



HAL
open science

Recherche de protocoles de valorisation des poussières d'aciérie électrique par voie hydrométallurgique

Nathalie Leclerc

► **To cite this version:**

Nathalie Leclerc. Recherche de protocoles de valorisation des poussières d'aciérie électrique par voie hydrométallurgique. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 2001. Français. NNT : 2001METZ005S . tel-01775455

HAL Id: tel-01775455

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775455v1>

Submitted on 24 Apr 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>

THESE

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Chimie Minérale et Analytique)

par

Nathalie LECLERC

RECHERCHE

**DE PROTOCOLES DE VALORISATION
DES POUSSIÈRES D'ACIERIE ELECTRIQUE
PAR VOIE HYDROMETALLURGIQUE**

Soutenance prévue le 16 Mars 2001 devant la commission d'examen

Membres du jury

Rapporteurs : A. NAVARRO, Professeur (INSA Lyon)

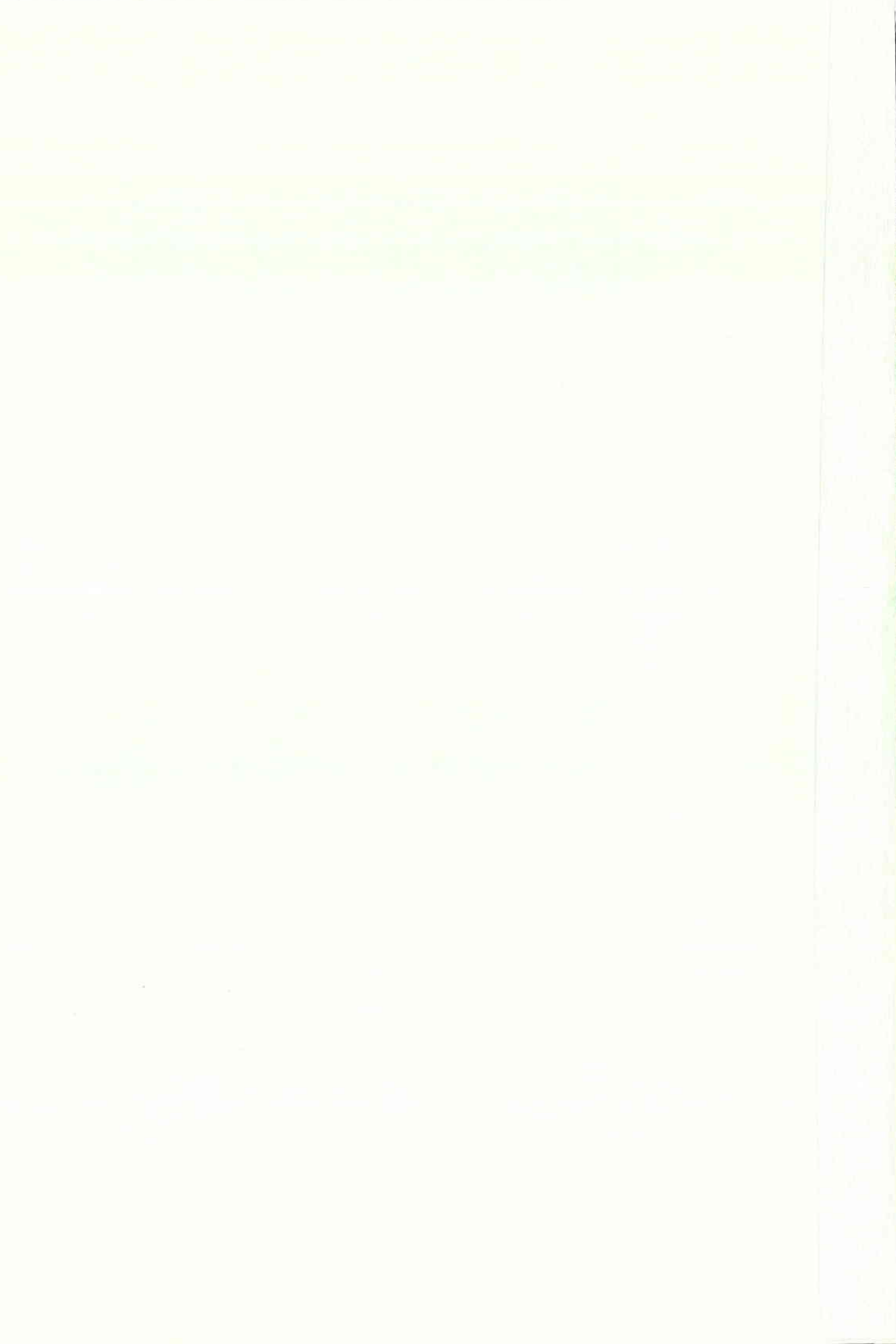
A. VAN LIERDE, Professeur (Université Catholique de Louvain)

Examineurs : J.P. BARBIER, Professeur (Université de Reims)

F. KLEIN, Docteur d'état (LECES Maizières-les-Metz)

E. MEUX, Maître de Conférences (Université de Metz)

J.M. LECUIRE, Professeur (Université de Metz)



BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	2001 0145
Cote	S/M3 01/5
Loc	Magasin



UNIVERSITE DE METZ

UMR CNRS 75-55

THESE

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Chimie Minérale et Analytique)

par

Nathalie LECLERC

RECHERCHE

**DE PROTOCOLES DE VALORISATION
DES POUSSIÈRES D'ACIERIE ELECTRIQUE
PAR VOIE HYDROMETALLURGIQUE**

Soutenance prévue le 16 Mars 2001 devant la commission d'examen

Membres du jury

Rapporteurs : A. NAVARRO, Professeur (INSA Lyon)

A. VAN LIERDE, Professeur (Université Catholique de Louvain)

Examineurs : J.P. BARBIER, Professeur (Université de Reims)

F. KLEIN, Docteur d'état (LECES Maizières-les-Metz)

E. MEUX, Maître de Conférences (Université de Metz)

J.M. LECUIRE, Professeur (Université de Metz)



A mes parents et Jean-Habib

A Anaïs, Lysa et Emilien



Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Professeur Jean-Marie LECUIRE pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Sa gentillesse, ses compétences scientifiques et sa disponibilité m'ont permis d'effectuer ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie le Professeur J-P. BARBIER de l'Université de Reims d'avoir présidé ce jury.

Je suis très honorée que les professeurs A. VAN LIERDE et A. NAVARRO aient accepté d'être mes rapporteurs. Malgré leur emploi du temps très dense, ils ont pris le temps de juger ce travail, je les en remercie vivement.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements au Docteur F. KLEIN pour sa participation au jury.

Je remercie de tout cœur Eric MEUX, qui a co-encadré cette thèse, pour tous les conseils qu'il m'a prodigués. La confiance qu'il m'a accordée et son amitié sont pour moi très précieuses et ont largement contribué à rendre ces années de thèse très agréables.



J'adresse un grand merci aux autres membres du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux et tout particulièrement à Clotilde BOULANGER qui est devenue, au fil de ces années, une amie. Je remercie également Marc BELEY et Nicolas STEIN pour leurs conseils avisés et leur gentillesse.

Les copains qui ont toujours été présents, dans les bons moments comme dans les plus difficiles: Boon, Pinot, Spiff, Zainhia, Marco, Florence, Virginie...Et surtout Stéphanie dont la gentillesse et l'amitié ont été pour moi d'un grand réconfort. Merci à vous tous.

Enfin, je voudrais exprimer toute ma reconnaissance et mon affection à mes parents. Sans leur soutien moral et financier je n'aurais jamais pu accomplir ce travail. Je les remercie de tout mon cœur. J'adresse également un tendre merci à Jean-Habib et à toute ma famille pour leur patience et pour leur confiance infaillible.



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: SITUATION DU PROBLEME - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. LA SIDÉRURGIE	3
A. GÉNÉRALITÉS	3
B. LES DEUX GRANDES FILIÈRES DE PRODUCTION DE L'ACIER	3
C. RÉPARTITION DE LA PRODUCTION	4
D. LES CO-PRODUITS SIDÉRURGIQUES ET LEUR GESTION	6
II. CADRE RÉGLEMENTAIRE DE LA GESTION DE DÉCHETS	8
A. LÉGISLATION EUROPÉENNE	8
B. LÉGISLATION FRANÇAISE	8
III. L'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE	10
A. LA CHARGE	11
B. LE FOUR À ARC ÉLECTRIQUE	11
C. LE SYSTÈME DE DÉPOUSSIÉRAGE	15
D. MÉCANISMES D'ÉMISSION DES POUSSIÈRES	17
IV. LE DEVENIR DES POUSSIÈRES D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE	19
A. LES PROCÉDÉS DE SOLIDIFICATION / STABILISATION :	19
1. TRANSFORMATION PHYSIQUE	19
α. Stabilisation par liants hydrauliques	19
β. Formation de céramiques	20
γ. Vitrification	21
2. TRANSFORMATION CHIMIQUE DES CONSTITUANTS	22
α. Le procédé EDAP d'inertage à sec des poussières	22
β. Le procédé Daïdo Tokushuko KK	22
B. LA VALORISATION	23
1. POURQUOI VALORISER LES POUSSIÈRES D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE ?	23
2. LES PROCÉDÉS PYROMÉTALLURGIQUES	24
α. Le procédé Waelz	24

β. Four à torche à plasma	26
χ. Procédé Kawasaki Steel's corp.	27
δ. Conclusion	28
3. LES PROCÉDÉS HYDROMÉTALLURGIQUES	28
α. Le procédé REZEDA	29
β. Le procédé EZINEX	30
χ. Le procédé Terra Gaïa	32
δ. Conclusion	34

CHAPITRE II : CARACTÉRISATION CHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE DES POUSSIÈRES

I. INTRODUCTION	35
II. ANALYSE CHIMIQUE	36
A. PRINCIPE ET PROTOCOLE OPÉRATOIRE	37
1. ATTAQUE HCL	37
2. ATTAQUE ACÉTATE D'AMMONIUM	37
B. RÉSULTATS	38
III. ANALYSE MINÉRALOGIQUE	40
A. ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE	40
1. LES POUSSIÈRES D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE :	41
α. Diffractogrammes obtenus sur les poussières brutes	41
β. Discussion	43
2. LA CALCINE ET L'OXYDE PYROMÉTALLURGIQUE :	44
α. Diffractogrammes obtenus sur les échantillons bruts	44
β. Discussion	45
B. ETUDE EN MICROSCOPIE À BALAYAGE ÉLECTRONIQUE	45
1. ETUDE DES POUSSIÈRES D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE	46
2. ETUDE DE LA CALCINE ET DE L'OXYDE PYROMÉTALLURGIQUE	52
IV. TEST DE LIXIVIATION	53
A. TEST AFNOR X 31-210	53
B. CONDITIONS OPÉRATOIRES	53
C. RÉSULTATS	54

CHAPITRE III : RECHERCHE D'UN TRAITEMENT DE LIXIVIATION SELECTIVE

I. INTRODUCTION	58
II. ASPECT CINÉTIQUE DE LA LIXIVIATION DES OXYDES	60
III. ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA LIXIVIATION COMPLEXANTE DES OXYDES	63
A. CHOIX DES LIGANDS	64
B. DIAGRAMMES DE PRÉDOMINANCE DES ESPÈCES EN FONCTION DU PH	66
C. SOLUBILITÉ APPARENTE DES OXYDES EN FONCTION DU PH	70
1. SOLUBILITÉ APPARENTE DES OXYDES EN ABSENCE DE COMPLEXANT AUTRE QUE OH ⁻	70
α. Tracé des courbes de solubilité apparente en fonction du pH	70
β. Discussion	74
γ. Conclusion	74
2. SOLUBILITÉ APPARENTE DES OXYDES EN PRÉSENCE D'UN RÉACTIF COMPLEXANT	74
α. En milieu NTA	76
β. En milieu trien	77
γ. En milieu EDTA	77
χ. En milieu pyrophosphate	78
D. CONCLUSION	79
IV. ETUDE EXPÉRIMENTALE	80
A. PRÉPARATION DES RÉACTIFS	80
1. PRÉPARATION DU RÉACTIF À BASE DE NTA	80
2. PRÉPARATION DU RÉACTIF À BASE DE PYROPHOSPHATE	81
3. PRÉPARATION DU RÉACTIF À BASE DE TRIEN	81
4. PRÉPARATION DU RÉACTIF À BASE D'EDTA	82
B. LIXIVIATION DES OXYDES DE ZINC, DE PLOMB ET DE FER	82
1. MODE OPÉRATOIRE	83
2. RÉSULTATS	83
3. DISCUSSION	84
α. Lixiviation par le pyrophosphate	84
β. Lixiviation par la trien	85
γ. Lixiviation par l'EDTA	86
χ. Lixiviation par la NTA	86
4. CONCLUSION	87

CHAPITRE IV : TRAITEMENT DES LIXIVIATS
--

I. RÉCUPÉRATION PAR PRÉCIPITATION CHIMIQUE	88
A. GÉNÉRALITÉS	88
B. ASPECT THÉORIQUE – PRÉVISION DES RÉACTIONS	89
1. SOLUBILITÉ APPARENTE DES SULFURES MÉTALLIQUES EN MILIEU NTA ET TRIEN	89
α. Calcul des constantes de solubilité apparente	89
β. Discussion	91
2. QUANTITATIVITÉ DES RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION	91
α. Quantitativité des réactions à 2 termes	91
β. Application au calcul de la quantitativité de la précipitation des sulfures ZnS et PbS en milieux NTA et trien	93
3. SUIVI DES RÉACTIONS DE PRÉCIPITATION	94
C. ETUDE EXPÉRIMENTALE	99
1. PRÉPARATION DU RÉACTIF DE PRÉCIPITATION : LES POLYSULFURES	99
2. SUIVI DE LA RÉACTION DE PRÉCIPITATION	100
α. Mode opératoire	100
β. Résultats	100
3. PRÉCIPITATION DES SULFURES MÉTALLIQUES	101
α. Mode opératoire	101
β. Résultats	102
γ. Discussion	102
i. Précipitation des sulfures en milieu trien	102
ii. Précipitation des sulfures en milieu NTA	103
4. RECYCLAGE DU RÉACTIF	103
α. Principe	103
β. Mode opératoire	104
γ. Résultats	104
i. Recyclage de la trien	104
ii. Recyclage de la NTA	105
D. CONCLUSION	106
II. APPROCHE D'UN PROTOCOLE D'ÉLECTRODÉPOSITION	107
A. GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉLECTROLYSE	107

B. EXPLORATION POTENTIODYNAMIQUE	109
1. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL	109
2. RÉSULTATS	110
α. Domaine d'électroactivité	110
β. Etude d'une solution ZnNTA ⁻	111
γ. Etude d'une solution PbNTA ⁻	112
3. CONCLUSION	112
C. LA CÉMENTATION	113
1. GÉNÉRALITÉS – APPROCHE THÉORIQUE	113
2. ETUDE EXPÉRIMENTALE	115
α. Cémentation à la poudre de zinc	116
i. Mode opératoire	116
ii. Recherche de la quantité de zinc nécessaire à l'abattement de la totalité du plomb	116
iii. Résultats	117
β. Cémentation sur plaque de zinc	118
i. Mode opératoire	118
ii. Résultats	118
3. CONCLUSION	119
D. ETUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ÉLECTROLYSE	119
1. RECHERCHE DE LA DENSITÉ DE COURANT D'ELECTROLYSE OPTIMALE POUR L'ELECTRODEPOSITION DE Zn ⁰ EN MILIEU NTA	120
α. Principe de la cellule de Hull	120
β. Mode opératoire	122
γ. Résultats	122
χ. Conclusion	124
2. ELECTROLYSE	124
α. Mode opératoire	125
β. Résultats	126
γ. Conclusion	127
III. CONCLUSION	128

CHAPITRE V : VALIDATION DES PROTOCOLES SUR ECHANTILLON REEL
--

I. INTRODUCTION	129
------------------------	------------

II. LIXIVIATION DE COMPOSÉS MINORITAIRES	129
---	------------

A. ORIGINE DES COMPOSÉS ÉTUDIÉS	129
--	------------

B. MODE OPÉRATOIRE	130
C. RÉSULTATS	130
D. DISCUSSION	131
<u>III. RECHERCHE DES PARAMÈTRES DE LIXIVIATION OPTIMAUX</u>	<u>132</u>
A. RAPPEL DE LA COMPOSITION DE L'ÉCHANTILLON 94C3	132
B. ETUDE COMPARATIVE	133
1. CONDITIONS OPÉRATOIRES	133
2. RÉSULTATS	133
3. DISCUSSION	135
4. CONCLUSION	135
C. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE LIXIVIATION	136
1. MODE OPÉRATOIRE	136
2. RÉSULTATS	136
3. DISCUSSION	137
4. CONCLUSION	137
D. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRES	137
	$\frac{n_{HNTA^{2-}}}{n_{zinc\ mobilisable}}$
1. MODE OPÉRATOIRE	138
2. RÉSULTATS	138
3. DISCUSSION	139
E. CONCLUSION	140
<u>IV. PRÉCIPITATION DES SULFURES MÉTALLIQUES</u>	<u>140</u>
A. MODE OPÉRATOIRE	140
B. RÉSULTATS	141
C. CONCLUSION	142
<u>V. ANALYSE DU RÉSIDU SOLIDE DE LIXIVIATION</u>	<u>142</u>
A. MODES OPÉRATOIRES	142
B. RÉSULTATS	142
C. CONCLUSION	143
<u>VI. CONCLUSION</u>	<u>144</u>

