutions de Zn sans oxydation du Fe

3.5.1.1 Échelle laboratoire

Les étapes de lixiviation du Zn dans les boues de sidérurgie ont généré une quantité importante d'effluents principalement concentrés en Al, Fe, Zn, Mn et Pb. Leur traitement est indispensable afin d'éliminer les impuretés comme l'Al et Fe et créer des solutions riches en Zn et Mn, revalorisées par la suite sous formes de précipités. Nous avons donc cherché à séparer Al et Fe par précipitation, en prenant comme solution modèle celle issue de la deuxième étape de lixiviation des boues de la couche C2 ([paragraphe 3.3.3.2](#)). Cette solution a été choisie car elle présente une forte concentration en Al (1639 mg/L), Mn (919 mg/L) et Zn (692 mg/L) ([Tableau 63](#)).

Tableau 63 Concentrations en éléments (mg/L) dans la solution de la deuxième étape de lixiviation de la couche C2 (L2 Zn-C2)

pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Si	Zn	S
2,25	1639	452	82,3	223	367	919	1193	692	5012

Une étude théorique de la précipitation a été préalablement réalisée à partir des concentrations des éléments en solution (Tableau 63). Les équations 100 et 101 ont permis d'établir l'équation 102 qui relie le pH de précipitation d'un élément et sa concentration en solution (Monhemius, 1977). On a tracé ainsi les pH théoriques de précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes en fonction de leur concentration dans les lixiviats (Figure 39). Le Tableau 19 regroupe les valeurs des constantes de solubilité à 25 °C (K_{S0}) des principaux hydroxydes étudiés. L'équation 100 a été construite à partir du K_{S0} de chaque composé (M_xA_y) :

Équation 100 $K_{S0} = (M^{n+})^x (A^{-})^y$

Où () représente l'activité ionique de l'ion étudié. Cette équation et la connaissance de la valeur de K_{S0} permet de déterminer la relation entre l'activité des anions en solution et celle des cations :

Équation 101 $\log (A^{-}) = (\log K_{S0} - x \log (M^{n+}))/y$

Dans le cas des hydroxydes l'équation 101 devient :

Équation 102 $pH = (\log K_{S0} - n \log K_{eau} - \log (M^{n+}))/n$

Où K_{S0} : produit de solubilité de l'hydroxyde ;
 K_{eau} : constante de dissociation de l'eau ;
 (M^+) : activité chimique du cation (mol/L) ;
n : coefficient du cation.

Afin de déterminer le pH de précipitation d'un métal il faut calculer son activité, qui représente la concentration effective de l'élément en solution donnée par la relation suivante :

Équation 103 $(M^{n+}) = \gamma \cdot [M^{n+}]$

Où (M^{n+}) : activité de l'ion en mol/L ;

γ : coefficient d'activité de l'ion ;

$[M^{n+}]$: activité de l'ion en mol/L.

Le coefficient d'activité peut être calculé à partir de différentes équations dépendamment de la valeur de la force ionique en solution exprimée par la relation suivante :

Équation 104 $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$

Où C_i : concentration de l'élément en solution (mol/L) ;

z_i : charge de l'ion i en solution.

Dans la solution L2 Zn-C2, la force ionique est de $I = 0,70$ mol/L. Pour $I > 0,5$, le coefficient d'activité peut être calculé avec l'équation modifiée de Deybe-Hückel et les tableaux de valeurs correspondants à cette équation à 25 °C (Dean *et al.*, 1999) :

Équation 105
$$-\frac{\log(\gamma_i)}{z_i^2} = \frac{0,511I}{1+1,5I} - 0,2I$$

Pour une force ionique de 0,70 mol/L, un ion avec une charge de 1, 2 et 3 a respectivement un coefficient d'activité γ_i de 0,892, 0,633 et 0,358. La [Figure 39](#) est tracée à partir de l'équation 102 et des valeurs du [Tableau 63](#), elle présente la solubilité théorique des éléments (pris individuellement) en solution en fonction du pH pour une température de 25 °C. Les pH de précipitation ont été calculés avec les activités des éléments en mol/L ; pour faciliter l'analyse de la [Figure 39](#), l'évolution des concentrations en éléments a été exprimée en mg/L en fonction du pH de la solution.

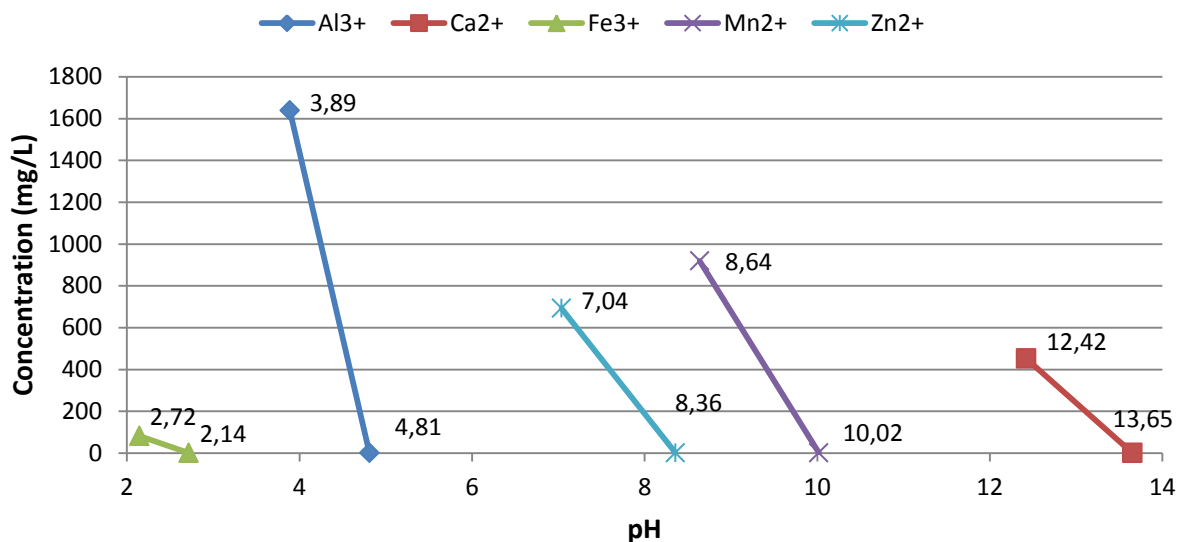


Figure 39 Diagramme de précipitation des hydroxydes dans la solution en fonction du pH à 25 °C et 1 atm

D'après la [Figure 39](#), Fe, Al et Zn précipitent respectivement à partir de pH 2,14, 3,89 et 7,04 ; leur précipitation est totale à pH 2,72, 4,81 et 8,36. Ainsi, théoriquement, Al et Fe présents en solution peuvent être précipités sous forme d'hydroxydes sans précipiter Zn, en fixant le pH de la solution à 4,81. Parallèlement, la spéciation chimique de l'Al et du Zn en solution en fonction de l'évolution du pH a été déterminée à l'aide du logiciel MINEQL+ 4.6 (version 4.6) ([Figures 40 et 41](#)). Ce logiciel permet de modéliser l'équilibre chimique d'une solution afin de prédire les formes majoritaires des éléments à un pH donné en prenant en compte les forces ioniques. Avec MINEQL, les coefficients d'activité ont été calculés avec l'équation de Davies donnant une estimation fiable pour des forces ioniques inférieures à 0,5 mol/L. Les pH de précipitation théoriques de l'Al et du Zn déterminés avec le logiciel MINEQL sont de 3,33 et 7,14, ceux calculés avec la [Figure 39](#) sont de 3,89 et 7,04. L'erreur réalisée par le logiciel est donc négligeable. Ce logiciel permet de réaliser des titrations en simulant l'ajout d'hydroxyde dans une solution. A pH 2,25, pour la solution L2 Zn-C2, et avec les données du [Tableau 63](#), le logiciel indique que Zn est majoritairement solubilisé sous formes Zn^{2+} ($3,85 \cdot 10^{-3}$ mol/L), $ZnSO_4$ (aq) ($4,31 \cdot 10^{-3}$ mol/L) et $Zn(SO_4)_2^{2-}$ ($2,44 \cdot 10^{-3}$ mol/L). D'après la simulation ([Figure 40](#)), Zn précipite sous forme ZnO à partir de pH 7,14 et la précipitation est complète à pH 8,78. La spéciation d'Al est donnée sur la [Figure 41](#), il est principalement présent sous formes $AlSO_4^+$ ($4,72 \cdot 10^{-2}$ mol/L), $Al(SO_4)_2^-$ ($8,98 \cdot 10^{-3}$ mol/L) et Al^{3+} ($4,49 \cdot 10^{-3}$ mol/L). A partir de pH 3,33, Al précipite progressivement sous forme de diaspore, un hydroxyde d'Al (AlO(OH)).

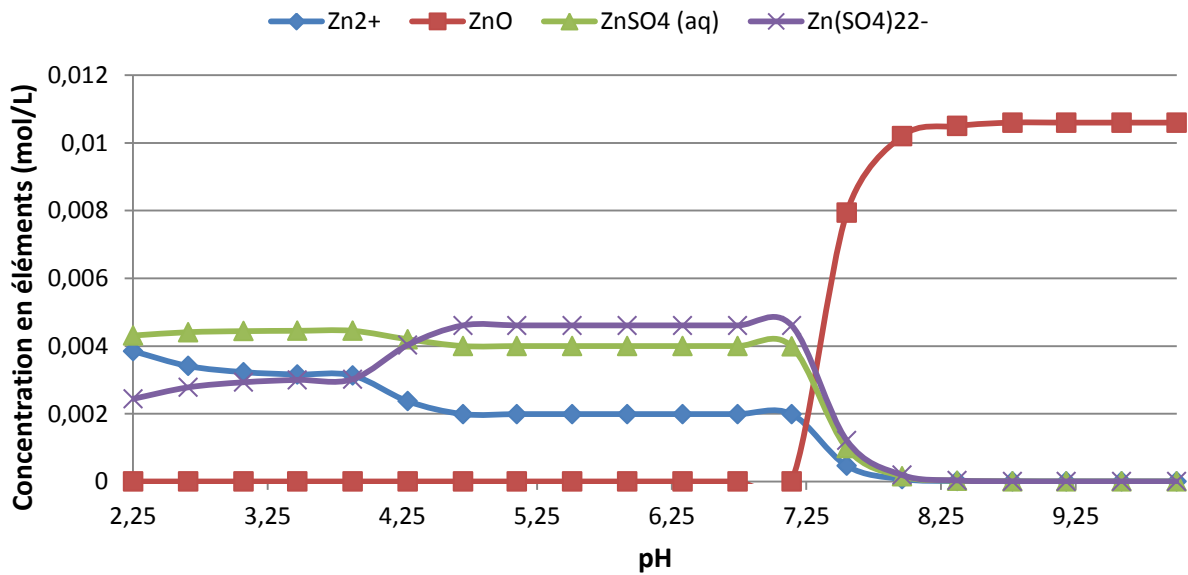


Figure 40 Spéciation et variation de la teneur Zn (mol/L) en fonction du pH à 25 °C, calculées par le logiciel MINEQL

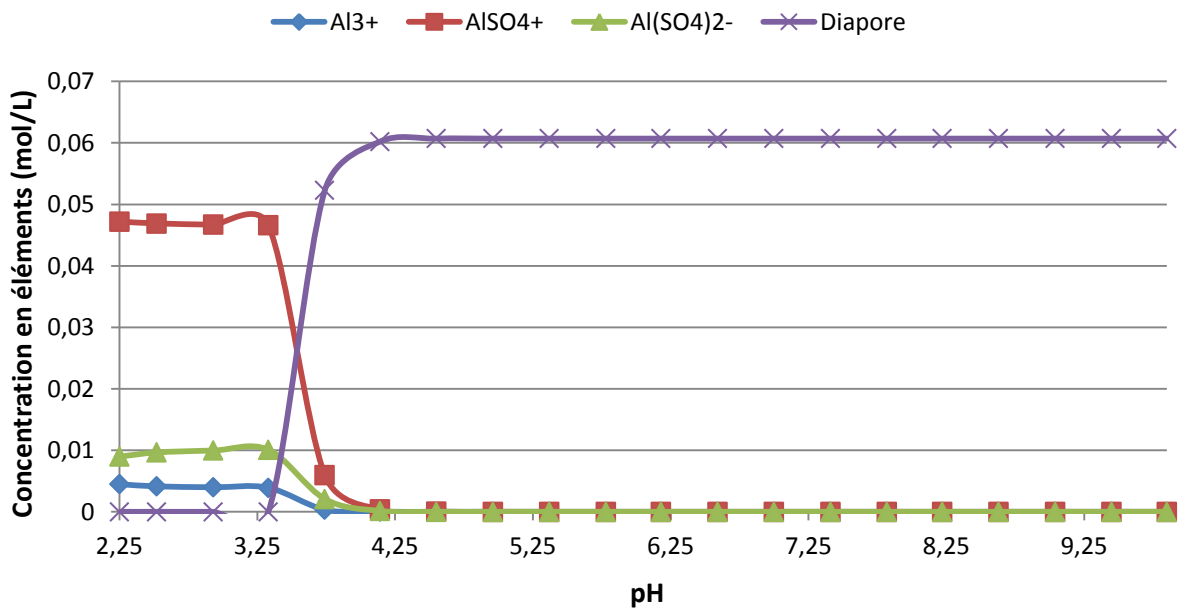


Figure 41 Spéciation et variation de la teneur en Al (mol/L) en fonction du pH à 25 °C, calculées par le logiciel MINEQL

Des essais de précipitation ont été menés en triplicat sur 200 mL de la solution L2 Zn-C2 (Tableau 63) avec NaOH, Ca(OH)₂ et Mg(OH)₂ comme agents de neutralisation, en augmentant le pH de la solution de 2,25 à 8,00 par pas de 1,00. Le protocole a été décrit dans le paragraphe 2.6.1. La Figure 42 et l'annexe 17 présentent respectivement les variations de la concentration en métaux en solution en fonction du

pH et du réactif utilisé. A pH 4,00, 99,9% du Fe a été précipité quel que soit l'agent de neutralisation. Expérimentalement, la précipitation du Zn se situe à pH compris entre 4,00 et 7,00 avec Ca(OH)_2 ou Mg(OH)_2 (Annexe 17) et entre pH 5,00 et 7,00 avec NaOH (Figure 42). À pH 8,00, la précipitation du Zn est totale avec un abattement d'environ 99,9%. Les données expérimentales sont donc en contradiction avec les informations théoriques qui indiquent que le Zn commence à précipiter à pH 6,94 (Figure 39) ou 7,14 (Figure 40). Cette contradiction peut être expliquée par l'adsorption du Zn sur un autre composé. D'après la Figure 41, Al précipite sous forme d'hydroxyde d'Al (Diaspore) entre pH 3,33 et 4,14. Selon les essais, l'Al commence à précipiter entre pH 3,00 et 4,00 jusqu'à pH 5,00 (99,9% d'enlèvement). Le pH de précipitation du Zn correspond au pH de précipitation de l'Al pour cette solution. Certaines études ont montré une adsorption possible du Zn lors de la formation d'hydroxydes d'Al en solution.

Avec un ratio molaire $\text{Zn/Al}_2 = 1$, Packter *et al.* (1986) mettent en évidence l'adsorption du Zn sur des hydroxydes d'Al ($\text{Zn(H}_2\text{O)}_n\text{[Al(OH)}_4\text{]}_2$) à partir de pH 5,50 à 25 °C. Dans notre solution, le ratio Zn/Al_2 est de 0,09, la concentration d'Al est beaucoup plus importante dans notre étude et l'adsorption du Zn pourrait expliquer la précipitation précoce du Zn en solution car elle correspond à la précipitation de d'hydroxydes d'Al (pH 3,33) (Figure 41). La simulation avec MINEQL ne modélise pas les phénomènes d'adsorption des métaux, son utilisation est donc relativement limitée et une comparaison avec des tests expérimentaux est indispensable. Le logiciel permet néanmoins de donner des indications sur les pH de précipitation et les formes précipitées des métaux pris individuellement. L'expérimentateur peut alors utiliser ces données théoriques en plus des références bibliographiques afin d'expliquer ses données expérimentales. Chow *et al.* (2012a) cherchent à purifier une solution avec 291 mg/L d'Al, 354 mg/L de Fe, 17 006 mg/L de Mn et 53,19 mg/L de Zn afin de récupérer Zn sous forme de sulfure dans un premier temps et Mn sous forme de carbonate dans une deuxième étape. Pour précipiter les impuretés, le pH a été fixé à 5,6 avec du Ca(OH)_2 sous injection d' O_2 . Après l'étape de purification, la teneur de Zn en solution a diminué de 50% (23,05 mg/L) pour une quantité résiduelle en Al de 6,30 mg/L. La précipitation du Zn s'est produite, comme dans notre cas, à un pH plus faible que le pH de précipitation théorique du Zn, à cause de l'adsorption du Zn sur les hydroxydes d'Al. En prenant en compte le mécanisme d'adsorption du Zn, le **pH optimal de précipitation a été établi à pH = 4,75 avec l'utilisation de NaOH**. Ces conditions permettent un bon abattement d'Al et Fe, respectivement 97 et 99,9% tout en conservant Zn en solution. L'emploi d'une solution de NaOH est privilégiée car elle permet une cinétique de précipitation plus rapide et évite la formation de gypse ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans les boues. L'abattement du Zn est également moins élevé à pH 4,75 avec la soude. Les essais avec ces conditions de précipitation

(pH 4,75 avec une solution de NaOH à 100 g/L comme agent neutralisant) ont ensuite été réalisés en triplicat à une échelle de 1 L pour les trois premières étapes de lixiviation des boues de sidérurgie étudiées.

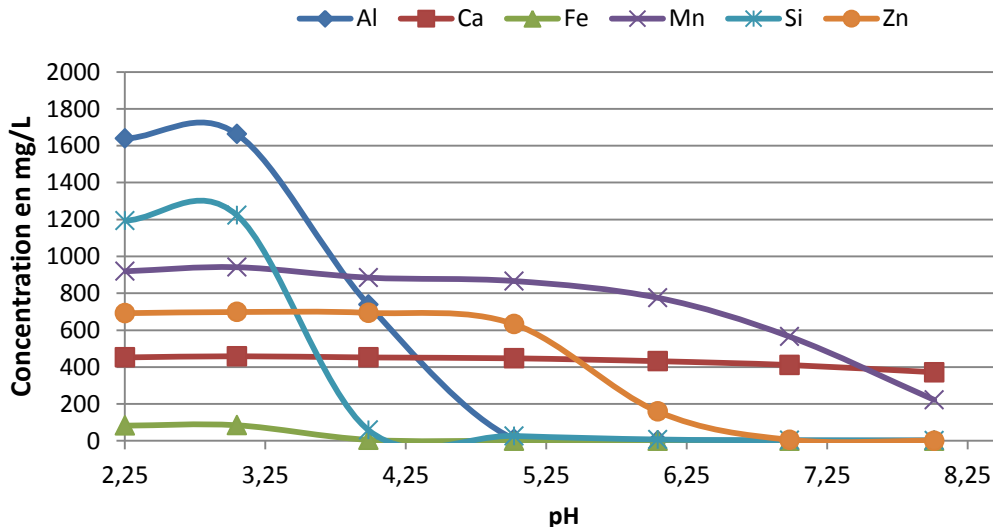


Figure 42 Variation de la concentration en éléments en fonction du pH avec Na(OH) à 25 °C

3.5.1.2 Échelle intermédiaire (1 L)

Les résultats de précipitation à pH 4,75 des solutions de lixiviations des boues A, C2, D et M du site de Pompey sont présentés dans le [Tableau 64](#) et les [annexes 18, 19 et 20](#). Les concentrations en métaux dans les solutions varient de 63,7 à 1 893 mg/L pour Al, de 2,71 à 917 mg/L pour Fe et de 91,6 à 874 mg/L pour Zn. Les [Figures 43a, b, c et d](#) montrent que l'abattement d'Al et Fe est généralement supérieur à 90% pour les deux dernières étapes de précipitation à pH 4,75 avec NaOH. Les solutions purifiées contiennent environ 50 mg/L d'Al et moins de 5 mg/L de Fe, conformément aux résultats obtenus à l'échelle laboratoire et ce indépendamment de la concentration en élément ou du pH initial de la solution. L'abattement d'Al peut être de 99,9% en augmentant le pH de précipitation mais cette amélioration conduit à l'augmentation de la précipitation du Zn et à une diminution de sa teneur en solution. L'abattement du Zn varie entre 12,6 et 47,7%, une portion du Zn est adsorbé sur les hydroxydes d'Al mais la majeure partie du Zn est perdue dans les boues de précipitation à pH 4,75.

Lors des étapes de précipitation, deux types de rendement d'abattement du Zn ont été calculés, notés η_1 et η_2 . Le premier prend en compte le Zn qui a été réellement précipité dans les lixiviats : il est calculé

à partir de la masse de Zn dans la solution avant précipitation par rapport à la masse de Zn dans les surnageants (le volume de solution avant précipitation est égal au volume de surnageant collecté, c'est un cas idéal). Le second rendement, η_2 , prend en compte Zn qui a précipité dans les lixiviats et celui qui a été piégé dans les boues de précipitation, il été calculé à partir de la masse de Zn dans la solution avant précipitation et de celle dans le volume réel de surnageant après précipitation. Ces deux rendements ont permis de différencier Zn réellement précipité et Zn piégé dans les boues.

Par exemple, pour les trois étapes de lixiviation de la couche C2, le rendement η_1 est respectivement de 1,66, 6,2 et 11,7%, tandis que η_2 prend les valeurs de 12,6, 25,6 et 22,3% (Figure 43.b). Après décantation et centrifugation, le volume de boues représente 10 à 30% du volume total de solution. Zn, sans avoir précipité, a été piégé dans le liquide interstitiel des boues. La concentration en Zn dans les boues sèches est comprise entre 2,70 et 18,0 g/kg et indique effectivement que la quantité de Zn perdue dans les boues est non négligeable.

Dans un procédé hydrométallurgique de récupération des métaux, la réduction du volume de boue produit lors de la purification est un enjeu crucial pour la viabilité économique du procédé. L'ajout de polymère et l'optimisation de la séparation solide-liquide doivent être envisagés dans notre procédé pour réduire le volume de boues produites afin de diminuer la quantité de Zn perdue. Cette étude illustre parfaitement l'intérêt d'une lixiviation sélective des métaux par un contrôle du pH et du potentiel lors de la lixiviation afin de réduire la quantité d'impuretés en solution et le volume de boue générée lors des étapes de purification.

La quantité de NaOH utilisée est autant plus élevée que le pH de la solution de lixiviation est faible. Lors des étapes de purification de la couche C2, 13,7 mL d'une solution de NaOH à 100 g/L ont été utilisés pour précipiter les métaux dans 1 L de l'effluent L1 Zn-C2. La solution L3 Zn-C2 avec un pH beaucoup plus faible (pH 1,70) a nécessité l'ajout de 117 mL de NaOH. Les coûts en NaOH utilisé dans cette étape sont beaucoup plus élevés que les gains attendus par la vente de Zn. Pour parvenir à un procédé économiquement viable, les étapes de lixiviation doivent être réalisées à contre-courant, économisant ainsi la soude ajoutée lors de la purification et la quantité d'eau utilisée pour les étapes de lixiviation (Figure 44).

Tableau 64 Teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans les boues de la couche C2

Lixiviats	pH	E (mV)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Zn	Na	S
L1	3,63	668	389,9	506	5,3	370	437	386	421	29,4	2269
L2	2,67	671	1566	495	61,9	249	336	866	754	13,9	4874
L3	1,70	897	1093	557	917	118	178	780	469	7,01	6404
Surnageant											
L1	4,75	659	36,7	494	3,9	364	436	377	414	804,0	2191
L2	4,75	612	57,4	464	2,5	230	316	791	707	3202	4220
L3	4,75	567	37,6	497	2,5	101	160	670	414	5410	5472
Rendement massique d'extraction η_2 (%)											
L1	-	-	91,6	13,2	34,7	12,6	11,5	13,3	12,6	-	-
L2	-	-	97,1	25,6	96,8	26,7	25,5	27,5	25,6	-	-
L3	-	-	97,0	21,6	99,8	24,9	21,0	24,4	22,3	-	-
	Vboue (mL)	VNaOH (mL)	Boues de précipitation (g/kg sec)								
L1	89	13,7	120	22,4	2,08	14,7	17,9	18,7	15,2	30,2	105
L2	239	65,4	117	9,34	5,81	5,63	6,96	18,6	13,5	64,7	111
L3	207	117	77,6	8,26	5,81	2,04	2,94	13,6	6,88	91,0	117

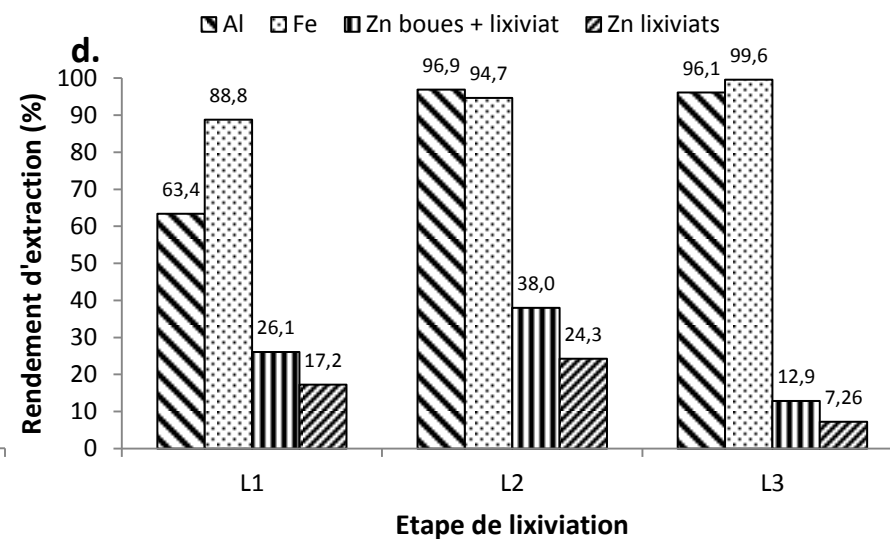
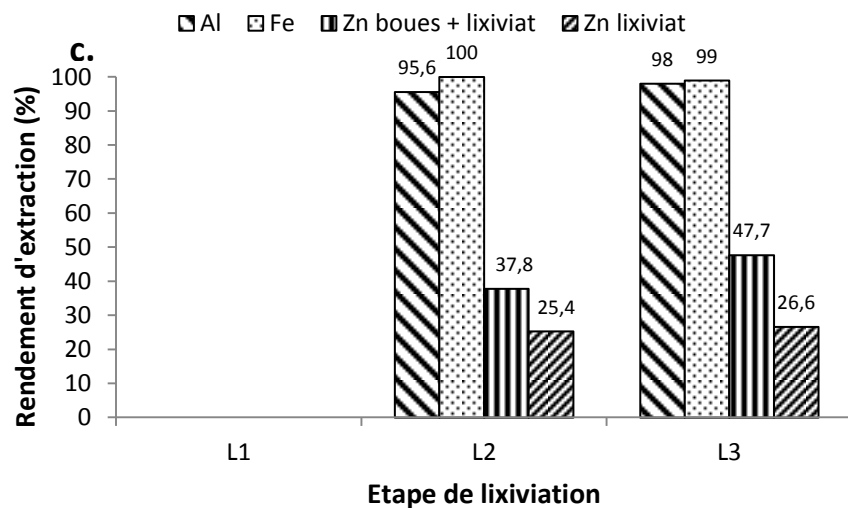
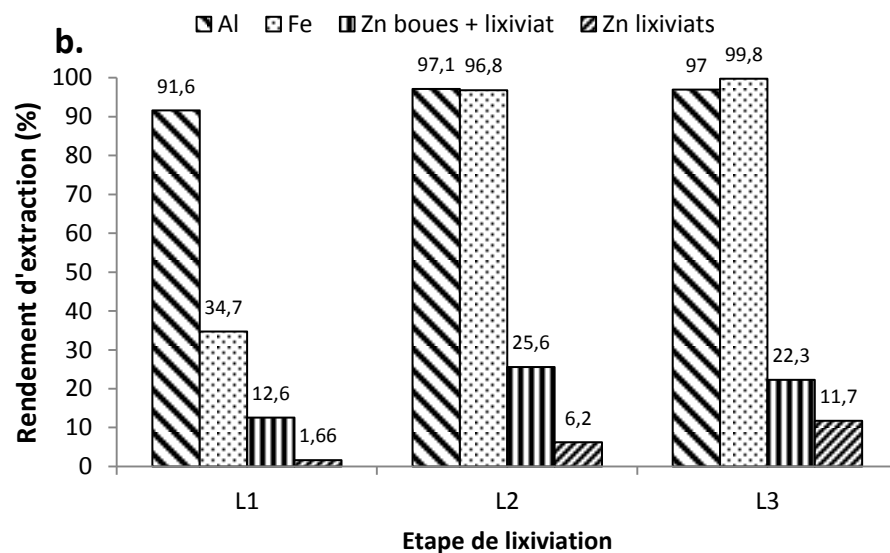
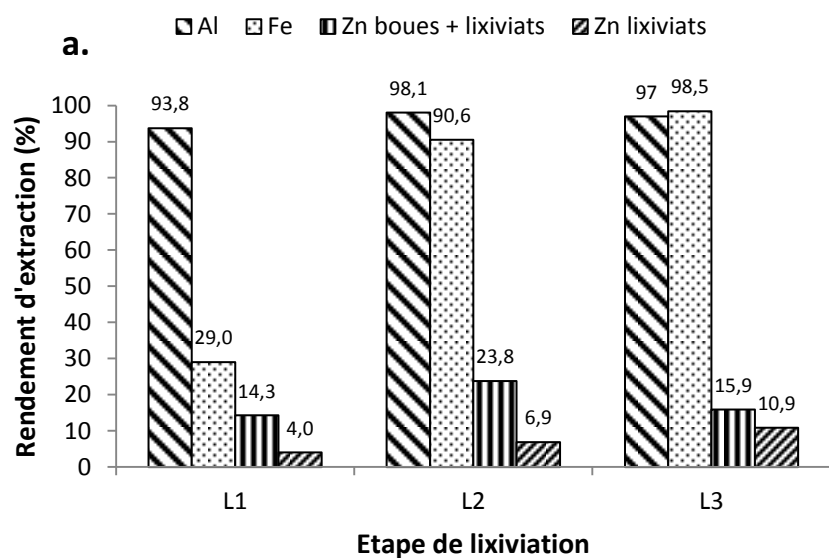


Figure 43

Rendements d'abattement de Al, Fe et Zn (%) après précipitation avec NaOH à pH 4,75 pour les trois premières solutions de lixiviation du Zn de les couches A (a), C2(b), D (c) et Mixte (d) du site de Pompey

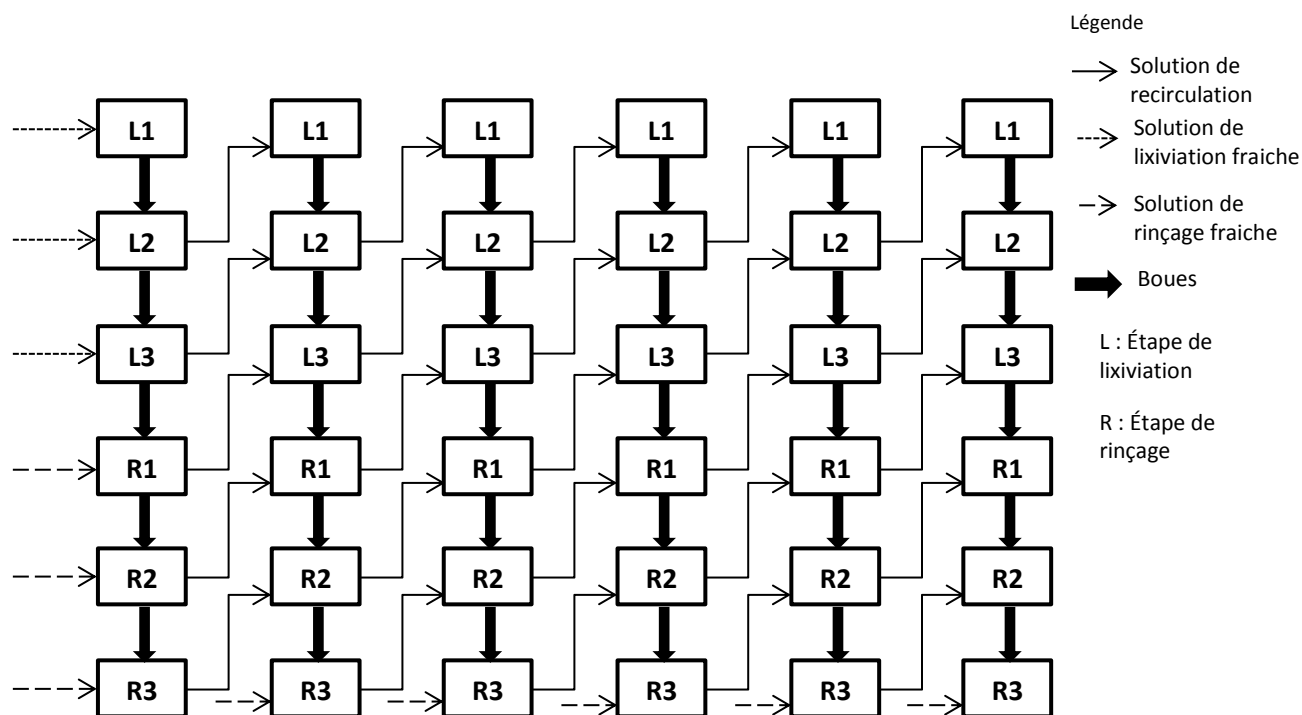
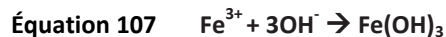
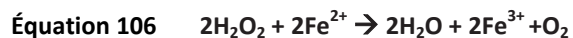


Figure 44 Schéma d'un procédé à contre-courant (Coudert, 2013)

3.5.2 Purification des solutions de Zn avec oxydation du Fe

3.5.2.1 Échelle laboratoire

Les deux premières étapes de lixiviation des boues de la couche Mo du site de Moyeuivre (L1 et L2 Zn-Mo) ont été réalisées à pH 5,47 et 5,35 et permettent une extraction sélective du Zn avec de faibles teneurs en Al (19,2 à 35,9 mg/L) et en Fe (2,28 à 18,7 mg/L) (paragraphe 3.3.3.4.). La troisième étape de lixiviation du Zn de la couche Mo (L3 Zn-Mo) n'a pas été sélective et du Fe ferreux (Fe^{2+}) (863,7 mg/L) a été lixivié avec Zn. Une étape de précipitation avec oxydation du Fe^{2+} en Fe ferrique (Fe^{3+}) est donc nécessaire afin de précipiter Fe en solution. Les essais ont été menés sur 200 mL d'effluent avec ajout progressif d'une solution H_2O_2 à 30% en fonction de la quantité de Fe^{2+} à oxyder selon l'équation 106. Les ions Fe^{3+} sont ensuite précipités sous forme d'hydroxydes avec une solution de NaOH selon l'équation 107.



Une solution de NaOH à 100 g/L a été ajoutée tout au long de l'étape d'oxydation du Fe^{2+} afin de fixer le pH entre 4,50 et 4,75 (protocole décrit dans le [paragraphe 2.6.1](#)). La composition élémentaire de la solution est présentée dans le [Tableau 65](#). La force ionique de la solution calculée avec l'équation 104 est de 0,94 mol/L. D'après l'équation 105, pour une force ionique de 0,94 mol/L, un ion avec une charge de 1, 2 et 3 a respectivement un coefficient d'activité γ_i de 0,964, 0,865 et 0,722. Les pH théoriques de précipitation des métaux dans les lixiviats ont été calculés avec l'équation 102 et les résultats sont représentés sur la [Figure 45](#).