CHAPITRE VI : RECHERCHE D'UN TRAITEMENT DU FERRITE DE ZINC

I. GENERALITÉS	145
A. STRUCTURE DU FERRITE DE ZINC	145
B. PRINCIPE GÉNÉRAL DU TRAITEMENT ENVISAGÉ	146
C. PRINCIPE DU TRAITEMENT PAR $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	147
D. CONCLUSION	148
II. SYNTHÈSE DE ZnFe_2O_4	149
A. MODE DE SYNTHÈSE MIS EN PLACE	150
B. RÉSULTATS	150
C. CONCLUSION	153
III. ETUDE DE LA RÉACTIVITÉ DU FERRITE DE ZINC FACE A $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	154
A. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	154
1. APPAREILLAGE	154
2. MODE OPÉRATOIRE	154
B. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE	155
1. CONDITIONS OPÉRATOIRES	155
2. RÉSULTATS	155
3. DISCUSSION	157
C. INFLUENCE DE LA DURÉE DE RÉACTION SUR LE RENDEMENT D'EXTRACTION EN ZINC	157
1. CONDITIONS OPÉRATOIRES	157
2. RÉSULTATS	158
3. DISCUSSION	159
D. INFLUENCE DU RAPPORT MOLAIRES $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ SUR LE RENDEMENT D'EXTRACTION EN ZINC	159
1. CONDITIONS OPÉRATOIRES	159
2. RÉSULTATS	159
3. DISCUSSION	160
E. CONCLUSION	160

F. SÉPARATION FER / ZINC DANS LE LIXIVIAT	161
1. GÉNÉRALITÉS	161
2. MODE OPÉRATOIRE	162
3. RÉSULTATS	162
4. CONCLUSION	162

IV. APPLICATION A UNE POUSSIÈRE D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE **163**

A. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL	163
1. APPAREILLAGE	163
2. MODE OPÉRATOIRE	163
B. RÉSULTATS	164
1. TRAITEMENT DU FERRITE SYNTHÉTIQUE	164
2. TRAITEMENT D'UN ÉCHANTILLON RÉEL	165
C. CONCLUSION	167

CHAPITRE VII : APPLICATION DES PROTOCOLES A DES ECHANTILLONS REELS

I. INTRODUCTION **168**

II. MODE OPÉRATOIRE **169**

III. RÉSULTATS **171**

A. APPLICATION AUX POUSSIÈRES D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE	171
1. ECHANTILLON 93C11	171
α . Evolution de la composition du solide	171
β . Résultats des différentes opérations sur le lixiviat	172
γ . Discussion	172
2. ECHANTILLON 93C7	173
α . Evolution de la composition du solide	173
β . Résultats des différentes opérations sur le lixiviat	174
γ . Discussion	174
3. ECHANTILLON 92C1	175
α . Evolution de la composition du solide	175
β . Résultats des différentes opérations sur le lixiviat	176
γ . Discussion	176
4. ECHANTILLON 93C8	177
α . Evolution de la composition du solide	177
β . Discussion	177

B. APPLICATION À D'AUTRES COMPOSÉS	178
1. LIXIVIATION DE LA CALCINE	178
α. Principe	179
β. Evolution de la composition du solide	179
γ. Résultats des différentes opérations sur le lixiviat	179
χ. Discussion	180
2. OXYDE ISSU DU TRAITEMENT PYROMÉTALLURGIQUE DES POUSSIÈRES	180
α. Evolution de la composition du solide	180
β. Résultats des différentes opérations sur le lixiviat	181
γ. Discussion	181
C. BILAN	182
1. RENDEMENTS DE DÉZINCIFICATION	182
2. GÂTEAUX DE SULFURES	183
3. EVOLUTION DE LA TENEUR EN FER DANS LES RÉSIDUS SOLIDES	184
4. DISCUSSION	185
III. CONCLUSION	186
<hr/>	
CONCLUSION	187
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	189
ANNEXE	195

INTRODUCTION

Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus sur la mise au point d'un procédé hydrométallurgique de valorisation des poussières d'aciérie électrique.

Ce sujet s'inscrit dans le thème général du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux concernant la recherche de protocoles chimiques pour la gestion de rejets industriels.

Les poussières d'aciérie électrique sont des sous-produits générés lors du recyclage de ferrailles en four à arc électrique. La présence de métaux tels que le zinc, le plomb, le cadmium ou le chrome en forte concentration fait de ces poussières des déchets toxiques. Elles doivent subir un traitement physico-chimique d'inertage leur permettant de respecter les critères d'acceptabilité en centre d'enfouissement technique de classe 1. Bien que ces poussières soient en majeure partie constituées d'oxydes de fer, elles ne peuvent pas être recyclées en l'état en haut-fourneaux. En effet, les autres métaux, notamment le zinc, dont la teneur moyenne est d'environ 20 % en masse, sont nuisibles à son fonctionnement. Ce métal est présent essentiellement sous deux formes minéralogiques, la zincite ZnO et le ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$.

On estime à environ 5 millions de tonnes par an la production mondiale de poussières, ce qui constitue un gisement d'environ 900 000 tonnes de zinc par an. Il faut savoir, en effet, qu'au rythme de la consommation actuelle de zinc, les réserves minières ne permettent plus que 13 années d'exploitation.

L'objectif du traitement des poussières d'aciérie est donc d'en extraire les métaux valorisables, en gardant l'intégrité de la matrice ferreuse, qui pourra être redirigée vers la sidérurgie.

Les procédés de traitement pyrométallurgiques existants, bien qu'ils permettent l'extraction de la totalité du zinc, sont coûteux et doivent, en général, être suivis d'un traitement hydrométallurgique. Quant aux procédés hydrométallurgiques à proprement dit, ils ne permettent pas de cumuler efficacité et sélectivité de la lixiviation.

Le procédé étudié au laboratoire, s'appuie sur un traitement hydrométallurgique en deux étapes. La première, une lixiviation sélective par un réactif complexant à base de nitrilotriacétate de sodium, permet la mise en solution de la totalité du zinc présent sous forme ZnO , sans altérer la matrice ferreuse. La seconde, une attaque du résidu de lixiviation par le

chlorure ferrique hexahydraté $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$, permet d'accéder au zinc engagé dans la structure spinelle ZnFe_2O_4 .

Le chapitre I de ce mémoire est consacré, dans une première partie, à l'étude du fonctionnement d'une aciérie électrique et au mécanisme d'émission des poussières. Une seconde partie rend compte des procédés de traitement existant, qu'il s'agisse de valorisation ou d'élimination.

Le chapitre II concerne la caractérisation chimique et minéralogique d'échantillons de poussières d'aciérie électrique, auxquels s'ajoutent un échantillon de calcine et un oxyde issu du traitement pyrométallurgique de co-produits sidérurgiques.

Le chapitre III aborde la lixiviation sélective, des oxydes de zinc et de plomb vis-à-vis des oxydes de fer, par la recherche d'un réactif complexant permettant un bon compromis entre une forte solubilité des oxydes PbO et ZnO et une faible solubilité de Fe_2O_3 .

Le chapitre IV est consacré à l'étude des possibilités de récupération des métaux et du recyclage du réactif.

Le chapitre V correspond à l'application du procédé à un échantillon de poussière d'aciérie électrique sélectionné pour l'intérêt de sa composition.

Le chapitre VI concerne l'étude de la réactivité des ferrites de zinc vis-à-vis de $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$.

Enfin, le chapitre VII rend compte des résultats obtenus sur l'application de la totalité du procédé aux échantillons sélectionnés.

CHAPITRE I

Situation
du problème
Étude
bibliographique

I. LA SIDERURGIE

A. Généralités

La teneur en fer dans l'écorce terrestre est d'environ 5%, ce qui fait de lui l'élément métallique le plus abondant après l'aluminium. C'est pour cette raison que depuis 1700 avant J-C, l'Homme travaille le fer [1]. Le minerai de fer est, en général de l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou de la magnétite Fe_3O_4 , avec une teneur en fer allant de 65 % pour les minerais les plus riches, à 30 % pour les plus pauvres comme la minette de Lorraine [2].

Depuis la pointe de flèche de laquelle il a tiré son nom (acies = pointe en latin), jusqu'aux emballages que nous utilisons quotidiennement, l'acier n'a cessé d'évoluer pour mieux lutter contre ses concurrents. Sa variété (près de 3000 compositions chimiques différentes) et ses diverses propriétés font de lui le matériau le plus utilisé au monde, après le bois [3].

« L'acier, recyclable à l'infini » se plaisent à dire les sidérurgistes. Effectivement, dès 1864 et ce jusque dans les années 1970, les procédés Siemens (Allemagne) et Martin (France) permettaient la fabrication d'acier par fusion de ferrailles. De nos jours, ces procédés ne sont quasiment plus exploités et le recyclage de ferrailles se fait en aciérie électrique grâce à des fours à induction et surtout à arc électrique [2].

B. Les deux grandes filières de production de l'acier

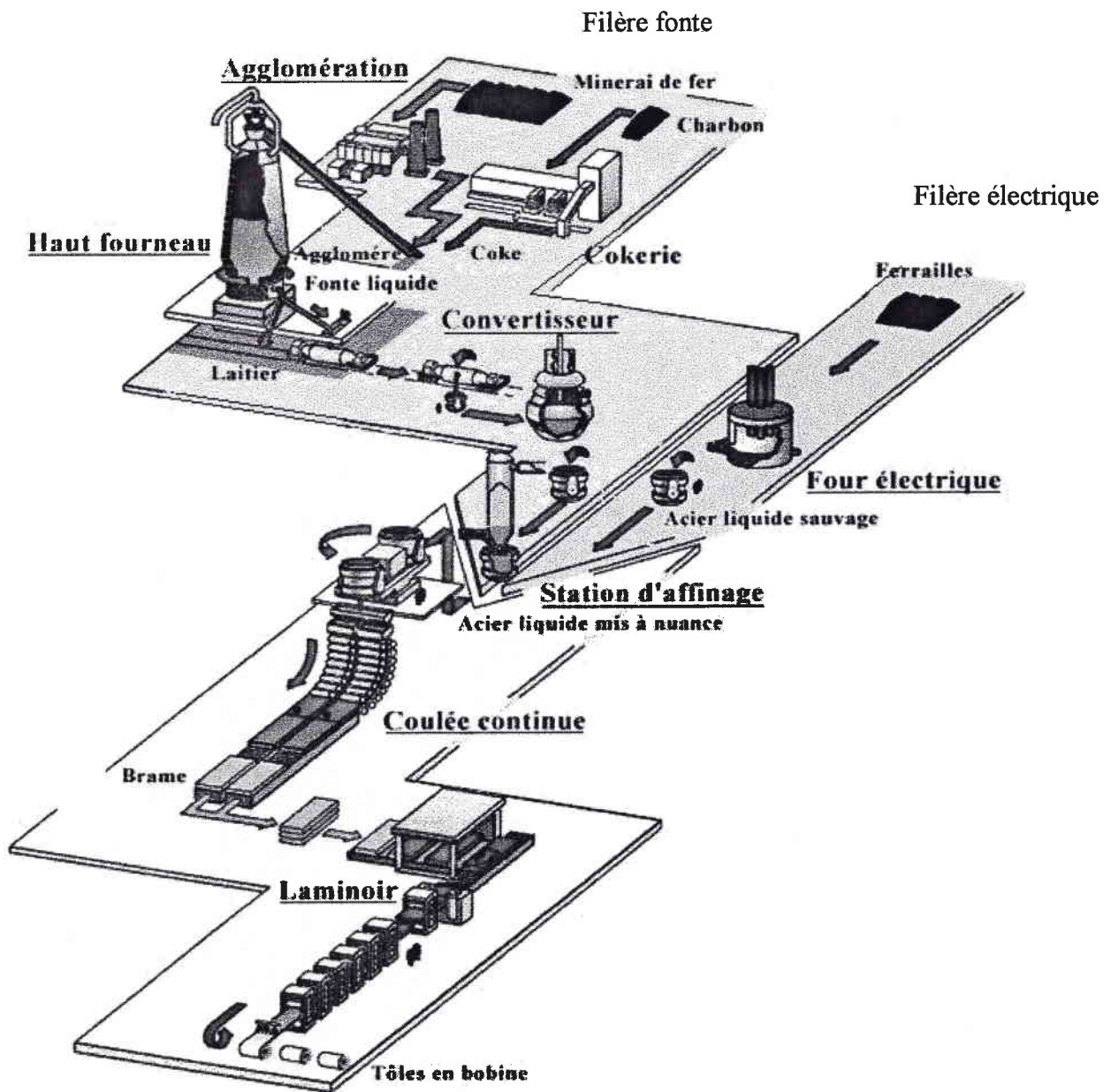
Les deux grandes filières actuelles de production de l'acier, la filière fonte et la filière électrique sont brièvement décrites sur la figure 1. Ces deux filières se partagent plus de 94 % de la production mondiale et la totalité de la production européenne.

La filière fonte (ou filière intégrée) : la fonte est obtenue par réduction du minerai (Fe_2O_3) par du coke dans un haut fourneau. Elle subit ensuite un traitement de conversion dans un convertisseur pour donner l'acier liquide.

La filière électrique : l'acier liquide est obtenu par fusion de ferrailles (ou de minerais pré-réduits) dans un four à arc électrique. Le fonctionnement de l'aciérie électrique fera l'objet d'un développement plus important dans la suite de ce chapitre.

Figure 1 :

Les deux filières actuelles de production de l'acier [4]



C. Répartition de la production

Le tableau I recense les principaux pays producteurs d'acier, et la part que représente "l'acier électrique" dans leur production. On constate à la lecture de ce tableau qu'un tiers de la production mondiale d'acier provient de la filière électrique. Cette proportion est la même pour tous les pays de l'Union Européenne.

Tableau I :

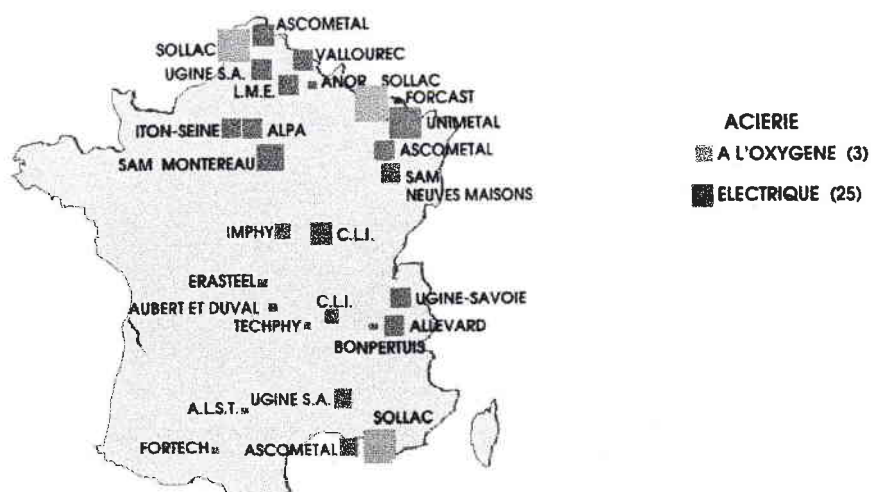
Production d'acier brut (1996) [2] [5]

	<i>Production</i>	<i>Par la filière électrique</i>	
	<i>en MT</i>	<i>% de la production totale</i>	<i>en MT</i>
Union Européenne	147	34.9	51.3
Chine	100.3		
Japon	98.8	32.3	32
USA	4.7	39.4	37.3
Ex URSS	78		
Corée	38		
Brésil	25.2		
Inde	21.8		
Canada	14.7		
France	17.6	36.1	6.35
Monde	752	32.6	245.2

En 1996, on recensait en France 25 aciéries électriques (figure 2) qui produisaient environ 6 M tonnes d'acier par an. La filière intégrée, qui reste la plus importante en terme de production, n'est plus approvisionnée que par du minerai importé depuis la fermeture de la dernière mine de fer lorraine en 1997.

Figure 2 :

Les aciéries Françaises [6]



Le gisement de ferrailles étant proportionnel à la consommation d'acier, la production d'acier par la filière électrique est en constante augmentation. En 1995, il y avait 1200 fours électriques en fonction dans le monde, et on peut considérer qu'au rythme d'un four mis en activité par semaine [2], ce chiffre s'élève maintenant à 1460.

D. Les co-produits sidérurgiques et leur gestion

Les sidérurgistes préfèrent employer les termes sous-produits ou co-produits pour nommer leurs déchets. Cette dénomination positive est justifiée par le fait que 81 % des déchets sidérurgiques sont valorisés.

D'après une enquête menée par le LECES (Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique) [7] en 1984 et réactualisée en 1991, le classement des ateliers sidérurgiques français producteurs de déchets est le suivant :

- haut - fourneau : 57 % de la production totale des déchets sidérurgiques
- aciérie de conversion : 20 %
- aciérie électrique et A.O.D (Argon Oxygen Decarburation) : 8 %.

Ces chiffres datant de 1991, il nous est permis de penser que la part de sous produits provenant d'aciérie électrique dépasse maintenant les 10 %.