Tableau 65 Teneur en métaux (mg/L) dans la troisième solution de lixiviation de la couche Mo (L3 Zn Mo)

pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	S	Na	Si	Zn
2,43	1174	152,6	873,7	5,683	26,36	18,22	7046	0,8197	1812	8447

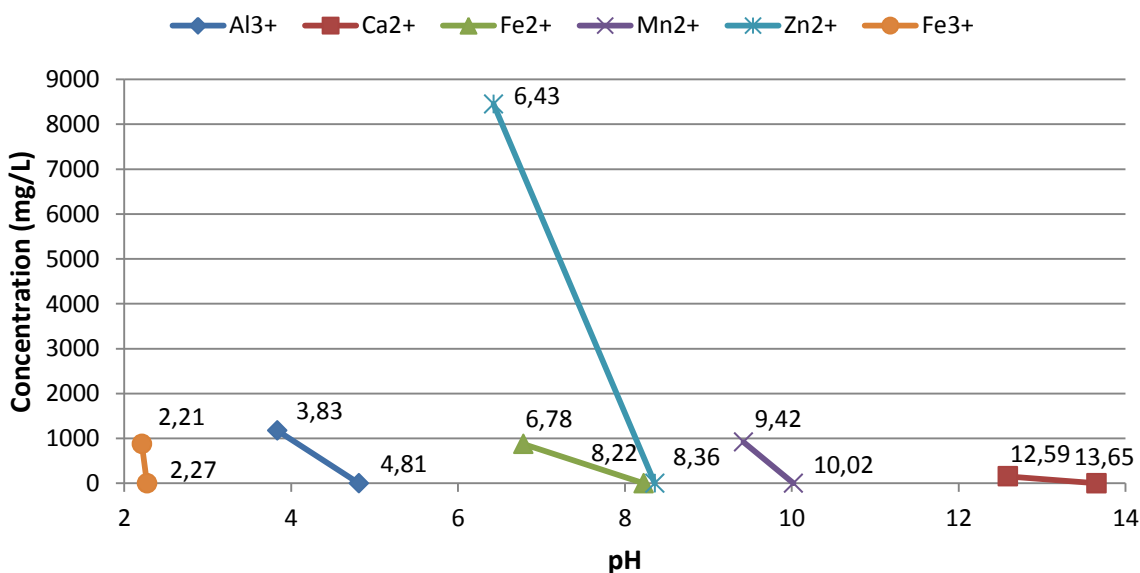


Figure 45 Variation de la teneur en éléments (mg/L) dans la solution en fonction du pH à 25 °C et à 1 atm

La [Figure 45](#) indique que Fe^{2+} et Zn^{2+} précipitent sous forme d'hydroxydes à partir de pH 6,78 et 6,43. Pour parvenir à précipiter Fe sans précipiter Zn, une solution de H_2O_2 a été ajoutée afin d'oxyder le Fe^{2+} en Fe^{3+} . Afin d'optimiser cette étape, deux facteurs ont été étudiés : la stœchiométrie en H_2O_2 ajoutée et le pH fixé par une solution de NaOH. Les [Figures 46 et 47](#) présentent les variations des teneurs en métaux en fonction de la stœchiométrie en H_2O_2 pour un pH de 4,50 et de 4,75. L'ajout d'une fois la

stœchiométrie en H_2O_2 par rapport au Fe en solution à pH 4,50 est nécessaire pour oxyder et précipiter Fe sous forme d'hydroxydes. Avec ces conditions, 99% du Fe^{2+} et 87% de l'Al présent en solution ont été précipités. Un pH de 4,75 est néanmoins nécessaire pour permettre l'abattement de 97% de l'Al. Comme lors de l'expérience précédente (paragraphe 3.5.1), la précipitation d'Al sous forme d'hydroxydes engendre l'adsorption du Zn et 18,7% du Zn a été précipité. Les conditions optimales de précipitations sont : un rapport stœchiométrique $H_2O_2/Fe^{2+} = 1$ et un pH de précipitation de 4,75.

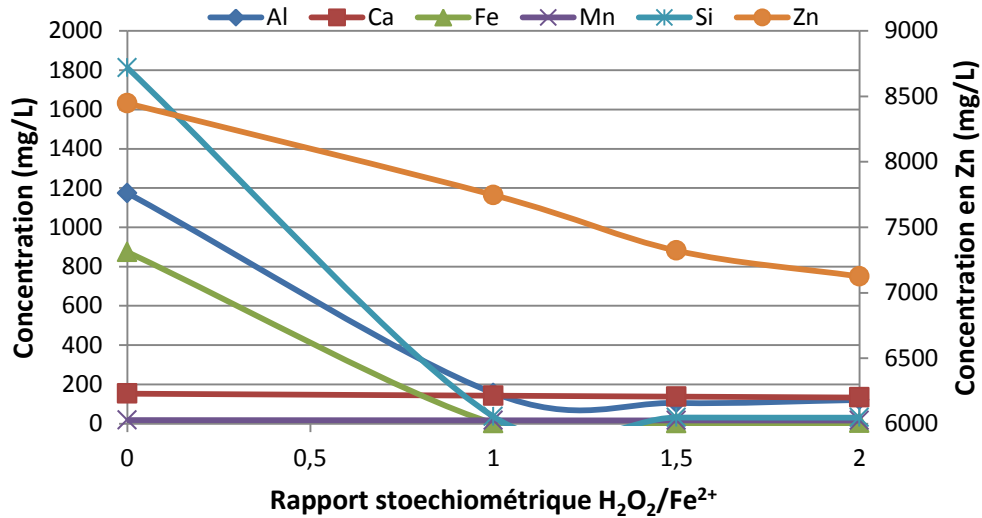


Figure 46 Variation de la teneur en éléments en solution (mg/L) en fonction de la stœchiométrie en H_2O_2 avec l'utilisation de Na(OH) pour un pH de 4,50 à 25 °C

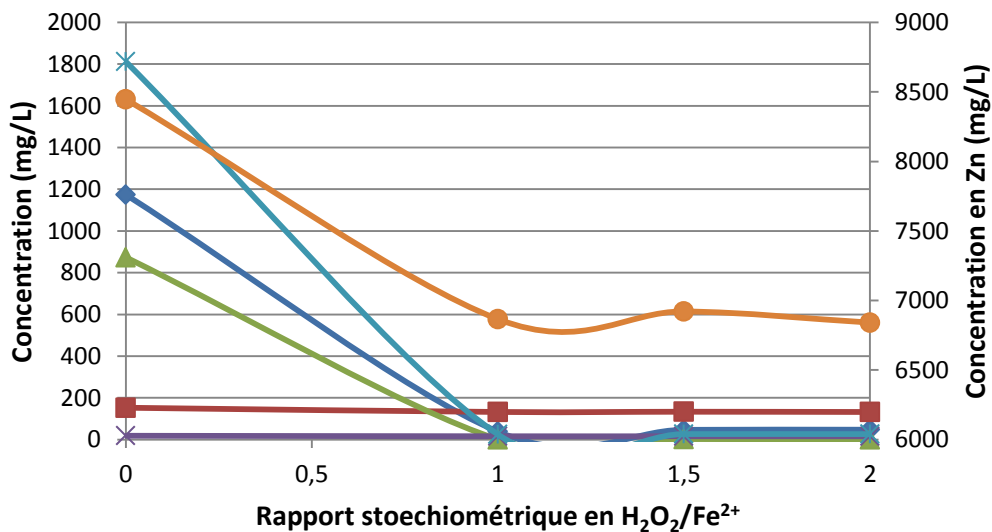


Figure 47 Variation de la teneur en éléments en solution (mg/L) en fonction de la stœchiométrie en H_2O_2 avec l'utilisation de Na(OH) pour un pH de 4,75 à 25 °C

3.5.2.2 Échelle intermédiaire (1 L)

Des essais de précipitation ont été réalisés en triplicat avec 1 L de la troisième solution de lixiviation (L3 Zn-Mo, paragraphe 3.3.3.4) du Zn des boues de sidérurgies de la couche Mo. Le Tableau 66 présente les teneurs en métaux dans les lixiviats avant et après précipitation ainsi que les rendements d'abattement des éléments. Après précipitation, la teneur en Zn dans les lixiviats est de 7448 mg/L, les abattements d'Al et Fe atteignent respectivement 94,6 et 99,8%. L'ajout d'une solution de H₂O₂ a permis d'oxyder les ions Fe²⁺ en Fe³⁺ en augmentant le potentiel redox de la solution. Malgré une étape de centrifugation, la quantité de boues formée est de 255 mL soit 25% du volume total. Elle constitue la principale perte de Zn, 37,6% du Zn est éliminé dans les boues dont 16,5% uniquement à cause de la précipitation (Figure 48). Les concentrations en Al, Zn et Fe dans les boues de précipitation sont respectivement de 53,5, 43,0 et 125 g/kg de boue sèche. Une amélioration de l'étape de séparation solide/liquide permettrait de diminuer l'abattement du Zn lors de la précipitation.

Tableau 66 Teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans les boues de sidérurgie de la couche Mo (rapport stœchiométrique Fe²⁺/H₂O₂ = 1, pH = 4,75, 25 °C)

Lixiviats	pH	E (mV)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Zn	Na	S
	2,35	197	1226	162	1003	4,5	28,9	19,4	8918	0,0	0,0
Surnageant											
		450	89,3	134	3,30	2,0	23,8	17,7	7448	2825	5887
Rendement massique d'extraction (%)											
	-	-	94,6	38,2	99,8	67,3	38,4	32,0	37,6	-	-
Boues de précipitation (g/kg sec)											
	Vboue (mL)	VNaOH (mL)									
	255	50,0	53,5	2,73	43,0	0,68	0,47	0,29	125	46,2	115

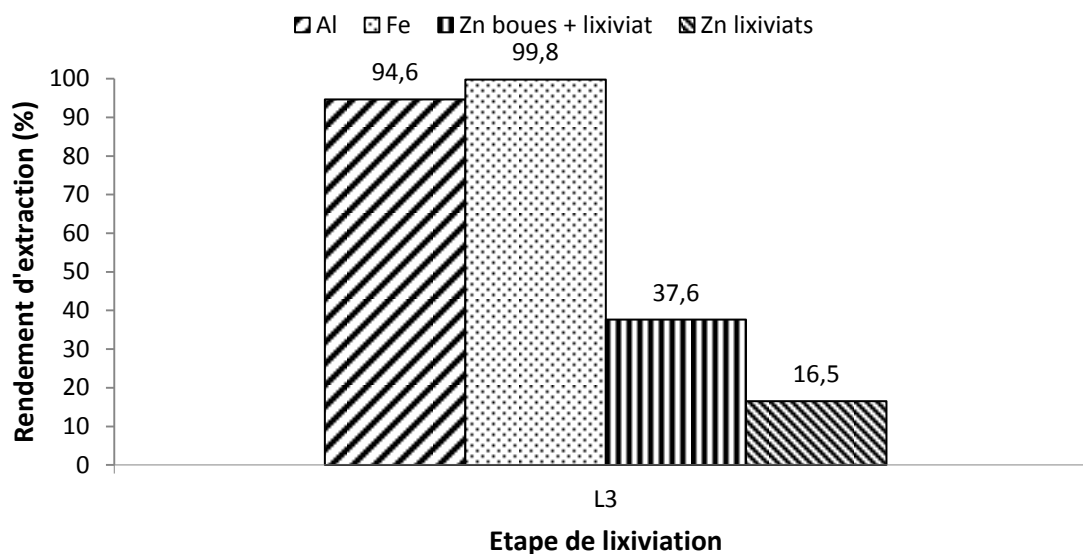


Figure 48 Rendements d'abattement de l'Al, Fe et Zn (%) après précipitation avec NaOH à pH 4,75 et 25 °C avec un rapport stœchiométrique $H_2O_2/Fe^{2+} = 1$ pour la troisième solution de lixiviation du Zn de la couche Mo

3.5.3 Purification des solutions de Mn

3.5.3.1 Échelle laboratoire

Le contrôle du pH et du potentiel redox lors de la lixiviation du Mn a permis une lixiviation sélective du Mn (15 027 mg/L). La solution contient un faible taux d'impuretés, comme Zn (55,9 mg/L) et Pb (7,52 mg/L) (Tableau 70). Dans cette solution, l'électroneutralité des cations avec l'anion (SO_4^{2-}) n'est pas respectée. Pendant la réduction du MnO_2 , des ions dithionates $S_2O_6^{2-}$, sont produits par combinaison de radicaux SO_3^- (Équation 15). En utilisant le raisonnement du paragraphe 3.3.3.1 pour déterminer la teneur en ions SO_4^{2-} et $S_2O_6^{2-}$, la concentration en SO_4^{2-} en solution est de 0,342 mol/L et la concentration en $S_2O_6^{2-}$ de 0,188 mol/L. Le Zn et le Pb sont précipités sous forme de sulfures avant de récupérer le Mn sous forme de carbonate. Ces essais ont été réalisés avec 200 mL de solution. Le protocole de précipitation a été présenté dans la partie 2.6.2.

Tableau 67 Teneurs en métaux (mg/L) dans une solution (L1 Mn-A) de lixiviation du Mn de la couche A

pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Pb	S	Na	Si	Zn
5,78	0,00	660	0,70	26,3	78,6	15027	7,52	23022	10470	26,6	55,9

Un calcul de la précipitation théorique des métaux sous forme de sulfures a été préalablement effectué à partir de l'équation 108 qui relie le $\log(S^{2-})$ ajouté en solution à la concentration en élément (Tableau 70) (Monhemius, 1977). Le Tableau 19 regroupe les valeurs des constante de solubilité à 25 °C (K_{s0}) des principaux sulfures étudiés. Les gammes de précipitation des métaux sous forme sulfures sont représentés en fonction de leur concentration dans les lixiviats pour 25 °C (Figure 53) :

Équation 108 $\log(S^{2-}) = (\log K_{s0} - x \log(M^{n+}))/y$

Où K_{s0} : produit de solubilité du sulfure ;
 (M^{n+}) : activité ionique du cation (mol/L) ;
 (S^{2-}) : activité ionique des sulfures (mol/L) ;
 x : coefficient du nombre de cations ;
 y : coefficient du nombre d'anions.

La force ionique calculée à partir de l'équation 104 est de 2,25 mol/L, étant supérieure à 1, l'équation 105 ne permet plus de calculer le coefficient d'activité de la solution. Pour les forces ioniques inférieures à 6 mol/L, la formule de Bromley (Équation 109) a été utilisée pour déterminer le coefficient d'activité des ions (Bromley, 1973) :

Équation 109 $\log \gamma_1 = \frac{-0,511Z_1^2\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} + \frac{(0,06+0,6B)|Z_1Z_2|Z_{12}^2m_2}{(1+\frac{1,5}{|Z_1Z_2|}I)} + BZ_{12}^2m_2 - E\alpha\sqrt{I}[(1 - \exp(-\alpha\sqrt{I}))]$

Équation 110 $B = B^+ + B^- + \delta^+\delta^-$

Où Z_1 est la charge du cation ;
 Z_2 est la charge de l'anion ;
 I est la force ionique en solution (mol/L) ;
 B^+, B^-, δ^+ et δ^- sont des constantes dépendant du sel formé ;
 $|Z_1Z_2|$ est la valeur absolue de la somme des charges des anions et cations étudiés ;
 Z_{12} est la valeur moyenne de la charge de l'anion et du cation ;
 m_2 est la concentration en anions en solution ;
 E et α sont des paramètres nécessaires pour calculer le coefficient d'activité d'ions bivalents associés aux sulfates.

Les paramètres B^+, B^-, δ^+ et δ^- , E et α ont été calculés et référencés (Bromley, 1973; Zemaitis *et al.*, 1986a; Zemaitis *et al.*, 1986b). D'après la Figure 49, Zn peut être précipité sous forme de sulfure

insoluble dans une solution sans que Mn ne soit précipité. Pour cela, $\log(S^{2-})$ doit être compris entre -18,68 et -11,99. Les pH de précipitation ont été déterminés avec des concentrations en élément en mol/L, cependant, pour faciliter l'analyse de la Figure 49 les concentrations en éléments ont été exprimées en mg/L.

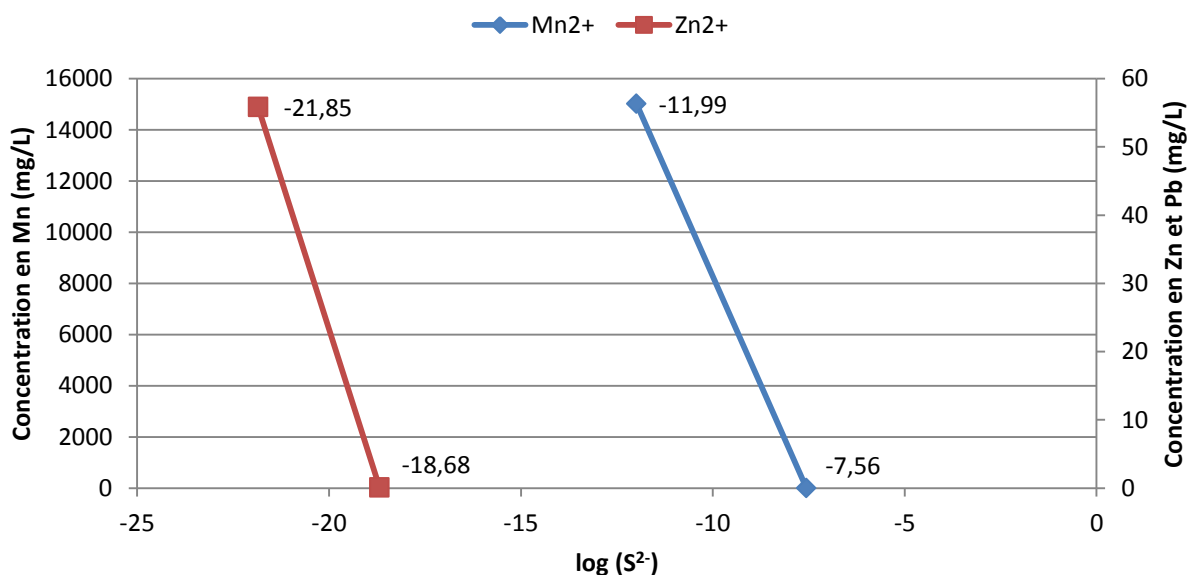


Figure 49 Variation de la teneur en éléments (mg/L) dans la solution en fonction du $\log(S^{2-})$ à 25 °C

Des essais de précipitation des impuretés ont été étudiés par ajout de Na_2S pour 4X, 10X et 20X la stœchiométrie en Zn, impureté principale dans la solution (Tableau 68).

Tableau 68 Teneurs en éléments (mg/L) après purification par ajout de Na_2S à 25 °C et pH 5,6

Na_2S	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Pb	S	Na	Si	Zn
Initial	0,00	601	0,70	26,3	78,6	15027	7,52	23022	10470	26,6	55,9
X4	0,00	614	0,72	23,8	80,1	15260	2,81	23305	10697	26,2	2,10
X10	0,00	600	0,70	25,9	78,6	14862	2,32	22841	10664	24,3	0,91
X20	0,00	589	0,95	27,1	77,4	14479	2,07	22466	10603	26,2	0,57

Les conditions optimales de précipitation des impuretés ont été établies pour un rapport stœchiométrique Na_2S/Zn de 10. Avec ces conditions, 98% du Zn et 69% du Pb ont été précipités tout en évitant la précipitation de Mn. Le pH de la solution a été préalablement fixé à 5,6 afin de permettre la

précipitation de l'Al et du Fe résiduel et une filtration des sulfures. Dans leur procédé, (Chow *et al.*, 2012a) utilisent NaHS pour précipiter les métaux dans une solution de Zn (23,05 mg/L) et d'Al (6,30 mg/L) : 98% du Zn et 60% de l'Al ont précipité.

3.5.3.2 Échelle intermédiaire (1 L)

Les conditions optimales de précipitation d'Al, Fe, Pb et Zn déterminées à l'échelle laboratoire ont été appliquées en triplicat sur 1 L des solutions de lixiviation L1 et L2 Mn des boues de sidérurgie. Le [Tableau 69](#) présente les teneurs des éléments en solution avant et après précipitation. Les teneurs en impuretés mesurées dans les solutions sont faibles : entre 1,84 et 7,83 mg/L de Pb, 31,4 et 59,0 mg/L de Zn et entre 0,23 et 17,3 mg/L de Fe. Après l'ajout de Na₂S la totalité du Zn et Pb a été précipitée. L'augmentation du pH de précipitation a permis l'abattement de l'Al et du Fe résiduel en solution.

Tableau 69 Teneurs en métaux (mg/L) avant et après précipitation du Zn et Pb dans les solutions L1 et L2Mn pour les sols A, C2, D et Mixte (rapport stœchiométrique Na₂S/Zn = 10, pH = 5,6)

Lixiviat	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn	Zn	Na	S
L1 Mn A-Avant	16319	4,72	1,00	43,8	570	2,55	92,1	12,7	36,6	8715	20239
L1 Mn A-après	15521	1,92	0,22	40,9	557	0,64	90,8	0,00	0,12	8690	19897
L2 Mn A-Avant	4877	2,25	13,9	18,2	565	17,3	39,6	3,24	35,2	7530	10860
L2 Mn A-Après	4578	0,00	9,51	18,5	528	16,2	38,3	0,00	9,22	7992	10759
L1 Mn C2-Avant	10194	7,83	1,06	25,0	543	1,77	34,7	0,00	31,4	6378	14441
L1 Mn C2-Après	10125	2,11	0,14	23,4	545	1,08	34,1	0,00	0,46	6561	13888
L2 Mn C2-Avant	8149	5,03	2,60	12,7	548	2,69	36,7	0,00	55,9	5942	12414
L2 Mn C2-Après	7499	1,70	0,18	13,8	517	0,59	34,0	0,00	0,23	5858	11280
L1 Mn D-Avant	1485	3,06	0,47	21,8	509	1,05	13,4	0,00	37,1	1219	2627
L1 Mn D-Après	1398	0,00	0,00	29,2	537	0,00	13,4	0,00	0,83	1230	2661
L2 Mn D-Avant	980	1,84	8,62	19,8	488	1,89	8,13	0,00	59,0	1067	2061
L2 Mn D-Après	840	0,00	0,00	23,6	515	0,00	8,24	0,00	1,31	1230	2084
L1 Mn M-Avant	4554	5,17	0,00	22,7	452	0,23	39,1	0,00	36,4	2945	6141
L1 Mn M-Après	4614	1,27	0,00	23,2	466	0,00	40,6	0,00	0,99	3172	6375
L2 Mn M-Avant	2659	2,79	1,13	15,5	454	0,27	23,0	0,00	38,6	1853	3866
L2 Mn M-Après	2582	0,55	0,00	13,2	467	0,00	24,6	0,00	0,56	2011	3925

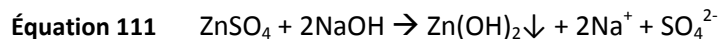
Après purification, les solutions de lixiviation du Mn contiennent entre 2 582 et 16 319 mg/L de Mn. Excepté pour le lixiviat L2 Mn-A pour qui, probablement à cause d'une contamination, la précipitation n'a pas été efficace, les solutions contiennent très peu de Zn (0,12 à 1,31 mg/L), de Pb (0,00 à 1,92 mg/L) et d'Al (0,00 et 1,27 mg/L).

3.6 Précipitation du Zn

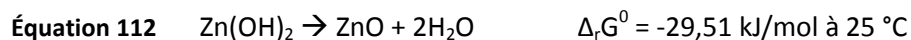
3.6.1 Précipité de ZnO

Des essais de précipitation du Zn sous forme d'oxydes ont été réalisés en triplicat sur 1 L des trois premières solutions de lixiviation de la couche Mo ([paragraphe 3.3.3.2](#)), selon le protocole décrit dans le [paragraphe 2.7.1.1](#). Les teneurs en métaux des deux premières solutions ont été présentées dans le [Tableau 59](#) ; elles ont été filtrées pour enlever le résidu solide entraîné par la lixiviation. La troisième étape de lixiviation est non sélective, une étape de purification a été ajoutée afin de précipiter Al et Fe en solution ([Tableau 66](#)). La précipitation du Zn sous forme d'oxyde a été réalisée par ajout de la stœchiométrie en NaOH dans les solutions de lixiviation. Les teneurs en éléments dans les précipités obtenus sont présentés dans le [Tableau 70](#). Les concentrations résiduelles en Zn dans les solutions après filtration sont comprises entre 0,69 et 26,2 mg/L, la majorité du Zn présent en solution a été précipité ([Tableau 71](#)). Les ions Na^+ et SO_4^{2-} présent en grande quantité dans ces solutions peuvent être revalorisés par cristallisation à 0 °C afin de produire un précipité de Na_2SO_4 (Chow *et al.*, 2012a).

Lors de la précipitation, Zn forme un précipité d'hydroxyde avec l'ajout de NaOH :



Le Zn(OH)_2 formé va spontanément produire du ZnO avec une cinétique plus ou moins rapide selon la pression et la température imposées lors du séchage (Demoisson *et al.*, 2014) :



La température et la pression auxquelles a été soumis Zn(OH)_2 lors du séchage ont un impact sur le type de cristallisation du ZnO. Ici, Zn(OH)_2 a été séché à 30 °C sous pression atmosphérique. Les teneurs en

Zn dans les précipités obtenus avant rinçage sont comprises entre 457 et 553 g/kg. Les principales impuretés analysées sont Na et S comprises entre 9,67 et 94,2 g/kg. Le précipité a été rincé afin de solubiliser Na et S : ainsi, 99,0 à 739 mg/L de Na et 131 à 5 520 mg/L de S ont été solubilisés. On obtient une mole de S pour 2 moles de Na dans les solutions de rinçages L1 et L2 ZnO, les précipités sont donc sous forme de Na₂SO₄. La teneur en Zn mesurée dans les précipités finaux est comprise entre 477 et 708 g/kg. Dans les deux premiers échantillons, après rinçage, Ca est la principale impureté, avec une teneur entre 4,00 et 12,1 g/kg. Dans le troisième échantillon, le rinçage n'a pas permis une solubilisation efficace du Na et S et du Zn a même été perdu en solution (1636 mg/L).

Des analyses MEB-EDX et DRX ont été réalisées sur les précipités obtenus. Les images MEB montrent que les oxydes de Zn possèdent un système cristallin hexagonal Dipyramidale (Figure 50a). Ce type de système est fréquemment produit lors d'une cristallisation à température ambiante et pression atmosphérique du Zn(OH)₂ en ZnO (Demoisson *et al.*, 2014). La Figure 50c présente les résultats EDX de la surface du précipité : seuls les atomes de Zn et d'oxygène présent dans l'échantillon ont été détectés. Les principales impuretés comme Ca, Na et S analysées par ICP n'ont pas été discernées par l'analyse EDX. Les résultats de l'analyse DRX (Figure 50b) mettent en évidence la présence de phases cristalline de zincite (ZnO) mais aussi d'impuretés comme la calcite (CaCO₃).

Tableau 70 Teneurs en éléments (g/kg) dans les précipités de ZnO des 3 premiers lixiviats du Zn de la couche Mo

Solution	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Zn	Na	S	ZnO
L1 ZnO	0,62	0,72	0,92	0,00	9,98	0,27	1,86	553	42,1	47,7	689
L2 ZnO	0,48	0,52	1,07	0,00	3,70	0,66	1,08	515	94,2	58,6	641
L3 ZnO	1,11	0,00	5,29	0,44	4,19	0,06	1,30	457	35,6	9,67	684
Lav L1 ZnO	0,79	0,75	0,98	0,00	12,1	0,16	2,01	708	1,05	2,18	880
Lav L2 ZnO	0,66	0,31	1,45	0,00	4,00	0,81	1,35	707	1,82	2,66	881
Lav L3 ZnO	1,15	0,00	5,48	0,92	4,69	0,07	1,57	477	28,4	37,4	593

Tableau 71 Teneurs en éléments (mg/L) dans les solutions après précipitation et rinçages du ZnO

Solution	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Zn	Na	S
L1 ZnO	0,06	0,44	1,51	2,41	80,7	0,47	0,25	16,2	6706	4593
L2 ZnO	0,05	0,74	4,24	0,00	28,7	0,50	0,24	26,2	8063	5525
L3 ZnO	0,81	0,00	0,52	3,37	65,5	0,00	2,90	0,69	5369	3914
Lav L1 ZnO	0,06	0,00	0,10	0,54	22,6	0,21	20,3	0,4	5438	3960
Lav L2 ZnO	0,05	0,00	0,08	0,78	47,4	0,19	7,59	0,7	7239	5520
Lav L3 ZnO	4,08	0,64	19,3	2,98	15,7	0,25	5,29	1636	99,0	131

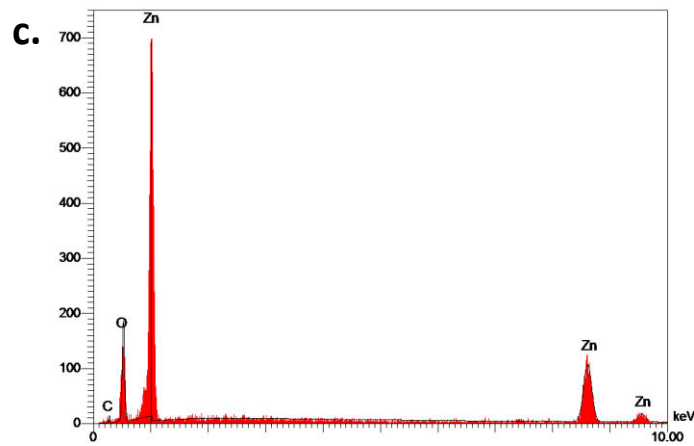
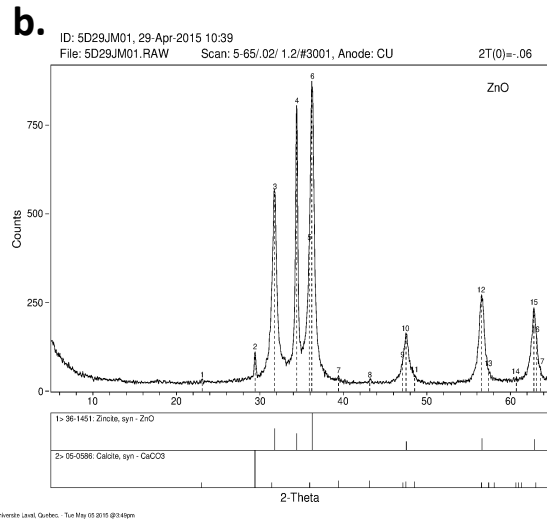
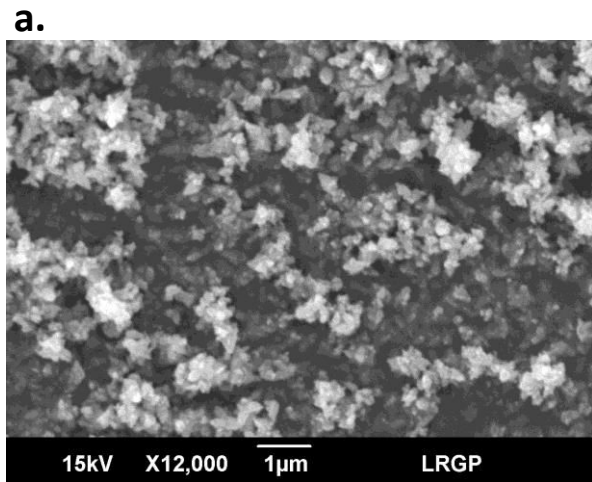


Figure 50

a. Image globale en électrons rétrodiffusés du L1 ZnO de la couche Mo. b et c. Analyse DRX et EDX du ZnO

3.7 Précipitation de ZnS

3.7.1 Échelle laboratoire

Des essais de précipitation du ZnS ont été effectués avec 200 mL d'une solution de lixiviation du Zn (L2 Zn-C2) Na₂S a été ajouté selon des rapports stœchiométriques Na₂S/Zn de 2, 5 et 10 (Tableau 72), selon le protocole présenté dans le paragraphe 2.7.1.2. L'objectif a été de précipiter Zn en évitant la précipitation du Mn. Contrairement au paragraphe 3.5.3 où le Zn était considéré comme une impureté, ici, il est valorisé sous forme de sulfure. Un rapport stœchiométrique Na₂S/Zn de 5 ou 10 permet une meilleure extraction du Zn avec respectivement une précipitation de 95,9 et 100%. Néanmoins, un ajout trop important de Na₂S contribue à augmenter le pH et la concentration en ions S²⁻ en solution permettant la précipitation d'Al et du Mn. Pour un rapport stœchiométrique Na₂S/Zn de 5 et 10, 58,4 et 99,9% du Mn a été précipité. La condition optimale de précipitation du Zn a été établie pour un rapport stœchiométrique Na₂S/Zn de 2. Dans ces conditions, 89,9% du Zn a précipité et seulement 0,5% du Mn.

Tableau 72 Teneurs en éléments (mg/L) après précipitation du Zn par ajout de Na₂S à 25 °C

Na ₂ S	pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Pb	S	Na	Zn
Initial	4,30	52,5	584	0,10	247	390	890	1,79	2082	11,6	771
X2	4,36	50,2	476	0,00	231	396	886	0,59	2335	580	78,0
X5	6,27	4,84	477	0,00	246	400	370	0,00	2414	1405	31,9
X10	9,36	2,19	396	0,00	244	120	0,35	0,00	3724	2714	0,00

3.7.2 Échelle intermédiaire (1L)

Les essais de précipitation du Zn ont ensuite été réalisés en triplicat avec 1 L des trois premières solutions de lixiviation du Zn des couches A, C2, D et Mixte avec les conditions optimales (2X la stœchiométrie en Zn à 25 °C). Les teneurs en métaux dans les précipités sont présentées dans le Tableau 73. Les teneurs en Zn varient entre 10,7 et 44,4%. Les concentrations en éléments dans les solutions avant et après précipitation sont données dans le Tableau 74. D'après ces mesures, Mn, Ca, Al, Mg ont été peu précipités par les sulfures. Ces résultats sont conformes aux essais laboratoire et au graphique de précipitation des sulfures (Figure 8) qui indiquent que ces éléments sont uniquement précipités avec une forte concentration en ions S²⁻ ou un pH supérieur à 6. Cependant les résultats montrent que les précipités contiennent 10,7 à 31,9 g/kg de Mn, 4,85 à 27,4 g/kg de Ca et 2,07 à 40,82 g/kg de Mg alors

qu'ils devraient en être exempts. Cette contamination a été causée par l'étape de séparation solide liquide effectuée par décantation, car les sulfures n'ont pas été filtrable, à cause d'un diamètre des particules décantées trop faible. Une partie du liquide de la solution contaminée en Al, Ca, Fe et Mg a été entraînée lors du prélèvement du ZnS contaminant ainsi les précipités (Figure 51).