On estime que la production d'une tonne d'acier "électrique" engendre de 15 à 22 kg de poussières [8], la production d'une tonne d'acier, tous ateliers confondus, générant 603 kg de co-produits. D'après cette donnée et celles du tableau I nous avons évalué la production annuelle de poussières (pour 15 kg/T et 22 kg/T d'acier) en France, CEE et dans le monde. Les valeurs sont répertoriées dans le tableau II.

Tableau II : Production annuelle de poussières (1996)

	Production d'acier "électrique" (en MT / An)	Quantités de poussières produites (Q) (en T / An)
France	6.35	95 000 < Q < 139 000
Europe	51.3	770 000 < Q < 1 130 000
Monde	245.2	3 700 000 < Q < 5 390 000

Le tableau III, qui recense les principaux pays producteurs de poussières confirme ces chiffres.

Tableau III : **Principaux pays producteurs de poussières en 1996 (Tonnes) [9]**

1. U.S.A	768 639	14. Canada	106 984
2. Japon	635 575	15. Brésil	99 499
3. China	325 002	16. Indonésie	82 948
4. Corée	296 279	17. Royaume Uni	81 656
5. Italie	266 900	18. Venezuela	71 856
6. Allemagne (ouest)	199 577	19. Iran	71 085
7. Russie	168 327	20. Afrique du sud	54 206
8. Mexique	162 771	21. Arabie Saoudite	51 756
9. Turquie	160 823	22. Pologne	49 267
10. Espagne	153 493	23. Malaisie	48 226
11. France	129 341	24. Argentine	44 946
12. Taiwan	111 112	25. Thaïlande	44 366
13. Inde	108 990	Tous les autres pays	425 408
total		4 719 032	

II. CADRE REGLEMENTAIRE DE LA GESTION DE DECHETS

La production de déchets posant des problèmes environnementaux et économiques croissants, la réglementation en matière de gestion de déchets est de plus en plus précise et stricte [10]. Nous avons résumé dans ce chapitre les points importants des différentes lois françaises et européennes sur lesquelles s'appuie la politique de gestion de déchets actuelle [11].

A. Législation européenne

La directive n° 91/689 du conseil de la communauté européenne du 12 Décembre 1991 (faisant l'objet, en France, du décret n°97-517 du 15 Mai 1997 [12]) apporte une définition précise des déchets dangereux (nature du déchet, constituants et propriétés qui le rendent dangereux). Les poussières d'aciérie électrique sont classées comme « déchet contenant des métaux lourds (060405DIS) » ce qui les rend dangereuses pour l'homme et l'environnement. Ces déchets doivent être traités pour entrer dans une catégorie de déchet moins dangereuse (dangereux, non dangereux, inerte). L'Environmental Protection Agency (EPA) américaine, sur la base du test de lixiviation TCLP (Toxic Characterisation Leaching Procedure), classe elle aussi les poussières d'aciérie électrique comme déchet "dangereux".

B. Législation française

La loi n°75-633 du 15 Juillet 1975 (renovée par les lois du 13 Juillet 1992 et du 2 Février 1995) relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux concerne l'élimination de tous types de déchets ainsi que l'ensemble des activités qui s'y rapportent : la collecte, le tri, le traitement, le stockage. Cette loi est articulée autour de quatre grands principes :

- prévenir et réduire la production et la nocivité des déchets
- organiser et contrôler les activités de transport des déchets
- valoriser les déchets
- informer le public de l'impact des installations sur l'environnement.

Une définition des déchets, ainsi que des déchets ultimes y est clairement établie.

Article 1^{er} :

“Est un déchet au sens de la présente loi tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon.” [13]

“Est ultime au sens de la présente loi un déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux.” [14]

La loi de Juillet 1992 impose aussi un impératif pour les Centres d'Enfouissement Technique, qui sont les installations d'élimination des déchets par stockage.

Art 2-1 :

“A compter du 1^{er} Juillet 2002, les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes.” [14]

Cette disposition a pour but d'encourager la valorisation maximale des déchets et de limiter leur stockage.

Les poussières d'aciérie électrique font partie de la catégorie des Déchets Industriels Spéciaux (DIS) et sont stockées actuellement en Centre d'Enfouissement Technique de classe I (CET I). Les critères d'acceptation dans de tels centres sont basés sur le test de lixiviation AFNOR X31-210 [annexe] et dépendent de la nature du déchet. S'il ne satisfait pas à ces critères, le déchet doit subir un traitement de stabilisation avant stockage.

Le coût du stockage en CET I s'élève à 400 Frs la tonne pour un déchet respectant les critères d'acceptation et à 1200 Frs s'il doit subir un traitement de solidification / stabilisation par des liants hydrauliques [15].

En 1985, aux Etats Unis, on estimait à 73 % du total, la quantité de poussières destinées au stockage [16]. Si nous extrapolons à la production mondiale, le tonnage à stocker (dans des conditions de plus en plus draconiennes) représenterait 3.65 M Tonnes / An.

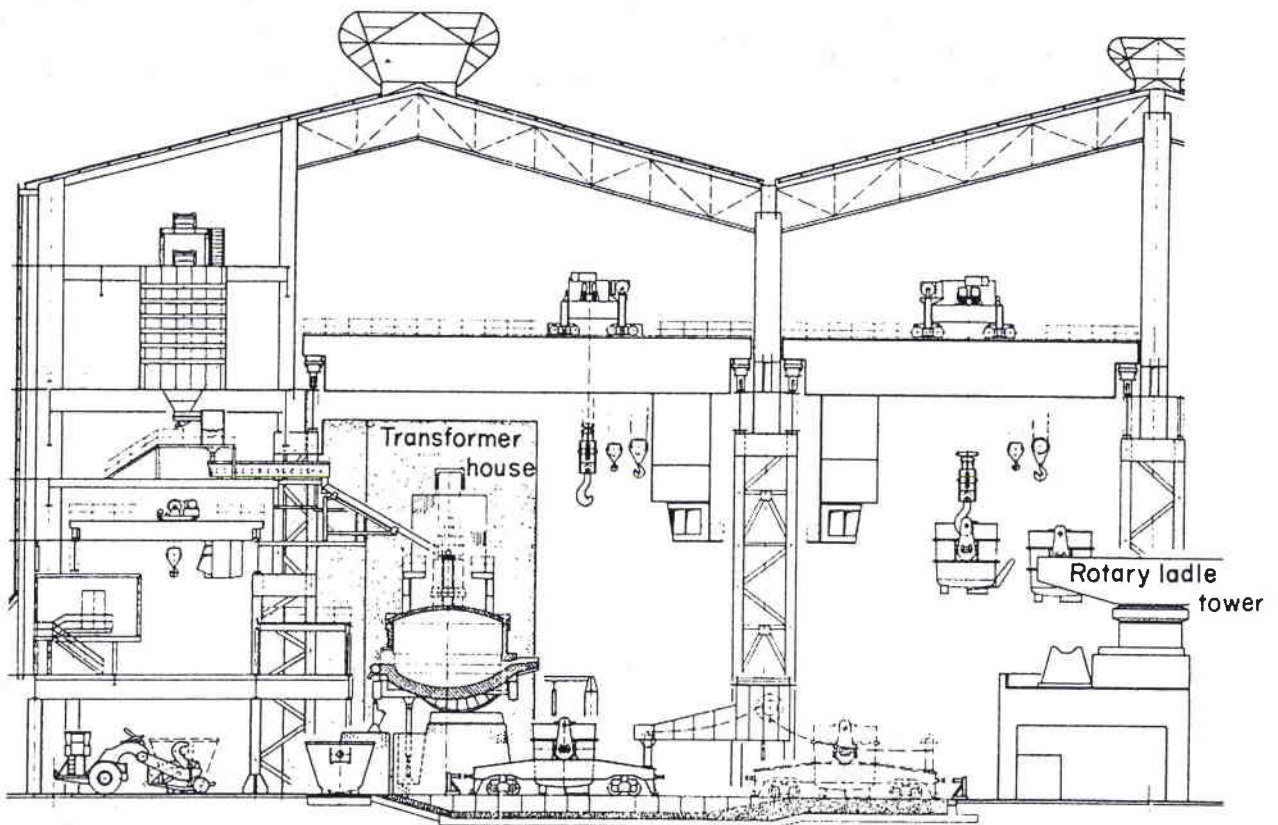
III. L'ACIERIE ELECTRIQUE

Dans cette partie, nous étudierons le fonctionnement de l'aciérie électrique afin de connaître la genèse des poussières et de comprendre leur mécanisme de formation. Nous étudierons particulièrement la composition de la charge, le fonctionnement du four et le système de collecte et de filtration des fumées.

La figure 3 représente une installation classique d'aciérie électrique dans laquelle on peut distinguer trois niveaux dont les opérations principales sont :

- la charge
- la fusion de la charge dans le four à arc électrique
- le transport en poche de l'acier liquide vers l'affinage.

Figure 3 : **Aciérie électrique [17]**



A. La charge

Elle est, la plupart du temps, constituée de ferrailles, mais peut être aussi composée de minerais pré-réduits. Les ferrailles proviennent essentiellement de chutes neuves de fabrication, mais aussi d'automobiles (15 % du total) ainsi que des emballages.

La composition de ces ferrailles va influencer sur la composition des sous produits (scories et poussières) [2].

On peut les classer en deux catégories :

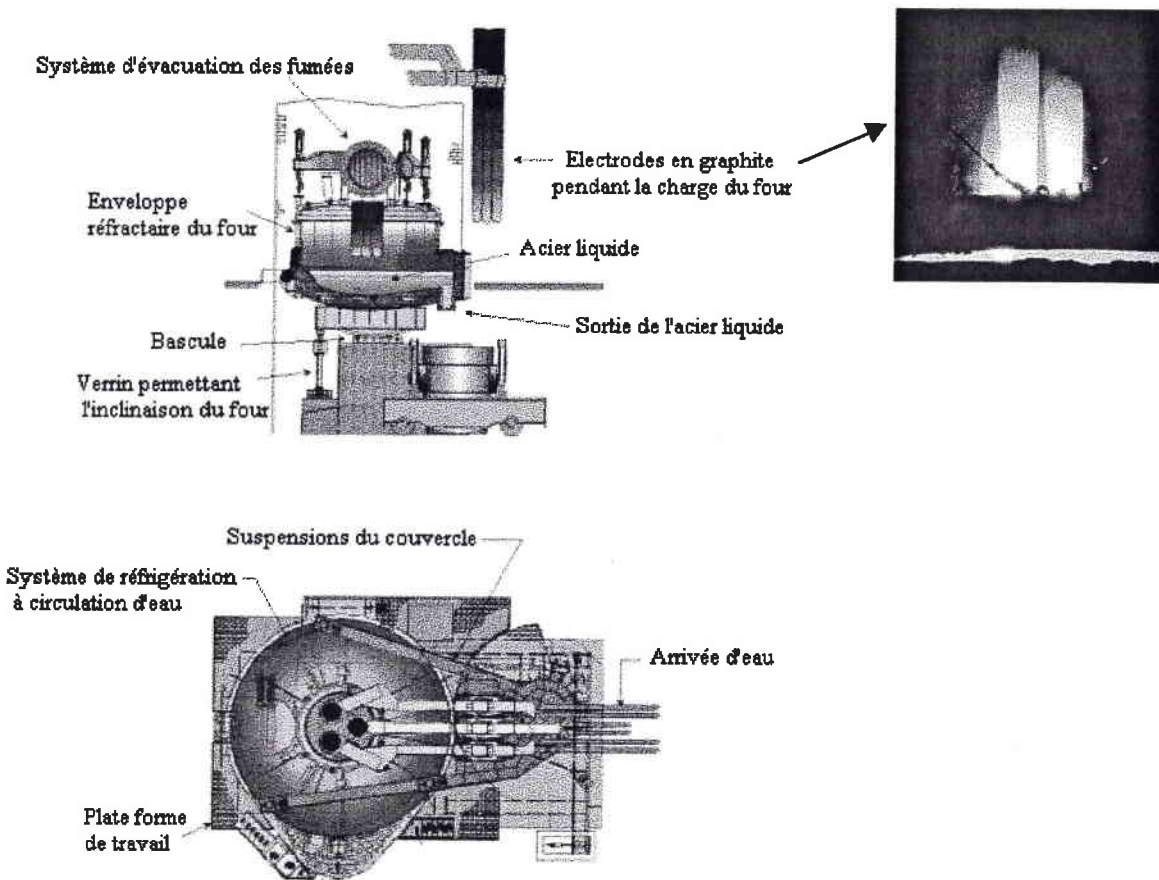
- Les ferrailles à base d'aciers INOX : elles contiennent un fort taux de chrome et/ou nickel, cuivre et aluminium. Après la fusion en four électrique, l'acier subit en général un traitement de décarburation en convertisseur AOD ou VOD (Vacuum Oxygène Décarburation).

- Les ferrailles à base d'acier au carbone et faiblement alliés : elles ont, en général, subi un traitement contre la corrosion. La plupart du temps, ce traitement est effectué par galvanisation, électrozingage, galvanisation avec ajout de plomb (ou Bi, Sb) dans le bain pour accentuer l'aspect fleuré des dépôts, aluminage, étamage ou chromage... Il existe également des traitements de conversion par phosphatation ou chromatisation qui constituent l'étape de préparation avant mise en peinture, laques ou vernis [18].

B. Le four à arc électrique

Il existe un grand nombre de fours électriques. Parmi eux, on peut citer les fours à induction et les fours à arc électrique à une, trois ou six électrodes [17]. Dans cette partie, nous décrirons le four à arc électrique à trois électrodes de graphite qui est le plus répandu.

Figure 4 : Description du four à arc électrique [19]



Le processus d'élaboration de l'acier en four à arc électrique peut se décomposer en cinq étapes : la charge, la fusion, l'affinage, l'extraction des scories et la coulée de l'acier.

✓ *La charge :*

Le toit et les électrodes sont soulevés et les ferrailles sont introduites dans le four.

Le couvercle est refermé et les électrodes sont abaissées jusqu'à la charge. Le four est alimenté par une tension de 100 à 200 V, l'intensité peut aller jusqu'à 50 000 A par électrode. Il se produit un arc électrique entre les électrodes et la charge, qui initie alors la fusion des ferrailles. Souvent, une certaine quantité d'acier liquide est laissée dans le fond du four pour éviter une trop forte baisse de température durant la charge. La température moyenne dans le four est de 1600 °C.

✓ *La fusion :*

La fusion est l'étape la plus importante du processus. Le maximum d'énergie thermique est fourni par les électrodes. Lorsqu'elles ont pénétré suffisamment à l'intérieur des ferrailles, on impose une très haute tension qui permet la production d'un arc électrique ou " long - arc ". Cet arc, très intense et dispersé, permet d'optimiser le transfert de chaleur dans la charge. La fusion complète et rapide des ferrailles nécessite l'apport d'énergie supplémentaire (énergie chimique). Elle est apportée par de l'oxygène, grâce à des lances souvent consommables, et par la combustion d'un mélange gaz naturel / oxygène réalisé à l'aide de brûleurs [20] . La chaleur est transmise à travers les ferrailles par la flamme et par convection des produits de combustion. L'oxygène provenant des lances réagit avec le fer à très haute température, ce qui permet de casser les longs morceaux de ferrailles qui fondent beaucoup plus lentement que les petits. Lorsque ces ferrailles sont cassées, les lances sont dirigées vers le bain d'acier liquide. L'oxygène va alors réagir avec de nombreux éléments tels que l'aluminium, le silicium, le manganèse, le phosphore, le carbone et le fer. Ces réactions d'oxydation étant exothermiques, elles vont apporter de l'énergie supplémentaire pour aider à la fusion du reste de la charge. Lorsqu'une quantité de ferraille importante est fondue, on procède à une autre charge. Quand la dernière charge est introduite, les parois du four sont soumises à une intense radiation provenant de l'arc pour aider le transfert de chaleur entre les scories et le bain d'acier fondu.

✓ *L'affinage :*

L'affinage permet l'extraction du phosphore, du soufre, de l'aluminium, du silicium, du manganèse et du carbone de l'acier liquide vers les scories. Il se fait grâce à l'apport d'oxygène dans le bain, et permet également d'obtenir le taux de carbone désiré. Le phosphore est avec le soufre un des éléments qui pose le plus de problème car sa capacité à rester dans les scories est fortement dépendante de la température, de la basicité et du taux de FeO de la scorie. A haute température, le phosphore diffuse vers le bain d'acier. C'est pour cette raison que le fond du four est garni de réfractaires qui permettent de maintenir l'acier liquide alors que le haut (au niveau des scories) est réfrigéré par circulation d'eau [21]. D'autre part, la diffusion du phosphore est limitée, soit en augmentant la basicité de la scorie par ajout de chaux, soit en soufflant un gaz inerte pour agiter le bain.

L'extraction du soufre est très difficile à ce stade car les conditions sont trop oxydantes. Si la teneur en soufre du bain est trop importante, l'acier devra subir une autre étape d'affinage.

Les éléments métalliques indésirables, plus aisément oxydables que le carbone, vont s'oxyder mais vont aussi réagir avec l'oxyde de fer FeO des scories selon :



Le fer métallique se retrouve dans le fond du bain alors que les oxydes restent dans la scorie.

Les réactions entre le carbone et l'oxygène sont très importantes. Elles vont permettre la diminution du taux de carbone dans l'acier et la formation de bulles de CO va aider à rendre la scorie mousseuse, améliorant ainsi sa capacité à diffuser la chaleur. Le tableau IV donne une répartition grossière des différents éléments métalliques non ferreux dans les produits formés.