Figure 51 Décantation en triplicat du ZnS des solutions L1 Zn de la couche C2

En conclusion, l'étape de précipitation permet de séparer Zn du Mn, Ca et Mg, mais l'étape de filtration doit être améliorée afin d'obtenir un précipité de ZnS plus pur. T'serstevens *et al.* (2010) ont eu le même problème lors de la précipitation du ZnS. Pour améliorer la précipitation, ils ont ajouté un flocculant de type cationique pour permettre la filtration du ZnS avec un filtre presse. Actuellement le précipité de ZnS obtenu ne peut être revalorisé, Zn peut cependant être dissous avec une solution d'acide sulfurique dans des conditions réductrice avant d'être récupéré par électrodéposition.

da Silva *et al.* (2010) ont précipité en premier lieu les ions Pb^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} et Cd^{2+} sous forme de sulfures dans une solution avec 2 mol/L de Na_2S à pH 0. Après filtration, Zn a été précipité en ZnS à pH 1,5-2 dans une solution avec 2 mol/L de Na_2S à 90 °C. Les précipités ont ensuite été filtrés, séchés et dissous dans l'acide sulfurique par ajout de H_2O_2 . La température élevée de la solution lors de l'étape de précipitation a permis d'améliorer la qualité des précipités de ZnS. Néanmoins la présence de sulfures à pH 1,5-2 à 90 °C représente un danger non négligeable à cause du risque d'émission d' H_2S .

En conclusion, **un ajout de 2X la stœchiométrie en Na_2S en solution à pH 4,75** est préférable afin de précipiter le Zn sans impuretés comme Mn, Ca et Mg. Le pH de précipitation est assez élevé pour permettre une précipitation du Zn sans risque d'émanation d' H_2S . Une élévation de la température de précipitation doit être envisagée afin d'augmenter la qualité des précipités de ZnS et permettre leur filtration et revalorisation.

Tableau 73 Teneur en métaux (g/kg) dans les sulfures de Zn des couches A, C2, D et Mixte (Ratio molaire Na₂S/Zn = 2, T = 25 °C)

Solution	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn	Zn	Na	S
A-L1 ZnS	10,7	0,00	5,25	14,25	27,40	2,47	40,82	0,00	164	71,5	200
A-L2 ZnS	26,6	0,00	1,51	5,76	16,03	0,67	14,61	0,00	171	140	238
A-L3 ZnS	16,7	0,00	1,43	2,13	18,05	0,59	5,54	0,00	107	176	224
C2-L1 ZnS	11,1	3,02	4,60	6,49	6,21	2,40	6,82	0,00	444	16,2	258
C2-L2 ZnS	19,3	1,33	3,96	3,54	4,88	0,64	4,23	0,00	404	47,1	254
C2-L3 ZnS	13,2	0,81	3,80	1,52	7,01	0,41	2,07	0,00	356	73,1	256
D-L2 ZnS	31,9	2,27	1,81	6,26	4,94	0,07	7,81	0,00	413	34,2	247
D-L3 ZnS	25,1	2,55	1,32	4,96	4,85	0,92	8,24	0,00	336	58,2	228

Tableau 74 Teneur avant et après précipitation du ZnS en (mg/L) des éléments dans les solutions de lixiviation du Zn (Ratio molaire Na₂S/Zn = 2, T = 25 °C)

Solution	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn	Zn	Na	S
A-L1 Zn Avant	152	0,00	36,8	236	484	2,15	645	0,00	87,9	1082	2137
A-L1 Zn Après	152	0,00	35,2	237	486	0,88	651	0,00	10,3	1154	2106
A-L2 Zn Avant	673	0,00	38,9	172	460	1,34	424	0,00	271	3685	4175
A-L2 Zn Après	657	0,00	38,2	168	453	0,60	419	0,00	6,33	3807	4126
A-L3 Zn Avant	566	0,00	36,7	79,0	493	1,04	204	0,00	147	5838	5383
A-L3 Zn Après	573	0,00	37,3	79,5	497	0,67	207	0,00	1,36	6037	5472
C2-L1 Zn Avant	377	3,58	36,7	364	494	3,88	436	0,00	413	804,0	2191
C2-L1 Zn Après	364	0,93	34,3	368	484	0,48	424	0,00	2,14	1129	2102
C2-L2 Zn Avant	791	2,89	57,4	230	464	2,49	316	0,00	707	3202	4220
C2-L2 Zn Après	738	0,75	57,2	230	445	1,15	300	0,00	1,24	3658	3939
C2-L3 Zn Avant	670	1,63	37,6	101	497	2,48	160	0,00	414	5410	5472
C2-L3 Zn Après	637	2,64	36,2	105	478	0,32	152	0,00	0,95	5648	5094
D-L2 Zn Avant	732	2,99	49,5	215	349	0,00	382	0,00	562	1310	2508
D-L2 Zn Après	882	0,00	74,4	272	430	0,00	420	0,00	5,29	2050	3127
D-L3 Zn Avant	629	3,14	54,2	131	344	1,16	443	0,00	587	2714	3547
D-L3 Zn Après	757	0,00	80,0	167	426	0,00	489	0,00	158	3744	4415
M-L1 Zn Avant	278	1,97	26,1	267	379	0,13	321	0,00	264	86,7	1146
M-L1 Zn Après	260	0,00	25,4	262	369	0,00	306	0,00	1,23	197	1501
M-L2 Zn Avant	546	2,89	51,4	226	344	0,83	347	0,00	662	2029	2936
M-L2 Zn Après	521	0,00	58,3	239	323	0,00	598	0,00	2,00	2938	3930
M-L3 Zn Avant	703	3,21	75,4	174	431	1,38	329	0,00	779	4060	4648
M-L3 Zn Après	664	0,00	49,1	193	414	0,00	287	0,00	3,33	4637	5042

3.8 Électrodéposition du Zn

Des essais d'électrodéposition ont été menés sur un mélange des deux premières solutions de lixiviation de la couche Mo fortement concentrée en Zn (Tableau 75) selon le protocole présenté dans le paragraphe 2.7.1.3. La lixiviation à pH 5,22 a permis la solubilisation sélective du Zn (10 966 mg/L) avec une très faible concentration en impuretés comme Al (17,3 mg/L) et Fe (14,6 mg/L) qui peuvent gêner l'électrodéposition. Une concentration de Fe supérieure à 10 mg/L a un impact négatif sur la déposition du Zn en diminuant l'efficacité du courant en solution (Tsakiridis *et al.*, 2010).

Tableau 75 Teneur initiale en (mg/L) des éléments dans la solution utilisée pour l'électrodéposition du Zn

pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Pb	Zn	S	Na
5,22	17,3	240	14,6	0,00	33,5	8,23	7,74	10966	5713	0,00

Le calcul du rendement faradique est une étape essentielle lors de l'étude d'une réaction d'électrodéposition. C'est le rapport de la quantité d'électricité réellement utilisée pour électrodeposer Zn pendant un temps donné sur la quantité totale d'électricité qui circule dans la cellule au même moment soit :

Équation 113
$$\eta_F = \frac{Q_{utile}}{Q_{totale}} = \frac{n_{formé(Zn)réel}}{n_{formé(Zn)théorique}}$$

La vitesse d'une réaction électrochimique ou la quantité d'électrons échangés pour un temps dt peut s'écrire de la façon suivante :

Équation 114
$$V = n(e) = \frac{d\zeta}{dt} = \frac{i}{nF} \quad \text{où } n = \frac{i \times dt}{F \times d\zeta}$$

où $d\zeta$ degré d'avancement de la réaction, dans notre cas : $d\zeta = 2$,
 $n(e)$: nombre d'électrons échangés,
 dt : temps de la réaction (s),
 i : intensité du courant (A),
 F : constante de Faraday qui est égale à 96500 C/mol,
 n : nombre de moles de Zn qui ont réagi.

Selon l'équation 54 d'électrodéposition du Zn, il se forme deux fois moins d'atomes de Zn qu'il n'y a d'électrons échangés au cours de la réaction, soit :

Équation 115
$$n_{formé}(Zn) = \frac{n(e)}{2}$$

Les premiers essais ont été réalisés à 1, 5, 10 et 15 A pour un temps de d'électrodéposition variant de 15 à 240 min, afin de déterminer les conditions optimales de déposition du Zn (Figure 52).

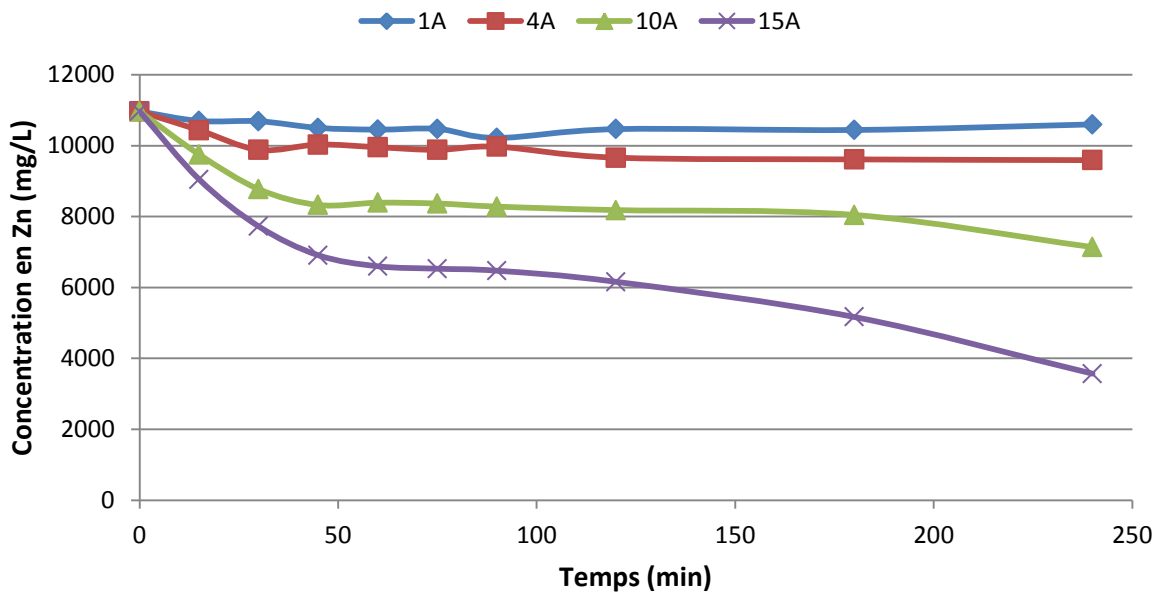


Figure 52 Évolution de l'électrodéposition du Zn en fonction du temps (min) et de l'intensité du courant imposé (A)

Les intensités de 1 et 4 A (1,14 et 4,55 mA/cm²) n'ont pas été suffisantes pour permettre une électrodéposition du Zn satisfaisante. Initialement la concentration en Zn en solution était de 10 966 mg/L; au bout de 240 min, elle atteint 9 593 mg/L pour 4 A et seulement 12,5% du Zn a été électrodéposé (2,75 g). Pour les intensités de 10 (11,4 mA/cm²) et 15 A (17,0 mA/cm²), les masses de Zn électrodéposé au bout de 60 min étaient respectivement de 23,5% (5,15 g) et 39,8% (8,73 g). Des essais à 30 A ont été effectués, cependant au bout de quelques minutes l'expérimentation a été stoppée à cause de la production importante de H₂ (g) qui rendait les expériences dangereuses. De plus, les dépôts de Zn formés n'étaient pas de bonne qualité et s'écaillaient avant de tomber en solution. L'électrodéposition du Zn s'accompagne de la réaction de dissociation de l'eau (Équation 55) produit à

l'anode et générant des ions H^+ . La production de protons fait diminuer le pH de la solution. Initialement le pH est de 5,22, après 15 min d'électrodéposition à 15 A, le pH est de 1,79. La [Figure 53](#) illustre l'évolution du rendement faradique en solution en fonction du temps d'électrodéposition et du courant imposé. Les rendements faradiques calculés ont tendance à diminuer en fonction du temps et leur évolution est sensiblement identique pour les intensités de 4, 10 et 15 A. Par exemple après 15 min d'électrodéposition et pour une intensité de 15 A, le rendement faradique mesuré est de 83,8%, au bout de 240 min il n'est plus que de 20,2%. Cela signifie que le courant nécessaire pour déposer Zn sur un intervalle de temps dt est quatre fois plus élevé à 240 min qu'après 15 min d'électrodéposition. La diminution du rendement s'explique par l'augmentation du dépôt de Zn sur les cathodes et par la diminution de la quantité en Zn dans l'électrolyte. Ces deux phénomènes ont tendance à augmenter la résistance des électrodes au passage du courant et à diminuer la conductivité de l'électrolyte.

Les conditions opératoire optimales d'électrodéposition du Zn ont été déterminées avec **un courant de 15 A (17,0 mA/cm²) pour 60 min**. Avec ces conditions, 38,9% du Zn a été électrodéposé pour un rendement faradique de 47,7%. On remarque ensuite un phénomène de saturation de la cathode au bout de 60 min pour les intensités de 10 et 15 A empêchant l'électrodéposition. La couche de dépôt formée sur l'électrode est trop épaisse et le courant imposé ne permet plus de réduire le Zn efficacement. Les électrodes ont été enlevées, lavées à l'acide nitrique à 50% et réintroduites dans la cellule à nouveau 60 min pour électrodéposer le Zn encore en solution. Cette étape a été étudiée en triplicat afin d'étudier le rendement maximum de Zn électrodéposé avec des changements d'électrodes ([Figure 54](#)). Les changements d'électrodes ont permis d'électrodéposer une plus grande masse de Zn mais avec une diminution des rendements faradiques en contrepartie car la quantité de Zn en solution est plus faible. Après un changement d'électrode le rendement d'extraction du Zn est de 58,8% pour un rendement faradique de 49,2%. Après trois changements d'électrode, le rendement d'extraction du Zn est de 85,9% pour un rendement faradique de 23,2%. Un quatrième changement d'électrode ne permet pas d'électrodéposer plus de Zn, la concentration résiduelle du Zn en solution est alors de 1530 mg/L. Le [Tableau 76](#) présente les concentrations en éléments dans l'électrolyte après 60 min d'électrodéposition à 15 A. Le pH de la solution a été abaissé de 5,22 à 1,67 à cause de la formation d'ions H^+ à l'anode. Cette solution acide peut-être ensuite réutilisée en début de procédé pour réaliser la lixiviation du Zn dans les boues Mo. Les impuretés comme Al, Fe et Mn n'ont pas été électrodéposées. Néanmoins, on note que la concentration en Pb a été réduite de 7,74 à 0,52 mg/L en fin d'expérience peut-être à cause d'une déposition sur la cathode ou l'anode.

Tableau 76 Teneurs finales en (mg/L) des éléments dans la solution après 60 min d'électrodéposition pour un courant de 15 A

pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Pb	Zn	S	Na
1,67	17,1	233	14,8	0,00	28,0	6,48	0,52	6600	5570	0,00

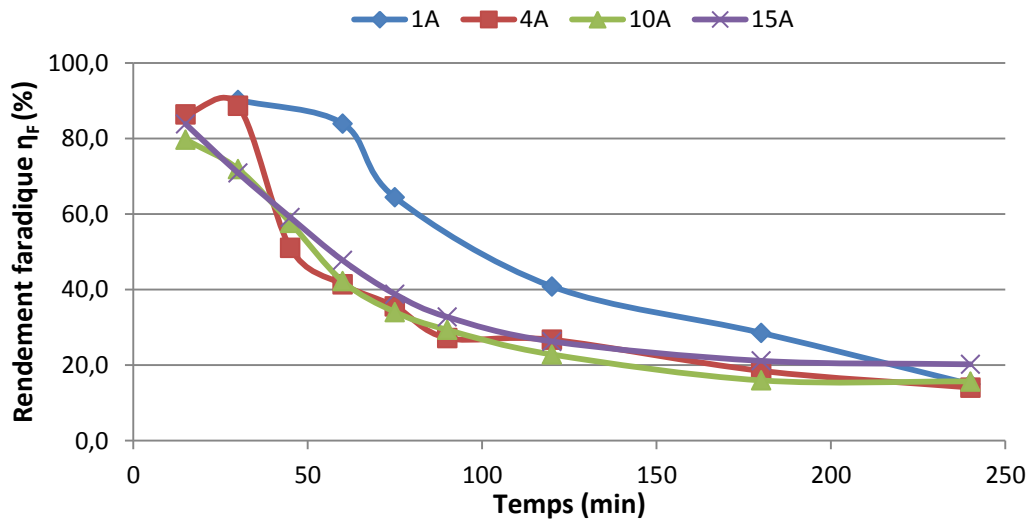


Figure 53 Évolution du rendement faradique (%) du système aux différentes intensités de courant imposées

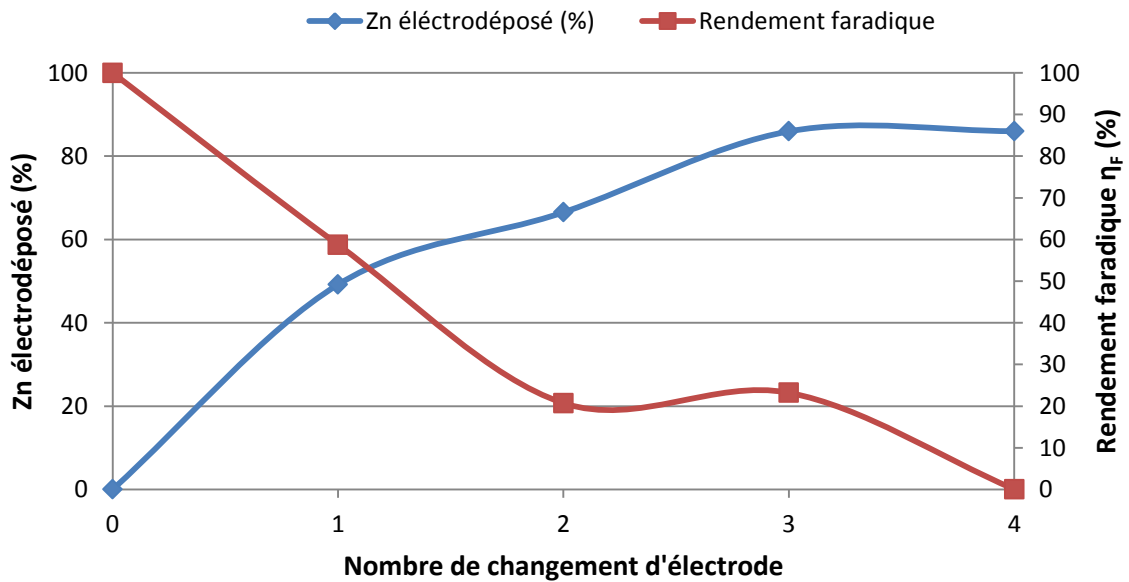


Figure 54 Rendement de Zn électrodéposé (%) et du rendement faradique (%) en fonction de nombre de changement d'électrode (Changement d'électrode toutes les 60 min pour un courant de 15 A)

La consommation d'énergie utilisée (Wh) au cours de l'électrodéposition du Zn a été calculée selon l'équation 116 :

Équation 116 $E = U.I. dt$

où U : tension aux bornes du générateur (V),
 I : courant imposé (A),
 dt : temps d'électrodéposition (h)

Pour trois électrodépositions d'1 h avec un courant de 15 A et une tension aux bornes des électrodes de 3,7 à 3,9 V, l'énergie utilisée est comprise entre 166,5 à 175,5 Wh. Au cours de cette électrodéposition 18,9 g de Zn ont été déposés soit une consommation en énergie comprise entre 8900 et 9300 kWh/t de Zn déposé, soit 686 et 717 euros/t de Zn avec un prix du kWh de 0,0771 euros. La consommation en énergie par tonne de Zn produite est trois fois plus élevée que lors des conditions idéales présentées dans le [Tableau 77](#). Idéalement la concentration en Zn dans l'électrolyte est comprise entre 50 et 70 g/L et l'intensité de courant entre 400 et 700 A/m² (Hau, 2010). Ces conditions permettent de faciliter le passage du courant en solution, le rendement faradique est plus élevé et la consommation d'électricité plus faible (entre 2950 et 3500 kWh/ T de Zn déposé).

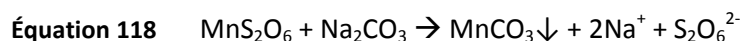
Tableau 77 Conditions d'électrodéposition du Zn idéales et conditions appliquées expérimentalement

	Température (°C)	[H ₂ SO ₄] (g/L)	[Zn ²⁺] (g/L)	U (V)	I (A/m ²)	η _F (%)	Consommation / T Zn (kW/h)	Cathode
Conditions idéales (Hau, 2010)	30 à 40	150 à 190	50 à 70	3,2 à 3,7	400 à 700	88 à 92	2950 à 3500	Aluminium
Conditions de l'étude	25 °C	-	11	3,7 à 3,9	170	23 à 58	8900 à 9300	Acier

3.9 Précipitation du MnCO₃

3.9.1 Échelle laboratoire

Des expériences de précipitation du Mn sous forme de carbonate ont été réalisées avec 200 mL d'une solution similaire à la première étape de lixiviation de la couche A (L1 Mn-A Après) (Tableau 69) selon le protocole présenté au paragraphe 2.7.2. Cette solution contient principalement S (20 315 mg/L), Mn (16 319 mg/L), Na (8 716 mg/L), Ca (570 mg/L) et Mg (74,8 mg/L) (Tableau 78). Dans cette solution, le Mn est à la fois sous présent sous forme MnSO₄ (aq) et MnS₂O₆ (aq). L'anion associé au Mn n'a pas d'influence lors des étapes de précipitation du Mn et la formation de MnCO₃ par ajout d'une solution de Na₂CO₃ peut être représentée par les équations suivantes (Chow *et al.*, 2012b) :



L'ajout d'une solution de Na₂CO₃ à 100 g/L en fonction de la stœchiométrie en Mn en solution a permis de déterminer les conditions optimales de précipitation du Mn en limitant la précipitation d'impuretés comme Ca et Mg (Tableau 78). Lors de la précipitation du MnCO₃, les principales impuretés copécipitées sont la calcite (CaCO₃) et la dolomite (CaMg(CO₃)₂) car les constantes de solubilité du CaCO₃ ($K_{s0} = 3,36 \cdot 10^{-9}$ à 25 °C) et CaMg(CO₃)₂ ($K_{s0} = 1,00 \cdot 10^{-11}$ à 25 °C) (Dean *et al.*, 1999) sont proches de celle du MnCO₃ ($K_{s0} = 2,34 \cdot 10^{-11}$ à 25 °C). Il est par conséquent conseillé d'éviter d'entreprendre une revalorisation du Mn dans une solution avec une forte teneur en Ca et Mg par rapport à la concentration en Mn (W. S. Zhang *et al.*, 2007b).

Tableau 78 Teneurs initiale et finale (mg/L) des éléments dans les solutions des essais laboratoire de précipitation du MnCO₃ à 25 °C

Solution	pH	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Pb	S	Na
Initiale	6,50	0,47	570	1,35	41,0	74,8	16319	1,85	20315	8716
1X	7,51	0,23	244	0,46	31,1	61,5	1160	0,68	15828	17096
1,2X	8,48	0,15	54,4	0,50	28,8	50,1	15,1	0,74	15903	18676
1,5X	9,06	0,04	3,37	0,51	26,8	2,07	1,06	0,50	14641	19710

Dans les conditions expérimentales, la précipitation du Mn n'est pas totale avec 1X la stœchiométrie et la concentration résiduelle de Mn en solution est de 1160 mg/L (Tableau 81). L'ajout d'une fois la stœchiométrie en Na_2CO_3 par rapport au Mn dans la solution permet néanmoins de limiter la précipitation de Ca (57,7%) et de Mg (17,8%).

Les conditions optimales de précipitation ont été déterminées pour un rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Mn} = 1,2$ à pH 8,48. Ces conditions permettent la précipitation de 99,9% du Mn présent initialement en solution et limitent la précipitation du Mg (20,6%) mais sans pour autant limiter celle du Ca (90,4%).

La Figure 55 présente l'évolution théorique à partie du logiciel MINEQL de la précipitation du MnCO_3 , CaCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ en fonction de la quantité de CO_3^{2-} ajouté en solution à pH 8,50, pH optimal de précipitation du MnCO_3 (Tableau 78). Ce graphique indique que la totalité du MnCO_3 a été précipité avec 0,308 mol/L de CO_3^{2-} . La Figure 55 montre qu'à pH 8,50 la calcite commence à précipiter avec 0,256 mol/L de CO_3^{2-} en solution, soit 0,86X la stœchiométrie en Mn et pour 1X la stœchiométrie en Mn, 75% du Ca a été précipité sous forme de CaCO_3 . La dolomite commence à précipiter uniquement avec une concentration en CO_3^{2-} de $3,08 \cdot 10^{-1}$ mol/L. Pour les conditions optimales déterminées précédemment (pH = 8,50 et 1,2X la stœchiométrie en Na_2CO_3 soit une concentration en CO_3^{2-} de 0,335 mol/L), la Figure 55 indique que théoriquement 91% du Ca et 47% du Mg ont précipité. Les résultats théoriques sont similaires aux données expérimentales qui indiquent une précipitation totale du Mn avec une coprécipitation du Mg (20,6%) et du Ca (90,4%).

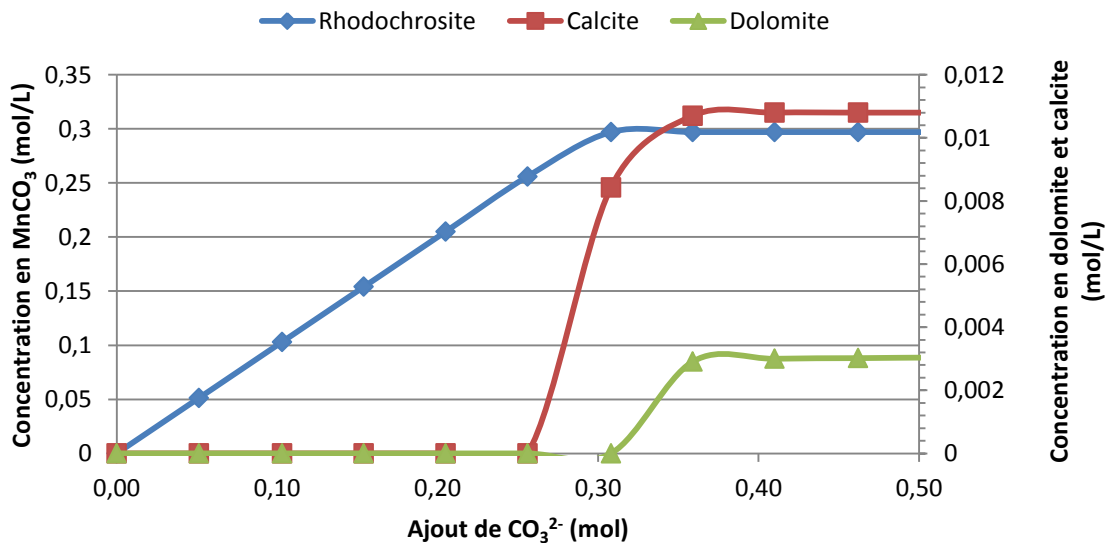


Figure 55 Évolution de la précipitation du MnCO_3 , CaCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ en solution en fonction du CO_3^{2-} ajouté d'après MINEQL+ à pH 8,50 et 25 °C pour $I = 0$ mol/L

Chow *et al.* (2012a) ont précipité Mn contenu en solution avec seulement 0,8X la stœchiométrie en Na_2CO_3 , afin d'éviter la coprécipitation de Ca et Mg présents en forte concentration (1739 mg/L de Mg et 880 mg/L de Ca) par rapport au Mn (16600 mg/L). La teneur finale du Mn en solution n'a pas été indiquée, mais théoriquement Mn n'a pas été précipité à 100%. Les résultats expérimentaux, théoriques et ceux trouvés dans la revue de littératures indiquent que la précipitation du MnCO_3 doit être réalisé en fonction de la quantité d'impuretés (Ca et Mg). En fonction de la solution étudiée, il est avisé de ne pas nécessairement ajouter la stœchiométrie en Na_2CO_3 par rapport à la concentration en Mn pour éviter de coprécipiter du Ca et Mg. W. S. Zhang *et al.* (2007b) conseillent un pH de précipitation de 8,5 lors de la formation du carbonate de Mn pour éviter la coprécipitation de Ca et Mg tout en précipitant la totalité du Mn en solution. Afin d'améliorer l'application industrielle du procédé, l'ajout d'une solution de Na_2CO_3 a été contrôlé en fonction du pH final de la solution et plus en fonction de la stœchiométrie en Mn en solution. En fonction des étapes de purification avec les sulfures les pH initiaux des solutions concentrées en Mn ne sont pas identiques, l'ajout de 1,2X la stœchiométrie en Mn dépendamment du pH initial de la solution ne permettra pas forcément de précipiter la totalité du Mn en solution. Par conséquent, le pH optimal de précipitation du Mn en carbonate a été fixé à 8,50 par ajout d'une solution de Na_2CO_3 dans les essais à échelle intermédiaire.

3.9.2 Échelle intermédiaire (1L)

Des essais de précipitation du MnCO_3 ont été effectués en triplicat avec 1 L des deux premières étapes de lixiviation du Mn des boues A, C2, D et Mixte (L1 L2 Mn-A, C2, D et M Après) (Tableau 69). Les teneurs en éléments dans les carbonates sont présentés dans le Tableau 79 et la concentration des métaux dans les solutions après précipitation dans le Tableau 80. La concentration de carbonate de Mn dans les précipités varie de 682 à 813 g/kg sans étapes de rinçage. La précipitation du Mn est pratiquement complète, le Mn résiduel dans les solutions de la couche C2 est compris entre 5,63 et 6,21 mg/L.

Les principales impuretés présentes dans les carbonates de Mn sont Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ et CaCO_3 et $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ qui précipitent lors de la formation de MnCO_3 . Le sulfate de sodium est facilement séparé du MnCO_3 avec deux étapes de rinçage à l'eau ultrapure grâce à sa forte solubilité dans l'eau ($K_{sp} = 10,3$ à 25 °C) (Dean *et al.*, 1999) par rapport au carbonate de Mn ($K_{sp} = 2,34 \cdot 10^{-11}$ à 25 °C) (Dean *et al.*, 1999). Après deux étapes de rinçage à l'eau ultrapure, la teneur en carbonate de Mn varie de 712 à 934 g/kg et celles en Na et S sont comprises entre 0,34 et 14,3 g/kg. Les carbonates de Ca et de Mg, très peu

solubles dans l'eau, constituent les principales impuretés, en particulier pour les solutions avec des ratios molaires Mn/Ca et Mn/Mg élevés. Les boues de la couche D sont principalement composées de Ca (94,9 g/kg de boue sèche) et contiennent une faible concentration en Mn (55,9 g/kg). La concentration en Ca dans les solutions est comprise autour de 500 mg/L, le ratio molaire Mn/Ca dans les lixiviats de la couche D est relativement bas (2,13) en comparaison des couches A (Ca/Mn = 20,9) et C2 (Ca/Mn = 13,7) plus riches en Mn. La teneur en Mn dans les carbonates de la couche D est plus faible (376 g Mn/kg) que dans les carbonates des couches A et C2 (445 g Mn/kg et 446 g Mn/kg). Trois solutions permettraient de diminuer la concentration en Ca dans les carbonates : 1) éliminer Ca en solution avec une extraction par solvant du Ca avant précipitation du MnCO_3 . Cheng (2000) montre que la totalité du Ca présent en solution peut être extrait avec du D2EHPA à pH 2 à 23 °C, sans extraire de Mn qui reste en solution. Cette solution est néanmoins déconseillée, notamment à cause du prix élevé des solvants; 2) éviter de précipiter Ca en diminuant l'ajout de Na_2CO_3 (cf. [paragraphe 3.9.1](#)). 3) réinjecter le MnCO_3 précipité dans les solutions concentrées en Mn afin d'améliorer la précipitation.

Les solutions obtenues après précipitation et rinçage présentent une forte concentration en SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ et Na^+ par rapport à la faible concentration en Mn lixivié durant les étapes de rinçage (entre 0,31 et 174 mg/L) ([Tableau 79](#)). Le sodium et les sulfates des solutions de rinçage peuvent être récupérés par cristallisation à froid à 0 °C en Na_2SO_4 et $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$, ces précipités sont ensuite revendus ou brûlés sous air afin d'obtenir du SO_2 permettant ensuite de réaliser la réduction du MnO_2 dans les premières étapes du procédé (Chow *et al.*, 2012a).

Tableau 79 Teneurs en métaux (g/kg) dans les carbonates de Mn avant et après 2 étapes de rinçage pour chacune des boues étudiées

	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Zn	Na	S	MnCO ₃
A - L1 MnCO ₃	389	0,00	0,06	0,19	12,1	0,11	0,67	0,00	26,6	14,6	813
A - L2 MnCO ₃	361	0,00	0,59	0,30	35,8	1,31	0,72	0,66	23,9	28,5	756
A - Lav L1 MnCO ₃	445	0,00	0,00	0,00	17,6	0,32	0,23	0,00	14,3	3,20	931
A - Lav L2 MnCO ₃	435	0,00	0,00	0,00	23,8	0,26	0,16	0,00	10,8	3,35	910
C2 - L1 MnCO ₃	383	0,22	0,00	0,31	17,4	0,00	0,20	0,00	20,4	10,7	801
C2 - L2 MnCO ₃	373	0,20	0,00	0,52	23,0	0,00	0,55	0,00	17,8	9,00	782
C2 - Lav L1 MnCO ₃	446	0,25	0,00	1,93	20,9	0,00	0,30	0,00	7,57	2,30	934
C2 - Lav L2 MnCO ₃	430	0,21	0,00	0,73	28,9	0,00	0,66	0,00	6,35	1,80	901
D - L1 MnCO ₃	367	0,11	0,00	1,10	47,5	0,00	0,21	0,20	2,21	5,86	768
D - L2 MnCO ₃	326	0,17	0,00	0,72	79,2	0,00	0,15	0,49	4,74	10,7	682
D - Lav L1 MnCO ₃	376	0,19	0,00	0,32	46,1	0,00	0,04	0,15	0,34	4,38	788
D - Lav L2 MnCO ₃	340	0,28	0,00	1,16	78,4	0,00	0,10	0,48	0,99	6,49	712
M - L1 MnCO ₃	370	0,14	0,00	0,57	30,3	0,00	0,41	0,07	11,93	7,81	775
M - L2 MnCO ₃	373	0,20	0,00	1,19	33,2	0,00	0,09	0,06	5,49	7,55	782
M - Lav L1 MnCO ₃	445	0,00	0,00	0,00	40,3	0,00	0,29	0,00	4,91	7,00	931
M - Lav L2 MnCO ₃	433	0,00	0,00	0,00	42,3	0,00	0,01	0,00	1,29	7,93	907

Tableau 80 Teneurs en éléments (mg/L) dans les solutions après précipitation et rinçages du MnCO₃

Solution	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Zn	Na	S
A - L1 MnCO ₃	7,76	0,00	0,23	34,1	26,2	0,58	52,1	0,00	18712	15656
A - Lav L1 MnCO ₃	0,31	0,00	0,23	7,19	5,38	0,79	0,68	0,27	1447	1200
A - L2 MnCO ₃	9,95	0,00	1,80	21,0	61,9	0,57	27,2	0,00	12164	22823
A - Lav L2 MnCO ₃	109	0,00	0,26	7,16	440	0,47	17,7	0,44	1544	1741
C2 - L1 MnCO ₃	5,63	1,06	0,00	21,6	58,2	0,00	29,0	0,00	13518	11727
C2 - Lav L1 MnCO ₃	0,40	0,60	0,00	2,20	2,80	0,7	0,30	0,00	1087	804
C2 - L2 MnCO ₃	6,21	0,71	0,09	14,4	36,8	0,59	25,4	0,00	11722	10259
C2 - Lav L2 MnCO ₃	0,31	0,84	0,11	2,54	1,84	0,69	0,44	0,00	721	499
D - L1 MnCO ₃	310	0,12	0,00	19,7	292	0,00	10,7	0,14	1789	2053
D - Lav L1 MnCO ₃	174	0,20	0,00	14,1	254	0,00	6,88	0,06	1569	1592
D - L2 MnCO ₃	7,11	0,20	0,00	2,39	39,8	0,00	0,17	0,58	23,2	49,0
D - Lav L2 MnCO ₃	4,69	0,20	0,00	2,84	39,7	0,00	0,37	0,08	66,3	85,6
M - L1 MnCO ₃	12,1	0,23	0,04	15,5	67,8	0,09	26,1	0,00	5580	4708
M - Lav L1 MnCO ₃	0,31	0,00	0,23	7,19	5,38	0,79	0,68	0,27	1447	1200
M - L2 MnCO ₃	230	0,23	0,21	9,24	197	0,17	17,3	0,00	3228	2971
M - Lav L2 MnCO ₃	109	0,00	0,26	7,16	440	0,47	17,7	0,44	1544	1741

Des analyses MEB-EDX et DRX ont été effectuées sur les précipités de MnCO_3 de la couche C2. Les carbonates de Mn possèdent un système cristallin sous forme de sphères jumelles d'environ $1 \mu\text{m}$ de largeur (Figure 56.a). L'analyse DRX (Figure 56.b) permet d'affirmer que le Mn a effectivement précipité sous forme de rhodochrosite (MnCO_3). La Figure 56.c présente les résultats EDX de la surface du précipité, ces valeurs mettent en évidence la présence d'impuretés comme le Ca dans les carbonates de Mn obtenus. Les éléments en concentration inférieure à 5% ne sont généralement pas détectés lors d'une analyse DRX, les phases de Ca analysés en EDX n'ont pas été repérées.

Le carbonate de Mn est revalorisable avec des teneurs comprises entre 43 et 45%, il peut être revendu directement en industrie ou préalablement transformé en MnO_2 par oxydation ou électrodéposition (W. S. Zhang *et al.*, 2007b). Ici, les carbonates de Mn des couches A, C2 et M peuvent être revalorisés car leur concentration en Mn est supérieure à 43%. Le MnCO_3 de la couche D contenant une trop grande proportion de Mg et Ca n'est pas valorisable et doit être purifié.

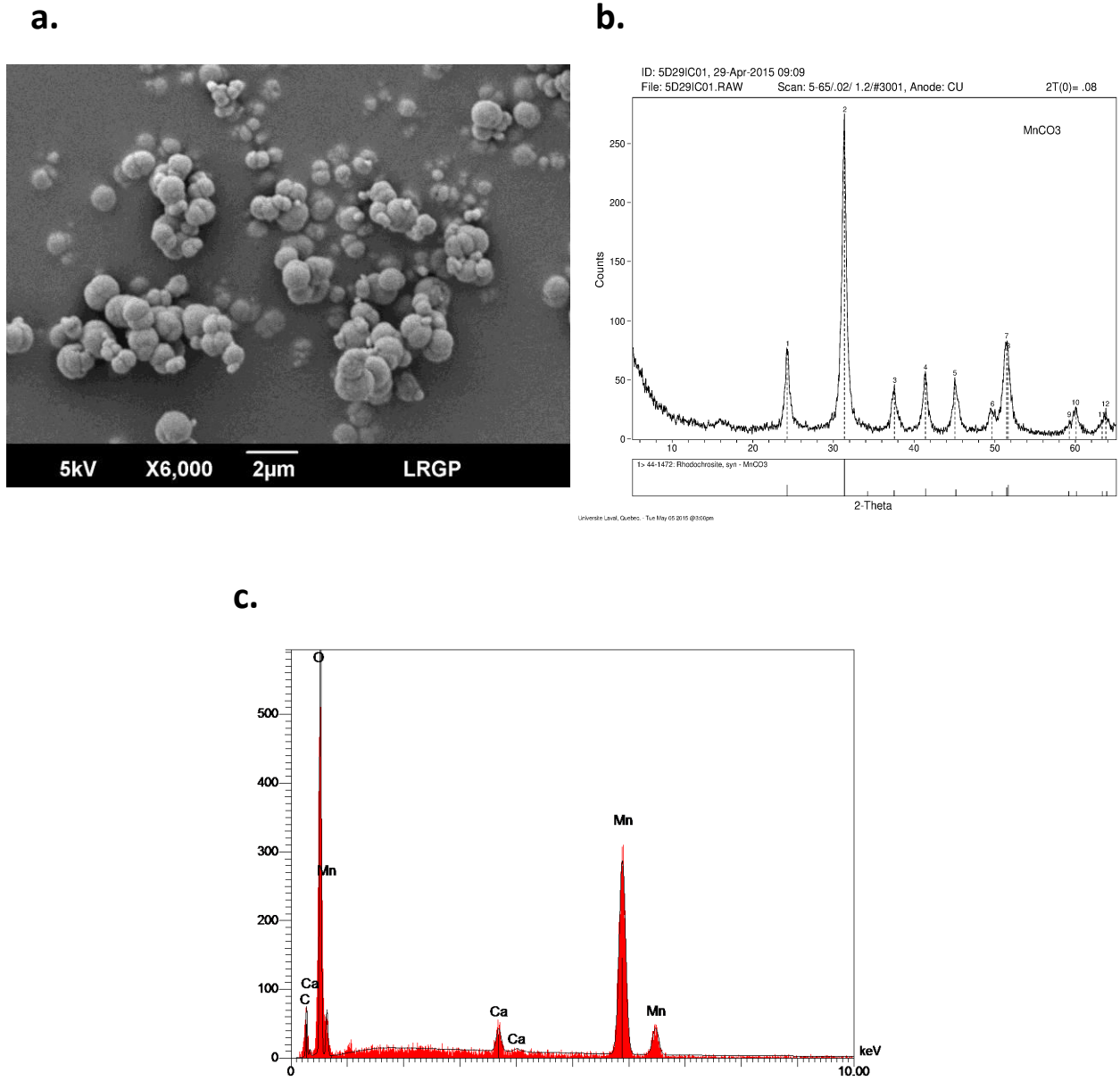


Figure 56 a. Image globale en électrons rétrodiffusés du L1 MnCO₃ de la couche C2. b et c. Analyse DRX et EDX du MnCO₃

3.10 Formation d'un résidu riche en Pb

Les teneurs en métaux dans les résidus à la fin du procédé sont données dans le [Tableaux 82](#). Les solides présentent une teneur en Pb entre 11,6 et 238 g/kg de boues sèche et en Fe entre 35,2 et 131 g/kg. La concentration en Pb dans les résidus est plus élevée que dans les boues initiales car Pb n'a pas été lixivié par l'acide sulfurique, contrairement au Mn et Zn. Selon les couches, une perte de masse de solide comprise entre 42,2 et 74,3% a été mesurée entre le début et la fin du procédé. Cette perte causée par la lixiviation permet d'expliquer l'augmentation de la teneur en Pb dans les résidus finaux. Des analyses par spectroscopie de fluorescence X (XRF) ont été réalisées par le laboratoire COREM (Québec) sur deux échantillons de résidus afin de valider la méthode de digestion sur des résidus très concentrés en Pb (> 100 g/kg). Les résidus de la couche C1 et Mo ont été analysés avec cette méthode ([Tableau 83](#)). Les concentrations en Pb dans les couches C1 et Mo sont respectivement de 171 ± 3 g/kg et 238 ± 10 g/kg de résidu sec après digestion à l'eau régale et analyse ICP ([Tableau 82](#)). Les teneurs en Pb déterminées par la méthode XRF sont de 182 g/kg pour la couche C1 et 271 g/kg pour la couche Mo ([Tableau 83](#)) soit une erreur de 6,0 et 13,9%. Ces erreurs sont acceptables mais elles indiquent que la concentration en Pb dans les résidus finaux a été légèrement sous-évaluée.

Des analyses MEB-EDX et DRX ont été effectuées sur les résidus obtenus pour les boues de la couche C2 ([Figure 57](#)) et Mo ([Figure 58](#)). Selon les analyses EDX ([Figures 57c et d](#)), les principaux éléments présents dans les agglomérats de la couche C2 sont Si, O, Pb, Fe, Mn et Ca. Le soufre, mesuré lors des analyses ICP et DRX, n'a pas été détecté lors des analyses EDX à cause du revêtement en Au sur les résidus. Ces résultats sont en adéquation avec l'analyse DRX qui indique que les phases majoritaires dans l'échantillon sont l'anglésite (PbSO_4) et le sulfate de fer oxydé ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) ([Figure 57e](#)). Si n'a pas été détecté lors de l'analyse DRX car il est probablement sous forme amorphe.

Les analyses EDX montrent que les résidus de la couche Mo sont principalement constitués de Pb, Fe, Ca mais également de C ([Figures 58c et d](#)). La présence de carbone s'explique par la forte concentration en matières organiques dans les boues de sidérurgie de Moyeuve qui fut un ancien dépôt de matières organiques. Le carbone reste dans la partie solide lors des étapes de lixiviation et crée des agrégats de molécules organiques autour desquelles s'accumulent des éléments comme Pb et Fe ([Figures 58a et b](#)). L'analyse EDX représentée par la [Figure 58b](#), permet d'identifier un de ces agrégats presque majoritairement organique.

La forte concentration en Pb dans ces résidus permet d'envisager une revalorisation pyrométallurgique ou hydrométallurgique par des entreprises spécialisées. Le [Tableau 81](#) présente une liste des entreprises qui ont été contactées et qui pourraient potentiellement récupérer et traiter gratuitement nos résidus riches en Pb. Actuellement, les entreprises spécialisées dans le traitement des batteries en Pb doivent payer leur fournisseur afin de récupérer ces batteries, extraire Pb et le revendre. Le procédé pyrométallurgique de l'entreprise Métal Blanc est rentable uniquement à partir d'une concentration en Pb de 10%. Les résidus de la couche Mo de Moyeuve et C2 de Pompey présentent respectivement une teneur en Pb de 238 et 141 g/kg. Ces résidus pourraient être revalorisés avec un procédé pyrométallurgique. Plusieurs autres procédés peuvent néanmoins traiter les résidus avec de plus faibles concentration en Pb tout en étant rentables, comme ceux des entreprises Engitec et Campine.

Tableau 81 Liste des entreprises pouvant revaloriser les résidus de Pb

Entreprise	Pays	Procédé	Concentration en Pb limite (%)	Contact
Métal Blanc	France	Pyrométallurgique	10 à 20%	Frédéric MARCANT
Campine	Belgique	Pyrométallurgique		Massimo Maccagni
Engitec Technologies	Italie	Hydrométallurgique		Hilde Goovaerts

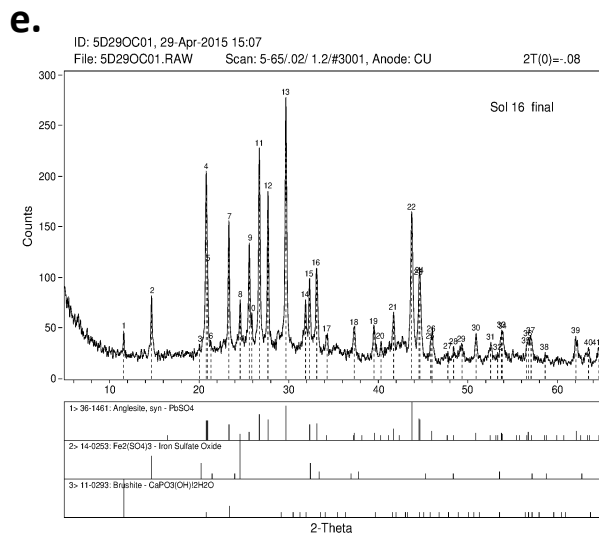
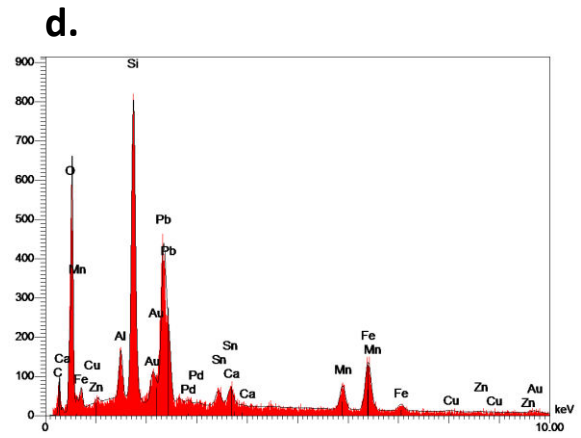
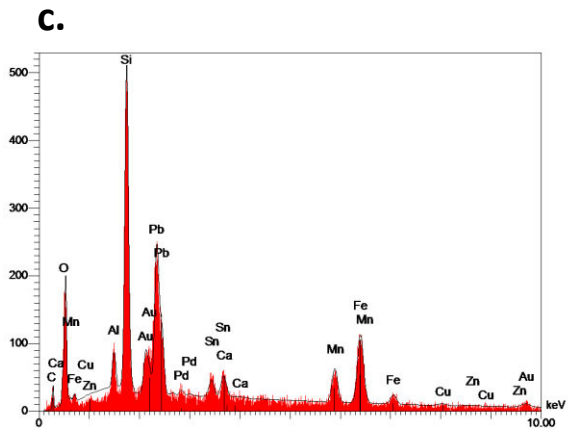
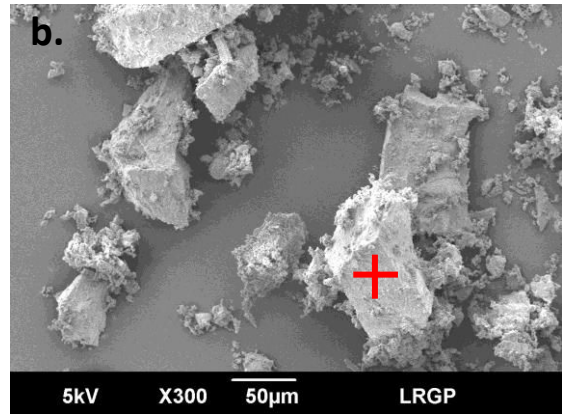
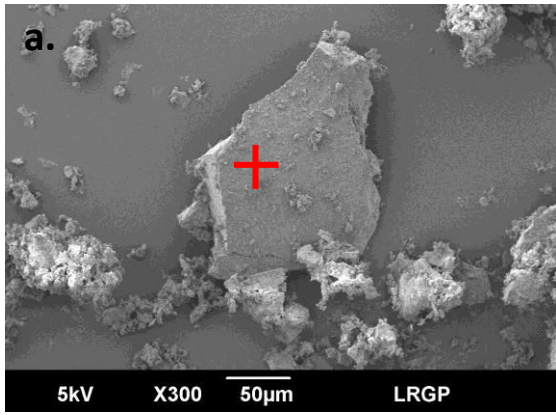


Figure 57

a et b. Image globale en électrons rétrodiffusés du résidu de la couche C2, c et d. Analyse EDX du résidu, e. Analyse DRX du résidu.

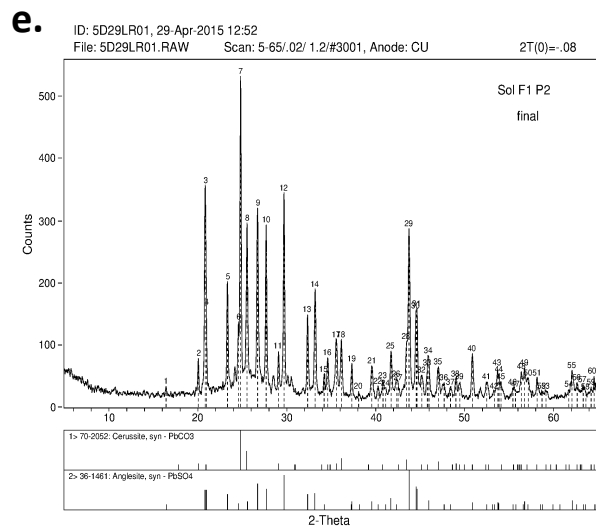
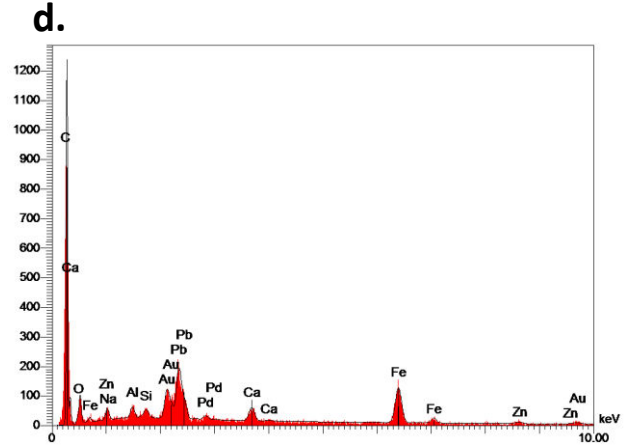
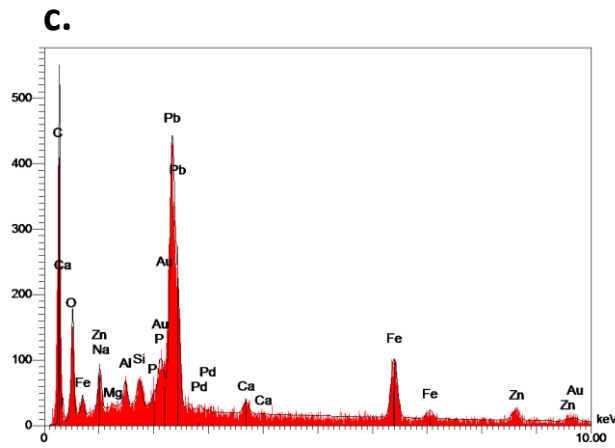
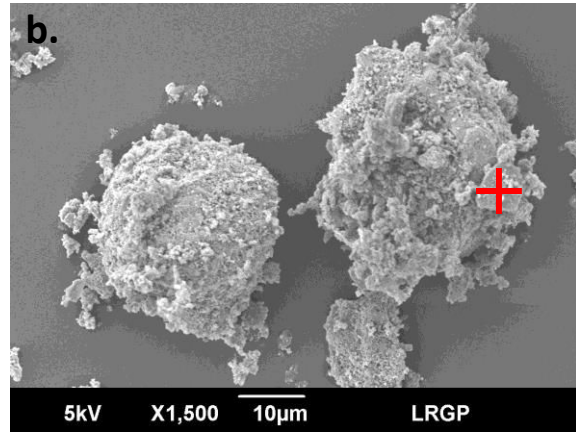
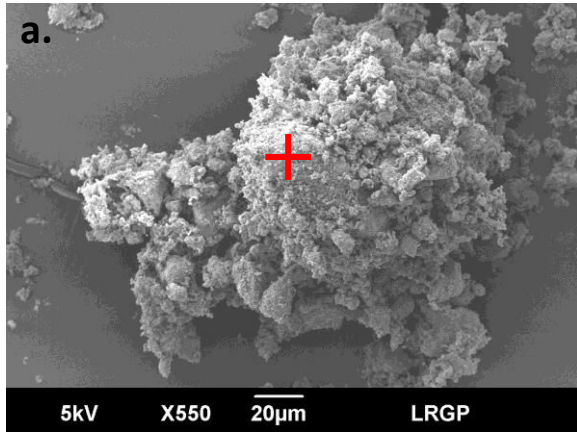


Figure 58

a et b. Image globale en électrons rétrodiffusés du résidu de la couche Mo, c et d. Analyse EDX du résidu, e. Analyse DRX du résidu.

Tableau 82 Teneurs en métaux (g/kg, base sèche) dans les résidus finaux déterminées par ICP-AES après digestion à l'eau régale

Couche	Mn	Pb	Al	K	Ca	Fe	Mg	Sn	Zn	S	Na	Perte de masse (%)
A	87,5 ± 1,5	11,6 ± 0,3	41,1 ± 1,7	< LD	18,6 ± 0,5	35,2 ± 0,9	1,00 ± 0,01	1,67 ± 0,06	1,29 ± 0,05	67,4 ± 1,7	3,94 ± 3,66	74,3
C1	24,2 ± 0,3	171 ± 3	12,6 ± 0,2	39,0 ± 4,9	18,5 ± 0,2	94,5 ± 1,2	0,83 ± 0,10	26,4 ± 0,9	1,34 ± 0,18	61,8 ± 0,3	-	-
C2	46,7 ± 0,6	141 ± 1	14,6 ± 0,1	< LD	27,3 ± 0,4	81,1 ± 0,2	0,68 ± 0,01	25,6 ± 0,7	1,71 ± 0,05	57,8 ± 1,4	5,29 ± 0,90	59,4
D	8,20 ± 0,4	33,2 ± 0,4	29,3 ± 1,0	0,63 ± 0,34	89,2 ± 2,5	44,0 ± 1,5	3,89 ± 0,15	6,70 ± 0,38	6,29 ± 0,28	80,9 ± 4,1	0,81 ± 0,7	44,0
Mo	0,89 ± 0,04	238 ± 10	8,37 ± 0,37	1,38 ± 0,07	14,3 ± 0,7	131 ± 6	3,73 ± 0,18	1,60 ± 0,04	26,0 ± 1,3	< LD	< LD	67,0
Mixte	31,5 ± 2,0	64,5 ± 3,9	13,4 ± 0,7	1,00 ± 0,35	85,4 ± 5,2	47,5 ± 2,8	0,80 ± 0,05	12,0 ± 0,8	2,83 ± 0,22	1,10 ± 0,96	77,1 ± 4,7	42,2

Tableau 83 Teneurs en métaux (g/kg, base sèche) dans les résidus finaux déterminées par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FX) (Analyses effectuées par le laboratoire COREM Québec, Canada)

	MnO	Pb	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe	MgO	SiO ₂	Zn	S
C1	30,0	182	31,0	1,2	25,8	96,2	< 2	20,3	1,2	46,0
Mo	< 1	274	24	1,0	16,1	136	0,4	3,1	39,7	24,0

3.11 Synthèse du procédé

La forte concentration en Zn, Mn et Pb dans les bassins de décantation en périphérie des hauts fourneaux est une problématique écologique latente dans les régions avec un passé sidérurgique. La préoccupation grandissante des collectivités envers ces sites contaminés et l'évolution de la législation ont poussé les industriels à développer des solutions pour décontaminer ou au minimum sécuriser ces terrains. Étant donné la valeur marchande de ces métaux, ces sites ne doivent pas être exclusivement considérés comme des terrains contaminés mais véritablement comme des ressources secondaires en métaux économiquement attractifs.

Actuellement, il n'existe aucun procédé spécifiquement adapté pour décontaminer et récupérer Zn, Mn et Pb contenus dans les boues d'industrie du ferromanganèse. L'originalité du projet réside dans la création d'un procédé hydrométallurgique modulable et viable pour extraire Zn, Mn et Pb contenus dans différents types de résidus de sidérurgie et ce afin de récupérer ces métaux sous forme pure et revalorisable, tout en décontaminant les sites. Le procédé a été appliqué sur cinq échantillons de boues de sidérurgie avec des concentrations variables en Zn, Mn et Pb afin d'étudier sa polyvalence et sa robustesse. Les teneurs en Zn dans les boues varient entre 7,74 et 344 g/kg, celle en Mn entre 0,67 et 279 g/kg et celle en Pb entre 3,93 et 95,4 g/kg.

La caractérisation et la composition des boues de sidérurgie orientent le projet vers un procédé avec deux étapes de lixiviations. L'utilisation d'acide sulfurique a été privilégiée pour la première étape en raison de son coût abordable et de la bonne solubilité du Zn en milieu sulfurique. Les paramètres optimaux pour la **lixiviation du Zn sont : une densité de pulpe de 10%, un temps de lixiviation de 30 min, une concentration en acide sulfurique de 0,25 mol/L, une température de 20 °C pour 3 étapes de lixiviation et 3 étapes de rinçage**. Le procédé a permis l'extraction du Zn pour des rendements allant de 80,8 à 100%. Le Mn (IV) étant insoluble, une deuxième lixiviation à l'acide sulfurique couplée avec l'emploi d'un réducteur a été nécessaire. Le réducteur a réduit le Mn (IV) insoluble sous Mn (II) soluble. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ a été choisi comme réducteur en raison de sa bonne capacité réductrice et son coût abordable. Les paramètres optimaux pour la **lixiviation du Mn sont : une densité de pulpe de 10%, un temps de lixiviation de 120 min, un pH de lixiviation compris entre 3,50 et 4,20 et un E < 400 mV contrôlé par ajout de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$** . Le procédé a permis l'extraction du Mn pour des rendements variant de 77,6 à 95,9%. La faible solubilité du Pb avec l'acide sulfurique a permis de produire un résidu final concentré en Pb entre 32,3 et 238 g/kg, valorisable par voies hydro et pyrométallurgique. La lixiviation du Zn n'étant pas

sélective, de nombreux métaux et métalloïdes comme l'Al et Fe ont été solubilisés. L'étape de purification a consisté à éliminer les impuretés présentes en solution. Les conditions optimales pour la précipitation des impuretés dans les solutions concentrées en Zn sont : **un pH de 4,75 par ajout d'une solution de NaOH comme agent neutralisant**. La lixiviation du Mn à un pH et un potentiel d'oxydoréduction fixes a permis la solubilisation sélective du Mn sans impuretés comme l'Al ou Fe. Une étape de purification à l'aide de Na_2S a éliminé Pb et Zn présents en faible quantité (inférieur à 50 mg/L), les conditions optimales de purification sont : **un pH de 5,20 et un ajout de 10X le rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}/\text{Zn}$** . Zn a été ensuite récupéré sous forme de sulfure par **ajout de 2X le rapport stœchiométrique $\text{Na}_2\text{S}/\text{Zn}$** , d'oxyde par **ajout du rapport stœchiométrique NaOH/Zn** et enfin métallique par électrodéposition. Mn a été précipité sous forme de carbonate à **pH 8,5 par ajout d'une solution de Na_2CO_3** comme agent de précipitation.

La [Figure 59](#) présente la consommation en réactifs et la masse de produits créés lors de l'application du procédé sur 1 000 kg de la couche C2 du site de Pompey. Le procédé permet de produire respectivement 4,0, 9,6 et 5,0 kg de ZnS dans les trois premières étapes de lixiviation du Zn et 150,3 kg et 81,2 kg de MnCO_3 dans les deux premières étapes de lixiviation du Mn. Une quantité importante de NaOH est utilisée pour réaliser les étapes de purification : respectivement 14, 66 et 117 kg pour les solutions L1, L2 et L3 Zn. Ce schéma met en avant les améliorations possibles du procédé, comme la diminution de la quantité de NaOH utilisée et de boues produites lors des étapes de purification des solutions par la mise en place d'un système de contre-courant et de recirculation des eaux du procédé ([Figure 44](#)). A la fin, du procédé 406 kg de résidu avec une concentration en Pb de 141 g/kg ont été produits. Ces résidus sont revalorisable par un procédé pyrométallurgique.

Les [Figures 60 et 61](#) décrivent l'application du procédé sur 1 000 kg de la couche Mo du site de Moyeuve. Les deux premières étapes de lixiviation du Zn étant sélectives sur la couche Mo, une étape de purification n'est pas nécessaire et Zn en solution peut être directement précipité sous forme de ZnO avec respectivement 140 kg et 181 kg de ZnO produit pour les deux premières étapes de lixiviation ([Figure 60](#)). Une deuxième option consiste à électrodéposer sous forme métallique et 189 kg de Zn a été produit pour 1 000 kg de résidu ([Figure 61](#)). Le [Tableau 84](#) représente le bilan massique de toutes les étapes du procédé appliqué à la couche C2 du sol de Pompey pour l'Al, Fe, Zn, Mn et Pb. Ce tableau indique les masses de chacun des éléments et les proportions des éléments par rapport à la concentration initiale dans les boues. Ces informations permettent de déterminer Zn et Mn qui ont été réellement récupérés et la proportion perdue dans les étapes de rinçage ou dans les boues. Par exemple

pour Zn, 76,1% du Zn initialement présent dans les boues de sidérurgie a été précipité sous forme de sulfure et 30,1% du Zn a été perdu dans les étapes de rinçage ou dans les boues de précipitation. Pour le Mn, 64,9% a été précipité sous forme de carbonate et 38,4% a été perdu dans les étapes de rinçage et de purification des solutions. Des améliorations importantes doivent être réalisées afin de récupérer le Zn et Mn non exploités dans les différentes étapes du procédé. Par exemple, le Tableau 84 indique que 13,9% du Mn est non exploité dans les solutions de rinçage R1 et R2 Mn (soit 23,7 kg de Mn pour une tonne de boue sèche).

Dans une optique de décontamination et de revalorisation des métaux, ces premiers résultats sont économiquement encourageants. La prochaine partie, une étude technico-économique du procédé a été développée sur la couche C2 du site de Pompey et la couche Mo du site de Moyeuve afin d'envisager une application industrielle.

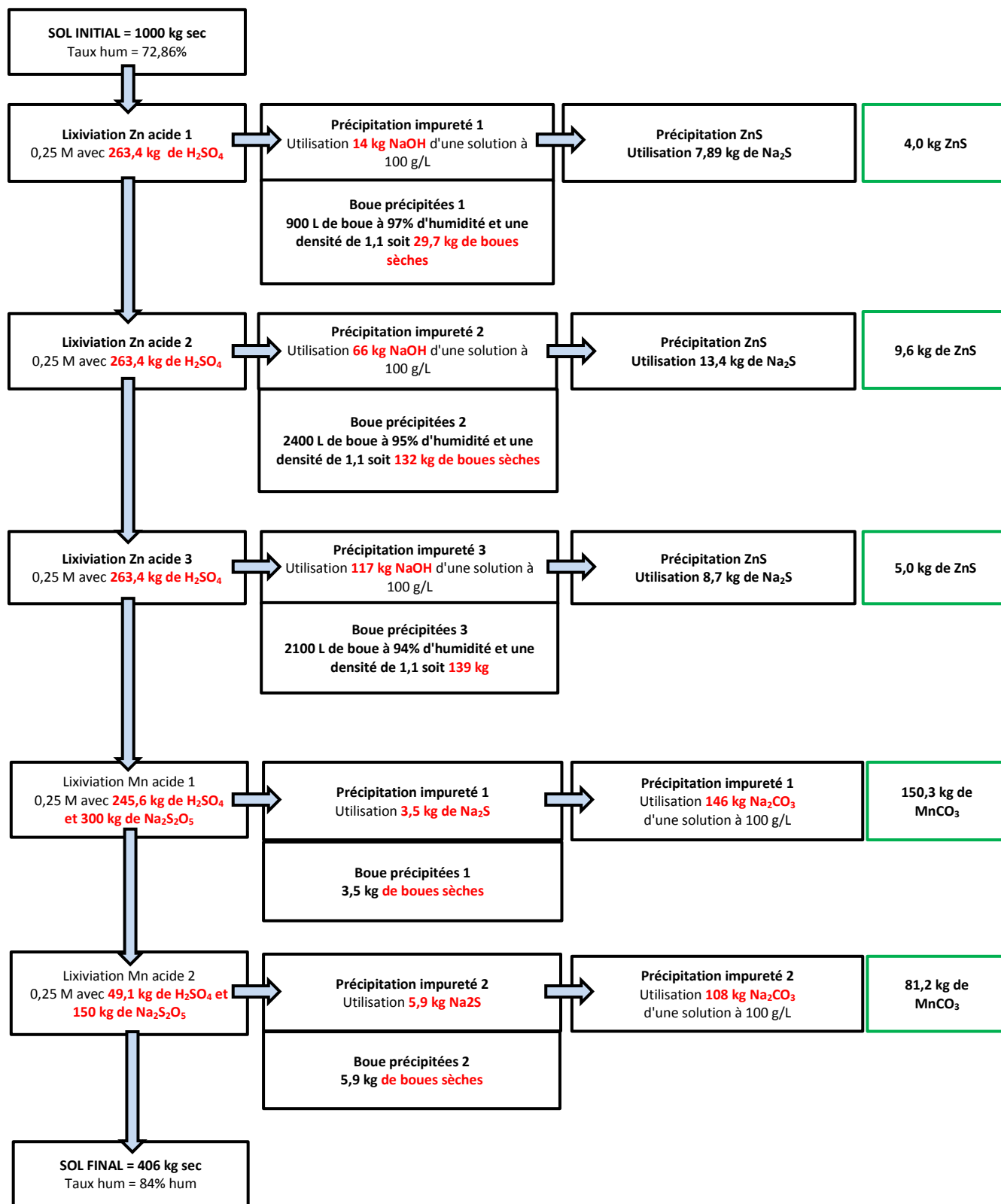


Figure 59 Schéma bilan du procédé sur 1 T de boue de la couche C2 du site de Pompey

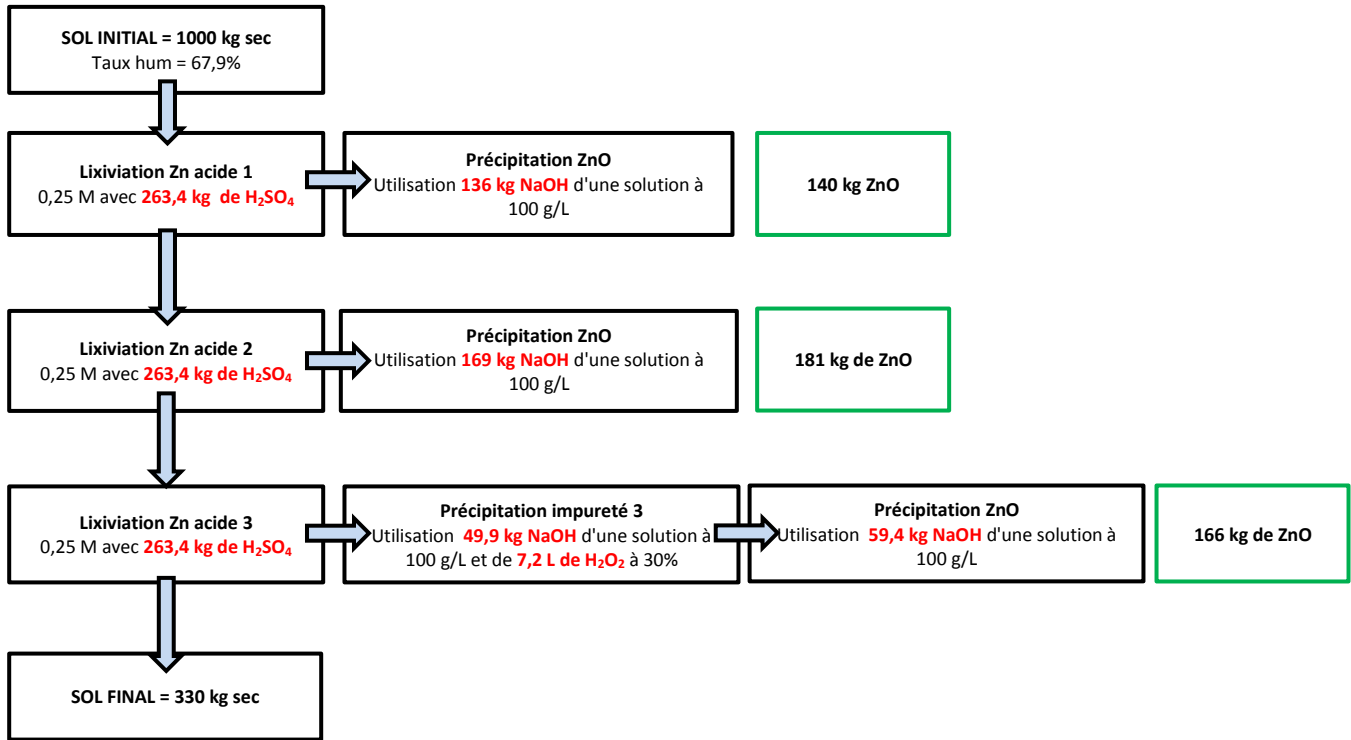


Figure 60 Schéma bilan du procédé utilisant la précipitation du Zn en ZnO sur 1 T de boue de la couche Mo du site de Moyeuvre