Tableau IV : Répartition des métaux non ferreux dans les produits formés [18] [22]

Acier	Fumées	Scorie
Cu, Sn, Ni, Mo	Zn, Pb, Cd	Ca, Mn, Mg, Al, Si, Cr

✓ *L'extraction des scories :*

Durant cette étape, on injecte du carbone dans la scorie pour réduire le FeO restant et permettre la formation de mousse. La scorie surnage et est évacuée par une trappe prévue à cet effet.

✓ *La coulée de l'acier :*

Une fois toutes ces opérations effectuées, la trappe de coulée est ouverte et le four est basculé pour permettre l'évacuation de l'acier.

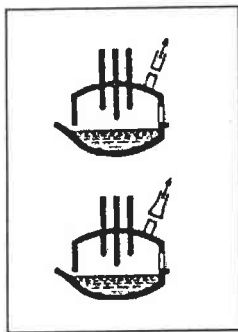
Le temps d'élaboration de l'acier en four électrique dépend du volume du four, de la quantité de ferrailles ainsi que de la puissance de l'arc. Il est de quarante minutes pour les fours les plus performants et n'excède jamais une heure dans le cas de fours classiques. A titre d'exemple, nous pouvons citer la SAM (Neuves Maisons) [23] qui dispose d'un four à arc électrique d'une capacité d'environ 100 T. La fusion d'une charge de deux fois 70 Tonnes de

ferrailles permet l'obtention de 120 Tonnes d'acier, en une heure et pour une consommation électrique de 72 MW.

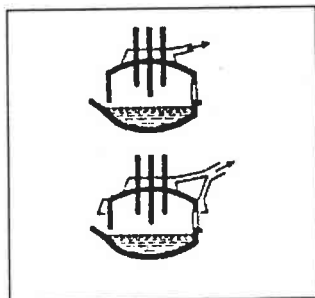
C. Le système de dépoussiérage

Comme le montre la figure 5, il existe trois points de collecte des fumées émises durant la production d'acier en four électrique.

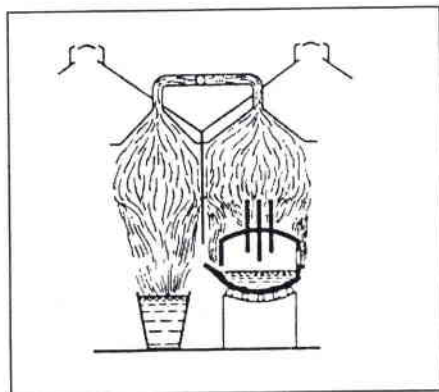
Figure 5 : Points de collecte des fumées [17]



⇒ **Extraction directe par la 4^{ème} ouverture du couvercle du four**



⇒ **Collecte indirecte autour du four**

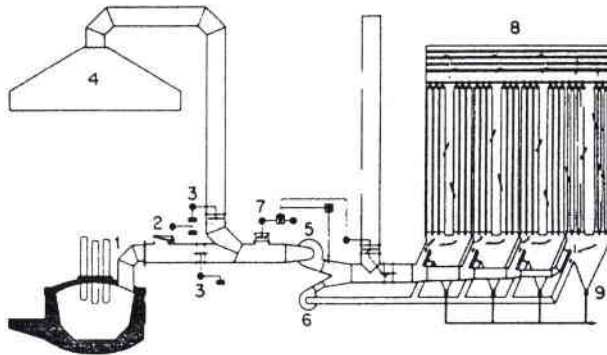


⇒ **Collecte des fumées environnant le four**

Les fumées ainsi collectées sont aspirées et dépoussiérées dans le système de filtration comme l'indique la figure 6.

Figure 6 :

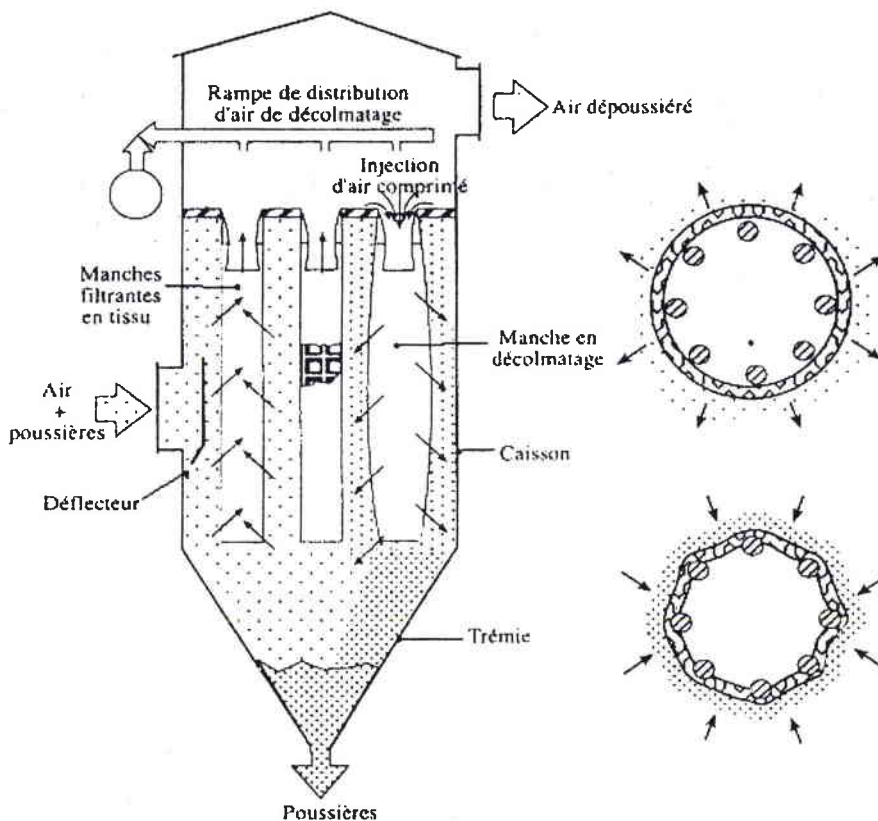
Système d'aspiration des fumées [17]



Les filtres les plus couramment utilisés sont les filtres à manches (figure 7). Ce sont des caissons (quatre ou cinq en parallèle) contenant un grand nombre de manches (400 à 600) en fibres (polyester, polypropylène, téflon) reposant sur une armature en inox ou en acier zingué.

Figure 7 :

Filtre à manches [24]

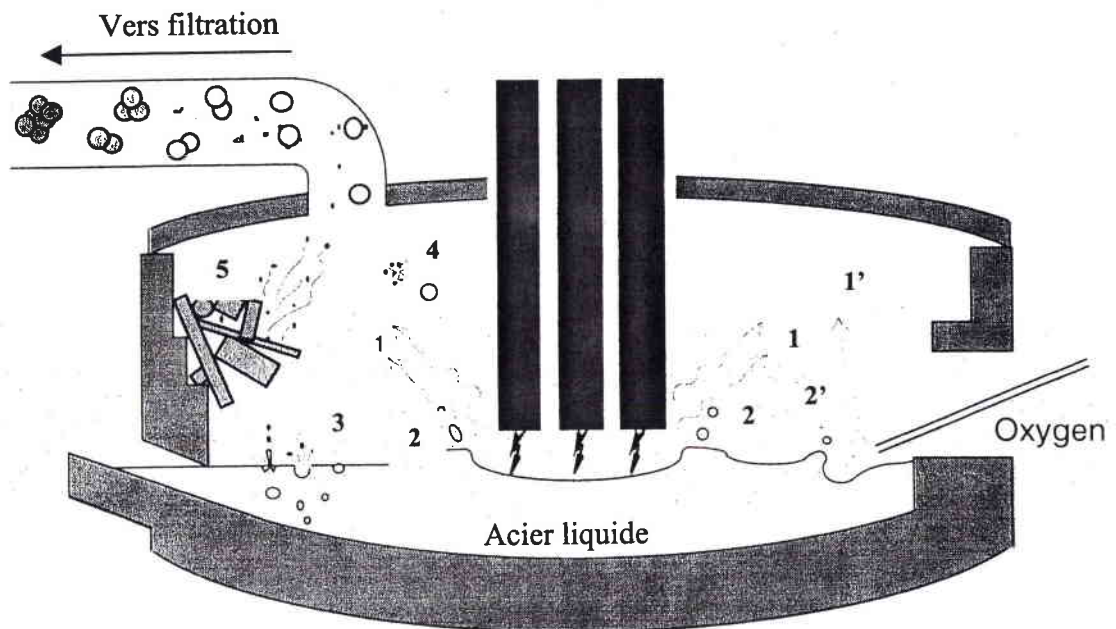


Les fumées traversent les manches de bas en haut. Les poussières restent prisonnières à l'extérieur des manches, alors que l'air épuré les traverse et peut être rejeté. A intervalles de temps réguliers, on envoie de l'air comprimé à contre-courant et à très grande vitesse, ce qui permet le décolmatage des manches. Les poussières sont collectées grâce à la trémie située en bas du caisson. La température de filtration est en moyenne de 150 °C.

D. Mécanismes d'émission des poussières

Les poussières captées dans les filtres à manches sont issues de différents phénomènes allant de l'émission de "précurseurs" à leur transformation physique et chimique dans le four et le système d'évacuation. Les précurseurs des poussières sont des particules solides, des vapeurs, des gouttes de métal liquide ou des gouttes de scorie. Leurs différents modes d'émission sont schématisés sur la figure 8.

Figure 8 : Modes d'émission des "précurseurs" de poussières [25]



On distingue cinq mécanismes d'émission :

✓ *La vaporisation :*

Elle est localisée dans les points chauds du four c'est-à-dire au niveau de l'arc (1) et de la lance à oxygène (1').

✓ *La projection de gouttelettes d'acier ou de scorie :*

Elle a lieu au niveau des zones turbulentes à savoir l'arc électrique (2) et le jet d'oxygène provenant de la lance (2').

- ✓ *La projection de gouttelettes par éclatement des bulles de CO (3).*
- ✓ *L'éclatement de gouttelettes en contact avec l'atmosphère oxydante du four (4).*
- ✓ *L'envol direct de particules solides : ces particules proviennent de la charge ou des additifs d'affinage (5).*

Les travaux menés sur un pilote de four électrique par l'équipe de D. Ablitzer [25] , ont montré que la part de précurseurs provenant de l'envol direct de particules solides est très faible. La majeure partie des précurseurs provient de l'éclatement des gouttes :

- d'acier liquide : 41 % en masse de poussières (Fer majoritaire + éléments d'alliage)
- de scorie : 19 % (calcium, manganèse, magnésium et aluminium)
- des volatils : 27 % (Zinc majoritaire)

Les métaux volatils sont le zinc ($T_{\text{vap}} = 907 \text{ °C}$) et le cadmium ($T_{\text{vap}} = 765 \text{ °C}$) [26]. Les hautes températures atteintes dans les zones chaudes du four (arc, lance) permettent également la volatilisation du plomb ($T_{\text{vap}} = 1740 \text{ °C}$). En contact avec l'atmosphère oxydante du four, ces métaux vont s'oxyder et donner une fumée contenant un mélange d'oxydes fortement réactifs. Les différentes particules émises vont s'agglomérer dans le four et le système d'évacuation des fumées, s'oxyder et se combiner pour donner naissance aux poussières.

L'étude minéralogique détaillée des poussières fera l'objet du chapitre II de ce mémoire. A ce stade de l'étude, nous pouvons, de manière simplifiée, donner une composition "type" des poussières d'aciérie électrique, qui sont un mélange :

- d'oxydes de fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 provenant de l'oxydation des gouttes d'acier liquide
- d'oxyde de zinc provenant de l'oxydation du zinc des volatils
- d'oxydes de fer mixtes ZnFe_2O_4 et $(\text{Mn}_x\text{Zn}_y\text{Fe}_{1-x-y})\text{Fe}_2\text{O}_4$ provenant de la réaction entre la vapeur de zinc, les gouttes d'acier liquide et les gouttes de scorie
- une gangue constituée de silicates et de CaO provenant de la scorie
- d'oxydes de plomb et de cadmium provenant des volatils.

IV. LE DEVENIR DES POUSSIÈRES D'ACIERIE ELECTRIQUE

Nous allons étudier à présent les traitements des poussières d'aciérie électrique actuellement mis en place. On peut les classer en deux catégories basées sur une philosophie différente :

- les procédés de solidification / stabilisation dont le principe est d'inertiser le déchet afin que ce dernier respecte les critères d'acceptation en décharge
- les procédés de valorisation (hydrométallurgiques et pyrométallurgiques) dont le double but est d'extraire la part valorisable et d'obtenir un résidu final inerte ou recyclable.

A. Les procédés de solidification / stabilisation

Ils ont pour but de :

- améliorer les propriétés physiques du déchet pour faciliter sa manipulation
- limiter le caractère lixiviable des constituants toxiques
- limiter la perméabilité du produit final.

Dans le cas idéal, le déchet n'est pas stocké en décharge, mais utilisé comme matériau (remblais, briques...). On peut classer les procédés de solidification / stabilisation en deux catégories, ceux qui opèrent une transformation physique des poussières et ceux qui transforment chimiquement ses constituants toxiques.

1. Transformation physique

α. Stabilisation par liants hydrauliques

Les liants hydrauliques les plus couramment utilisés sont les ciments Portland. La stabilisation par ces liants est basée sur la formation de silico-aluminates très stables. Le ciment est malaxé avec des agrégats de déchet à inertiser, de l'eau et des additifs.

Ce traitement, appliqué aux poussières d'aciérie électrique, pose problème car l'oxyde de zinc ZnO qu'elles contiennent permet un bon durcissement du ciment à long terme mais retarde sa prise en masse [27 et 10].

Parmi les procédés de stabilisation des poussières par liants hydrauliques, on peut citer :

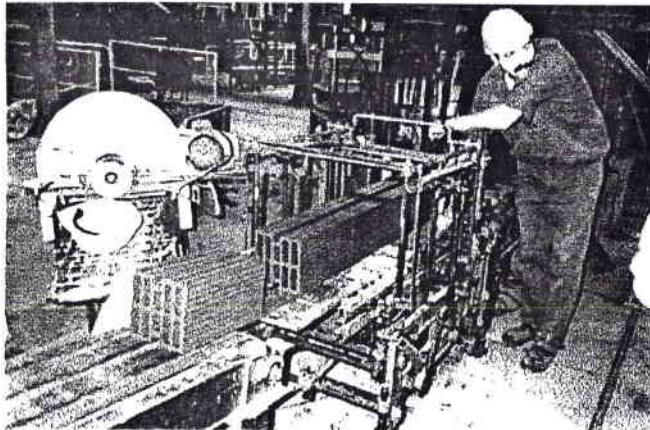
- Le procédé INERTEC, utilisé par France déchets.
- Le procédé ECOFIX-ASHROCK, mis au point par SARP industries.

Il existe aussi des procédés combinant l'ajout de liants hydrauliques (ciment Portland, chaux, gypse) et de laitier de haut-fourneau qui ont des propriétés similaires. Le produit final est constitué d'un noyau de poussières inertes entouré d'une coquille formée par le laitier et le liant. [28]

β. Formation de céramiques

Les céramiques sont formées par frittage et sont utilisées pour leur fort pouvoir de confinement. Les températures auxquelles elles sont formées (1000-1500°C) donnent lieu à une volatilisation importante des métaux (Zn, Pb, Cd), ce qui nécessite une installation de traitement des fumées. A titre d'exemple, nous pouvons citer les travaux de Domingez et Ullmann [29] sur la préparation de "briques écologiques", à partir de 20 % en masse de poussières et d'argiles traitées à 900°C. Le produit final est montré sur la photographie de la figure 9.

Figure 9 : **Briques écologiques [29]**

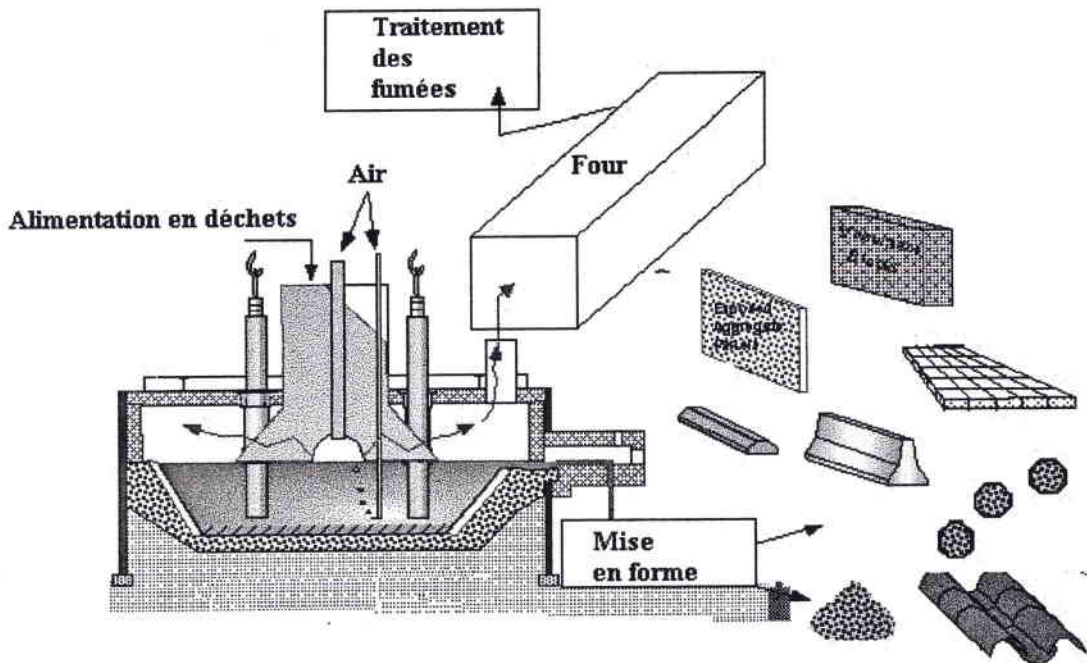


χ. Vitrification

Le principe est de former des verres à partir d'un mélange de déchet et de silice à des températures allant de 1000 °C à 1400 °C. Ce traitement, appliqué aux déchets radioactifs à longue vie en raison du fort pouvoir de confinement des verres, peut être également appliqué aux poussières [30, 31]. Le procédé VIT [32] est schématisé sur la figure 10.