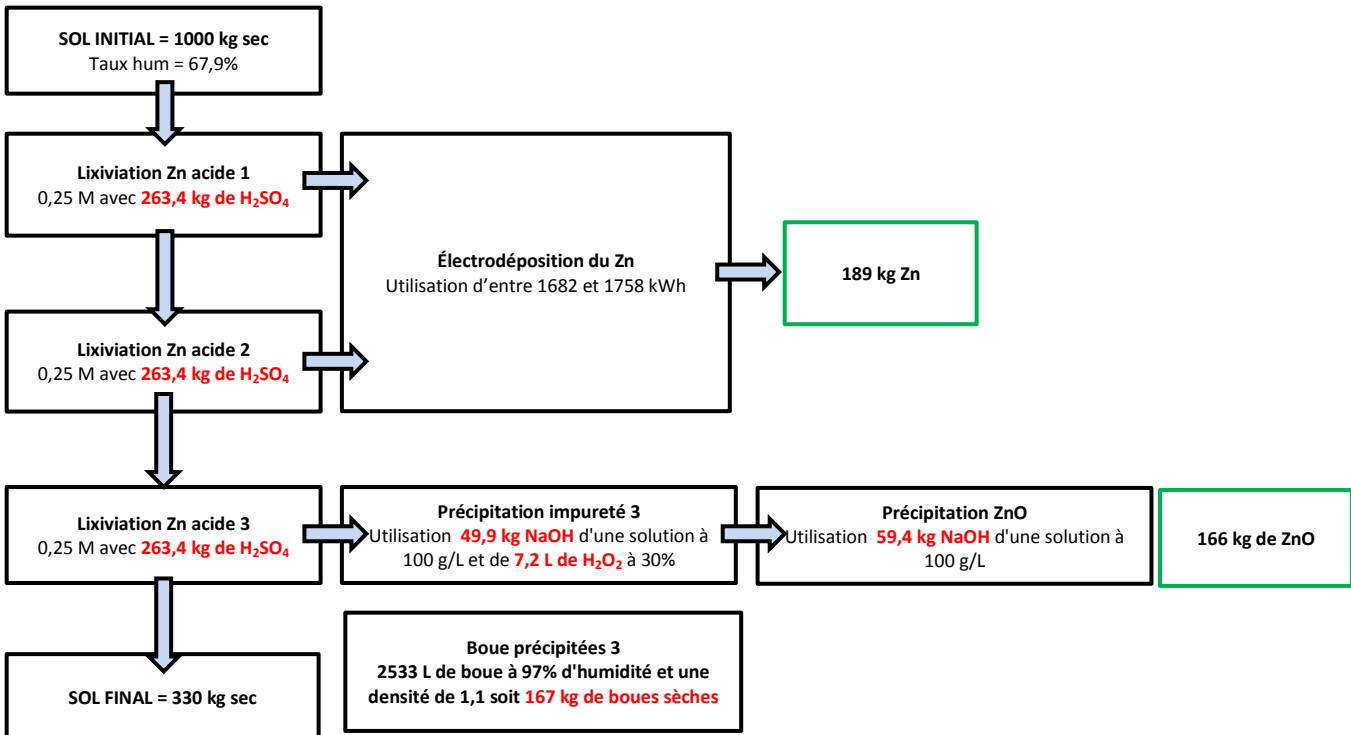


Figure 61 Schéma bilan du procédé utilisant l'électrodéposition sur 1 T de boue de la couche Mo du site de Moyeuvre

Tableau 84 Bilan massique sur les différentes étapes du procédé appliqué à la couche C2 du site de Pompey

	Proportion	Al (kg)	Proportion	Fe (kg)	Proportion	Zn (kg)	Proportion	Mn (kg)	Proportion	Pb (kg)
Boue initiale	100	37,1	100	44,2	100	16,4	100	170,3	100	63,7
L1 Zn	7,01	2,60	0,08	0,04	17,1	2,81	1,51	2,58	0,05	0,03
L2 Zn	40,1	14,9	1,33	0,59	43,6	7,16	4,83	8,22	0,11	0,07
L3 Zn	28,1	10,4	19,8	8,75	27,3	4,48	4,37	7,44	0,11	0,07
R Zn	15,8	5,86	4,74	2,09	14,0	2,30	2,57	4,38	0,19	0,12
L1 Mn	0,02	0,01	0,03	0,01	1,25	0,21	39,1	66,6	0,08	0,05
L2 Mn	0,04	0,02	0,04	0,02	2,11	0,35	29,6	50,5	0,05	0,03
R Mn	0,04	0,01	0,04	0,02	1,44	0,24	13,9	23,7	0,08	0,05
Résidu final	16,0	5,92	74,4	32,9	4,27	0,70	11,2	19,0	90,3	57,5
Somme des lixiviats	91,1		26,1		107		95,9		0,68	
Boue - Résidu (%)	84,0		25,6		95,7		88,8		9,73	
L1 Zn	7,01	2,60	0,08	0,04	17,1	2,81	1,51	2,58	0,05	0,03
L1 Zn surnageant	0,65	0,24	0,07	0,03	16,8	2,76	1,47	2,51	0,03	0,02
L1 Zn boues	6,33	2,35	0,09	0,04	1,82	0,30	0,21	0,36	0,05	0,03
L2 Zn	40,1	14,9	1,33	0,59	43,6	7,16	4,83	8,22	0,11	0,07
L2 Zn surnageant	1,47	0,55	0,05	0,02	40,9	6,71	4,41	7,51	0,04	0,03
L2 Zn boues	39,4	14,6	1,65	0,73	10,3	1,69	1,37	2,33	0,16	0,10
L3 Zn	28,1	10,4	19,8	8,75	27,3	4,48	4,37	7,44	0,11	0,07
L3 Zn surnageant	0,97	0,36	0,05	0,02	24,1	3,95	3,75	6,39	0,02	0,02
L3 Zn boues	24,9	9,22	17,9	7,91	4,99	0,82	0,95	1,62	0,11	0,07
L1 Zn surnageant	0,65	0,24	0,07	0,03	16,8	2,76	1,47	2,510	0,03	0,02
ZnS L1	0,08	0,03	0,03	0,01	16,3	2,67	0,04	0,066	0,03	0,02
L1 Zn filtrat	0,62	0,23	0,01	0,003	0,09	0,01	1,43	2,430	0,01	0,01
L2 Zn surnageant	1,47	0,55	0,05	0,02	40,9	6,71	4,41	7,52	0,04	0,03
ZnS L2	0,17	0,06	0,02	0,01	39,4	6,46	0,18	0,31	0,03	0,02
L2 Zn filtrat	1,46	0,54	0,02	0,01	0,07	0,01	4,11	7,01	0,01	0,01
L3 Zn surnageant	0,97	0,36	0,05	0,02	24,1	3,95	3,75	6,39	0,02	0,02
ZnS L3	0,10	0,04	0,01	0,004	20,4	3,34	0,07	0,13	0,01	0,01
L3 Zn filtrat	0,93	0,35	0,01	0,003	0,06	0,01	3,57	6,08	0,04	0,03
L1 Mn	0,02	0,01	0,03	0,01	1,25	0,21	39,1	66,6	0,08	0,05
MnCO₃ L1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	42,2	71,8	0,06	0,04
L1 MnCO₃ filtrat	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00
L2 Mn	0,04	0,02	0,04	0,02	2,11	0,35	29,6	50,5	0,05	0,03
MnCO₃ L2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	22,7	38,7	0,03	0,02
L2 MnCO₃ filtrat	0,00	0,000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00
Zn et Mn perdus					30,1	6,62	38,4	65,3		
Zn et Mn récupérés					76,1	12,5	64,9	110		

4 Étude technico-économique

L'extrapolation d'un procédé à une échelle industrielle nécessite une étude économique préalable sur les coûts et les profits attendus. Dans cette partie, deux procédés avec deux types de boues différentes sont étudiés :

- le premier procédé (P1) appliqué sur les boues de la couche C2 de Pompey riche en Zn, Mn et Pb (Figure 59),
- le deuxième procédé (P2) mené sur les boues de la couche Mo de Moyeuve riche en Zn et en Pb (Figure 61).

4.1 Variables opératoires

Un nombre considérable de paramètres (variables) opératoires doivent être pris en considération lors du développement de l'étude économique :

- les paramètres d'exploitation : la période d'opération (jrs/an), la capacité de traitement de l'usine (t/jr) et le nombre d'heures d'exploitation (h/jr) (Tableau 85),
- les paramètres de marché : le taux d'inflation et le taux d'intérêt annuel (Tableau 85),
- les paramètres d'investissement : la période d'amortissement, la durée de vie des équipements et les fonds de roulement (Tableau 85) ;
- les paramètres opératoires comprennent les coûts de la main d'œuvre, l'entretien des équipements, les consommables, frais de laboratoires, brevet et redevances (Tableau 86) ;
- les paramètres techniques dépendant des procédés P1 et P2 (consommation en réactifs, siccités des boues, etc.) sont présentés dans les Tableaux 87 et 88.

Le Tableau 85 présente la liste des paramètres d'exploitation de base communs aux procédés P1 et P2. Les deux procédés ont été étudiés comme fonctionnant 350 jr/an et l'usine a été dimensionnée afin de traiter 100 t de boue par jour, soit une capacité annuelle de 31 500 t/an.

Tableau 85 Listes des paramètres d'exploitation de base, de marché et d'investissement pris en compte pour la réalisation d'une étude technico-économique des procédés P1 et P2

Paramètres		
Paramètres d'exploitation de base		
<i>Période d'opération</i>	350	<i>jrs/an</i>
<i>Capacité de traitement de l'usine</i>	100	<i>tst/jr</i>
<i>Période d'opération quotidienne</i>	24	<i>h/jr</i>
<i>Temps de fonctionnement des équipements</i>	60	<i>min/h</i>
<i>Facteur d'efficacité d'opération</i>	90	%
<i>Facteur de sécurité sur le dimensionnement</i>	20	%
<i>Capacité annuelle</i>	31500	<i>tst/an</i>
Paramètres de marché		
<i>Taux d'inflation annuel</i>	2,0	<i>%/an</i>
<i>Taux d'intérêt annuel</i>	5,0	<i>%/an</i>
<i>Taux d'escompte annuel</i>	6,0	<i>%/an</i>
<i>Taux d'imposition sur le revenu</i>	30,0	<i>% des revenus bruts</i>
<i>Taux d'échange</i>	1,3	<i>\$US/\$Can</i>
<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>	575,8	<i>1 déc. 2014</i>
Investissement		
<i>Période d'amortissement</i>	20	<i>années</i>
<i>Durée de vie des équipements</i>	20	<i>années</i>
<i>Fonds de roulement</i>	15	<i>% coûts fixes en capitaux</i>

Le [Tableau 86](#) présente la liste des coûts directs et indirects liés au montage et à l'installation du procédé. Il comporte également les informations sur les coûts directs d'exploitation du procédé constitué par plusieurs items budgétaires dont notamment : la main d'œuvre d'opération et de supervision, l'électricité, l'eau du procédé, les carburants, les frais de gestions et de disposition des déchets, les frais de laboratoires, les frais d'entretiens mais aussi les dépenses liées au fonctionnement du procédé comme le prix de l'électricité en kWh et du m³ d'eau.

Tableau 86 Listes des paramètres sur les coûts directs et indirects liés à la main d'œuvre et aux équipements pour la réalisation d'une étude technico-économique des procédés P1 et P2

Coûts directs		
Équipements		
<i>Installation et isolation des équipements</i>	20	% équip. Livrés
<i>Instrumentation et contrôle</i>	7,5	% équip. Livrés
<i>Conduites et tuyauterie</i>	10	% équip. Livrés
<i>Système électrique</i>	10	% équip. Livrés
Bâtiments de procédés et services	7,5	% équip. Livrés
Aménagement du terrain	0	% équip. Livrés
Facilités et services	10	% équip. Livrés
Acquisition du terrain	0	% équip. Livrés
Taxes sur les équipements	15	% équip. Livrés
Coûts indirects		
Ingénierie et supervision	15	% équip. Livrés
Dépenses de construction	15	% équip. Livrés
Frais de gestion de construction	3	% cap. (directs + ind.)
Frais contingents	10	% cap. (directs + ind.)
Fonds de roulement	15	% coûts fixes en cap.
Coûts directs d'opération		
Main d'œuvre d'opération		
Coût unitaire	25	\$Can/h
Supervision	20	% M.O. opération
Utilités		
Coût unitaire de l'électricité	0,12	\$Can/kWh
Coût unitaire de l'eau de procédé	0,50	\$Can/m ³
Coût unitaire du carburant	3,50	\$Can/M Btu
Gestion des solides et concentrés		
Coût unitaire de chargement des camions	2,5	\$Can/t
Coût unitaire de transport par camion	0,15	\$Can/t/km
Distance de transport		
<i>Déchets réguliers</i>	50	Km
<i>Déchets spéciaux</i>	50	Km
<i>Déchets dangereux - organiques</i>	50	Km
<i>Déchets dangereux - métalliques</i>	50	Km
<i>Déchets dangereux - mixtes</i>	50	Km
<i>Sol (<B)</i>	50	Km
<i>Sol (B-C)</i>	50	Km
<i>Sol (C-D)</i>	50	Km
Coût unitaire d'enfouissement ou traitement		
<i>Déchets réguliers</i>	30	\$Can/t
<i>Déchets spéciaux</i>	60	\$Can/t

<i>Déchets dangereux - organiques</i>	500	\$Can/t
<i>Déchets dangereux - métalliques</i>	300	\$Can/t
<i>Déchets dangereux - mixtes</i>	500	\$Can/t
<i>Sol (<B)</i>	20	\$Can/t
<i>Sol (B-C)</i>	30	\$Can/t
<i>Sol (C-D)</i>	65	\$Can/t
Entretien et réparation	2,00	% coûts fixes en cap./an
Matériaux courants	0,75	% coûts fixes en cap./an
Frais de laboratoire	10	% M.O. opération
Brevets et redevances	0,00	\$Can/tst
Coûts indirects et généraux		
Dépenses administration	0	% M.O. opér. + superv.
Avantages sociaux et marginaux	22	% M.O. opér. + superv.

En plus de ces paramètres de base, de nombreux paramètres opératoires du procédé hydrométallurgique ont été pris en compte. Les [Tableaux 87 et 88](#) présentent les paramètres opératoires pour les étapes de lixiviation, de rinçage et de traitement des effluents des procédés P1 et P2. Dans ces tableaux, les colonnes présentent les conditions utilisées lors des étapes de lavage du procédé, comme la densité de pulpe, la température de lixiviation et l'ajout de réactifs pour traiter une tonne équivalent sec de boue. Les trois premières étapes du procédé P1 ont été étudiées comme fonctionnant en contre-courant, l'acide sulfurique utilisé pour la lixiviation du Zn a été ajouté à la troisième étape de lixiviation (L3 Zn) (26,4 kg/L), ensuite seulement 10% de la concentration initiale en acide a été ajouté aux étapes L1 et L2 Zn conformément à la [Figure 44](#) sur le contre-courant.

Tableau 87 Paramètres opératoires utilisés pour le procédé P1 lors du traitement d'une tonne de boues en équivalent sec

Lixiviation	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	L1 Mn	L2 Mn	
Nombre d'étapes de lixiviation	1	1	1	1	1	Nb
Densité de pulpe	10	10	10	10	10	% (p/v _i)
Rendement énergétique (chauffage)	90	90	90	90	90	%
Température de lixiviation	20	20	20	20	20	°C
Température initiale de l'eau	20	20	20	20	20	°C
Temps de rétention hydraulique	30	30	30	120	120	min
Acide sulfurique						
Concentration de H ₂ SO ₄	2,64	2,64	26,40	24,60	4,90	g/L
Métabisulfite de sodium						
Concentration de Na ₂ S ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	30,00	15,00	g/L
Séparation S/L	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	L1 Mn	L2 Mn	
Méthode de séparation S/L	Centrifugation	Centrifugation	Filtration	Centrifugation	Filtration	

Siccité de la fraction solide	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	% (p/p)
Temps de séparation S/L	10	10	10	10	10	min
Rinçage	R1, R2, R3 Zn			R1, R2 Mn		
Nombre d'étapes de rinçage	0	0	3	0	2	Nb
Densité de pulpe	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	% (p/v _i)
Temps de rinçage	10	10	10	10	10	min
Séparation S/L	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	L1 Mn	L2 Mn	
Méthode de séparation S/L	Décantation	Décantation	Filtration	Décantation	Filtration	
Siccité de la fraction solide	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	% (p/p)
Temps de séparation S/L	10	10	20	20	20	min
Type de déchets	Solide retraité	Solide retraité	Solide retraité	Solide retraité	Sol (<B)	
Métal valorisé	Aucun	Aucun	Aucun	Aucun	Aucun	
Traitement	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	L1 Mn	L2 Mn	
Nombre d'étapes de traitement	2	2	2	2	2	Nb
Technologies de traitement	Précipitation	Précipitation	Précipitation	Précipitation	Précipitation	
Temps de traitement	10	10	10	10	10	min
Hydroxyde de sodium						
Concentration de NaOH	5,00	0,00	0,00	0,06	0,00	g/L
Concentration de NaOH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	g/L
Carbonate de sodium						
Concentration de Na ₂ CO ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	g/L
Concentration de Na ₂ CO ₃	0,00	0,00	0,00	14,60	10,80	g/L
Sulfure de sodium						
Concentration de Na ₂ S	0,00	0,00	0,00	0,35	0,59	g/L
Concentration de Na ₂ S	0,79	1,34	0,87	0,00	0,00	g/L
Séparation S/L	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	L1 Mn	L2 Mn	
Méthode de séparation S/L	Décantation	Décantation	Filtration	Décantation	Filtration	
Production de boues métalliques						
Séparation S/L	3,0	13,2	13,9	0,4	0,6	g sec/L
Séparation S/L	0,3	0,6	0,3	15,3	8,1	g sec/L
Siccité de la fraction solide	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	% (p/p)
Temps de séparation S/L	10	10	10	10	10	min
Séchage résidus	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	L1 Mn	L2 Mn	
Rendement énergétique	90	90	90	90	90	%
Température initiale de l'eau	20	20	20	20	20	°C
Siccité finale des résidus	100	100	100	100	100	% (p/p)
Disposition/valorisation	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	L1 Mn	L2 Mn	
Type de résidus	Déchets réguliers	Déchets réguliers	Déchets réguliers	Déchets réguliers	Déchets réguliers	
Type de résidus	Résidus valorisables	Résidus valorisables	Résidus valorisables	Résidus valorisables	Résidus valorisables	
Métal valorisé	Aucun	Aucun	Aucun	Aucun	Aucun	
Métal valorisé	Zinc	Zinc	Zinc	Manganèse	Manganèse	
Teneur en métal	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	kg/t
Teneur en métal	671,0	671,0	671,0	430,0	430,0	kg/t

Tableau 88 Paramètres opératoires utilisés pour le procédé P2 lors du traitement d'une tonne de boues en équivalent sec

Lixiviation	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	
Nombre d'étapes de lixiviation	1	1	1	Nb
Densité de pulpe	10	10	10	% (p/v _i)
Rendement énergétique (chauffage)	90	90	90	%
Température de lixiviation				
Lixiviation	30	30	30	°C
Température initiale de l'eau				
Lixiviation	20	20	20	°C
Temps de rétention hydraulique				
Lixiviation	30	30	30	min
Acide sulfurique				
Concentration de la solution de H ₂ SO ₄	1776	1776	1776	g/L
Densité de la solution de H ₂ SO ₄	1,84	1,84	1,84	g/mL
Concentration de H ₂ SO ₄ ajoutée				
Lixiviation	24,50	24,50	24,50	g/L
Séparation S/L	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	
Méthode de séparation S/L	Centrifugation	Centrifugation	Centrifugation	
Siccité de la fraction solide	100,0	100,0	100,0	% (p/p)
Temps de séparation S/L	10	10	10	min
Rinçage			R1, R2, R3 Zn	
Nombre d'étapes de rinçage			3	Nb
Densité de pulpe			10,0	% (p/v _i)
Temps de rinçage			10	min
Séparation S/L			R1, R2, R3 Zn	
Méthode de séparation S/L			Filtration	
Siccité de la fraction solide			100,0	% (p/p)
Temps de séparation S/L			20	min
Traitement	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	
Nombre d'étapes de traitement	1	1	2	Nb
Technologies de traitement				
Traitement	Électrodéposition	Électrodéposition	Précipitation	
Traitement			Électrodéposition	
Traitement	180	180	10	min
Traitement			180	min
Électrodéposition				
Temps d'électrodéposition	180	180	180	min
Consommation énergétique	83,5	83,5	83,5	kW/m ³
Eau de procédé				
Concentration de la solution de H ₂ O	1000	1000	1000	g/L
Densité de la solution de H ₂ O	1,00	1,00	1,00	g/mL
Hydroxyde de sodium				
Concentration de la solution de NaOH	100	100	100	g/L
Densité de la solution de NaOH	1,10	1,10	1,10	g/mL
Concentration de NaOH ajoutée				
Traitement	0,00	0,00	4,99	g/L
Peroxyde d'hydrogène				
Concentration de la solution de H ₂ O ₂	726	726	726	g/L
Densité de la solution de H ₂ O ₂	1,10	1,10	1,10	g/mL
Concentration de H ₂ O ₂ ajoutée	0,00	0,00	0,79	g/L
Séparation S/L	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	
Méthode de séparation S/L	Décantation	Décantation	Filtration	
Production de boues métalliques				
Séparation S/L	9,1	12,4	16,7	g sec/L

Séparation S/L	0,0	0,0	5,4	g sec/L
Siccité de la fraction solide	100,0	100,0	100,0	% (p/p)
Densité des boues métalliques	2,0	2,0	2,0	g/mL
Temps de séparation S/L	10	10	10	min
Séchage résidus	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	
Rendement énergétique	90	90	90	%
Température initiale de l'eau	20	20	20	°C
Siccité finale des résidus				
Séchage résidus	100	100	100	% (p/p)
Disposition/valorisation	L1 Zn	L2 Zn	L3 Zn	
Type de résidus				
Disposition/valorisation	Résidus valorisables	Résidus valorisables	Déchets réguliers	
Disposition/valorisation			Résidus valorisables	
Métal valorisé	Zinc	Zinc	Aucun	
Métal valorisé			Zinc	
Teneur en métal				
Disposition/valorisation	995,0	995,0	0,0	kg/t
Disposition/valorisation	0,0	0,0	995,0	kg/t

4.2 Bilan des coûts et revenus du procédé

Les revenus et les coûts de la gestion des boues de sidérurgie ont été calculés en se basant sur la décontamination d'une tonne métrique de boue sèche entrant dans le procédé. Les [Tableaux 89 et 90](#) présentent le bilan des coûts et revenus des procédés 1 et 2. Le procédé P1 présente une perte de 186,92 \$Can/t de solide traité. Les coûts totaux sont de 552,74 \$Can/t et les gains liés à la production de Zn et de Mn sont de 365,82 \$Can/t. Les coûts les plus importants se situent dans la consommation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ permettant de réduire le MnO_2 (137,76 \$Can/t) et en électricité nécessaire pour faire fonctionner les nombreuses étapes de centrifugation (65,02 \$Can/t). Plusieurs solutions existent pour réduire les coûts du procédé : 1) réduire les coûts de lixiviation en produisant du SO_2 par brûlage de soufre afin de réduire et lixivier le MnO_2 présent dans les boues pour un coût moindre que l'utilisation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$; 2) éliminer l'étape de récupération du ZnS dans les boues de Pompey, qui consomme une quantité importante de réactif, d'électricité et de coût de main d'œuvre sans permettre un gain significatif par la revente du Zn (20,61 \$Can/t est gagné par la production de ZnS) ; 3) récupérer le Mn contenu dans les étapes de rinçage. D'après le [Tableau 84](#), 23,7 kg de Mn est présent dans R1 et R2 Mn-C2, soit 66,92 \$Can de Mn/t de boue est pour le moment non revalorisé.

Le [Tableau 90](#) présente le bilan des coûts et des revenus du procédé sur la décontamination du site de Moyeuve et la récupération du Zn par électrodéposition. Ce procédé est composé de trois étapes de lavage, dont deux sélectives qui ne nécessitent pas de purification. La consommation en réactif chimique est très faible, uniquement 93,76 \$Can/t de solide est dépensé pour la consommation en produits chimiques contre 277,10 \$Can/t de boue pour P1. La principale source de dépense est

l'utilisation d'électricité pour l'électrodéposition du Zn. Environ 412,28 \$Can/t de solide sont dépensés en électricité soit 54% des coûts totaux d'exploitation. Cependant, d'après les résultats présentés dans le [paragraphe 3.8](#), les conditions pour l'électrodéposition dans le procédé ne sont pas optimales. Le rendement faradique est compris entre 23 et 58%, sur une exploitation industrielle il doit être entre 88 et 92%. Par conséquent, dans un cas idéal, la consommation en électricité doit être 2 à 3 fois moindre.

Tableau 89 Bilan des coûts et des revenus du procédé sur la récupération du Zn et du Mn sur le site de Pompey (P1)

Coûts directs d'opération	\$Can/tst	\$Can/an
Matériaux bruts (produits chimiques)		
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	-53,89 \$	-5 092 522,00 \$
Carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃)	-51,11 \$	-4 830 011 \$
Métabisulfite de sodium (Na ₂ S ₂ O ₅)	-137,76 \$	-13 017 857 \$
Sulfure de sodium	-34,34 \$	-3 245 148 \$
Main-d'œuvre d'opération		
Opération	-35,83 \$	-3 385 704 \$
Supervision	-7,17 \$	-677 141 \$
Utilités		
Électricité	-65,02 \$	-6 144 216 \$
Eau de procédé	-22,56 \$	-2 132 157 \$
Carburants	-0,89 \$	-83 874 \$
Chargement et transport des résidus	-3,00 \$	-283 587 \$
Disposition des résidus	-9,00 \$	-850 761 \$
Entretien et réparation	-11,06 \$	-1 045 254 \$
Matériaux courants	-4,15 \$	-391 970 \$
Frais de laboratoire	-3,58 \$	-338 570 \$
Brevets et redevances	0,00 \$	0,00 \$
Sous-total	-458,91 \$	-43 366 632 \$
Coûts indirects et généraux	-93,83 \$	-8 867 265 \$
Coûts totaux d'exploitation	-552,74 \$	-52 233 898 \$
Revenus de valorisation de composés métalliques		
Zinc	20,61 \$	1 947 934 \$
Manganèse	345,21 \$	32 622 045 \$
Revenus totaux d'exploitation	365,82 \$	34 569 979 \$
Bilan d'exploitation du procédé	-186,92 \$	-17 663 919 \$

Tableau 90 Bilan des coûts et des revenus du procédé sur la récupération du Zn par électrodéposition sur le site de Moyeuve (P2)

Coûts directs d'opération	\$Can/tst	\$Can/an
Matériaux bruts (produits chimiques)		
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	-64,74 \$	-2 039 339,00 \$
Hydroxyde de sodium (NaOH)	-16,82 \$	-529 772,00 \$
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	-12,20 \$	-384 384,00 \$
Main-d'œuvre d'opération		
Opération	-48,60 \$	-1 530 900,00 \$
Supervision	-9,72 \$	-306 180,00 \$
Utilités		
Électricité	-412,28 \$	-12 986 886,00 \$
Eau de procédé	-14,02 \$	-441 730,00 \$
Carburants	-36,46 \$	-1 148 354,00 \$
Chargement et transport des résidus	-1,69 \$	-53 240,00 \$
Disposition des résidus	-5,07 \$	-159 719,00 \$
Entretien et réparation	-14,03 \$	-441 888,00 \$
Matériaux courants	-5,26 \$	-165 708,00 \$
Frais de laboratoire	-4,86 \$	-153 090,00 \$
Brevets et redevances	0,00 \$	0,00 \$
Sous-total	-645,75 \$	-20 341 191,00 \$
Coûts indirects et généraux	-119,84 \$	-3 774 981,00 \$
Coûts totaux d'exploitation	-765,59 \$	-24 116 172,00 \$
Revenus de valorisation de composés métalliques		
Zinc	1 299,09 \$	40 921 353 \$
Revenus totaux d'exploitation	1 299,09 \$	40 921 353 \$
Bilan d'exploitation du procédé	533,50 \$	16 805 181 \$

Les coûts de ces deux procédés doivent être comparés aux techniques existantes pour décontaminer ce type de résidus. Deux techniques sont disponibles pour traiter ces sites :

La première solution consiste à laisser la contamination en place et appliquer des mesures de confinement avec une géo-membrane. Le coût de cette méthode varie entre 20 et 110 euros/t (30 à 163 \$Can/t) et dépend grandement de l'étendue du confinement à réaliser et du type de contamination (AUDO, 2010). Cette technique, peu coûteuse, est néanmoins peu acceptée par les collectivités locales

car la contamination reste en place et constitue uniquement une solution temporaire. De plus, cette méthode nécessite un suivi régulier afin de vérifier la fiabilité de l'ouvrage (ADEME, 2012). La deuxième solution prévoit d'excaver les boues et d'installer les solides dans un centre de stockage des déchets dangereux (Classe 1). Cette technique est coûteuse, environ 125 euros/t (186 \$Can/t) et nécessite également un suivi régulier de l'infrastructure. Mais l'excavation de la contamination permet une exploitation rapide du site et son acceptation par les collectivités locales est bonne car la pollution est déplacée (ADEME, 2012).

Ces deux techniques proposent des solutions pour réduire les risques de contamination pour la population et l'environnement. Mais elles n'offrent qu'une solution temporaire, la contamination métallique est uniquement confinée et le problème simplement légué aux générations futures. De plus, la ressource en métaux n'est pas exploitée. En 2010, le confinement in situ a constitué la principale technique de gestion des sites contaminés pour un tonnage de 1 249 500 tonnes. En comparaison, la même année, uniquement 2 600 tonnes de sol ont été traités par lavage hors site (ADEME, 2012). L'intérêt du procédé 2 proposant une décontamination du site avec une récupération du Zn sous forme métallique et une revalorisation du Pb sous forme pyrométallurgique est évidente en comparaison des deux solutions généralement employées pour sécuriser les sites contaminés. Cette friche est incontestablement une mine secondaire et son exploitation permettrait de générer un profit de 533,50 \$Can/t par la revente du Zn.

Le bilan pour le procédé 1 est plus mitigé, son exploitation permet la décontamination du site de Pompey, mais la revente du Mn et du Zn contenus dans ce bassin de décantation ne parvient pas à couvrir les frais engendrés par le procédé. La perte est évaluée à 186,92 \$Can/t, cette somme se situe dans les coûts liés à un confinement dans un centre de stockage de déchets dangereux évalué à 186 \$Can/t, mais sont largement supérieurs à ceux d'un confinement in situ, évalués entre 30 et 163 \$Can/t. De nombreuses améliorations sont néanmoins possibles, par exemple, une récupération du Mn dans les étapes de rinçage permettrait de faire baisser les coûts de 66,92 \$Can/t, une automatisation du contrôle du pH et du E peut également permettre de baisser les coûts de fonctionnement liés à l'utilisation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

5 Conclusion et recommandations

Le secteur sidérurgique a longtemps été l'un des domaines les plus dynamiques en termes de création de richesses et d'emplois dans le bassin lorrain. Arrivée à son apogée au milieu du XX^{ème} siècle, l'activité sidérurgique a doucement périclitée, laissant derrière elle une région économiquement affaiblie et une quantité importante de sites contaminés. Moins d'un siècle après la première crise sidérurgique et seulement 2 ans après la fermeture du haut fourneau de Florange, la Lorraine présente un taux de chômage de 10,5%, légèrement supérieur à la moyenne nationale de 10%. Elle doit en plus décontaminer les friches laissées par les industriels. Bien entendu, ces terrains pourraient être tout simplement confinés, la pollution serait laissée tel quelle, de manière sécuritaire certes, mais léguant le problème aux générations futures. Afin de briser cette spirale négative, nous avons cherché, dans le cadre du GISFI, à proposer des solutions innovantes et efficaces pour permettre de décontaminer et de générer de la valeur à partir des métaux contenus dans ces friches. La décontamination de ces terrains est à la fois une revanche prise par cette région et un trait tiré sur son passé minier et d'industrie lourde.

Le procédé hydrométallurgique développé au cours de cette thèse est l'un des projets de décontamination porté par l'université de Lorraine en collaboration avec l'INRS ETE du Québec. Cette technique propose de récupérer sélectivement Zn, Mn et Pb contenus dans les anciens bassins de décantation des sites de sidérurgie, pour à la fois décontaminer ces sites et produire de la valeur par la création de composés purs de Zn et de Mn. Ce procédé se décompose en plusieurs étapes de lixiviation. La première étape a permis de lixivier le Zn avec une solution d'acide sulfurique, la deuxième étape a consisté à extraire le Mn avec une solution d'acide sulfurique en présence d'un réducteur. Le résidu final est concentré en Pb, peu solubilisé en présence d'acide sulfurique. La réalisation de plan d'expériences a permis de déterminer les conditions opératoires optimales pour l'extraction du Zn et Mn. Les rendements d'extraction du Zn sont compris entre 80,8 à 100% et ils ont été établis à partir des conditions suivantes : une densité de pulpe de 10%, une concentration en acide de 0,25 mol/L, une température de 20 °C pour trois étapes de lixiviation et trois étapes de rinçage. Les rendements d'extraction du Mn sont compris entre 77,6 à 95,9% pour le Mn, ils ont été atteints pour les conditions d'extraction suivantes : un pH de lixiviation compris entre 3,50 et 4,20 contrôlé par ajout de H₂SO₄, un temps de lixiviation de 120 min, un E < 400 mV contrôlé par ajout de Na₂S₂O₅ pour deux étapes de lixiviation et deux étapes de rinçage. Le résidu final concentré en Pb entre 32,3 et 238 g/kg est valorisable par voie hydro et pyrométallurgique. Les étapes de lixiviation du Zn ne sont pas sélectives,

une étape de purification a consisté à éliminer les nombreuses impuretés comme l'Al, et Fe. Les conditions optimales pour la précipitation des impuretés dans les solutions concentrées en Zn sont : un pH de 4,75 par ajout d'une solution de NaOH comme agent neutralisant. La lixiviation du Mn à un pH et un potentiel d'oxydoréduction fixe a permis la solubilisation sélective du Mn sans impuretés comme l'Al ou Fe. Une étape de purification à l'aide de Na₂S a éliminé Pb et Zn présents en faible quantité en solution, les conditions optimales de purification sont : un pH de 5,20 et un ajout de 10X le rapport stœchiométrique Na₂S/Zn en solution. Le Zn a été ensuite récupéré sous forme de sulfure par ajout de 2X le rapport stœchiométrique Na₂S/Zn en solution (Procédé 1, Figure 59), d'oxyde par ajout du rapport stœchiométrique NaOH/Zn en solution (Procédé 2, Figure 60) et enfin métallique par électrodéposition (Procédé 2, Figure 60). Le Mn a été précipité sous forme de carbonate à pH 8,5 par ajout d'une solution de Na₂CO₃ comme agent de précipitation (Procédé 1, Figure 59).

Le procédé 1 a dépollué les boues fortement concentrées en Zn, Mn et Pb du site de Pompey. La lixiviation sélective et les différentes étapes de précipitation ont permis de produire un concentré de MnCO₃ pur et un résidu concentré en Pb revalorisable par voie pyrométallurgique. La revalorisation du Mn permet de compenser une partie des coûts liés à la décontamination du site avec **une perte de 186,92 \$Can/t de boue traitée**. Cette dépense est supérieure aux coûts d'un confinement in situ du site évalué entre 30 et 163 \$Can/t, mais elle présente l'avantage d'éliminer définitivement la contamination en évitant d'octroyer ce problème aux générations futures. Néanmoins les coûts liés à la dépollution et à la récupération du Mn ne sont pas définitifs, de nombreuses améliorations comme la récupération du Mn dans les solutions de rinçage, la réalisation des étapes en contre-courant et l'automatisation du pH et du E permettraient de diminuer grandement les coûts de fonctionnement du procédé.

Le procédé 2 appliqué sur le site de Moyeuve a permis de décontaminer les boues fortement concentrées en Zn et en Pb en lixiviant sélectivement le Zn et en produisant un résidu de Pb revalorisable. La lixiviation sélective du Zn avec contrôle du pH a permis d'extraire Zn en limitant les coûts liés à l'ajout d'acide sulfurique et en éliminant presque totalement les coûts dus à l'utilisation d'agent de purification. De plus, la valorisation du Zn sous forme métallique par électrodéposition a permis de générer, d'après notre modèle économique, **un profit de 533,50 \$Can/t de boue traitée**.

Plusieurs recommandations sont données pour continuer l'optimisation du procédé :

- étudier la possibilité de produire du SO_2 par brûlage de soufre afin de réduire et lixivier le MnO_2 présent dans les boues pour un coût moindre comparativement à l'utilisation de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ou SO_2 ;
- optimiser la précipitation du Zn sous forme de sulfures dans les lixiviats des boues de Pompey pour parvenir à créer un précipité de Zn pur ;
- optimiser l'électrodéposition du Zn dans les solutions de lixiviation des boues de Moyeuve afin de diminuer les coûts en électricité liés à la formation de Zn métallique et augmenter les profits du procédé 2 ;
- intégrer les mécanismes de contrôle d'un procédé à une échelle industrielle (automatisation du contrôle du pH et du potentiel durant la lixiviation) pour permettre de diminuer les coûts en réactif lors des étapes de lixiviation ;
- développer le procédé à une échelle pilote selon les méthodes du génie des procédés (dimensionnement du réacteur, des chicanes, de l'hélice d'agitation, des décanteurs et des étapes de filtration) ;
- étudier l'application d'étapes de contre-courant lors de la lixiviation, nécessaires pour réduire les coûts en réactif utilisés lors des étapes de lixiviation et purification et pour la récupération du Zn et du Mn non revalorisés dans les étapes de rinçage ;
- réutiliser les solutions d'électrodéposition du Zn avec un pH faible (<2) en début de procédé, comme solution de lixiviation.

BIBLIOGRAPHIE

- Abbruzzese C (1990) Percolation leaching of manganese ore by aqueous sulfur-dioxide. *Hydrometallurgy* 25(1): 85-97.
- Abkhoshk E, Jorjani E, Al-Harashsheh MS, Rashchi F & Naazeri M (2014) Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy* 149: 153-167.
- Acharya R, Ghosh MK, Anand S & Das RP (1999) Leaching of metals from indian ocean nodules in $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$ medium. *Hydrometallurgy* 53(2): 169-175.
- ADEME (2012) Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitement des sols et des eaux souterraines pollués en France. 114p. Page web disponible à l'adresse suivante : http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/84580_rapport_taux_couts_traitements_sols_eaux.pdf.
- Allen J & Corwin R (1989) *Process for acid leaching of manganese oxide ores aided by hydrogen peroxide*. Brevet U.S. No. 4,872,909.
- Anand S, Das SC, Das RP & Jena PK (1988) Leaching of manganese nodule in ammoniacal medium using ferrous sulfate as the reductant. *Metallurgical Transactions B* 19(2): 331-334.
- Arnaud B, Mohammed R & Moncef S (2008) Transfert de matière Cinétique du transfert de matière entre deux phases. *Techniques de l'ingénieur Transfert de matière en génie des procédés* base documentaire : TIB326DUO(ref. article : j1075).
- Astier J (2009) Sidérurgie. *Techniques de l'ingénieur. Elaboration et recyclage des métaux. Sidérurgie des métaux ferreux* base documentaire : TIP554WEB (ref. article : m7000).
- AUDO (2010) Gestion des sites pollués en milieu urbain. Agence d'urbanisme et de développement Oise-la-Vallée. 54p. Page disponible à l'adresse suivante : http://www.oiselavallee.eu/wordpress/wp-content/uploads/2010/01/2010_Etude_Gestion-des-sols-pollu%C3%A9s.pdf.
- Beutier D (1987) *Procédé pour la dissolution sélective du plomb*. Brevet Européen No. 0,102,299 B1.
- Bihouix P & De Guillebon B (2012) *Quel futur pour les métaux ? : Raréfaction des métaux : un nouveau défi pour la société*. EDP Sciences. 300 p.
- Biname JY, Rousche JC & Willame M (2010) *Method for preparing a mixed zinc and manganese oxide*. Brevet Européen No. 1,441,986 B1.
- Bisson M (2007) Manganèse et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. INERIS-DRC-03-47020-00DD056.doc. Version No. 2: 66 p.
- Biswas RK & Rahman MS (2011) Solvent extraction of manganese from sulfate-acetate medium with Cyanex 272. *Indian Journal of Chemical Technology* 18: 372-380.
- Brandt C & Van Eldik R (1997) The formation of dithionate during the iron(III)-catalysed autoxidation of sulfur(IV)-oxides. *Atmospheric Environment* 31(24): 4247-4249.
- Brantley F & Rampacek C (1968) *Process for manganese recovery from leach solutions*. Brevet U.S. No. 3,397,130.
- Bromley LA (1973) Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal* 19(2): 313-320.
- Cachet C, Mariotte V & Wiart R (1993) *Process for the electroextraction of zinc*. Brevet U.S. No. 5,194,125.

- Cao G, Ren N, Wang A, Lee D-J, Guo W, Liu B, Feng Y & Zhao Q (2009) Acid hydrolysis of corn stover for biohydrogen production using *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* W16. *International Journal of Hydrogen Energy* 34(17): 7182-7188.
- CGDD (2013) Etudes et documents. Basol un panorama des sites et sols pollués ou potentiellement pollués nécessitant une action des pouvoirs publics. BASOL ED97: 44 p. Page web disponible à l'adresse suivante : <http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/ED97.pdf>.
- Charpentier PE, Rizet L & Trouillet C (2008) Traitement d'extraction des métaux lourds. *Techniques de l'ingénieur. Innovations technologiques. Innovations en matériaux avancés* base documentaire TIP958WEB (ref. article : IN70).
- Chen HH, Fu CY & Zheng DJ (1992) Reduction leaching of manganese nodules by nickel matte in hydrochloric-acid Solution. *Hydrometallurgy* 28(2): 269-275.
- Cheng CY (2000) Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. *Hydrometallurgy* 56(3): 369-386.
- Chow N, Nacu A, Warkentin D, Aksenov I & Teh H (2012a) The recovery of manganese from low grade resources : bench scale metallurgical test program completed. *American Manganese IRAP Project No 712681*: 85 p. Page web disponible à l'adresse suivante : <http://www.americanmanganeseinc.com/wp-content/uploads/2011/2008/American-Manganese-Phase-II-August-2019-2010-Final-Report-Internet-Version-V2012.pdf>.
- Chow N, Nacu A, Warkentin D & Wentworth J (2012b) *Processing of manganous sulfate diathionate liquors derived from manganese resource material*. Brevet U.S. No. 0,207,666 A1.
- Coudert L (2013) Décontamination de déchets de boies traité à base de composés cuivrés en vue de leur revalorisation. *Thèse de doctorat. Institut National de la Recherche Scientifique. Centre Eau Terre Environnement*.
- da Silva RG, da Silva CN & Afonso JC (2010) Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C and alkaline batteries in acidic medium. *Química Nova* 33: 1957-1961.
- Das SC, Sahoo PK & Rao PK (1982) Extraction of manganese from low-grade manganese ores by FeSO_4 leaching. *Hydrometallurgy* 8(1): 35-47.
- De Michelis I, Ferella F, Karakaya E, Beolchini F & Vegliò F (2007) Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources* 172(2): 975-983.
- de Souza CCBM & Tenório JAS (2004) Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. *Journal of Power Sources* 136(1): 191-196.
- Dean JA & Lange NA (1999) *Lange's Handbook of Chemistry*. Fifteenth Edition. McGraw-Hill, 1291 p.
- Demoisson F, Piolet R & Bernard F (2014) Hydrothermal Synthesis of ZnO Crystals from Zn(OH)_2 Metastable Phases at Room to Supercritical Conditions. *Crystal Growth & Design* 14(11): 5388-5396.
- Dhelt P (1994) Epuration du gaz de haut fourneau. *Techniques de l'ingénieur. Elaboration et recyclage des métaux. Métaux ferreux : Elaboration du métal primaire* base documentaire : TIP554WEB (ref. article : m7422).
- Dreisinger D, Murray M & Norton E (2006) New developments in the boleo copper-cobalt-zinc-manganese project. *Technical report. Baja Mining Corp. 14 p.*
- Duan N, Dan Z, Wang F, Pan C, Zhou C & Jiang L (2011) Electrolytic manganese metal industry experience based China's new model for cleaner production promotion. *Journal of Cleaner Production* 19(17-18): 2082-2087.
- Dutra AJB, Paiva PRP & Tavares LM (2006) Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Mineral Engineering* 19(5): 478-485.

- Dvorak P & Jandova J (2005) Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash. *Hydrometallurgy* 77(1-2): 29-33.
- El Hazek MN, Lasheen TA & Helal AS (2006) Reductive leaching of manganese from low grade Sinai ore in HCl using H₂O₂ as reductant. *Hydrometallurgy* 84(3-4): 187-191.
- Fisher (2010) Manganese removal in base metal hydrometallurgical processes, Alta 2010 Ni/Co Conference, Perth, W. Australia. 17 p.
- Furlani G, Pagnanelli F & Toro L (2006) Reductive acid leaching of manganese dioxide with glucose : Identification of oxidation derivatives of glucose. *Hydrometallurgy* 81(3-4): 234-240.
- Geisler RA (2003) *Lead, zinc and manganese recovery from aqueous solutions*. Brevet Canadien No. 2,396,839.
- Ghafari-zadeh B, Rashchi F & Vahidi E (2011) Recovery of manganese from electric arc furnace dust of ferromanganese production units by reductive leaching. *Mineral Engineering* 24(2): 174-176.
- Goupy J (1997) Plans d'expériences. *Techniques de l'ingénieur. Qualité au laboratoire*. base documentaire : TIB497DUO (ref. article : p230).
- Goupy J (2000) Modélisation par les plans d'expériences. *Techniques de l'ingénieur. Capteurs et méthodes de mesure*. base documentaire : TIB419DUO (ref. article : r275).
- Grimanelis D, Neou-Syngouna P & Vazarlis H (1992) Leaching of a rich Greek manganese ore by aqueous solutions of sulphur dioxide. *Hydrometallurgy* 31(1-2): 139-146.
- Habashi F (1969) *Principles of extractive metallurgy : Hydrometallurgy* 468 p. Gordon and Breach.
- Habashi F (1997) *Handbook of extractive metallurgy. Wiley-VCH (Vol 2)*: 2426 p.
- Hari Prasad D, Dash B, Ghosh MK & Anand S (2007) Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant. *Minerals Engineering* 20(14): 1293-1295.
- Harris M, Meyer DM & Auerswald K (1977) The production of electrolytic manganese in South Africa. *Journal of The South African Institute of Mining Metallurgy*: 137-151.
- Hau J-M (2010) Métallurgie du zinc. *Techniques de l'ingénieur. Elaboration et recyclage des métaux. Métallurgie extractive et recyclage des métaux de transition* base documentaire : TIP554WEB (ref. article : m2270).
- Hill LI, Verbaere A & Guyomard D (2003) MnO₂ (α -, β -, γ -) compounds prepared by hydrothermal-electrochemical synthesis: characterization, morphology, and lithium insertion behavior. *Journal of Power Sources* 119-121: 226-231.
- Huot H (2013) Formation, fonctionnement et évolution d'un technosol sur des boues sidérurgiques. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- Huot H, Faure P, Biache C, Lorgeoux C, Simonnot MO & Morel JL (2014a) A technosol as archives of organic matter related to past industrial activities. *Science of the Total Environment* 487: 389-398.
- Huot H, Simonnot MO, Marion P, Yvon J, De Donato P & Morel JL (2013) Characteristics and potential pedogenetic processes of a technosol developing on iron industry deposits. *Journal of Soils and Sediments* 13(3): 555-568.
- Huot H, Simonnot MO, Watteau F, Marion P, Yvon J, De Donato P & Morel JL (2014b) Early transformation and transfer processes in a technosol developing on iron industry deposits. *European Journal of Soil Science* 65(4): 470-484.
- Ilea P, Popescu I-C, Urdă M & Oniciu L (1997a) The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of MnSO₄. IV : Electrowinning by galvanostatic electrolysis. *Hydrometallurgy* 46(1-2): 149-156.
- Ilea P, Popescu IC, Urda M & Oniciu L (1997b) The electrodeposition of manganese from aqueous solutions of MnSO₄.4. Electrowinning by galvanostatic electrolysis. *Hydrometallurgy* 46(1-2): 149-156.

- InfoMine (2015) Commodity and Metal Prices. *Page web consultée le 20 août 2015 et disponible à l'adresse : <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/>.*
- Jha MK, Kumar V & Singh RJ (2001) Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources Conservation and Recycling* 33(1): 1-22.
- Jiang T, Yang YB, Huang ZC, Zhang B & Qiu GZ (2004) Leaching kinetics of pyrolusite from manganese-silver ores in the presence of hydrogen peroxide. *Hydrometallurgy* 72(1-2): 129-138.
- Jin Y, Wu Y, Cao J & Wu Y (2014) Optimizing decolorization of Methylene Blue and Methyl Orange dye by pulsed discharged plasma in water using response surface methodology. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(2): 589-595.
- Jung WI, Nagao M, Pitteloud C, Itoh K, Yamada A & Kanno R (2009) Chemically oxidized [gamma]-MnO₂ for lithium secondary batteries : structure and intercalation/deintercalation properties. *Journal of Materials Chemistry* 19(6): 800-806.
- Kabata-Pendias A (2000) *Trace elements in soils and plants*, Third Edition. 534 p. *Taylor and Francis*.
- Kamoun A, Chaabouni M & Ayedi H (2011) Plans d'expériences et traitements de surface Méthodologie des surfaces de réponses (MSR). *Techniques de l'ingénieur Traitements de surface des métaux : contexte et gestion environnementale*. base documentaire : TIB502DUO (ref. article : m1429).
- Kane WS & Cardwell PH (1976) *Two stage selective leaching of metal values from ocean floor nodule ore*. Brevet U.S. No. 3,930,974.
- Kanungo SB (1999a) Rate process of the reduction leaching of manganese nodules in dilute HCl in presence of pyrite - Part I : Dissolution behavior of iron and sulphur species during leaching. *Hydrometallurgy* 52(3): 313-330.
- Kanungo SB (1999b) Rate process of the reduction leaching of manganese nodules in dilute HCl in presence of pyrite - Part II : Leaching behavior of manganese. *Hydrometallurgy* 52(3): 331-347.
- Kanungo SB & Das RP (1988) Extraction of metals from manganese nodules of the indian ocean by leaching in aqueous solution of sulphur dioxide. *Hydrometallurgy* 20(2): 135-146.
- Kholmogorov AG, Zhyzhaev AM, Kononov US, Moiseeva GA & Pashkov GL (2000) The production of manganese dioxide from manganese ores of some deposits of the Siberian region of Russia. *Hydrometallurgy* 56(1): 1-11.
- Kukurugya F, Vindt T & Havlík T (2015) Behavior of zinc, iron and calcium from electric arc furnace (EAF) dust in hydrometallurgical processing in sulfuric acid solutions: Thermodynamic and kinetic aspects. *Hydrometallurgy* 154: 20-32.
- Lasheen TA, El Hazek MN & Helal AS (2009) Kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore with molasses in nitric acid solution. *Hydrometallurgy* 98(3-4): 314-317.
- Leclerc N, Meux E & Lecuire JM (2003) Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy* 70(1-3): 175-183.
- Lee EY, Noh SR, Cho KS & Ryu HW (2001) Leaching of Mn, Co, and Ni from manganese nodules using an anaerobic bioleaching method. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 92(4): 354-359.
- Lenz DM & Martins FB (2007) Lead and zinc selective precipitation from leach electric arc furnace dust solutions. *Matéria (Rio de Janeiro)* 12: 503-509.
- Lin HK, Man XD & Walsh DE (2001) Lead removal via soil washing and leaching. *The Journal of The Minerals* 53(12): 22-25.
- Lu J, Dreisinger D & Glück T (2014) Manganese electrodeposition — A literature review. *Hydrometallurgy* 141: 105-116.

- Maccagni MG, Nielson JH, Lane WL & Olkkonen DM (2014) *Process for the recovery of lead from lead-bearing materials*. Brevet U.S. No. 8,715,483 B1.
- Mcgraw LD & Lutz GA (1958) *Electrowinning of zinc*. Brevet U.S. No. 2,848,399.
- MDDEP (2003) Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains (L.R.Q., c. Q-2). Ministère du développement durable de l'environnement des parcs, Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 50 p.
- MEDDE (2015a) Comment traite t'on un site ? *Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie*. Page web disponible à l'adresse suivante : <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/faq.htm#a6>.
- MEDDE (2015b) Pollution des sols : BASOL - Base de données sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués) appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Page web disponible à l'adresse : <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/>.
- Miller JD & Wan R-Y (1983) Reaction kinetics for the leaching of MnO₂ by sulfur dioxide. *Hydrometallurgy* 10(2): 219-242.
- Monhemius A (1977) Precipitation diagrams for metal-Hydroxides, sulfides, arsenates and phosphates. *Transactions of the institution of mining and metallurgy section c-mineral processing and extractive metallurgy* 86(DEC): C202-C206.
- Moradi M, Daryan JT & Mohamadizadeh A (2013) Response surface modeling of H₂S conversion by catalytic oxidation reaction over catalysts based on SiC nanoparticles using Box – Behnken experimental design. *Fuel Processing Technology* 109: 163-171.
- Moradkhani D, Rasouli M, Behnian D, Arjmandfar H & Ashtari P (2012) Selective zinc alkaline leaching optimization and cadmium sponge recovery by electrowinning from cold filter cake (CFC) residue. *Hydrometallurgy* 115–116: 84-92.
- Musy A & Soutter M (1991) *Physique du sol*. Presses polytechniques et universitaires romandes. 335 p. <https://books.google.fr/books?id=eGuggoyF2bgC>
- Naik PK, Nathsarma KC, Das SC & Misra VN (2003) Leaching of low grade Joda manganese ore with sulphur dioxide in aqueous medium. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 112(2): 131-134.
- Naik PK, Sukla LB & Das SC (2000) Aqueous SO₂ leaching studies on Nishikhal manganese ore through factorial experiment. *Hydrometallurgy* 54(2-3): 217-228.
- Nayl AA, Ismail IM & Aly HF (2011) Recovery of pure MnSO₄·H₂O by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide. *International Journal of Mineral Processing* 100(3–4): 116-123.
- Nguyen TT (1991) *Process for the simultaneous recovery of manganese dioxide and zinc*. Brevet U.S. No. 4,992,149.
- Noual P & Roulet M (1984) *Process for selectively extracting lead from lead sulphides*. Brevet Mondial No. 84/01964.
- Olper M (1998) Fluoborate technology A new. A challenging way for primary and Secondary lead processing. *Zinc and Lead Processing CIM; August 16th-19th, 1998; Calgary, Alberta, Canada*.
- Olper M & Fracchia P (1991) *Process for producing electrolytic lead and elemental sulfur from galena*. Brevet U.S. No. 5,039,337.
- Olper M, Fracchia PL & Maccagni M (1993) *Process for recovering zinc and lead from flue dusts from electrical steel works and for recycling said purified metals to the furnace, and installation for implementing said process*. Brevet Européen No. 0,551,155 A1.
- Orhan G (2005) Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy* 78(3–4): 236-245.

- Owusu G & Gertenbach D (2009) Research Report. Process development studies for the hardshell ore deposit. Wildcat Silver Corporation. Vancouver, British Columbia, Canada. 157 p.
- Packter A & Derry A (1986) The Coprecipitation of Zinc Aluminium Hydroxide Powders from Aqueous Solution with Sodium Hydroxide: Precipitate Compositions and Coprecipitation Mechanisms. *Crystal Research and Technology* 21(10): 1281-1286.
- Pagnanelli F, Garavinia M, Veglio F & Toro L (2004) Preliminary screening of purification processes of liquor leach solutions obtained from reductive leaching of low-grade manganese ores. *Hydrometallurgy* 71(3-4): 319-327.
- Pagnanelli F, Sambenedetto C, Furlani G, Vegliò F & Toro L (2007) Preparation and characterisation of chemical manganese dioxide: Effect of the operating conditions. *Journal of Power Sources* 166(2): 567-577.
- Paixdo JMM, Amaral JC, Memória LE & Freitas LR (1995) Sulphation of Carajás manganese ore. *Hydrometallurgy* 39(1-3): 215-222.
- Pakarinen J & Paatero E (2011) Recovery of manganese from iron containing sulfate solutions by precipitation. *Minerals Engineering* 24(13): 1421-1429.
- Palvadeau C & Scheidt C (1983) *Procédé et appareil de préparation de métal par électrolyse, notamment de plomb*. Brevet Européen No. EP 0,094,308 A2.
- Peters E (1992) Hydrometallurgy, theory and practice proceedings of the Ernest Peters international symposium. Part A : hydrometallurgical process innovation. *Hydrometallurgy* 29(1): 431-459.
- Petrie LM (1995) Molecular interpretation for SO₂ dissolution kinetics of pyrolusite, manganite and hematite. *Applied Geochemistry* 10(3): 253-267.
- Pichard A (2003) Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. ERIS-DRC-01-25590-ETSC-APi/SD -N°00df257.doc. Version No. 2. 90 p. Page web disponible à l'adresse : www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2834: 90 p.
- Pichard A (2005) Zinc et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. INERIS. Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques. INERIS -DRC-01-25590-00DF259.doc. Version No. 2.: 69 p.
- Poinsignon CJL & Tedjar F (1997) *Method for electrolytical processing of used batteries*. Brevet Européen. No. 0,620,607 B1.
- Pourbaix M (2012) Lectures on electrochemical corrosion. *Springer US*: 336 p.
- Prakash Maran J & Manikandan S (2012) Response surface modeling and optimization of process parameters for aqueous extraction of pigments from prickly pear (*Opuntia ficus-indica*) fruit. *Dyes and Pigments* 95(3): 465-472.
- Prakash Maran J, Manikandan S, Thirugnanasambandham K, Vigna Nivetha C & Dinesh R (2013) Box-Behnken design based statistical modeling for ultrasound-assisted extraction of corn silk polysaccharide. *Carbohydrate Polymers* 92(1): 604-611.
- Quintanilha CL, Afonso JC, Vianna CA, Gante V & Mantovano JL (2014) Recovery of manganese and zinc via sequential precipitation from spent zinc-MnO₂ dry cells after fusion with potassium hydrogensulfate. *Journal of Power Sources* 248: 596-603.
- Racek R (2007) Mise en forme du zinc et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur. Mise en forme des aciers, aluminium, autres métaux et alliages* base documentaire : TIB356DUO(ref. article : m3150).
- Rizet L & Charpentier PE (2000) Métallurgie extractive. Hydrométallurgie. *Techniques de l'ingénieur. Elaboration et recyclage des métaux. Métallurgie extractive et recyclage des métaux de transition* base documentaire : TIP554WEB (ref. article : m2235).

- Rockstrom J, Steffen W, Noone K, Persson A, Chapin FS, Lambin EF, Lenton TM, Scheffer M, Folke C, Schellnhuber HJ, Nykvist B, de Wit CA, Hughes T, van der Leeuw S, Rodhe H, Sorlin S, Snyder PK, Costanza R, Svedin U, Falkenmark M, Karlberg L, Corell RW, Fabry VJ, Hansen J, Walker B, Liverman D, Richardson K, Crutzen P & Foley JA (2009) A safe operating space for humanity. *Nature* 461(7263): 472-475.
- Sahoo RN, Naik PK & Das SC (2001) Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution. *Hydrometallurgy* 62(3): 157-163.
- Salgado AL, Veloso AMO, Pereira DD, Gontijo GS, Salum A & Mansur MB (2003) Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272. *Journal of Power Sources* 115(2): 367-373.
- Sandberg RG & Wong MM (1980) Ferric chloride leach-electrolysis process for production of lead. *American Journal of Industrial Medicine* 1(3-4): 283-291.
- Sayilgan E, Kukrer T, Yigit NO, Civelekoglu G & Kitis M (2010) Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants. *Journal of Hazardous Materials* 173(1-3): 137-143.
- Shakeel F, Haq N, Alanazi FK & Alsarra IA (2014) Development of dilutable green nanoemulsions for removal of Eriochrome black T from aqueous solution and optimization by Box–Behnken design. *Journal of Molecular Liquids* 196: 340-347.
- Sharma Y (2011) *Process for the production of electrolytic manganese dioxide*. Brevet Mondial. No. 2011/085438 A1.
- Shawabkeh RA (2010) Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust. *Hydrometallurgy* 104(1): 61-65.
- Silva AM, Cunha EC, Silva FDR & Leão VA (2012) Treatment of high-manganese mine water with limestone and sodium carbonate. *Journal of Cleaner Production* 29–30: 11-19.
- Su HF, Wen YX, Wang F, Sun YY & Tong ZF (2008) Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H₂SO₄ using cane molasses as reductant. *Hydrometallurgy* 93(3-4): 136-139.
- T'serstevens A & Mignon B (2010) *Method for treating alkaline and saline batteries in order to recover zinc and manganese*. Brevet Mondial. No. 2010/086407 A1.
- Thomas G & Whalley BJP (1958) The leaching of manganese from pyrolusite ore by pyrite. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 36(1): 37-43.
- Tian XK, Wen XX, Yang C, Liang YJ, Pi ZB & Wang YX (2010) Reductive leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ores using corncob as reductant in sulfuric acid solution. *Hydrometallurgy* 100(3-4): 157-160.
- Toro L, Veglio F, Beolchini F, Pagnanelli F, Furlani G, Granata G & Moscardini E (2012) *Plant and process for the treatment of exhausted accumulators and batteries*. Brevet Européen. No. 1,684,369 A1.
- Trifoni M, Toro L & Vegliò F (2001) Reductive leaching of manganiferous ores by glucose and H₂SO₄ : effect of alcohols. *Hydrometallurgy* 59(1): 1-14.
- Truffaut E (1989) Métallurgie des ferroalliages. Ferromanganèse élaboré en haut fourneau. *Techniques de l'ingénieur. Elaboration et recyclage des métaux* base documentaire : TIP554WEB (ref. article : m2445).
- Truffaut E (2004) La fabrication du ferro-manganèse au haut-fourneau en France, 1875-2003. Naissance, vie et mort d'un procédé industriel. Edition Soleil d'acier. Page web disponible à l'adresse : <http://soleildacier.ouvaton.org/savoir/fr/DNA02-S2-W.pdf>.
- Trung ZH, Kukurugya F, Takacova Z, Orac D, Laubertova M, Miskufova A & Havlik T (2011) Acidic leaching both of zinc and iron from basic oxygen furnace sludge. *Journal of Hazardous Materials* 192(3): 1100-1107.

- Tsakiridis PE, Oustadakis P, Katsiapi A & Agatzini-Leonardou S (2010) Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II : Downstream processing and zinc recovery by electrowinning. *Journal of Hazardous Materials* 179(1–3): 8-14.
- USGS (2014a) Minerals Information. Mineral Commodity Summaries. Lead. Page web disponible à l'adresse : <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lead/mcs-2015-lead.pdf>.
- USGS (2014b) Minerals Information. Mineral Commodity Summaries. Manganese. Page web disponible à l'adresse : <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/manganese/mcs-2015-manga.pdf>.
- USGS (2014c) Minerals Information. Mineral Commodity Summaries. Zinc. Page web disponible à l'adresse : <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zinc/mcs-2015-zinc.pdf>.
- van der Weijden RD, Mahabir J, Abbadi A & Reuter MA (2002) Copper recovery from copper(II) sulfate solutions by reduction with carbohydrates. *Hydrometallurgy* 64(2): 131-146.
- Van Herck P, Vandecasteele C, Swennen R & Mortier R (2000) Zinc and lead removal from blast furnace sludge with a hydrometallurgical process. *Environmental Science & Technology* 34(17): 3802-3808.
- van Niekerk CJ & Allen DR (1977) The electrolytic extraction of zinc at the zinc corporation of south africa limited. *Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy* 77: 146-149.
- Vargas AMM, Martins AC & Almeida VC (2012) Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 195–196: 173-179.
- Veglio F, Beolchini F, Gasbarro A, Toro L, Ubaldini S & Abbruzzese C (1997) Batch and semi-continuous tests in the bioleaching of manganiferous minerals by heterotrophic mixed microorganisms. *International Journal of Mineral Processing* 50(4): 255-273.
- Veglio F & Toro L (1994) Fractional factorial experiments in the development of manganese dioxide leaching by sucrose in sulphuric acid solutions. *Hydrometallurgy* 36(2): 215-230.
- Veglio F, Volpe I, Trifoni M & Toro L (2000) Surface response methodology and preliminary process analysis in the study of manganiferous ore leaching by using whey or lactose in sulfuric acid solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39(8): 2947-2953.
- Veloso LRS, Rodrigues LEOC, Ferreira DA, Magalhães FS & Mansur MB (2005) Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources* 152: 295-302.
- Vracar RZ & Cerovic KP (2000) Manganese leaching in the $\text{FeS}_2\text{-MnO}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at high temperature in an autoclave. *Hydrometallurgy* 55(1): 79-92.
- Vu H, Jandova J, Lisa K & Vranka F (2005) Leaching of manganese deep ocean nodules in $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ solutions. *Hydrometallurgy* 77(1-2): 147-153.
- Ward C (2005a) *Hydrometallurgical processing of manganese containing materials*. Brevet U.S. No. 2005/0103163 A1.
- Ward C (2005b) *Improved hydrometallurgical processing of manganese containing materials*. Brevet mondial. No. 2012/012582 A1.
- Wei Q, Ren X, Du J, Wei S & Hu S (2010) Study of the electrodeposition conditions of metallic manganese in an electrolytic membrane reactor. *Minerals Engineering* 23(7): 578-586.
- Yan H, Chai L-y, Peng B, Li M, Peng N & Hou D-k (2014) A novel method to recover zinc and iron from zinc leaching residue. *Minerals Engineering* 55: 103-110.
- Yaozhong L (2004) Laboratory study : simultaneous leaching silver-bearing low-grade manganese ore and sphalerite concentrate. *Minerals Engineering* 17(9–10): 1053-1056.

- Zemaitis JF, Clark DM, Rafal M & Scrivner NC (1986a) Activity Coefficients of Multicomponent Strong Electrolytes. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., 10.1002/9780470938416.ch5. p 206-397.
- Zemaitis JF, Clark DM, Rafal M & Scrivner NC (1986b) Activity Coefficients of Single Strong Electrolytes. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, John Wiley & Sons, Inc., 10.1002/9780470938416.ch4. p 46-203.
- Zhang W & Cheng CY (2007a) Manganese metallurgy review. Part I : Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy* 89(3-4): 137-159.
- Zhang W, Cheng CY & Pranolo Y (2010) Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes. *Hydrometallurgy* 101(1-2): 58-63.
- Zhang W, Singh P & Muir D (2002) Oxidative precipitation of manganese with SO₂/O₂ and separation from cobalt and nickel. *Hydrometallurgy* 63(2): 127-135.
- Zhang WS & Cheng CY (2007b) Manganese metallurgy review. Part II : Manganese separation and recovery from solution. *Hydrometallurgy* 89(3-4): 160-177.