Le fonctionnement du four est similaire à celui d'un four à arc électrique. Les produits issus de ce traitement peuvent être des verres ou des céramiques.

Figure 10 : **Procédé VIT [32]**



Le principal inconvénient des procédés de vitrification est leur coût prohibitif.

2. Transformation chimique des constituants

Ici, le but n'est plus d'emprisonner les éléments toxiques, mais de rendre leur forme minéralogique finale plus stable.

α. Le procédé EDAP d'inertage à sec des poussières [33]

Il est utilisé depuis 1990 à la fonderie de Luklin (Texas) sur des poussières de cubilot (à forte concentration en cadmium et en plomb) mais il est applicable aux poussières d'aciérie électrique. Le traitement s'effectue dans la conduite des fumées, avant les filtres à manches. La nature des réactifs d'inertage n'est pas connue. Les poussières issues de ce traitement passent avec succès le test américain TCLP.

β. Le procédé Daïdo Tokushuko KK [34]

Il s'agit d'un procédé de détoxification des poussières d'aciérie électrique par traitement au tétrasulfure de calcium CaS_4 . Ce procédé, mis en place par Daïdo, au Japon, a fait l'objet de deux dépôts de brevets :

- Brevet Daïdo Tokushuko KK (1981) [35]

Le procédé consiste en un mélange de poussières avec des polysulfures solubles (Ca^{2+} , Na^+ , NH_4^+) et de l'eau. La pâte formée est cuite à une température inférieure à 400°C . Le Cr^{VI} est réduit en Cr^{III} (par H_2S et S^0 formés). Les métaux lourds sont précipités sous forme de sulfures insolubles.

- Brevet Daïdo Tokushuko KK (1985) [36]

Le réactif est un mélange de polysulfures de calcium et de sulfure de sodium. Après malaxage du réactif, des poussières et de l'eau, une pâte est obtenue et au bout de quelques heures (4 – 8 heures). Ce matériau peut être utilisé, après concassage, comme remblais.

L'utilisation des polysulfures comme réactif d'inertage des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques a fait l'objet du travail de thèse de E. Meux [37] au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux.

B. La valorisation

1. Pourquoi valoriser les poussières d'aciérie électrique ?

Les poussières d'aciérie électrique contiennent en moyenne 20 % en masse de zinc (de 5 à 50 % [16]), essentiellement sous forme de ZnO et de ZnFe₂O₄ [38]. Les minerais de zinc exploités (principalement la Blende ZnS) sont en général beaucoup plus pauvres en cet élément, de 2 à 12 % de zinc en masse [39]. Après l'étape de flottation, permettant de concentrer le minerai, les sulfures sont grillés pour donner un concentré d'oxydes appelé calcine qui contient 60 % de zinc en masse. Les poussières peuvent donc être considérées, non plus comme un déchet, mais comme un minerai de zinc et être traitées comme tel.

En analysant les données du tableau V, nous pouvons constater que la consommation mondiale annuelle de zinc dépasse largement la production minière et que le recyclage pratiqué ne comble pas ce déficit. L'extraction du zinc contenu dans les poussières permettrait non seulement de combler ce manque, mais aussi de limiter l'exploitation minière. En effet, les ressources naturelles en zinc ne sont pas inépuisables. En 1993, elles étaient estimées à 144 M Tonnes [40]. Si la production minière reste la même durant les prochaines années, il reste seulement 13 ans d'exploitation avant l'épuisement total des ressources naturelles.

Tableau V: Production / consommation de zinc en 1996 [41]

	Production minière (10 ³ Tonnes)	Production de zinc (10 ³ Tonnes) *	Consommation (10 ³ Tonnes)	Zinc dans les poussières (10 ³ Tonnes) **
France	-	314	250	23.4
Europe	981	2556	2390	190
Monde	6939	7241	7354	910

* Correspond au zinc issu de la production minière et au zinc recyclé (chutes, résidus de galvanisation...) [42]

** Moyenne calculée à partir des données du tableau II, pour une concentration moyenne de 20 % de zinc en masse.

D'autre part, l'élément majoritairement présent dans les poussières est le fer (20-50 % en masse) sous les formes Fe_2O_3 , Fe_3O_4 et $ZnFe_2O_4$. Une fois débarrassé du zinc, du plomb et du cadmium, ce sous produit peut lui aussi être considéré comme un minerai et être dirigé vers la sidérurgie.

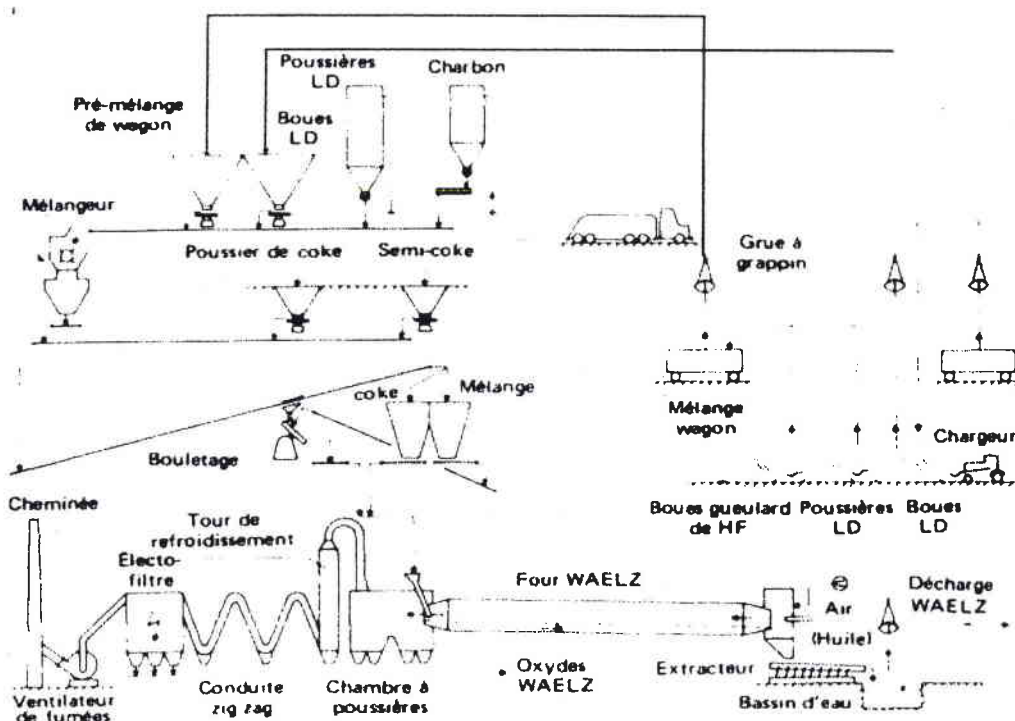
2. Les procédés pyrométallurgiques

Ces procédés sont nombreux. La quasi-totalité des grands groupes développe le sien, mais ils sont tous basés sur le même principe : la réduction des poussières à haute température pour permettre la vaporisation du zinc, du plomb et du cadmium. Seul le moyen de chauffage diffère. La réduction peut s'effectuer dans un four tournant (procédé Waelz), à l'aide d'une torche à plasma (ZIPP), dans un haut fourneau... Nous allons volontairement nous limiter à l'étude de quelques procédés, dont le procédé Waelz qui est à la base de nombreux autres procédés.

α. Le procédé Waelz

Il consiste en une réduction dans un four tournant de grande longueur. La figure 11 représente une installation de traitement par le procédé Waelz. L'usine RECYTECH à Fouquières – les – Lens (département du Nord) fonctionne avec une installation de ce type.

Figure 11 : Installation de traitement par le procédé Waelz [43]



La charge, constituée de poussières agglomérées et de coke, est introduite dans le four à une température maximum de 1250 °C. Les oxydes sont réduits par le coke, volatilisés et réoxydés dans l'atmosphère oxydante du four. La composition moyenne de l'oxyde Waelz est donnée dans le tableau VI.

Tableau VI : **Composition moyenne de l'oxyde Waelz [43]**

Elément	% (en masse) sur produit sec
Zn	28 – 33
Pb	11 – 15
Fe	23 – 31
C	2 – 7
S	2
CaO	7 – 8
SiO ₂	3 – 4
Oxydes alcalins	2 – 4
Halogènes	1

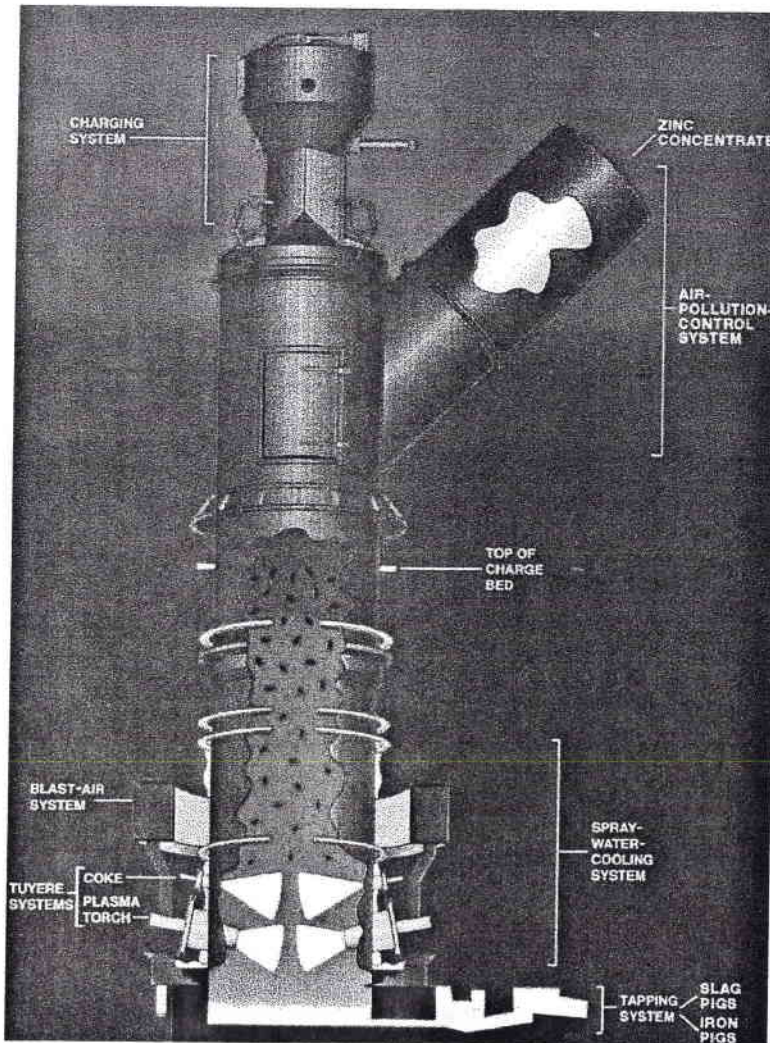
Cet oxyde doit ensuite être traité par les procédés classiques de la métallurgie en vue d'une valorisation du zinc et du plomb. Pour que le traitement en four Waelz soit rentable, il faut que les poussières à traiter contiennent un minimum de 16 % en masse de zinc, le cas idéal étant une concentration de 24 %. D'autre part, la scorie et la fonte obtenues ne sont pas de bonne qualité et ne peuvent pas être valorisées. C'est pourquoi de nouveaux procédés permettant une valorisation totale des sous produits ont récemment vu le jour. Nous pouvons citer, à titre d'exemple, le procédé RHF – DRI (Rotary Hearth Furnace - Direct Reduced Iron), développé par AllMet [44], et utilisé par Nucor – Yamato aux Etats-Unis. Il permet d'obtenir de la fonte directement valorisable, une scorie recyclable comme remblai et un oxyde très riche en zinc (70 % en masse).

β. Four à torche à plasma

Le schéma de principe du procédé ZIPP (Zinc Iron Plasma Process) développé par Philip Environmental Inc. (implanté à Hamilton en Ontario) [45] est donné figure 12.

Ce procédé consiste en une fusion d'un mélange de poussières agglomérées, de coke, de ferrailles et d'additifs, par une torche à plasma. Les volatils (Zn, Pb) qui sont captés à la sortie du four sous forme d'oxydes, sont traités en aval par un procédé hydrométallurgique constitué d'une étape de lixiviation sodique et d'une récupération électrolytique des métaux.

Figure 12 : **Schéma de principe du procédé ZIPP [44]**



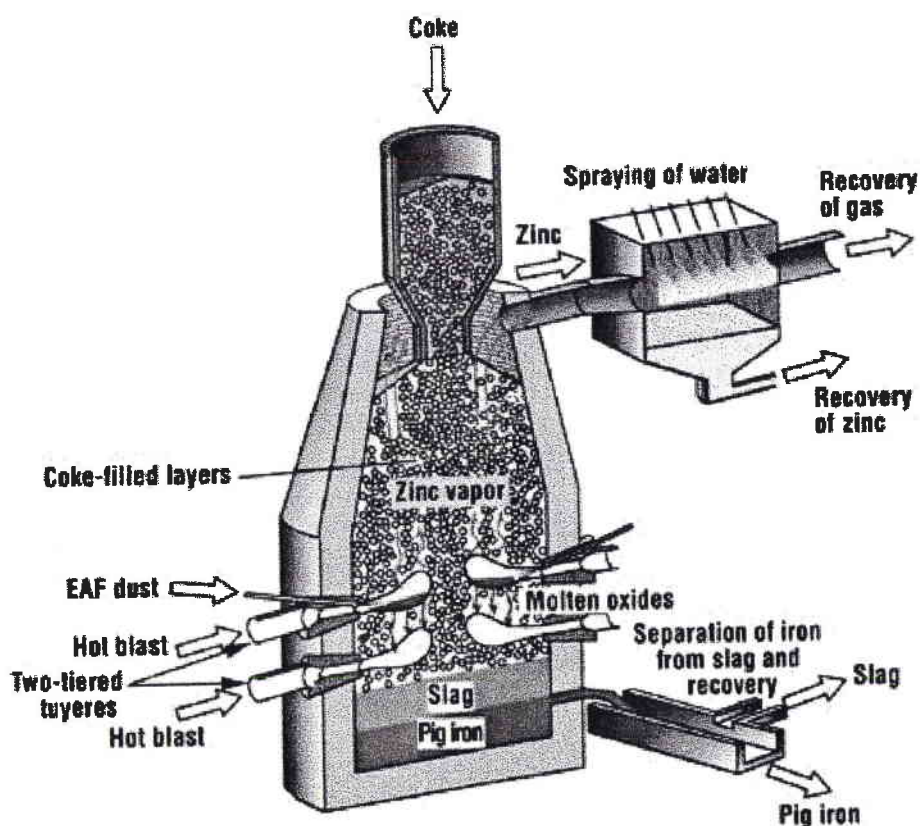
Les produits issus de ce procédé (scorie, fonte, oxydes de zinc et de plomb) sont tous valorisables.

L'inconvénient de ce procédé est son coût prohibitif dû à l'utilisation d'une torche à plasma. Son utilisation est plus particulièrement adaptée aux poussières d'acier INOX (procédé ScanDust à Lanskröna, Suède) contenant une forte proportion d'oxydes de chrome [46] et nécessitant une température de réduction plus élevée que pour les poussières d'acier au carbone.

χ. Procédé Kawasaki Steel's corp. (Japon)

Ce procédé permet aussi d'obtenir une fonte de bonne qualité et un mélange d'oxydes de type Waelz. La fusion des poussières avec du coke se fait dans un haut fourneau, (représenté sur la figure 13), par injection d'air chaud.

Figure 13 : Schéma descriptif du procédé Kawasaki Steel's [47]



Les poussières sont injectées au-dessus des tuyères d'arrivée d'air chaud. Dans cette zone, l'oxydation du carbone par l'oxygène permet d'obtenir une température de 3000°C et les poussières fondent instantanément. Les volatils s'oxydent et sont capturés en haut du four.

Remarque : Phoenix Environnemental Ltd [9] développe un procédé pyrométallurgique de conversion des sous-produits en magnétite, mais à l'heure actuelle nous n'avons pas plus d'informations sur ce procédé.

δ. Conclusion

Les procédés pyrométallurgiques permettent une extraction du zinc sous ses formes minéralogiques majoritaires ZnO et ZnFe₂O₄. Mais l'oxyde obtenu ne peut pas être valorisé en l'état. La présence d'autres oxydes métalliques ou alcalins et d'halogènes, fait que ce mélange doit subir un traitement hydrométallurgique en aval du traitement pyrométallurgique, ce qui augmente le coût déjà élevé du traitement.