Annexe 1 : liste des sites sidérurgiques présentant des crassiers en France (MEDDE, 2015b)

Ville	Dernier exploitant	Description du site	Surface/Volume	Contaminants
Abscon 59215	BAIL INDUSTRIE	« Ancienne carrière de craie comblée partiellement avec des déchets industriels (sables de fonderie et scories d'aciérie) ».	32 000 t 17 ha	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
Bachant 59138	ICO et SIDEN	« Ancienne décharge interne d'une fonderie de fonte ayant reçu des sables de fonderie ».	22 000 m ³ 7000 m ²	
Marpent 59164	NETREL , aciérie de marpent	« Friche industrielle avec des sols pollués par des hydrocarbures et des décharges internes de déchets industriels (laitiers, crasses, sables de fonderie, poussières métalliques et boues roses) ».	35 ha.	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Cyanure, Hydrocarbures
Wasquehal 59290	SOCIETE CASE NEW HOLLAND FRANCE	« Ancienne décharge, dépôt de déchets industriels en provenance d'une usine de fabrication d'engins agricoles. Boues d'hydroxydes métalliques et sables de fonderie ».	90 000 m ³ 1,8 ha.	Cr, Pb, Zn Hydrocarbures
Grande- Synthe 59792	Vale - Manganese	« Bassins contenant des poussières de hauts fourneaux de ferromanganèse ».		Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, As, Pb, Mn
Denain 59220	ARCELOR MITTAL	« Ancien site sidérurgique et de dépôts situé sur les communes de DENAIN, LOURCHES et ESCAUDAIN ».	189 ha	HAP, Hydrocarbure, Pb, Sulfates
Lourches 59156	BAIL INDUSTRIE	« Site de dépôt de laitiers et de poussières de hauts fourneaux, scories d'aciérie, sulfates de fer et réfractaires usagés ».	40 ha 1 300 000 m ³ 2 000 000 t	Cr, Cu, Ni, Sulfates, Zn, As, Pb
Outreau 62230	Comilog	« Centre de stockage de déchets en provenance de fonderies, aciéries et hauts fourneaux et des usines de ferromanganèse ».	18.59 ha	Zn, Mn
Outreau 62230	Manoir Industries	« Depuis 1901, réception de déchets en provenance de fonderies, aciérie et hauts fourneaux ».	8.75 ha 449 954 m ³ .	Cd, HAP, Ni, Pb, Zn, As, Cyanures, Hydrocarbures.
Boulogne sur Mer 62202	Comilog	« Site divisé en deux secteurs qui fabriquait du ferromanganèse avec une capacité totale de production portée à 378 000 t/an avec des installations de traitement des effluents ».	39 ha	Cd, Cu, Ni, As, Cyanures, Hydrocarbures, Pb, Mn

Ancerville 55010	BAIL INDUSTRIE, ARCELOR	« La friche industrielle est constituée d'un ancien complexe industriel sidérurgique (Hauts fourneaux, aciéries, laminoirs avec un ancien crassier et des bassins de décantation des boues provenant du tréfilage. Actuellement la partie en friche du site est recouverte par une importante végétation ».	115 000 m ²	Zn, Pb
Dammarie- sur-Saulx 55144	FONDERIES ET ATELIERS SALIN	« Crassier avec des déchets principalement issus de l'activité de fonderie : laitiers, sables usés, fines de dépoussiérages divers. La hauteur du dépôt est d'environ 3m. La décharge a été colonisée par une végétation spontanée ».	2,5 ha	Cr, Cu, Ni
Vaucouleur s 55140	FONDERIES DE VAUCOULEURS	« Crassier sur lequel étaient déposés des sables de fonderie usés, des laitiers et des fines issues des installations de dépoussiérage de la Fonderie ».	3000 m ² 8000 m ³	Cu, Pb, Hydrocarbures
Auboué 54028	ARCELORMITTAL FRANCE	« Ancien site avec 3 hauts fourneaux. Les terrains sont recouverts de remblais constitués principalement de laitier de hauts fourneaux sur une épaisseur de 8 à 10 m ».	40 ha	As, Pb, Zn
Cutry 54151	ARCELORMITTAL France	« 20 bassins constitués de boues de lavage de gaz de hauts fourneaux et de boues d'aciéries de l'ancienne usine sidérurgique de Rehon. Les matériaux déposés dans les anciens bassins sont divers déchets sidérurgiques, des laitiers d'aciéries, des décombres divers, des boues provenant du lavage des gaz de hauts fourneaux, des boues d'aciéries et divers systèmes de dépoussiérage de l'usine. Ces bassins sont recouverts par une végétation spontanée ».	4 ha 600 000 m ³	Pb, Cr
Haucourt- Mouline 54254	ARCELORMITTAL France	« Dépôt de coproduits sidérurgiques (laitiers, poussières de gaz de hauts fourneaux, décombres divers, boues de laminoirs et de train à fil, déchets ménagers et divers) ».	3 500 000 m ³	Cr, Cu, Ni, As, Cyanure, Pb, Zn.
Herserange 54261	ARCELORMITTAL France	« Bassin à boues n° 1 avec des boues de lavage des gaz de hauts fourneaux. Les boues reposent à même le sol sans protection. Aujourd'hui ce bassin est entièrement recouvert et végétalisé. Bassin n° 2 qui a reçu principalement des boues de hauts fourneaux et des boues de filtration issues du train à feuillard et du traitement de l'acier en poche ».	Bassin 1 : 3 ha 240 000 m ³ Bassin 2 : 4 ha 240 000 m ³	Pb
Herserange 54261	STUL	« Activité de transformation de l'acier. L'usine sidérurgique a été construite sur un crassier (stockage de laitiers et de crasses de hauts fourneaux de l'usine de Senelle voisine) qui constitue une plate-forme de 8 m d'épaisseur ».		Cr, Cu, HAP, Pb, Zn
Homécourt 54310	ARCELORMITTAL FRANCE	« Complexe sidérurgique, composé d'une cokerie, d'une usine et de plusieurs crassiers et bassins à boues. Ce site a accueilli des activités connexes (casse-fonte, stockage de déchets...). Ces bassins ont recueilli les boues issues du traitement par décantation des eaux industrielles des hauts fourneaux de l'usine sidérurgique du Haut des Tappes ».		Cd, Cr, Cu, HAP, Hg, Ni, Zn, As, Hydrocarbures, Pb
Homécourt 54263	SOCIETE USINOR SACILOR	« Exploitation d'une cokerie jusqu'au début des années 1980. L'activité a définitivement cessé en 1981 et les infrastructures ont été démantelées en 1984 et 1985. De nombreuses études ont été réalisées sur ce site et des travaux de traitement de la pollution sur certaines zones ont été menés dans les années 2000 ».	9 ha	Cr, HAP, Cyanure, Pb, Zn

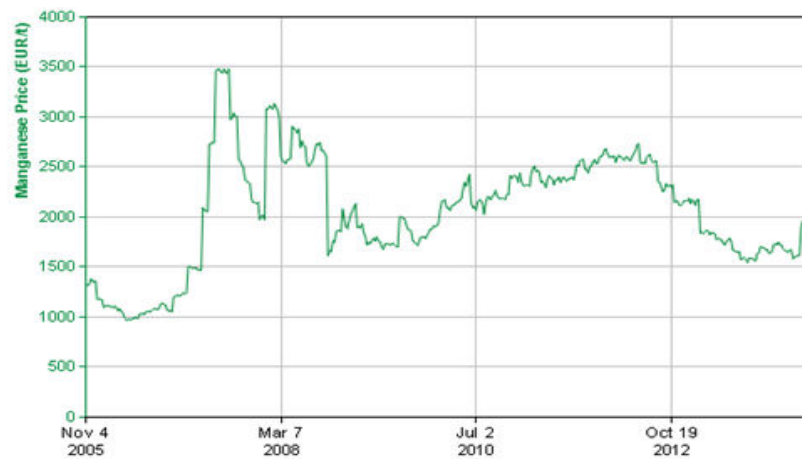
Joeuf 54280	SOGEPASS	« Ce site s'étend sur les bans communaux de Joeuf et Briey en Meurthe et Moselle et sur Moyeuvre-Grande en Moselle. Une activité sidérurgique, hauts fourneaux, agglomération, a été exercée sur le site depuis 1880 jusqu'en 1988. Aujourd'hui, une partie du site est occupé par la SLAG qui y exploite le crassier du Pérotin ».	60 ha	Cr, Cu, HAP, Ni, As, Hydrocarbures, Pb, Zn
Longlaville 54321	ARCELOR MITTAL France	« Ce site a accueilli des activités sidérurgiques dont une cokerie ».	30 ha	HAP, Cyanure, Hydrocarbures, Pb, Zn
Longlaville 54810	SLR - SOCIETE LORRAINE DE REVALORISATION	« Crassier constitué par la Sté des Hauts Fourneaux de la Chiers entre 1872 et 1979. Composition : laitiers, scories, décombres divers, réfractaires, scraps, poussières de gaz de hauts fourneaux. Un secteur ayant reçu des poussières d'aciéries a été recouvert et végétalisé afin de supprimer les risques liés aux envols de poussières ».	70 ha	Pb, Zn
Longwy 54323	ARCELOR MITTAL France	« En 1881, l'usine sidérurgique de la Chiers, du nom de la rivière qui coule aux abords, s'installe en fonds de vallée. Le site comprend de nombreuses installations dont 1 agglomération de minerais, 5 hauts fourneaux, 2 aciéries, des laminoirs, une usine électrique, des ateliers d'entretien ainsi qu'un réseau ferré interne ».	43 ha	Pb, Zn Hydrocarbures
Mont- Saint- Martin 54382	ARCELOR MITTAL France	« Bassin à boues situé sur un ancien crassier de la sidérurgie. Ce site était rattaché à l'usine de Mont-Saint-Martin, les activités métallurgiques ont débuté à l'époque gallo-romaine, mais la création de la première usine importante date de 1863. En 1961 un bassin à boues de haut fourneaux a été aménagé ».	1.35 ha 44 000 m ³	HAP, As, Pb, Zn
Neuves- Maisons 54230	SAM et ARCELOR MITTAL FRANCE	« Ancien crassier de la sidérurgie. Crassier décharge interne constitué à l'emplacement de gravière dans la nappe alluviale de la Moselle. Le crassier a été en partie exploité (zone hors alvéoles SAM) et présente aujourd'hui l'aspect d'une plate-forme d'environ 45 ha ».	45 ha	Cr, HAP, Pb
Pompey 54430	ARCELOR MITTAL France	Ancien site sidérurgique exploitant 3 hauts fourneaux, deux aciéries, des laminoirs et installations. L'usine exploitait également deux crassiers, les matériaux ont été repris et valorisés ou utilisés pour le comblement d'anciennes gravières sur le site. Deux bassins à boues ont également été comblés. Le site a été remblayé sur une épaisseur d'un mètre et végétalisé pour assurer une protection.	100 ha	Cr, HAP, Hg, Ni, BTEX, Cyanures, Hydrocarbures, Pb, Solvants halogénés, Zn
Hagondang e 57283	ARCELORMITTAL France	« Ensemble sidérurgique, constitué d'une usine et de sa cokerie comprenait : Une cokerie d'une surface d'environ 18 ha, une usine sidérurgique comprenant 6 hauts fourneaux des laminoirs et des centrales électriques, des aires de stockage de matériaux, de dépôts de poussières et de boues ».	435 ha	Cr, Cu, HAP, Ni, Pb, Zn, As, Cyanures
Moyeuvre- Petite 57492	ARCELORMITTAL France	« Le crassier du Conroy est constitué de déchets de l'activité sidérurgique déposés depuis les années 1880 jusqu'en 1988. Le crassier, qui s'étend sur 3 500 m de longueur et 200 m de largeur. Le crassier comporte plusieurs zones de bassins à boues de lavage des poussières de gaz de hauts fourneaux ; boues assimilées à des déchets dangereux ».	900 000 m ³	Cd, Cr, HAP, Pb, Zn, Hydrocarbures

Nilvange 57508	SLAG	« Le crassier de Nilvange est implanté sur les communes de Nilvange et d'Hayange, sur l'ancien site sidérurgique des hauts fourneaux de Knutange. Le crassier a reçu de 1897 jusqu'aux années 1970, de la crasse de hauts fourneaux ».	83 ha 8 300 000 m ³	HAP, Pb
Rombas 57591	ARCELORMITTAL FRANCE ET SOGEPASS	« Le crassier de ROMBAS a été créé en 1890, il s'étend sur les communes d'AMNEVILLE et de ROMBAS. Il a été utilisé pour la mise en dépôt ou en remblais de sous-produits et matériaux provenant de l'exploitation d'installations sidérurgiques (laitiers, boues de lavage des gaz de haut fourneau, boues d'aciéries et de laminoirs, scories, poussières de coulée continue, de station d'affinage, de fonte) ».	190 ha	Cd, Cu, HAP, Ni, Pb, Zn, As, Cyanures, PCB- PCT
Russange 57390	BAIL INDUSTRIE	« Ces bassins ont servi au stockage des boues de hauts fourneaux essentiellement, boues principalement contaminées par des métaux. Ces bassins à boues sont revégétalisés de façon naturelle ».		Cd, Cr, Cu, HAP, Ni, Pb, Zn, As, Hydrocarbures
Schoeneck 57350		« Crassier de la sidérurgie sarroise contenant des crasses, laitiers, scories, poussières et boues sidérurgiques, réfractaires de démolition. SOREPRO, filiale de la SAARSTAHL, reçoit les déchets sidérurgiques des aciéries sarroises, les prépare, en valorise une partie, met le reste en décharge ».	63 ha 11 000 000 m ³	Ba, Cu, HAP, Ni, As, Co, Hydrocarbures, Mo, Pb, Zn
Thionville 57672	ARCELORMITTAL France	« Avant 1959, le site était des terres agricoles, de 1959 à 1989, il a été utilisé pour la mise en dépôt de scories et de déchets d'origine sidérurgique, de décombres de démolition d'origines diverses. Aujourd'hui ce site est recouvert par de la végétation, arbres arrivant à maturité, buissons et plantes herbacées ».	8 ha 1 000 000 m ³	Cr, HAP, Ni, As, Pb, Sulfates
Thionville 57672	ARCELORMITTAL France	« Le site communément appelé « anciens laminoirs et crassier de Terville », est une partie de l'ancienne usine de Thionville, implantée sur les territoires des communes de THIONVILLE et de TERVILLE ».	50 ha	Cd, Cr, Cu, HAP, Hg, Ni, As, Hydrocarbures, Pb, Zn
Uckange 57270	BAIL INDUSTRIE	« Crassier de la sidérurgie constitué au cours des années par les hauts fourneaux d'Uckange ».		Cynure, Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, Hydrocarbures
Hierges 08320	BAIL INDUSTRIE	« Dépôt de crasses, laitiers et sables de fonderie et d'aciérie provenant d'un ancien site sidérurgique important et vieux de deux siècles installé sur le territoire des communes de HIERGES et VIREUX-MOLHAIN ».	56 ha	Cd, Cu, Hg, Se, As, Zn
Le Grand- Quevilly 76120	SITE EN RECHERCHE DE RESPONSABILITE	« Le site a été pollué essentiellement à partir de la cokerie des HFR et de ses installations annexes (distillerie de goudrons, fosses et réservoirs à goudrons, fosses à brai, épuration des gaz avec ses zones de régénération des matières épurantes (ferro-cyanures), usine à benzol, usine à sulfate) ».	2 ha 30000 t 25000 m ³	Cr, HAP, Hg, Cyanure, Hydrocarbures, Zn , Pb,

Annexe 2 : évolution du prix en €/T du Zn, Mn et Pb purs entre les années 2005 et 2015 (InfoMine, 2015)



Évolution du prix du Zn en €/T entre les années 2005 et 2015

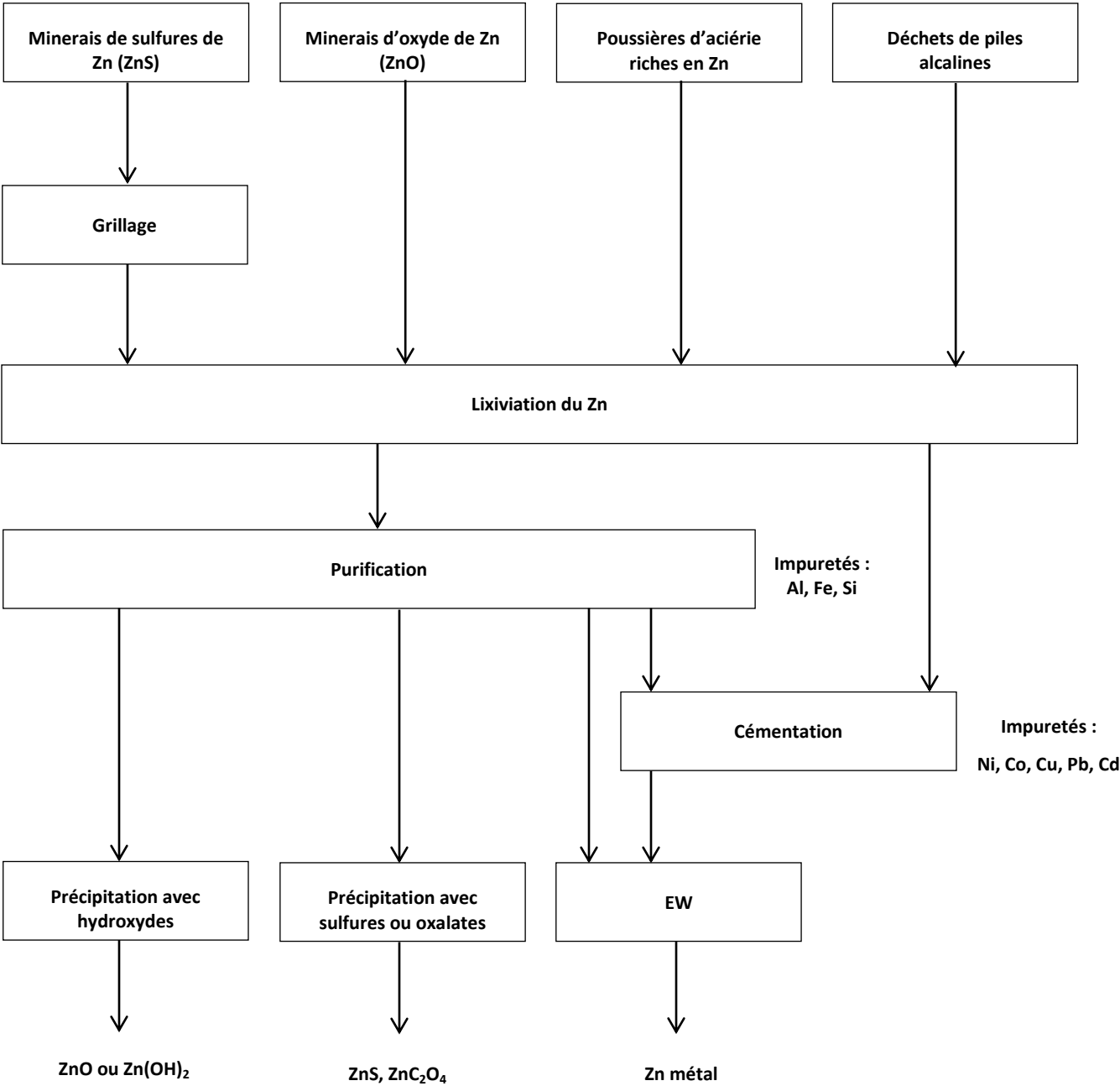


Évolution du prix du Mn en €/T entre les années 2005 et 2015

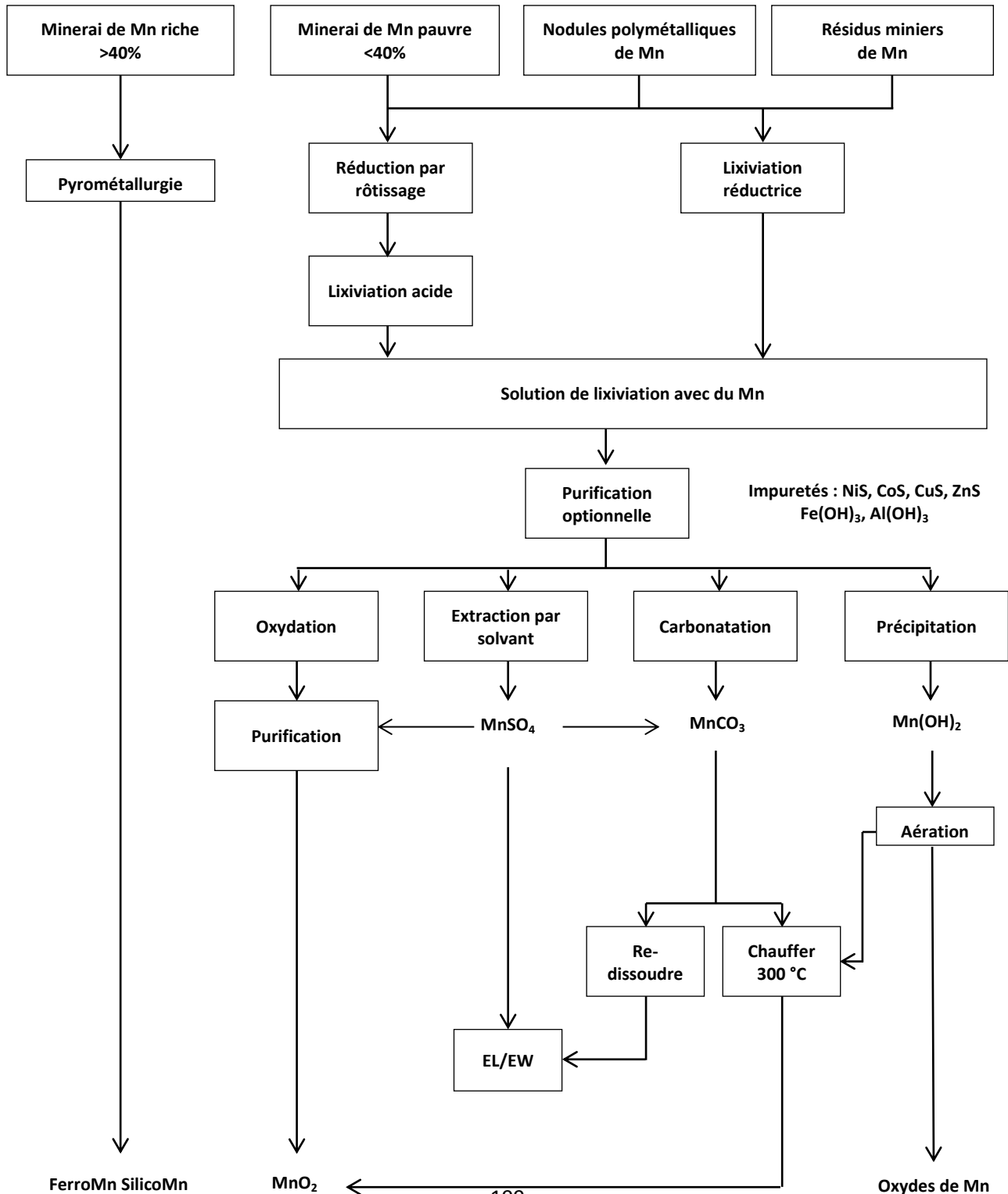


Évolution du prix du Pb en €/T entre les années 2005 et 2015

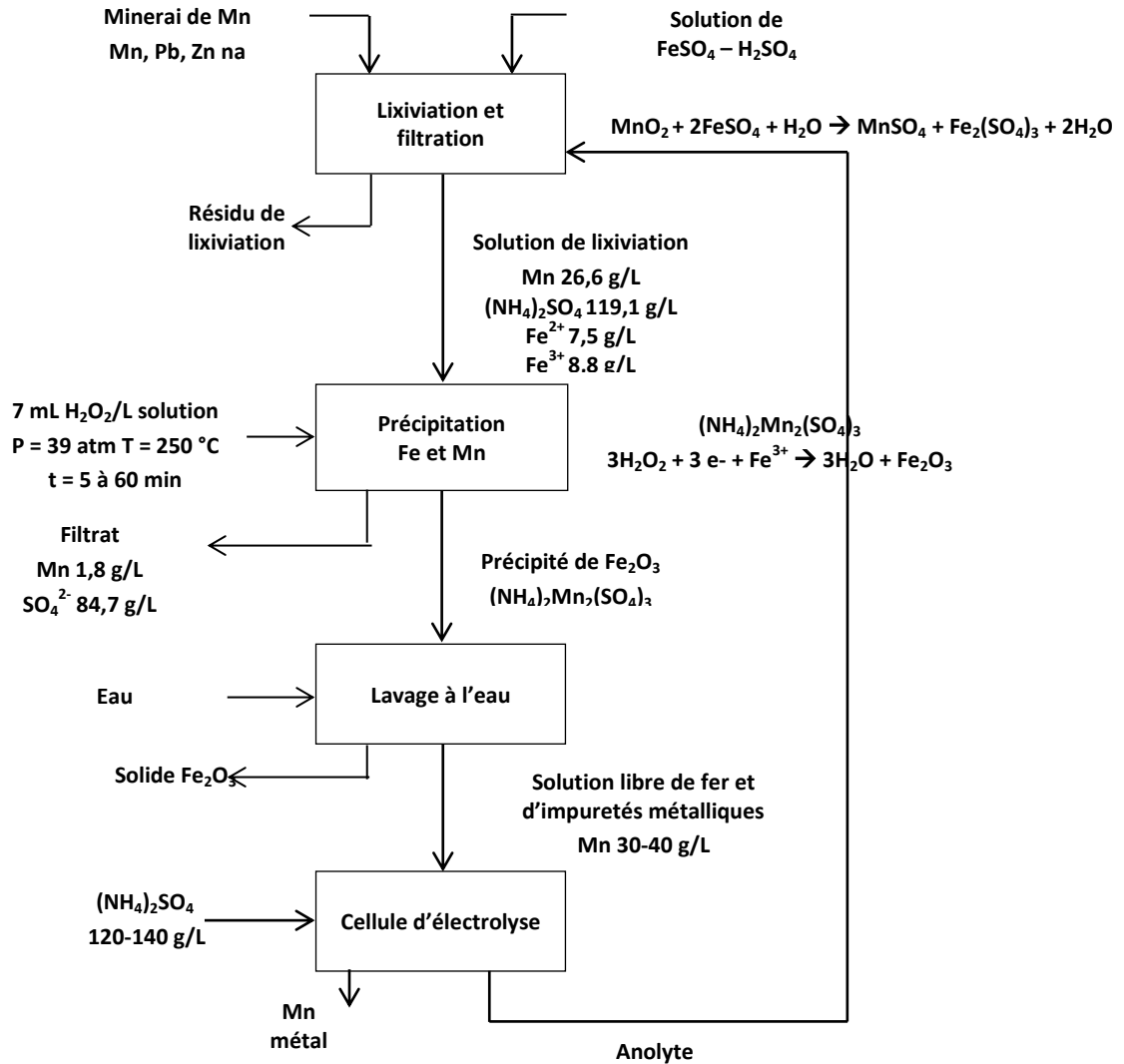
Annexe 3 : schéma d'un procédé hydrométallurgique de récupération du Zn



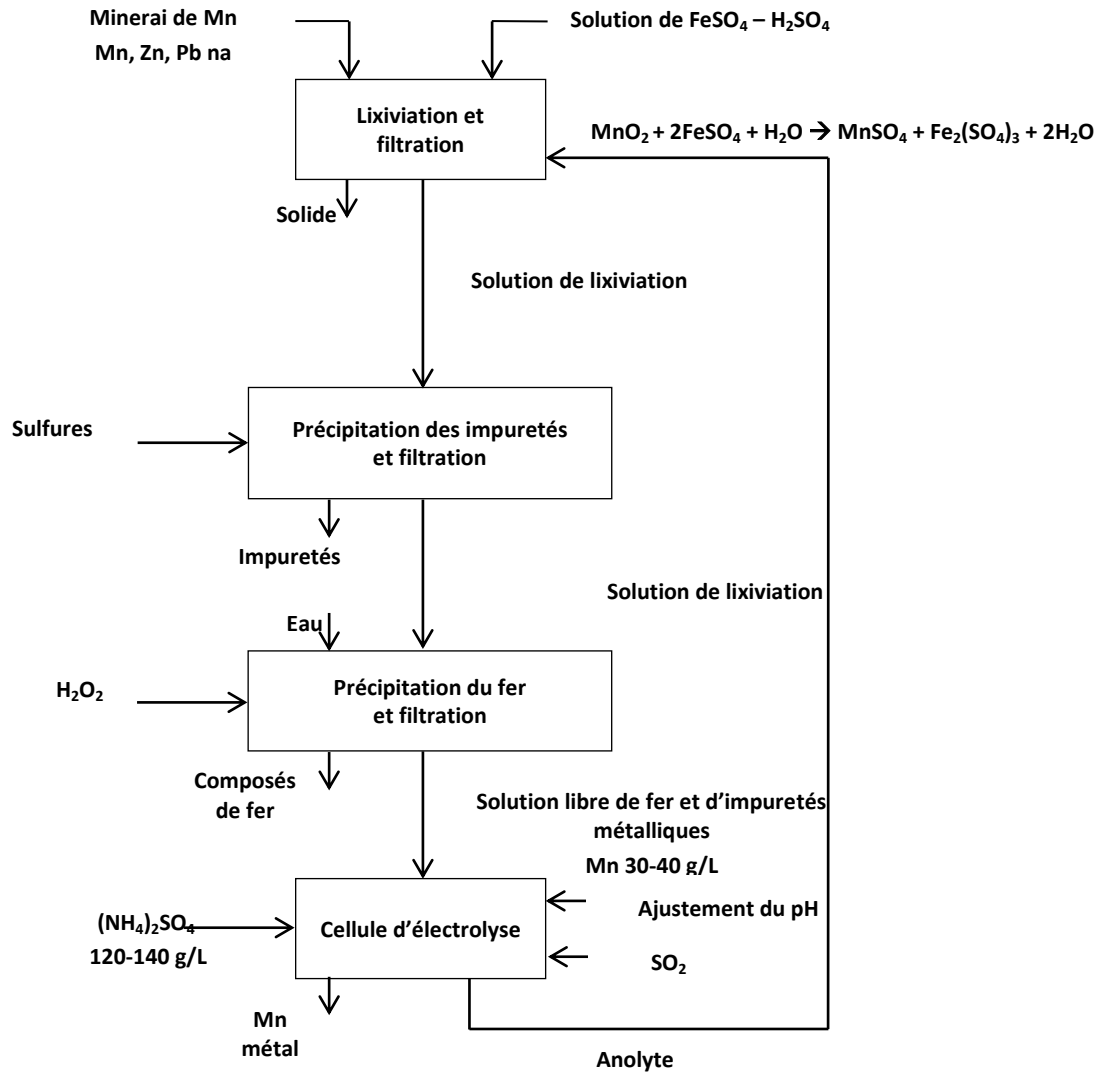
Annexe 4 : schéma d'un procédé hydrométallurgique de récupération du Mn (W. S. Zhang *et al.*, 2007b)



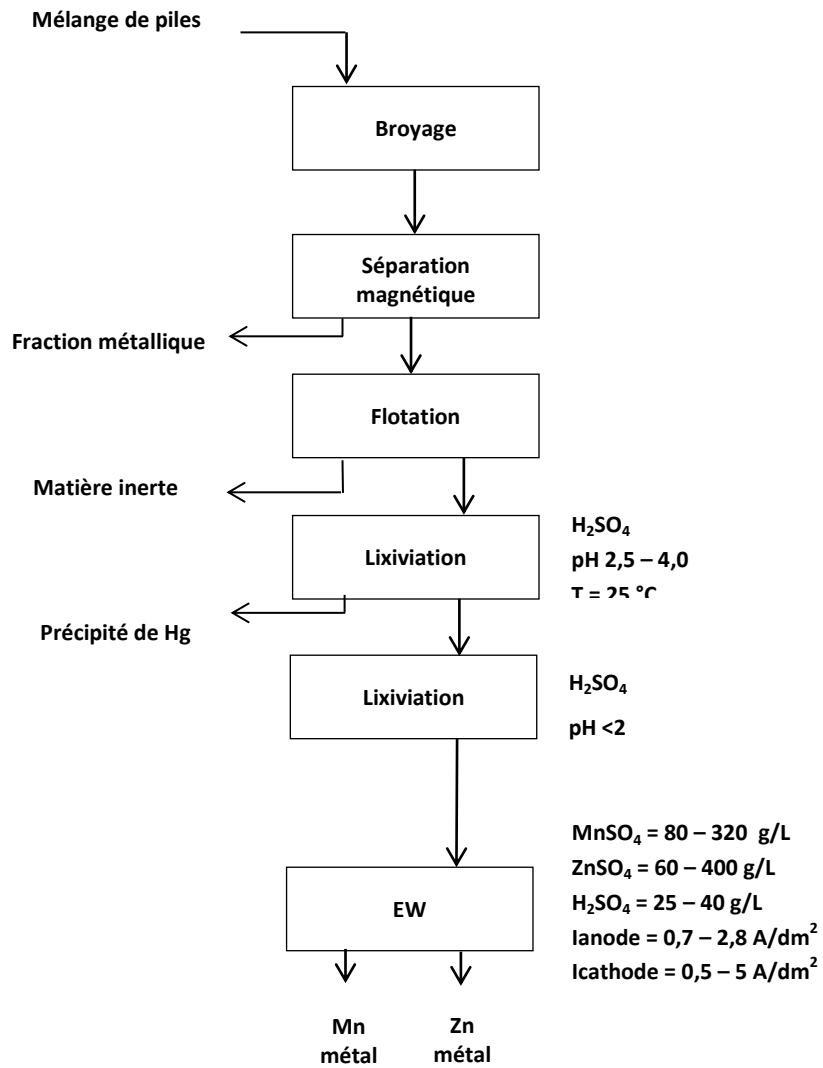
**Annexe 5 : schéma du premier procédé de lixiviation du Mn (Brantley
et al., 1968)**



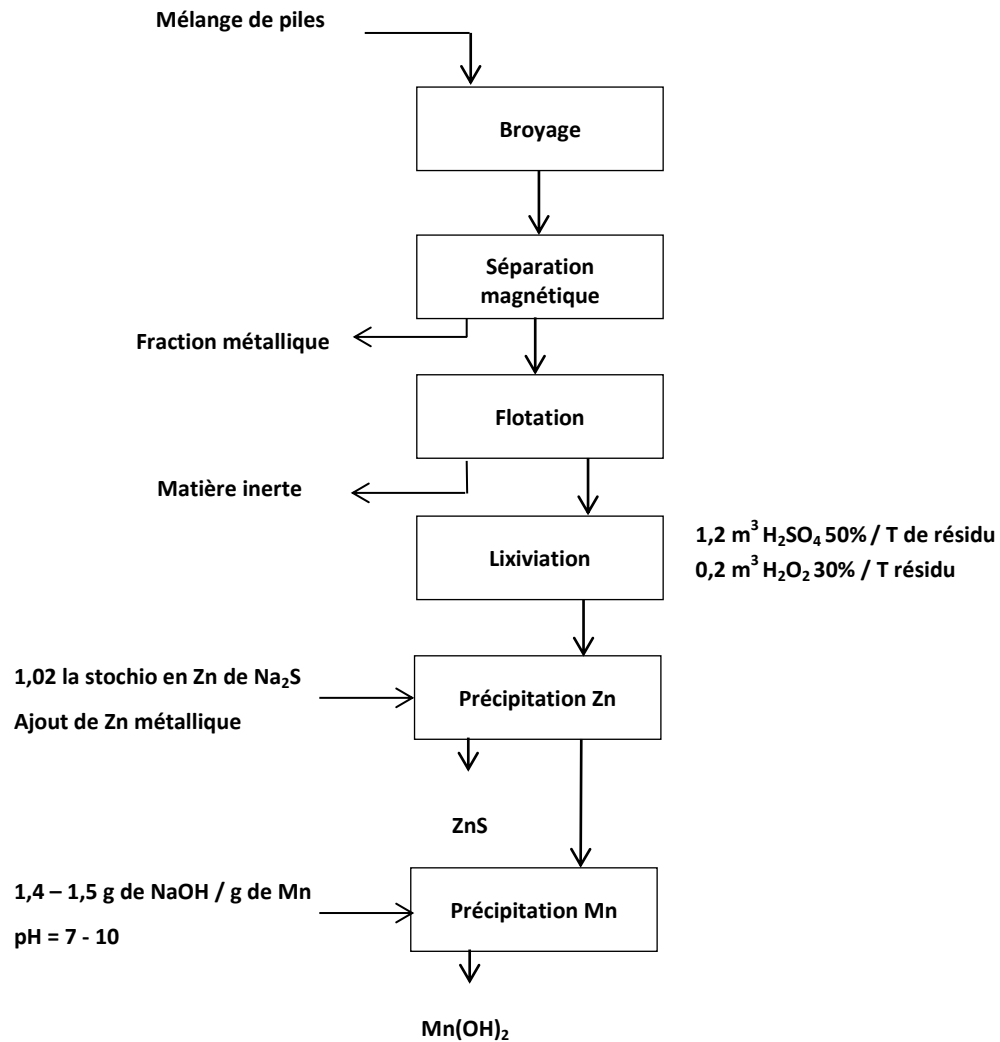
Annexe 6 : schéma du deuxième procédé de lixiviation du Mn (Brantley *et al.*, 1968)



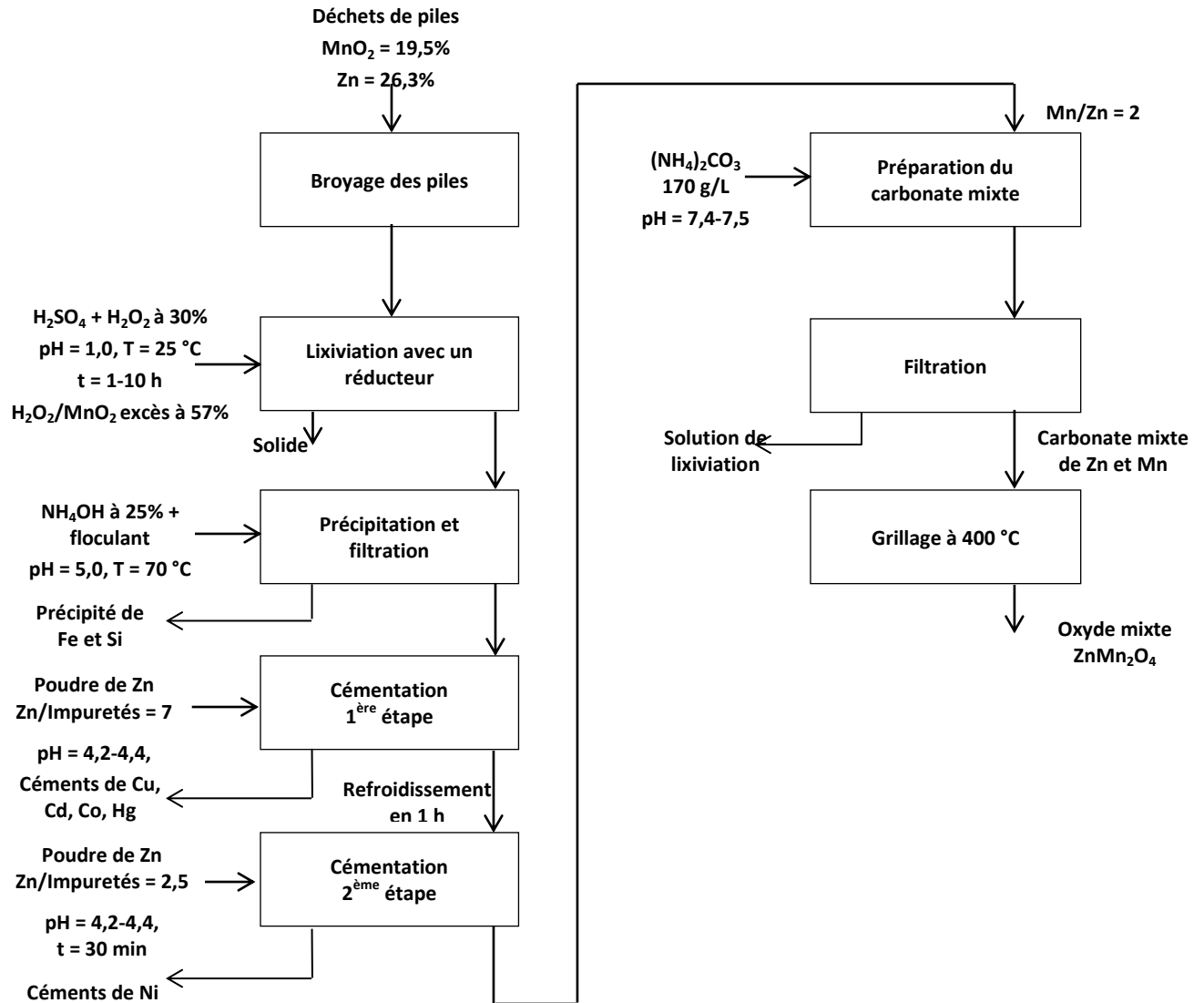
Annexe 7 : procédé de traitement des piles usagées par électrolyse (Poinsignon *et al.*, 1997)



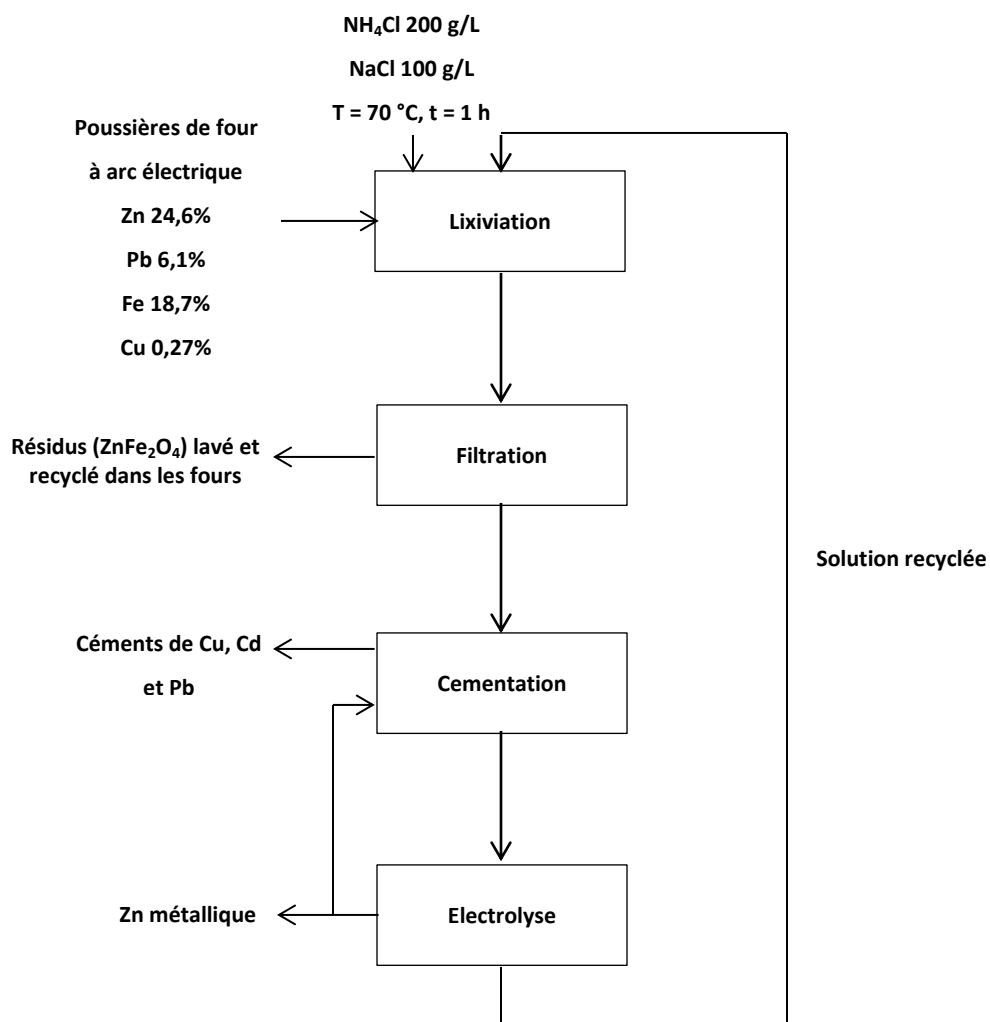
Annexe 8 : procédé de traitement de piles alcalines et salines pour la valorisation du Zn et du Mn (T'serstevens *et al.*, 2010)



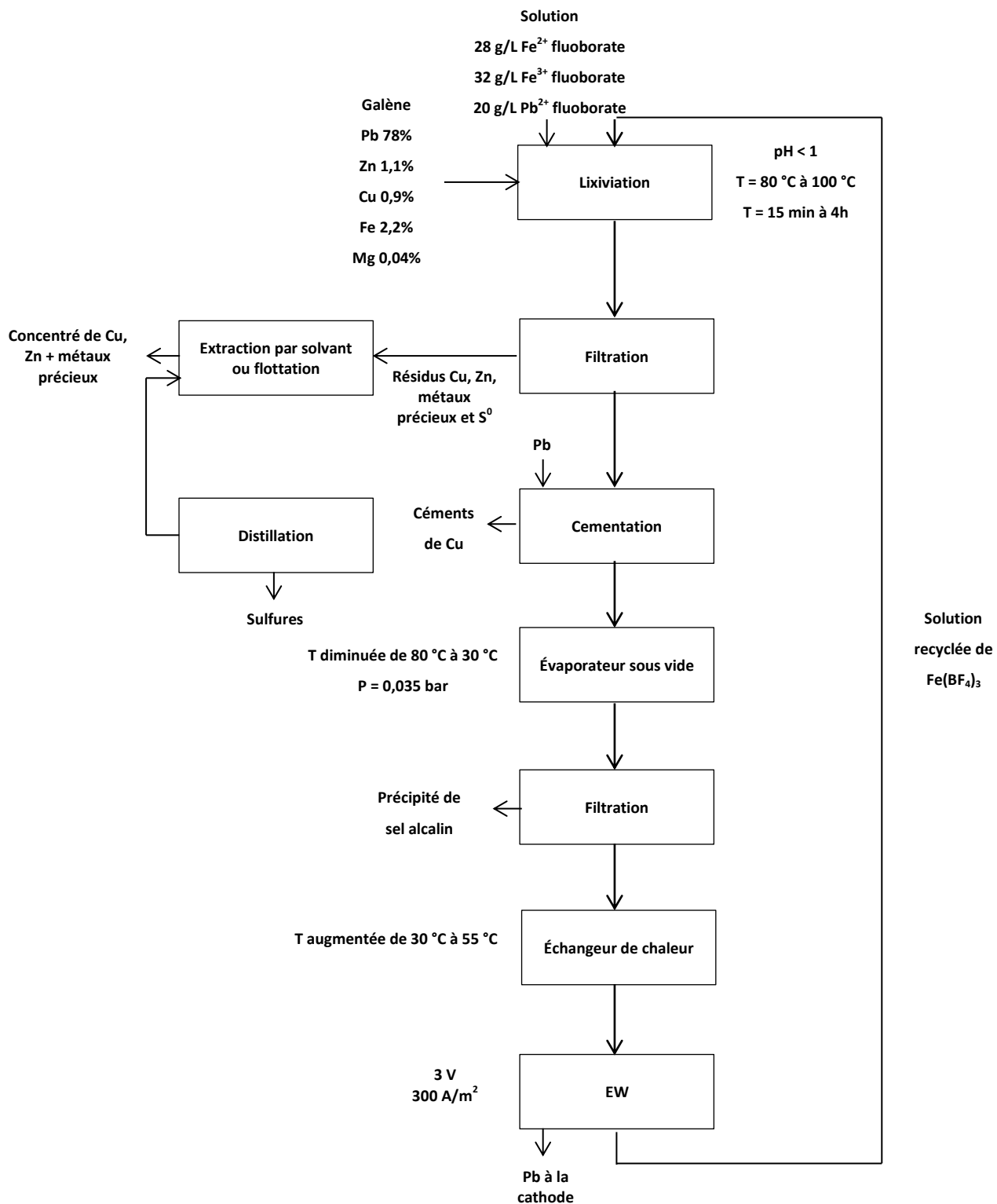
Annexe 9 : préparation d'oxyde mixte de Zn et de Mn à partir de déchets de piles (Biname *et al.*, 2010)



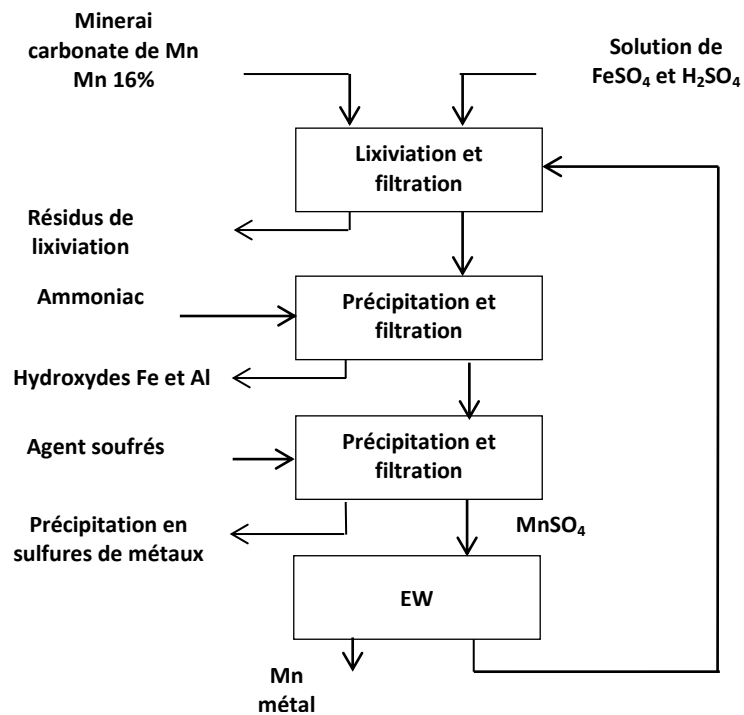
Annexe 10 : procédé EZINEX[®] pour récupérer Zn et Pb dans les poussières d'aciéries électriques (Olper *et al.*, 1993)



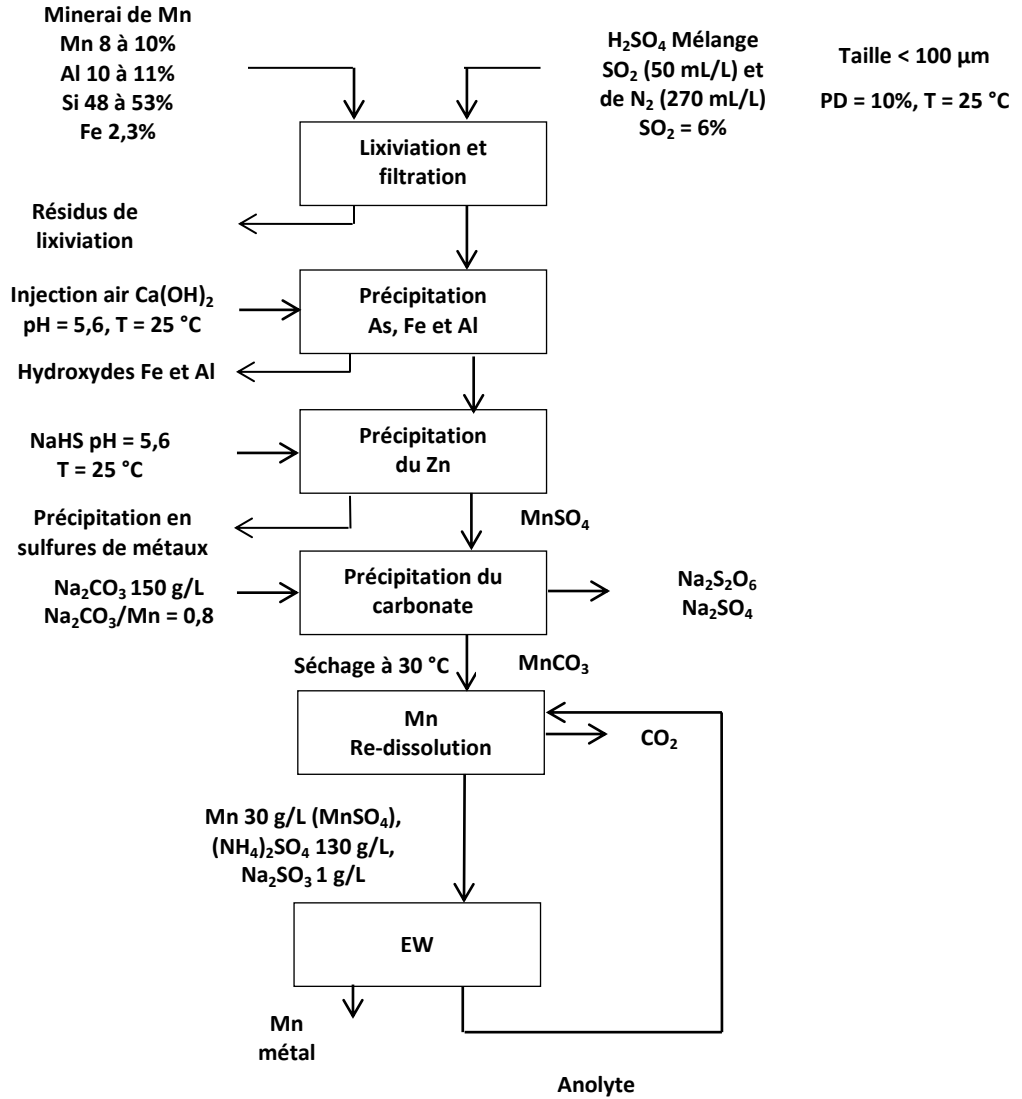
Annexe 11 : procédé FLUOBOR[®] pour récupérer le Pb dans la galène et les poussières d'aciérie (Maccagni *et al.*, 2014; Olper *et al.*, 1991)



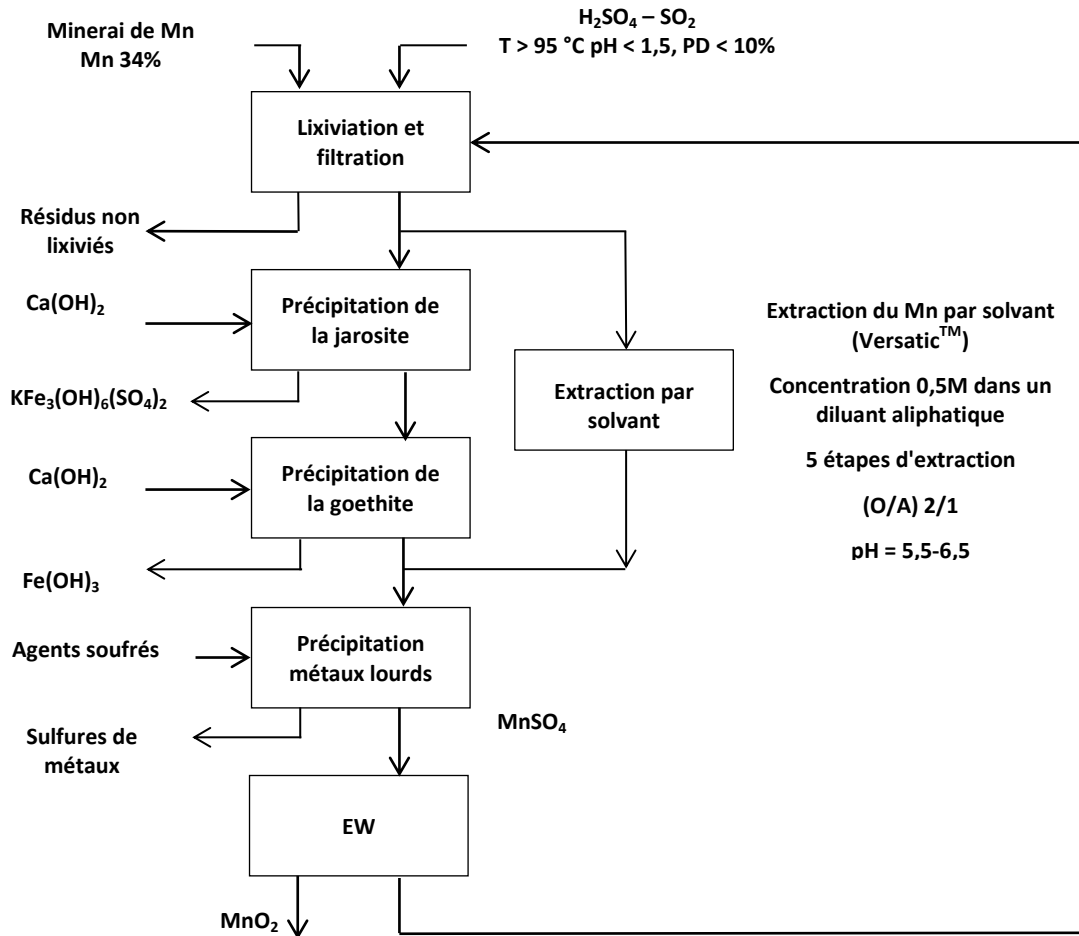
Annexe 12 : procédé de lixiviation du minerais de Mn utilisé par l'industrie chinoise (Duan *et al.*, 2011)



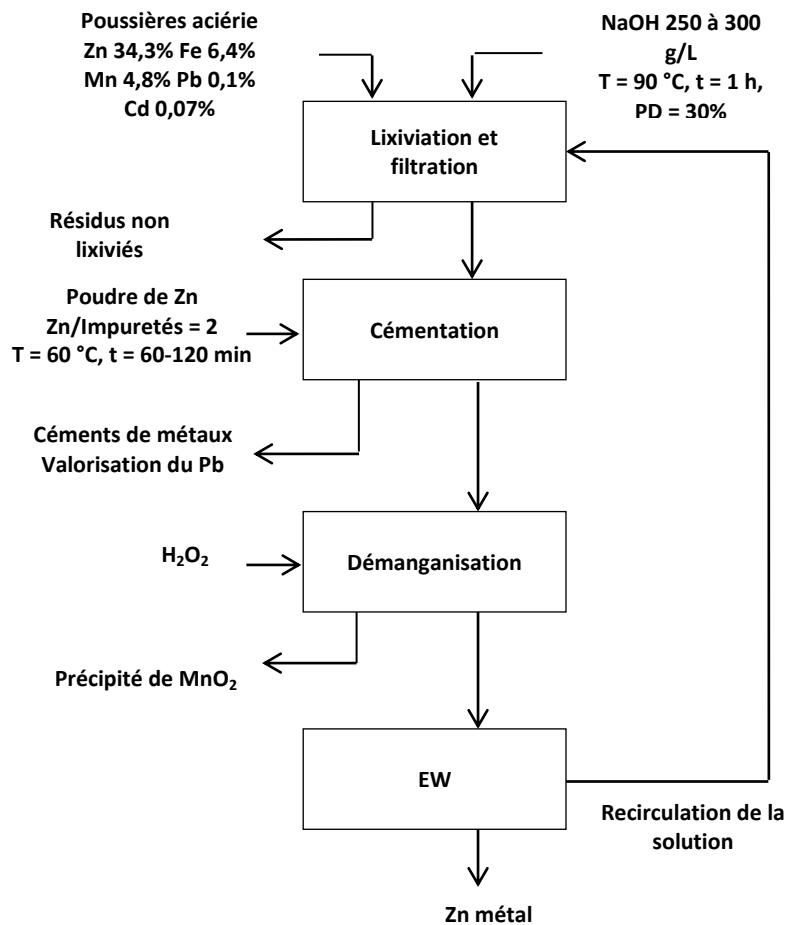
Annexe 13 : procédé de récupération du Mn issu de minerai à faible teneur (Chow *et al.*, 2012b)



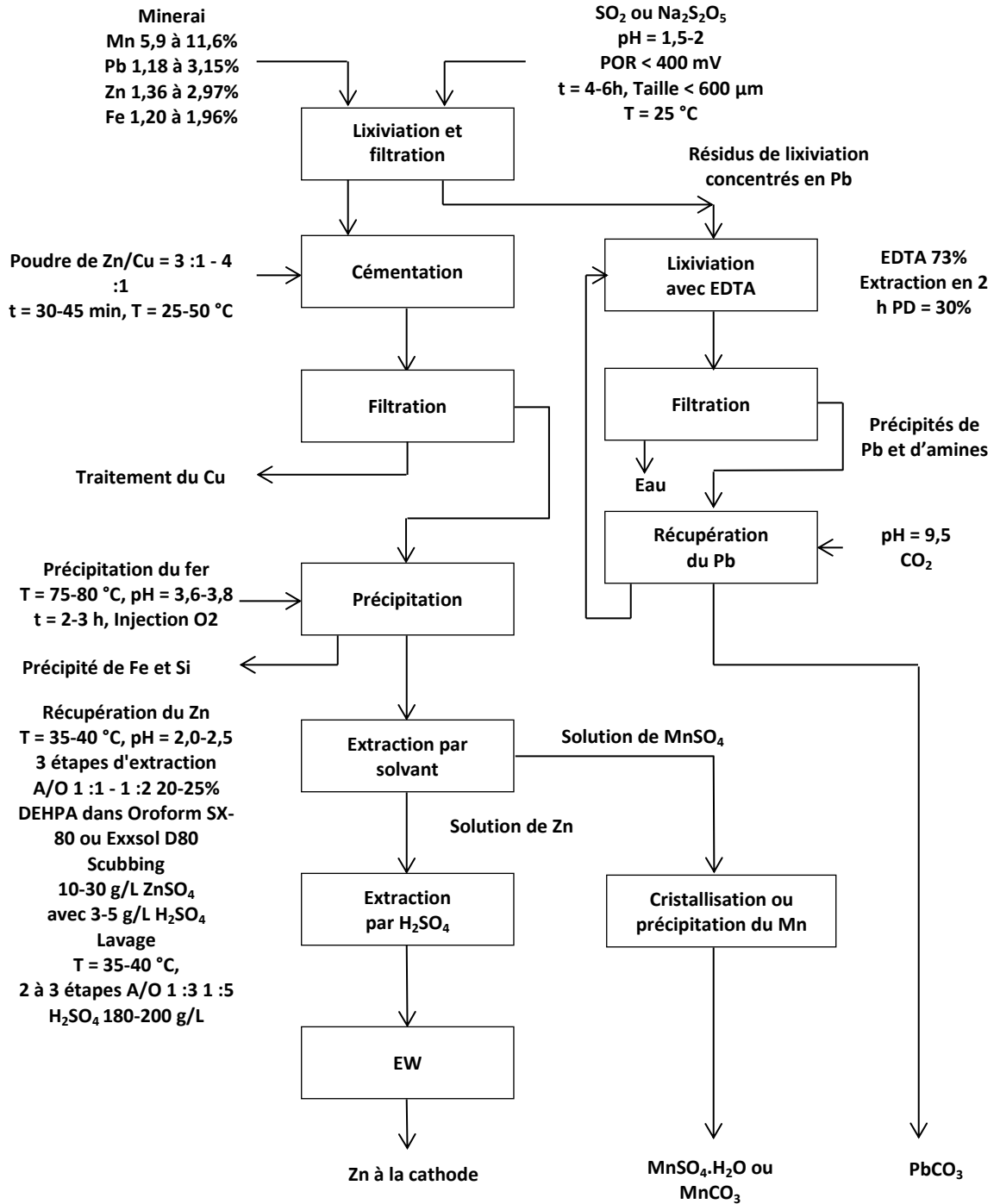
Annexe 14 : procédé hydrométallurgique de récupération du Mn (Ward, 2005a)



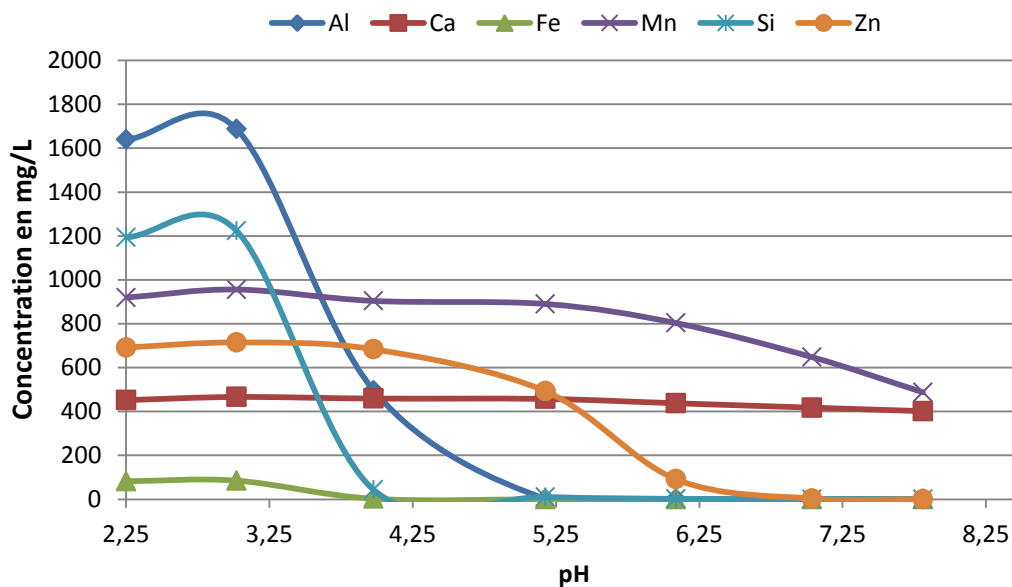
Annexe 15 : procédé et installation de traitement de déchets contenant du Zn (Charpentier *et al.*, 2008)



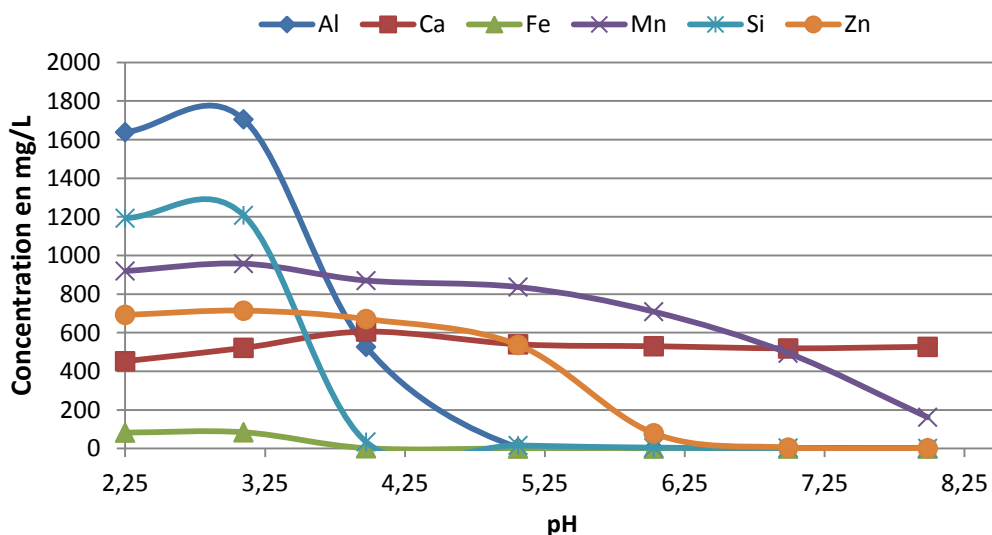
Annexe 16 : procédé de revalorisation d'un minerai de Mn, Zn et Pb (Owusu *et al.*, 2009)



Annexe 17 : variation de la concentration en éléments en solution en fonction du pH avec $Mg(OH)_2$ et $Ca(OH)_2$ à 25 °C



Variation la concentration en éléments en solution en fonction du pH avec $Mg(OH)_2$ à 25 °C



Variation de la concentration en éléments en solution en fonction du pH avec $Ca(OH)_2$ à 25 °C

**Annexe 18 : teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les
surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans
les boues de la couche A**

Lixiviats	pH	E (mV)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Zn	Na	S
L1	3,60	-	528	514	2,71	244	681	175	91,6	19,9	2283
L2	2,64	-	1700	504	11,6	185	464	797	291	10,0	4996
L3	1,50	-	1148	584	66,6	88,9	238	733	165	6,82	6450
Surnageant											
L1	4,75	-	36,8	484	2,15	236	645	152	87,9	1082	2137
L2	4,75	-	38,9	460	1,34	172	424	673	271	3685	4175
L3	4,75	-	36,7	493	1,04	79,0	204	566	147	5838	5383
Rendement massique d'extraction η_2 (%)											
L1	-	-	93,8	15,9	29,0	13,6	15,3	22,4	14,3	-	-
L2	-	-	98,1	25,3	90,6	23,9	25,2	30,8	23,8	-	-
L3	-	-	97,0	20,8	98,5	16,5	19,3	27,4	15,9	-	-
	Vboue (mL)	VNaOH (mL)	Boues de précipitation (g/kg sec)								
L1	85	19,2	123	14,5	0,30	8,00	17,6	5,98	3,01	29,1	79,9
L2	127	74,2	113	8,55	0,80	4,06	7,68	13,6	4,71	69,5	109
L3	192	119	94,6	10,1	0,80	1,59	3,87	13,1	2,70	115	132

**Annexe 19 : teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les
surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans
les boues de la couche D**

Lixiviats	pH	E (mV)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Zn	Na	S
L1	5,02	233	2,80	513	0,00	236	291	437	162	35,3	1131
L2	3,35	530	941	473	8,08	295	512	1001	753	21,6	3570
L3	3,00	671	1893	478	85,5	190	608	882	800	11,0	5373
Surnageant											
L1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L2	4,75	593	49,5	349	0,0	215	382	732,4	562	1310	2508
L3	4,75	645	54,2	344	1,2	131	443	629,3	587	2714	3547
Rendement massique d'extraction η_2 (%)											
L1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L2	-	-	95,6	38,6	100	39,3	37,8	39,0	37,8	-	-
L3	-	-	98,0	48,6	99,0	50,5	48,0	49,1	47,7	-	-
	Vboue (mL)	VNaOH (mL)	Boues de précipitation (g/kg sec)								
L1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L2	167	11,4	80,1	9,02	0,56	6,78	8,92	17,4	12,4	28,7	77,5
L3	317	70,7	90,7	8,96	0,56	4,80	10,5	15,1	13,1	61,3	109

**Annexe 20 : teneurs en métaux (mg/L) dans les lixiviats et les
surnageants après précipitation et rendements d'extraction en % dans
les boues de la couche Mixte**

Lixiviats	pH	E (mV)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Zn	Na	S
L1	4,28	383	63,7	498	1,0	330	401	325	319	30,5	1394
L2	3,32	667	1352	460	12,9	309	461	749	874	16,0	4157
L3	2,20	735	1817	460	317	189	348	759	840	7,61	5409
Surnageant											
L1	4,75	484	26,1	379	0,1	267	321	278	264	86,7	1146
L2	4,75	582	51,4	344	0,8	226	347	546	662	2029	2936
L3	4,75	665	75,4	431	1,4	174	329	703	779	4060	4648
Rendement massique d'extraction η_2 (%)											
L1	-	-	63,4	31,9	88,8	27,6	28,4	23,5	26,1	-	-
L2	-	-	96,9	38,7	94,7	39,9	38,4	40,3	38,0	-	-
L3	-	-	96,1	11,9	99,6	13,7	11,0	12,9	12,9	-	-
	Vboue (mL)	VNaOH (mL)	Boues de précipitation (g/kg sec)								
L1	20	1,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L2	205	53,3	117	10,8	8,29	6,74	9,01	17,0	18,0	67,0	120
L3	190	89,6	102	8,33	1,40	4,11	5,69	14,4	13,5	70,6	114

Résumé: Entre le milieu du XIX^{ème} et du XX^{ème} siècle, le secteur sidérurgique a été l'une des principales sources de richesse en France. Toutefois, la production de ferromanganèse a généré une quantité considérable de déchets, notamment lors du lavage des fumées des hauts fourneaux. Ces boues d'épuration, riches en zinc (Zn), manganèse (Mn) et plomb (Pb) (5 à 40% en masse), ont été déposées dans des bassins de décantation en périphérie des sites sidérurgiques. Depuis la fermeture des usines, ces terrains sont restés en l'état et certains, comme à Pompey (Lorraine), ont été progressivement colonisés par la végétation. Compte tenu des risques sanitaires liés aux concentrations en métaux, une décontamination semble inévitable. Néanmoins, on prend conscience aujourd'hui de l'épuisement des ressources, et ces bassins apparaissent comme un gisement de ressources secondaires. Ce travail vise à développer un procédé hydrométallurgique pour extraire Zn, Mn et Pb de ces résidus, dans l'optique de récupérer ces métaux sous forme pure et revalorisable, tout en décontaminant ces sites. Tout d'abord, les expériences ont permis déterminer les conditions optimales (quantité d'acide, temps, température, ajout de réactifs, densité de pulpe) pour parvenir à extraire sélectivement Zn et Mn contenus dans les boues et former un résidu riche en Pb. Le Zn a été ensuite récupéré sous forme de ZnO ou ZnS par précipitation ou sous forme métallique par électrodéposition. Enfin, le Mn a été précipité sous forme de MnCO₃ avec une concentration acceptable en impuretés. Une étude-technico économique a été réalisée pour évaluer l'intérêt de l'industrialisation du procédé.

Mots clés : manganèse, zinc, ferromanganèse, bassin de décantation, lixiviation, précipitation, électrodéposition

Abstract: During the XIXth and XXth centuries, steel industry has been one of the main sources of wealth in France. However, ferromanganese manufacturing has produced huge quantities of wastes, for instance after blast-furnace gas washing. The residual sludge, containing high concentrations of zinc (Zn), manganese (Mn) and lead (Pb) (5 to 40 wt %), has been deposited in ponds, in the vicinity of steel-making plants. Since plant closure, these fields have been left untouched; some of them, like in Pompey (Lorraine) have been colonized by vegetation. These sites may be considered as a threat to health and environment and should be cleaned up. Nevertheless, with awareness of metal shortage, these ponds may be considered as deposits of secondary resources. This works aims at designing a hydrometallurgical process to extract Zn, Mn and Pb from these residues and recover them in a valuable form, while decontaminating the sites. At first, experiments have enabled us to determine the optimal conditions (acid concentration, duration, temperature, reactant addition, pulp density) to extract selectively Zn and Mn from the sludge and leave a Pb-rich residue. Then, Zn was recovered as ZnO or ZnS after precipitation or as Zn after electrowinning. Mn was recovered as MnCO₃ at an acceptable purity. A technico-economic study has been done to assess the industrial interest of the process.

Key words: manganese, zinc, ferromanganese, settling pond, leaching, precipitation, electrowinning