3. Les procédés hydrométallurgiques

Puisque le zinc contenu dans les poussières est sous les mêmes formes minéralogiques que celui contenu dans la calcine, il est légitime de vouloir leur appliquer les traitements hydrométallurgiques conventionnels. De nombreux travaux ont été effectués dans ce sens. Nous pouvons citer ceux de Cuells, Nunez et Rocca [48] basés sur une lixiviation par de l'acide sulfurique à température ambiante. Ce type de procédé n'a jamais vu le jour car une trop forte proportion de fer est solubilisée (20 % du total).

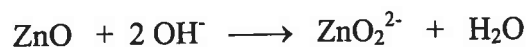
Les autres voies de traitement possibles sont :

- la lixiviation sodique qui joue sur le caractère amphotère de l'oxyde de zinc et la faible solubilité des oxydes de fer en milieu basique. Ceci a fait l'objet d'un développement important de la part de la société française RVX (Bonneville, Savoie) qui a mis au point, en collaboration avec Unimétal, le procédé REZEDA (Recyclage du zinc par électrolyse des déchets d'aciérie)

- la lixiviation par des réactifs à base de chlorures. La concentration en chlorures dans les poussières pose des problèmes lors de l'électrolyse des lixiviats (dégagement de chlore). Puisque cet élément est présent, l'utilisation de réactifs contenant des chlorures peut être envisagée si la technique de récupération des métaux lixiviés est adaptée. Cette voie connaît un essor important avec le développement des procédés EZINEX ou Terra Gaïa...

α. Le procédé REZEDA

La première étape consiste en une lixiviation des poussières à l'aide d'une lessive de soude à 300 g.l⁻¹ à une température supérieure à 90 °C [49, 50]. Dans ces conditions, les oxydes amphotères tels que ZnO ou PbO se solubilisent selon



L'emploi d'un réactif basique présente l'avantage de ne solubiliser ni le fer, ni certains composés comme le calcaire ou la magnésie. Le rendement de lixiviation du zinc est de 60 %. Vient ensuite une étape de cémentation à l'aide de poudre de zinc qui vise à purifier la solution afin de mettre en place une électrolyse.

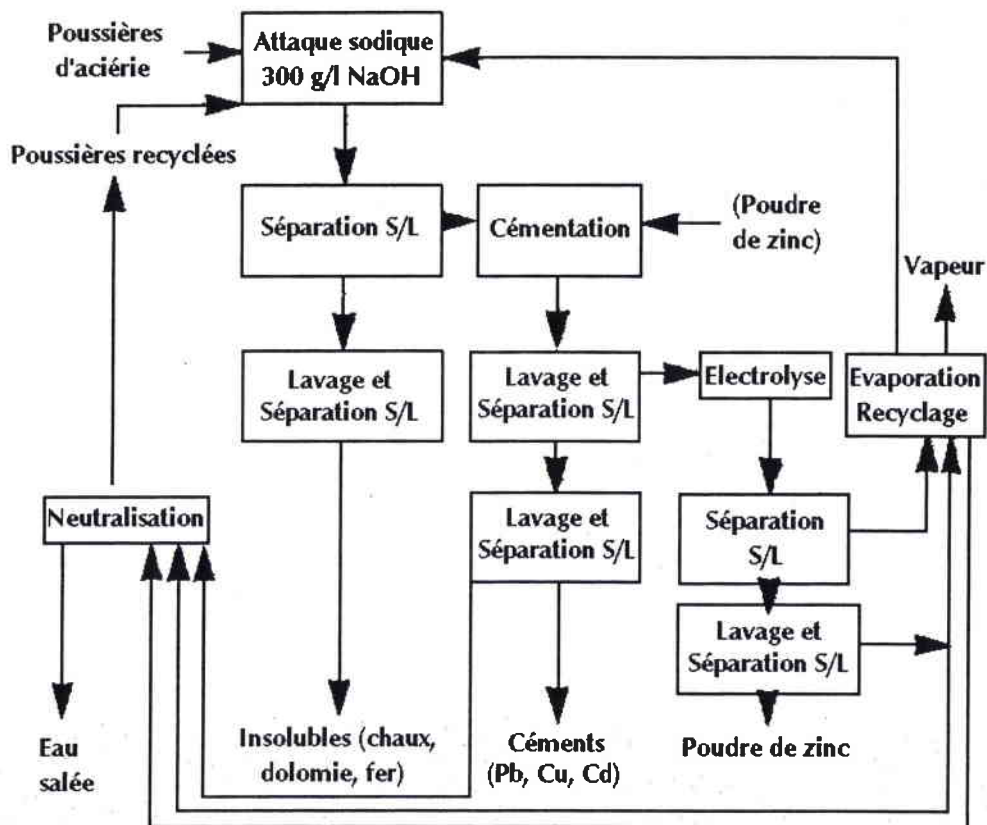


La dernière étape du procédé est l'électrolyse proprement dite. Elle permet d'obtenir de la poudre de zinc dont les caractéristiques sont les suivantes :

- pureté > 97 %
- granulométrie moyenne : 2,7 μm
- forme : fougères ou plaques
- surface spécifique : de 0,9 à 4 m².g⁻¹

Une partie de cette poudre est utilisée pour les opérations de cémentation, l'autre partie doit être commercialisée. Le résidu solide, constitué majoritairement d'oxydes de fer et de ferrite de zinc, est recyclé en aciérie électrique. L'ensemble des opérations du procédé REZEDA est représenté sur le synoptique de la figure 14.

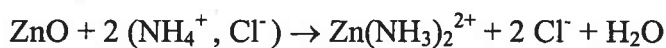
Figure 14 : Schéma de principe du procédé REZEDA



Une unité de traitement par le procédé REZEDA devait être mise en place en 1998, mais pour des raisons économiques (manque de pureté du zinc électrodéposé, traitement supplémentaire des oxydes résiduels), ce projet n'a pas vu le jour.

β. Le procédé EZINEX

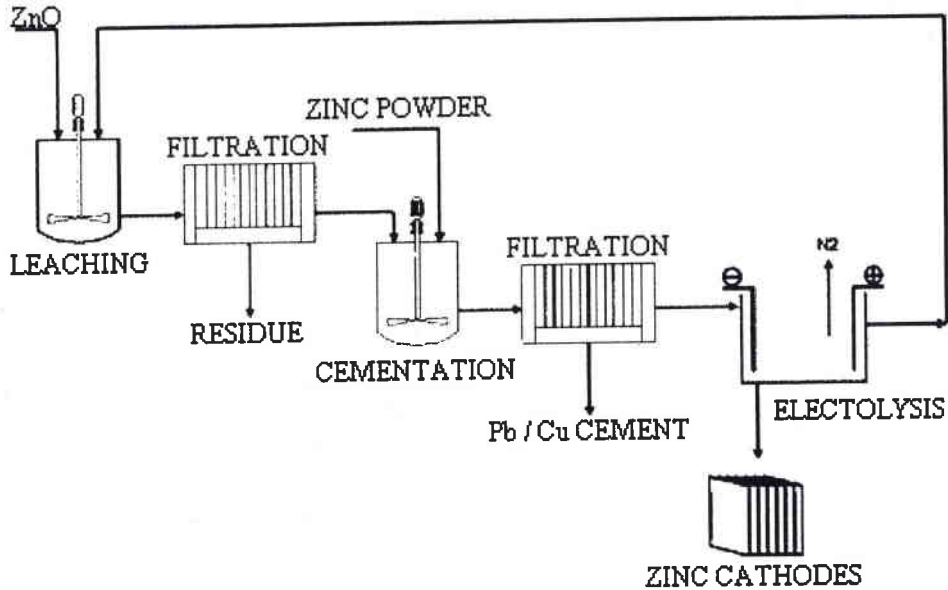
Développé par la société Engirec Impianti Spa, ce procédé est appliqué par une aciérie de Ferriere Nord à Osoppo en Italie depuis 1996 [51, 52, 53]. Le schéma de principe du procédé est donné sur la figure 15. Il se déroule en deux étapes. La première est constituée d'une lixiviation au chlorure d'ammonium à 70°C – 80°C durant une heure. Le zinc sous forme de ZnO réagit selon :



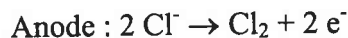
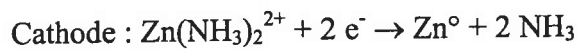
Le ferrite de zinc n'est pratiquement pas solubilisé.

La solution obtenue à l'issue de cette opération contient entre 31 et 36 g/L de zinc et des traces de Pb, Cd, Cu, Ni.

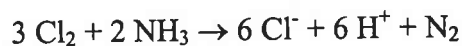
Figure 15 : Schéma de principe du procédé EZINEX [54]



La seconde étape est l'électrolyse de la solution après purification par cémentation à la poudre de zinc. L'électrolyse est opérée à une densité de courant de 200 A / m² dans des cellules munies d'anodes en graphite et de cathodes en titane plaqué. Les réactions électrochimiques mises en jeu sont les suivantes :



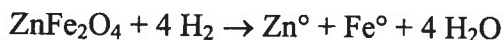
Toute l'originalité du procédé EZINEX est basée sur cette électrolyse du zinc en milieu chlorure, qui ne dégage pas de dichlore mais du diazote en raison de la mise en place de la réaction chimique suivante :



Le zinc est facilement récupéré des cathodes par simple pelage. Le chlorure d'ammonium est recyclé vers la première étape. Le résidu solide de lixiviation, contenant les oxydes de fer et ZnFe₂O₄ est recyclé en four électrique à raison de 1 % en masse de la charge.

Remarques :

- i. Le procédé MRT (Metal Recycling Technology) initialement mis au point pour le traitement des poussières d'aciérie électrique [55] a été utilisé par l'Ameristeel's (USA) pour traiter le mélange d'oxydes à la sortie du traitement pyrométallurgique [9]. Ce procédé, reposant également sur une lixiviation NH_4Cl , est maintenant abandonné.
- ii. Le procédé développé par SGEI [56] (S^t Julien – les –Metz, 57) est basé sur une étape de réduction des ferrites à 600 °C

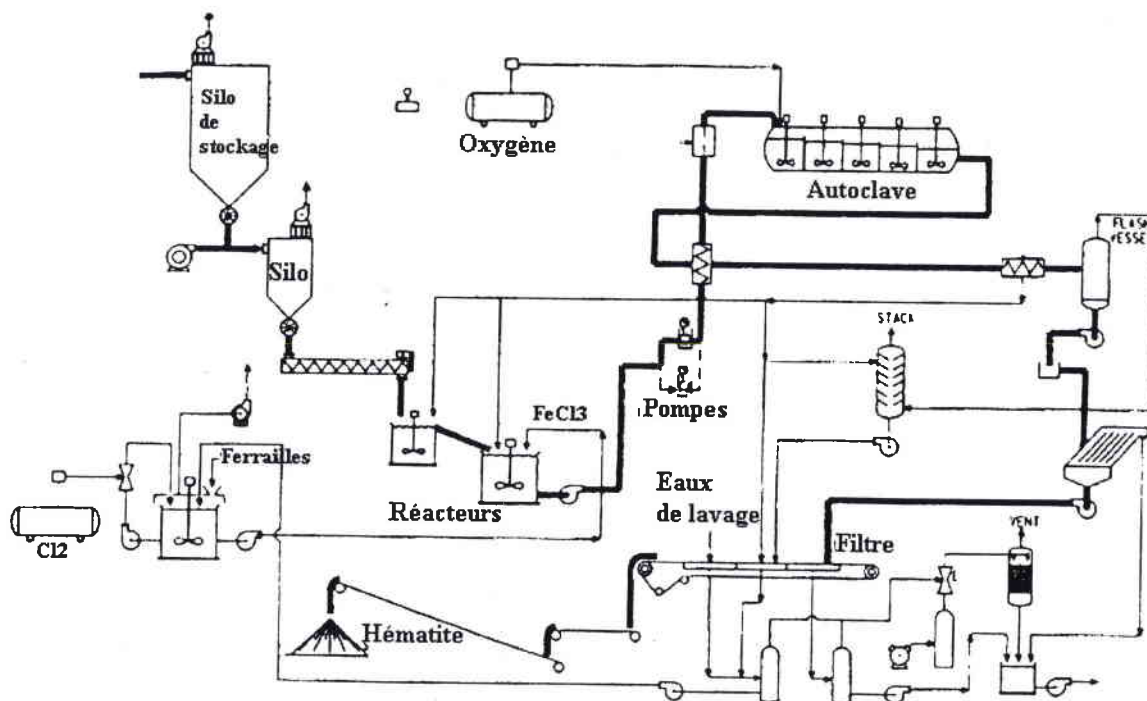


et une lixiviation ammoniacale NH_3 (1M) à 50°C.

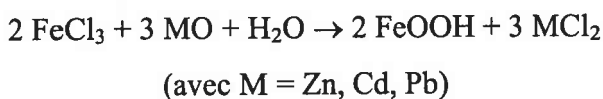
χ. Le procédé Terra Gaïa [57]

Ce procédé (figure 16) est basé sur l'utilisation d'une solution de chlorure ferrique comme réactif lixiviant.

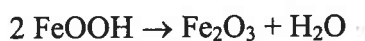
Figure 16 : Schéma de principe du procédé Terra Gaïa



La première étape consiste en une lixiviation des poussières par une solution de FeCl_3 (environ 1M) en excès, à pression atmosphérique. La réaction engagée est la suivante :



La pulpe obtenue subit alors un traitement en autoclave à 175°C durant 90 minutes, sous atmosphère oxydante. Ceci a pour but de permettre la solubilisation de ZnFe_2O_4 et de transformer FeOOH formé en hématite selon



Viennent ensuite les étapes de purification de la solution et la récupération du zinc.

La filtration s'effectue à chaud, et lorsque la température est inférieure à 80°C , le plomb contenu dans la solution de chlorures de zinc précipite sous forme de PbCl_2 .

Le chlorure ferrique contenu dans la solution lixiviante est réduit par ajout de fer métal selon



Ceci pour permettre une co-extraction du fer et du zinc lors de l'étape d'extraction liquide / liquide. Après cette étape, la solution contenant 60g/L de zinc est séparée du solvant d'extraction par passage sur une colonne de charbon.

Les hydroxydes de fer et de manganèse sont précipités par de la chaux, et les métaux lourds résiduels sont précipités par NaHS.

Les rendements d'extraction en zinc et en plomb atteignent 99 %. Les produits majoritaires issus de ce traitement sont :

- de l'hématite, recyclable comme minerai de fer
- une solution de chlorure de zinc d'une concentration de 60 g/L en zinc
- des sels de PbCl_2 .

La valorisation des déchets sidérurgiques par un traitement au chlorure ferrique a été étudiée par F. Humbert [58] en 1983. Ceci fera l'objet d'un important développement dans la suite de ce mémoire.

δ. Conclusion

Les traitements hydrométallurgiques demandent une dépense énergétique beaucoup moins importante que les procédés pyrométallurgiques. Leur coût est donc moins élevé. Mais dans la plupart des cas, les lixiviations pratiquées ne permettent pas l'extraction du zinc sous forme de ferrite, et le résidu final est toujours fortement concentré en zinc. Seul le procédé Terra Gaïa permet l'extraction totale du zinc. Le problème majeur de ce procédé est la multitude d'étapes qui le constitue.

Le procédé de traitement idéal des poussières d'aciérie électrique, doit demander un investissement réduit, un nombre d'étapes limité et permettre la valorisation de la majeure partie des sous produits générés.

CHAPITRE II

Caractérisation minéralogique et chimique des poussières

I. INTRODUCTION

Le développement entrepris repose sur l'exploitation de la réactivité de solides, pour permettre la mise en solution sélective des formes zincifères et plombifères.

L'étude passe, en premier lieu, par la spéciation des différents métaux. En effet, l'aptitude à la lixiviation des différents éléments dépend de la forme minéralogique et de la morphologie des particules dans lesquelles ils sont engagés. Il est donc nécessaire d'identifier ces formes et de déterminer leur abondance dans les différents échantillons.

Les méthodes de caractérisation mises en œuvre, pour cette étude sont :

- une caractérisation chimique, dont le but est l'analyse élémentaire des échantillons, ainsi qu'une dissolution sélective permettant la spéciation des formes zincifères
- une analyse radiocristallographique permettant la détermination des phases en présence
- une analyse morphologique, permettant la détermination de la taille des particules et la connaissance de leur structure physique.

➤ *Origine des échantillons étudiés*

Cette étude est menée sur différentes poussières d'aciérie électrique, provenant de la fusion d'aciers au carbone et d'aciers INOX. Ces poussières, échantillonnées et mises à notre disposition par le LECES, portent un code (dont les deux premiers chiffres correspondent à l'année de prélèvement) qui sera utilisé dans la suite de ce mémoire. L'étude sera également réalisée avec des mélanges d'oxydes, fortement concentrés en zinc, tels que la calcine et des oxydes issus du traitement pyrométallurgique de poussières d'aciérie électrique.

Le tableau VII indique les codes, les origines ainsi que les particularités qui ont permis de sélectionner ces échantillons.

Tableau VII :**Origine des échantillons sélectionnés**

Code	Origine	Particularité
94C3	Poussière d'aciérie électrique Acier au carbone	Forte concentration en plomb
93C11	Poussière d'aciérie électrique Acier INOX	Forte concentration en chrome et nickel
93C8	Poussière d'aciérie électrique Acier au carbone	Très faible concentration en zinc
93C7	Poussière d'aciérie électrique Acier au carbone	Concentration en zinc limite pour un traitement en four Waelz
92C1	Poussière d'aciérie électrique Acier au carbone	Composition correspondant à la composition moyenne des poussières
Calcine	Mélange d'oxydes métalliques à très fort taux de zinc, issu du grillage de minerais sulfurés de zinc	
Oxyde pyrométallurgique	Mélange d'oxydes métalliques issus du traitement pyrométallurgique de poussières d'aciérie électrique.	

II. ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique des différents échantillons est pratiquée à partir de deux protocoles de mise en solution :

- une attaque à l'acide chlorhydrique, permettant l'analyse élémentaire des échantillons
- une attaque à l'acétate d'ammonium qui a pour but de déterminer le taux de zinc présent sous la forme ZnO (zincite).

A. Principe et protocole opératoire

1. Attaque HCl

Les poussières étant essentiellement constituées d'oxydes, une attaque acide permet de solubiliser les métaux contenus dans ces derniers (oxydes simples ou mixtes) selon



Parmi les acides couramment utilisés au laboratoire, notre choix s'est porté sur l'acide chlorhydrique, en raison des propriétés complexantes des chlorures vis-à-vis du fer (III).

Le mode opératoire utilisé est le suivant : 10 g d'échantillon sont attaqués par 100 mL d'HCl de normalité 6 N. Le mélange est porté à ébullition durant 20 minutes. Après filtration et lavage, le résidu solide issu de cette attaque est séché à l'étuve à 105°C, pesé et analysé par diffraction des rayons X. Le filtrat est ajusté en fiole jaugée et les différents éléments sont dosés en spectrométrie d'absorption atomique à l'aide d'un spectromètre UNICAM Solaar 969.

2. Attaque acétate d'ammonium

Comme il a été montré dans le chapitre I, les procédés de traitements hydrométallurgiques sélectifs, permettent, en général, d'extraire le zinc sous forme ZnO mais pas celui engagé dans les ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$). La détermination du taux de zincite est donc très importante en vue d'un traitement par voie hydrométallurgique. La dissolution de la zincite est réalisée par l'action conjointe de l'ion acétate et de l'ion ammonium. Les propriétés acides faibles du cation NH_4^+ permettent la dissolution de l'oxyde ZnO selon



L'anion acétate (CH_3COO^-) possède également une action solubilisante par formation de complexes $Zn(CH_3COO)_x^{(x-2)-}$. Le "pH" neutre du réactif permet de ne pas attaquer le zinc sous forme ferrite. Les travaux de E.Meux [37] ont confirmé la sélectivité de cette attaque vis-à-vis des ferrites de zinc.

Le mode opératoire que nous avons utilisé est calqué sur celui développé par l'IRSID [59], [60] : 10 g d'échantillon et 200 mL de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 30 % sont portés à ébullition durant 10 minutes. Après filtration et lavage, le lixiviat est dosé par absorption atomique. L'analyse du résidu solide par diffraction des rayons X confirme la disparition de ZnO et la présence de ZnFe_2O_4 . Le résidu est alors attaqué par HCl 6N, selon le protocole précédemment cité, pour permettre le calcul du taux de zinc sous la forme ZnO.

Soit m_1 la masse de zinc issu de l'attaque $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ et soit m_2 la masse de zinc issu de l'attaque HCl, le pourcentage de zinc présent sous forme de zincite est donné par :

$$\text{Taux de ZnO} = [m_1 / (m_1 + m_2)] * 100.$$

B. Résultats

Le tableau VIII regroupe les concentrations massiques en métaux obtenues à l'issue des attaques HCl et $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, ainsi que la composition déterminée par le LECES.

Une fourchette de compositions des poussières recensées dans la littérature par Stegemann et ses collaborateurs [61] y figure également. Les éléments sont classés en deux catégories : les éléments fondamentaux dont Zn et Fe ainsi que les métaux responsables de la toxicité des poussières (Pb, Cd, Cr) et les autres éléments dont les plus abondants sont Si, Ca et Mn.

Discussion

Le taux de zinc sous forme ZnO est proportionnel au rapport des concentrations massiques Zn / Fe. Il est en moyenne de 50 %, mais peut atteindre 70 % dans le cas d'une poussière faiblement concentrée en fer (93C11) et 30 % pour un échantillon contenant peu de zinc (93C8). Dans les cas de l'oxyde pyrométallurgique et de la calcine, il atteint 90 et 80 %, ces deux échantillons étant très peu concentrés en fer. L'importance du rapport Zn / Fe dans la part de zinc valorisable est démontrée dans les travaux de Ablitzer et de ses collaborateurs [25] : le tracé de diagrammes $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}} = f(T)$ pour différentes concentrations massiques en Zn et Fe montre que le domaine de stabilité de ZnO s'accroît avec l'augmentation du rapport Zn / Fe.

Tableau VIII :

Composition des échantillons étudiés

		Poussières d'aciérie électrique								
		Eléments	Littérature [61]	94C3	93C11	93C8	93C7	92C1	Calcine	Oxyde Pyrométallurgique
Eléments fondamentaux	Fe	15 – 62	22	16	44	27	26	3	4	
	Zn total	0.14 – 50	28	16.4	7.4	15.5	22.8	60	57	
	Taux de ZnO		60	70	30	52	55	80	90	
	Pb	0.025 – 3.8	7.8	1.5	0.2	2.4	1.4	3	5.26	
	Cr	0.056 – 18	0.3	7.2	0.5	0.4	0.9			
	Cd	0.004 – 1.8	0.1	0.5	0	0.07	0.02			
Autres éléments Dosage LECES	Ca	0.93 – 21	4.4	5.3	0	6.1	4.4			
	Ni		0,02	2,2	0,07	0,04	0,04			
	Mn	0.49 – 8.2	1.7	2.6	4.4	2.6	3.8	0.046	0.61	
	Cu	0.023 – 1.3	0.3	0.25	0.08	0.21	0.14	0.36		
	Mg	0.22 – 8.5	0.8	3.2	0	1	0.9			
	Si	0.33 – 8	1.5	2.7	6.8	1.7	1.7			
	Al	0.06 – 0.98	0.4	0.6	0.9	0.4	0.3			
	C	0.22 – 4.6	1.4	0.28	0.49	2.4	0.82			
	Cl	?	4	1.7	0	2.5	1.03			
	S	0.4 – 1.1	0.6	0.58	0.02	0.6	0.39			
	As (mg/Kg)	30 – 80	99.4	28.2	40	97	24.16			
	Hg (mg/Kg)	1 – 10	0.8	0.3	0.5	1.2	1.68			

III. ANALYSE MINÉRALOGIQUE

A. Etude radiocristallographique

Cette étude a été effectuée grâce à un diffractomètre INEL à compteur courbe CPS 120 (analyse en réflexion) par la méthode des poudres (raie α du cobalt). L'acquisition et le traitement des données sont réalisés par le logiciel WININEL. Le tableau IX recense l'ensemble des phases minéralogiques détectées, d'une part sur les échantillons bruts et d'autre part sur les résidus d'attaque HCl.

Sur les diffractogrammes obtenus à partir des échantillons bruts (figures 17 à 23), seules les formes zincifères ZnFe_2O_4 (franklinite, ou ferrite de zinc) [62] et ZnO (zincite) [63] et plombifères PbOHCl (laurionite) [64] sont indiquées.

Tableau IX : **Formes minéralogiques mises en évidence**

	Echantillons bruts	Résidu d'attaque HCl
94C3	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$ [65] ; ZnO ; PbOHCl ; CaSiO_3 [66]	SiO_2 [67] ; CaSiO_3
93C11	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$; FeCr_2O_4 [68] ; ZnO	SiO_2 ; $\text{Fe}_{1.6}\text{SiO}_4$ [69]; NiCr_2O_4 [70]
93C7	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$; ZnO ; PbOHCl ; CaSiO_3	SiO_2 ; $\text{Ca}_{0.54}\text{Fe}_{1.64}\text{SiO}_4$ [71]
92C1	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Mn}_3\text{O}_4$ [72] ; ZnO	SiO_2
93C8	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$; ZnO	SiO_2
Calcine	ZnO ; $\text{ZnFe}_2\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4$; Zn_2SiO_4 [73]	SiO_2 ; CaSiO_3
Oxyde pyrométallurgique	ZnO ; Zn° [74] ; SiO_2	SiO_2

Les résidus d'attaque HCl sont essentiellement constitués de silice (SiO_2), de silicates de calcium et / ou de fer, sauf dans le cas particulier de 93C11, où les chromites de fer (FeCr_2O_4) et de nickel (NiCr_2O_4) résistent à l'attaque chlorhydrique.

1. Les poussières d'aciérie électrique :

α. Diffractogrammes obtenus sur les poussières brutes

Figure 17 : **Diffractogramme obtenu pour l'échantillon 93C7**

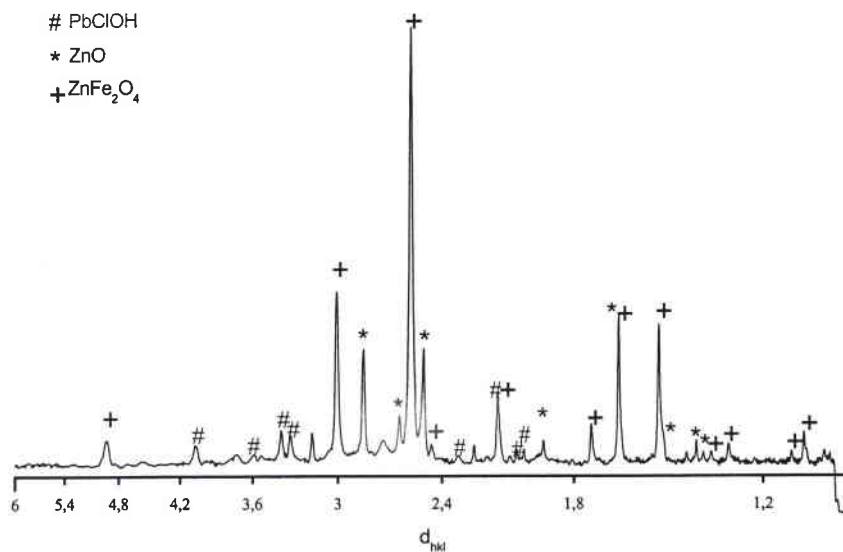


Figure 18 : **Diffractogramme obtenu pour l'échantillon 94C3**

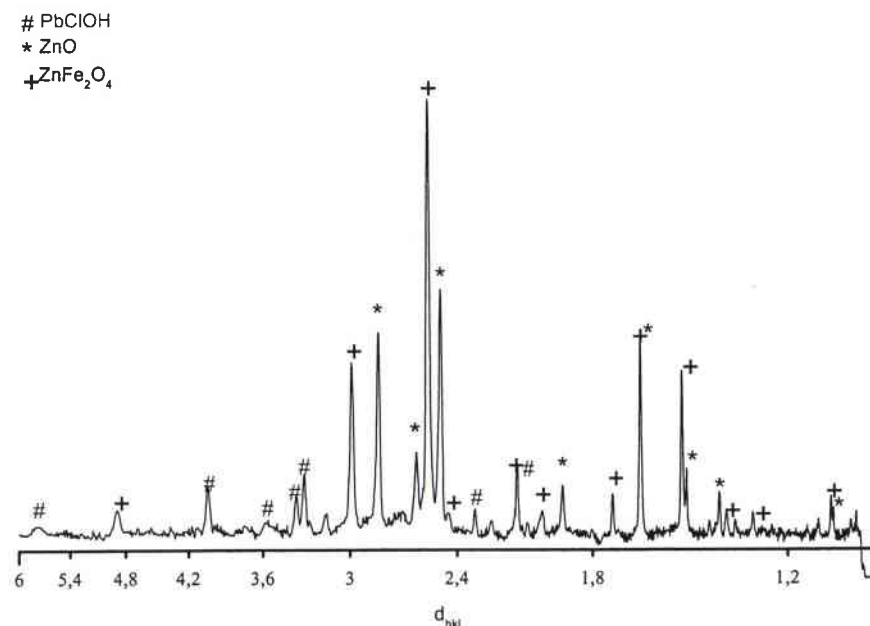


Figure 19 :

Diffractogramme obtenu pour l'échantillon 93C8

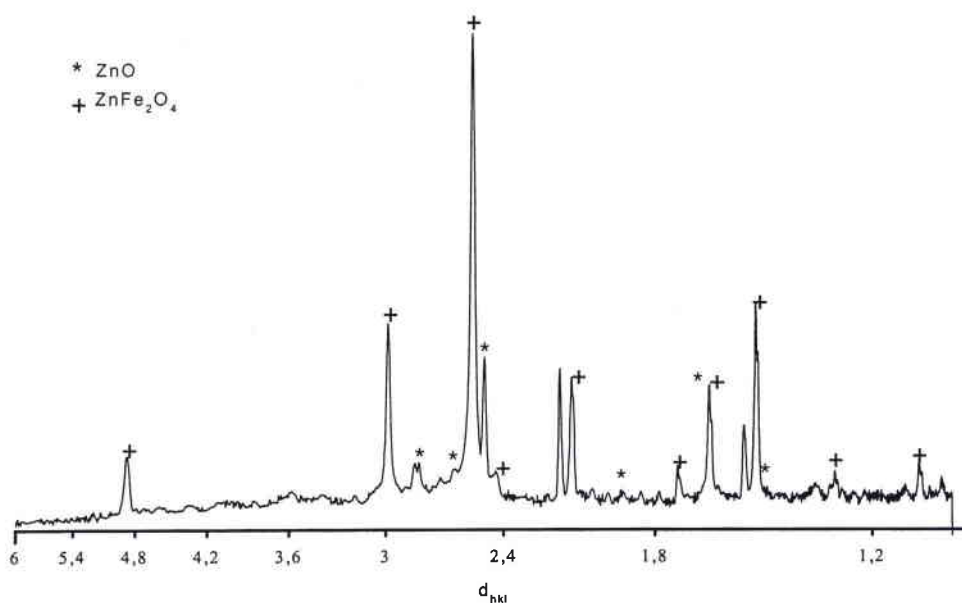


Figure 20 :

Diffractogramme obtenu pour l'échantillon 93C11

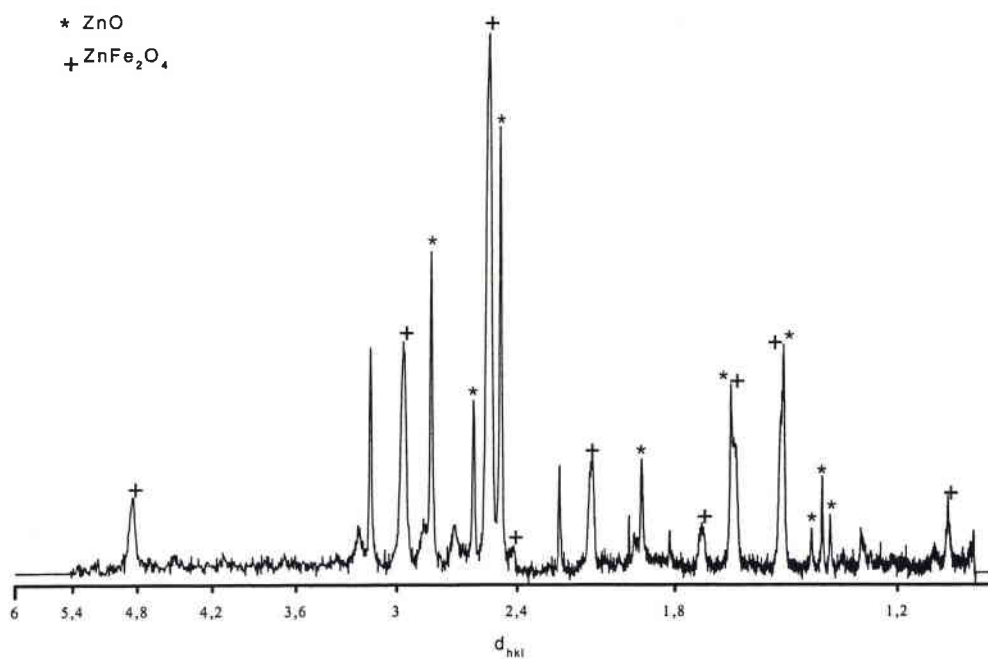
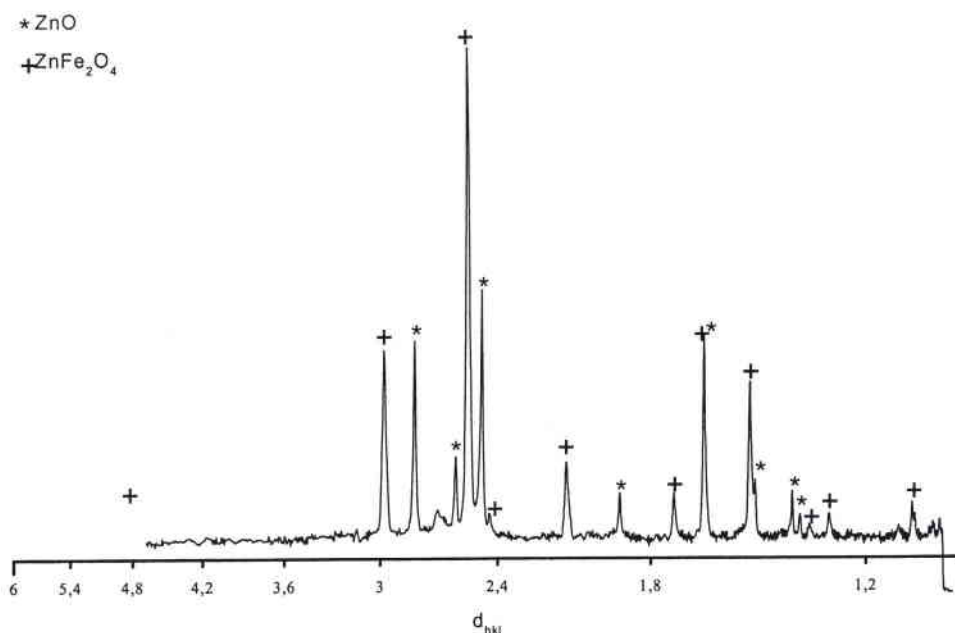


Figure 21 :

Diffractogramme obtenu pour l'échantillon 92C1



β. Discussion

Les pics les plus intenses correspondent, dans tous les cas, à ZnFe₂O₄ (franklinite) et / ou aux magnétites substituées de type M_xFe_(1-x)Fe₂O₄. Dans les poussières à forte concentration en manganèse, on peut supposer la présence de magnétites substituées par le zinc et le manganèse Mn_xZn_yFe_(1-x-y)Fe₂O₄, comme l'ont montré Hagni et ses collaborateurs [38].

On distingue également la présence de ZnO en abondance dans chaque échantillon, excepté sur le diffractogramme de 93C8 (figure 19). Effectivement, ce dernier ne contient que 7.4 % en masse de zinc dont 30 % sous la forme ZnO.

Dans le cas des échantillons 94C3 (figure 18) et 93C7 (figure 17), contenant respectivement 7.8 % et 2.3 % en masse de plomb, on constate la présence de PbOHCl. Ce composé n'étant pas stable à haute température, il est vraisemblable qu'il se forme dans le système d'élimination des fumées. La présence de ce composé dans les poussières d'aciérie électrique a également été constatée par Cruells et ses collaborateurs [75].

Nous avons envisagé un tri magnétique des échantillons. La phase non magnétique doit contenir ZnO, PbOHCl et les silicates, alors que la phase magnétique doit être composée des magnétites et magnétites substituées. Il s'avère que les poussières sont toutes attirables à l'aimant, cependant, aucune séparation de phase n'en résulte.

2. La calcine et l'oxyde pyrométallurgique :

α. Diffractogrammes obtenus sur échantillons bruts

Figure 22 : **Diffractogramme obtenu pour la calcine**

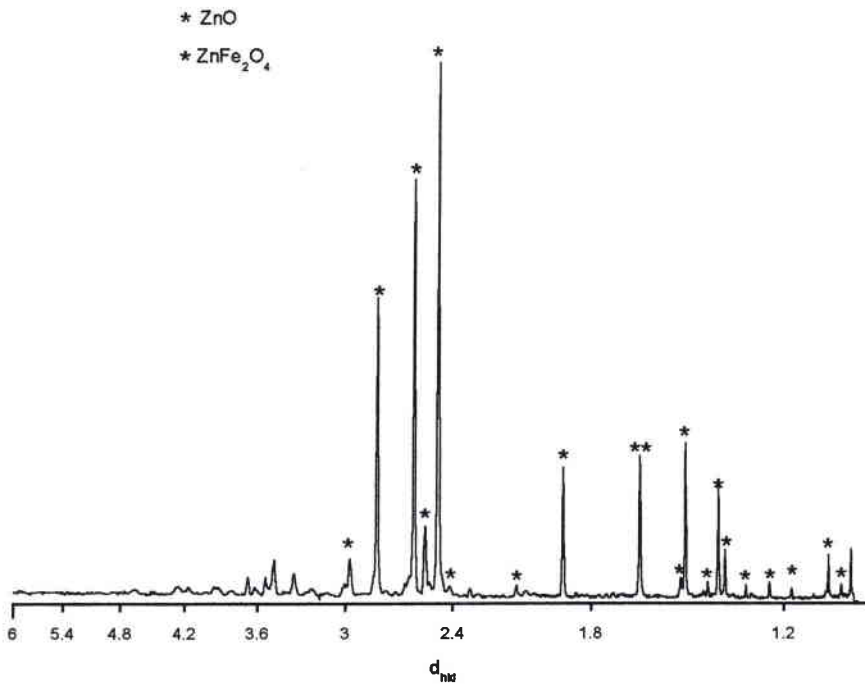
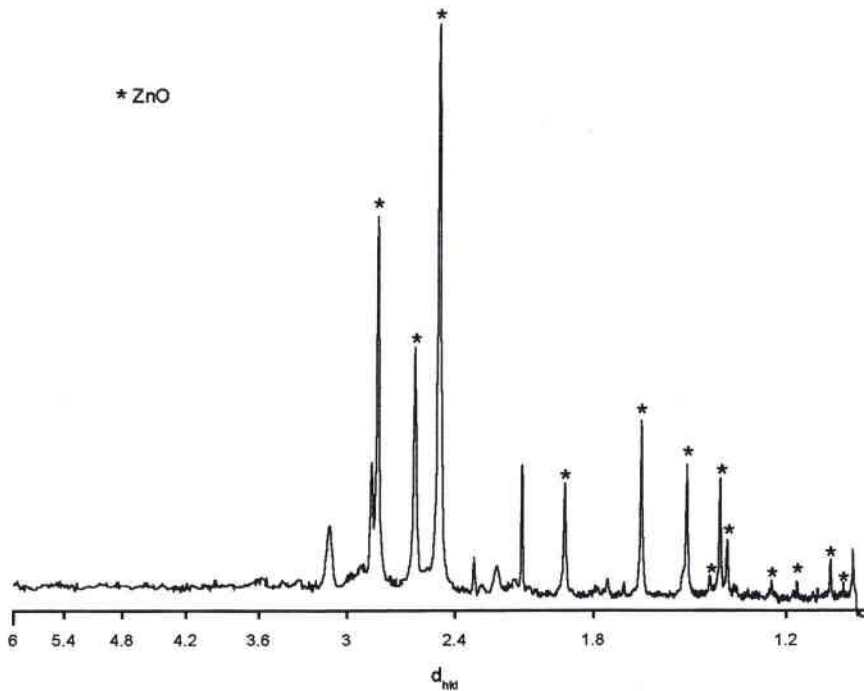


Figure 23 : **Diffractogramme obtenu pour l'oxyde pyrométallurgique**



β. Discussion

Les raies les plus intenses correspondent, dans les deux cas, à ZnO. L'analyse radiocristallographique de la calcine (figure 22) montre la présence de Zn₂SiO₄ (willémité) et de ZnFe₂O₄. L'intensité des raies correspondantes est très faible car la proportion de zinc sous forme de ZnFe₂O₄ est nettement inférieure à celle sous forme de ZnO.

Ce phénomène est accentué dans le cas de l'oxyde pyrométallurgique (figure 23), ou on ne distingue quasiment plus la présence de ZnFe₂O₄ sur le diffractogramme. La présence de zinc métallique est à noter.

B. Etude en Microscopie Electronique à Balayage

Cette étude a été effectuée au service commun de micro-analyse de l'Université de Nancy I.

L'appareillage utilisé est un Microscope Electronique à Balayage HITACHI S 2500 couplé à un spectromètre dispersif en énergie (EDS) KEVEX Système Delta.

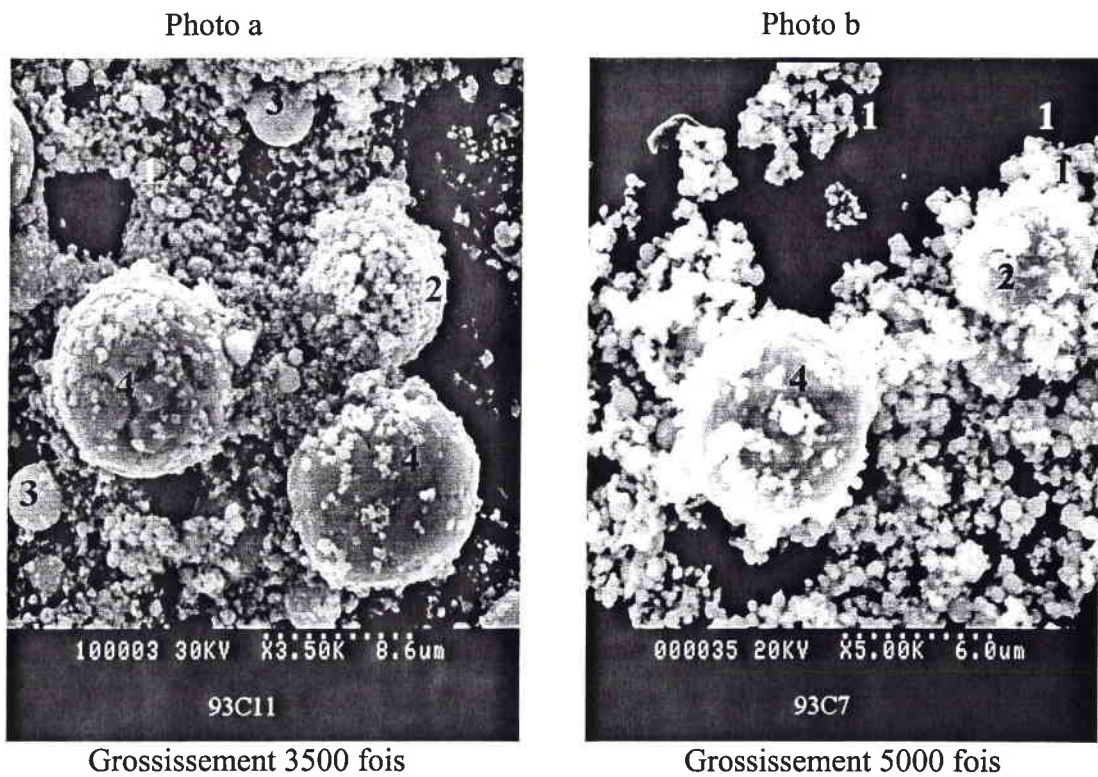
Le spectromètre permet une analyse semi quantitative des échantillons étudiés.

Les échantillons sont préparés par dispersion dans du méthanol (100 mg pour 50 mL) sous ultrasons. Quelques gouttes de la suspension obtenue sont déposées sur une plaque de carbone vitreux.

1. Etude des poussières d'aciérie électrique

On peut distinguer quatre sortes de particules communes à toutes ces poussières, comme le montrent les photographies de la figure 24. Elles sont toutes sphériques mais de taille et de composition différente.

Figure 24 : Morphologie des poussières



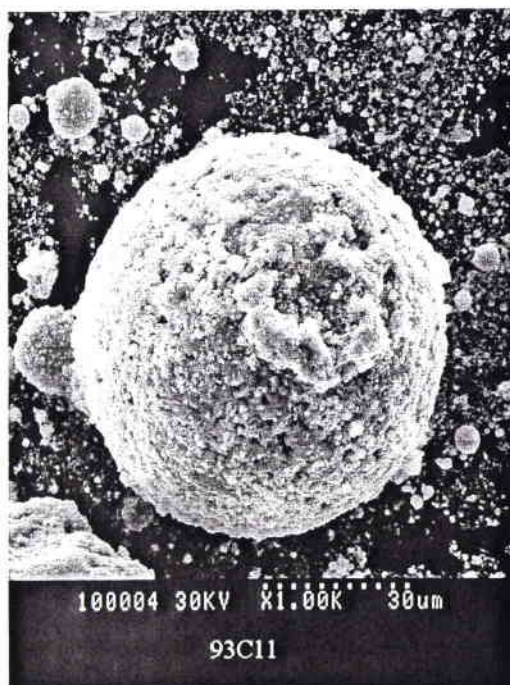
➤ *Les particules de type 1 et 2 :*

Les particules de type (1) sont des sphères lisses de petite taille (1 à 3 μm) essentiellement composées d'oxydes de zinc, de manganèse et de fer. Elles constituent la part la plus importante des poussières. Ces particules peuvent former des agglomérats comme le montre la photo a de la figure 24. Les travaux de Chung-lee et Min-Shing [76], montrent l'existence d'un composé liant ZnCl_2 , $4 \text{Zn}(\text{OH})_2$, H_2O qui se formerait dans le système d'épuration des fumées et permettrait aux petites particules de s'agglomérer.

De la même manière, ces petits grains peuvent venir se coller à des particules de plus grosse taille comme les particules de type (2). D'après les études de Hagni [38], ces dernières sont constituées d'hématite et de magnétites, la plupart sont des magnétites substituées $M_xFe_{(1-x)}Fe_2O_4$ par le zinc et / ou le manganèse. Dans le cas des poussières provenant d'acier INOX, ces sphères contiennent également du chrome sous une forme combinée avec les oxydes de fer ($FeCr_2O_4$). La photo de la figure 25 présente une particule de ce type. Leur taille peut atteindre $100\mu m$.

Figure 25 : **Particule d'oxyde de fer mixte (Cr, Zn, Mn)**

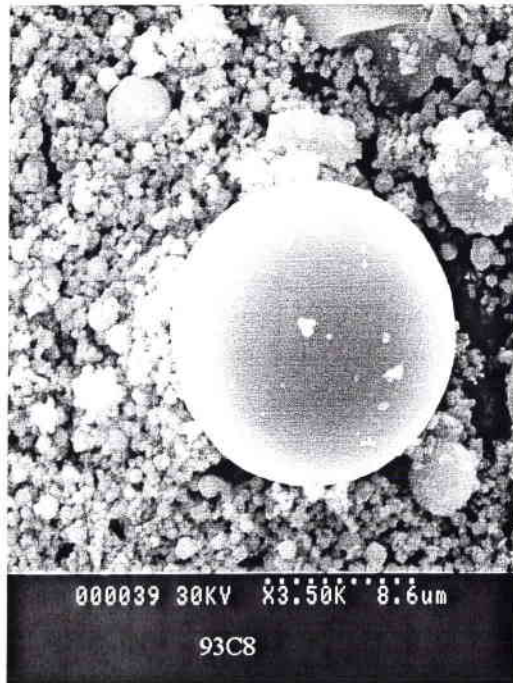
Grossissement 1000 fois



➤ *Les particules de type 3*

Les particules de type (3) sont des sphères lisses (5-20 µm) essentiellement composées de silice, de silicates de fer et de calcium. La photo de la figure 26 présente une sphère de ce type dont la composition (déterminée par analyse semi-quantitative) est proche de Fe_2SiO_4 .

Figure 26 : Particule de silicate de fer



Grossissement 3500 fois

➤ *Les particules de type 4*

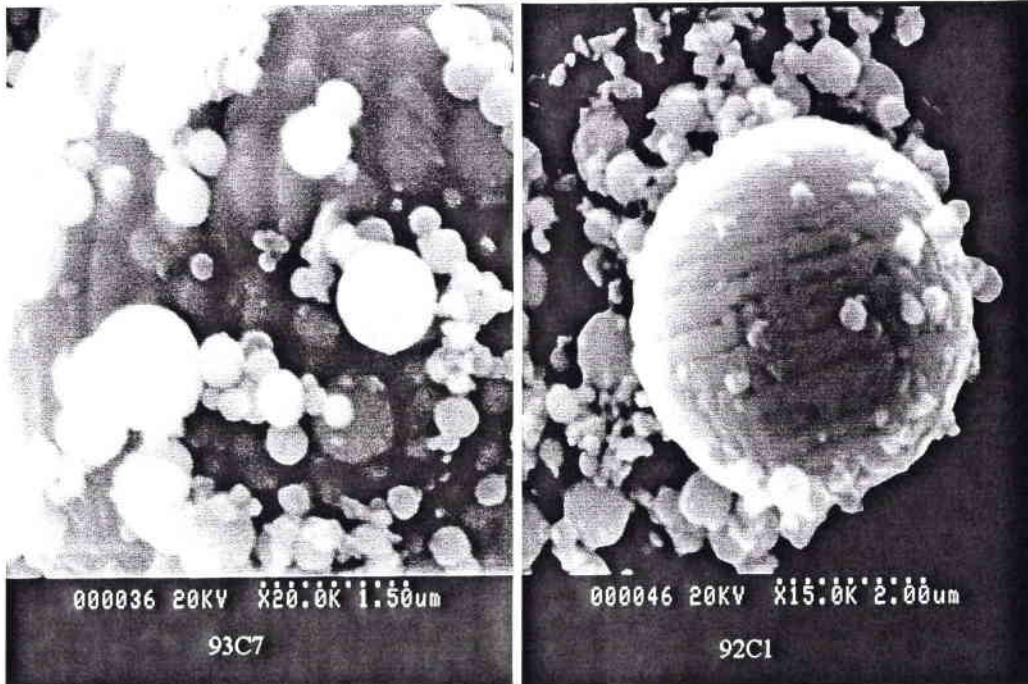
Les particules de type (4) sont des sphères (10 µm) de surface irrégulière, elles ont un aspect vitrifié comme le montrent les photos de la figure 27. Leur composition est complexe, ce sont des silico-aluminates de zinc, fer, calcium ou/et manganèse. La photo a montré que ces particules sont en fait constituées de petites sphères prisonnières d'une matrice "vitreuse".

Figure 27 :

Particules "vitreuses"

Photo a

Photo b



Grossissement 20000 fois

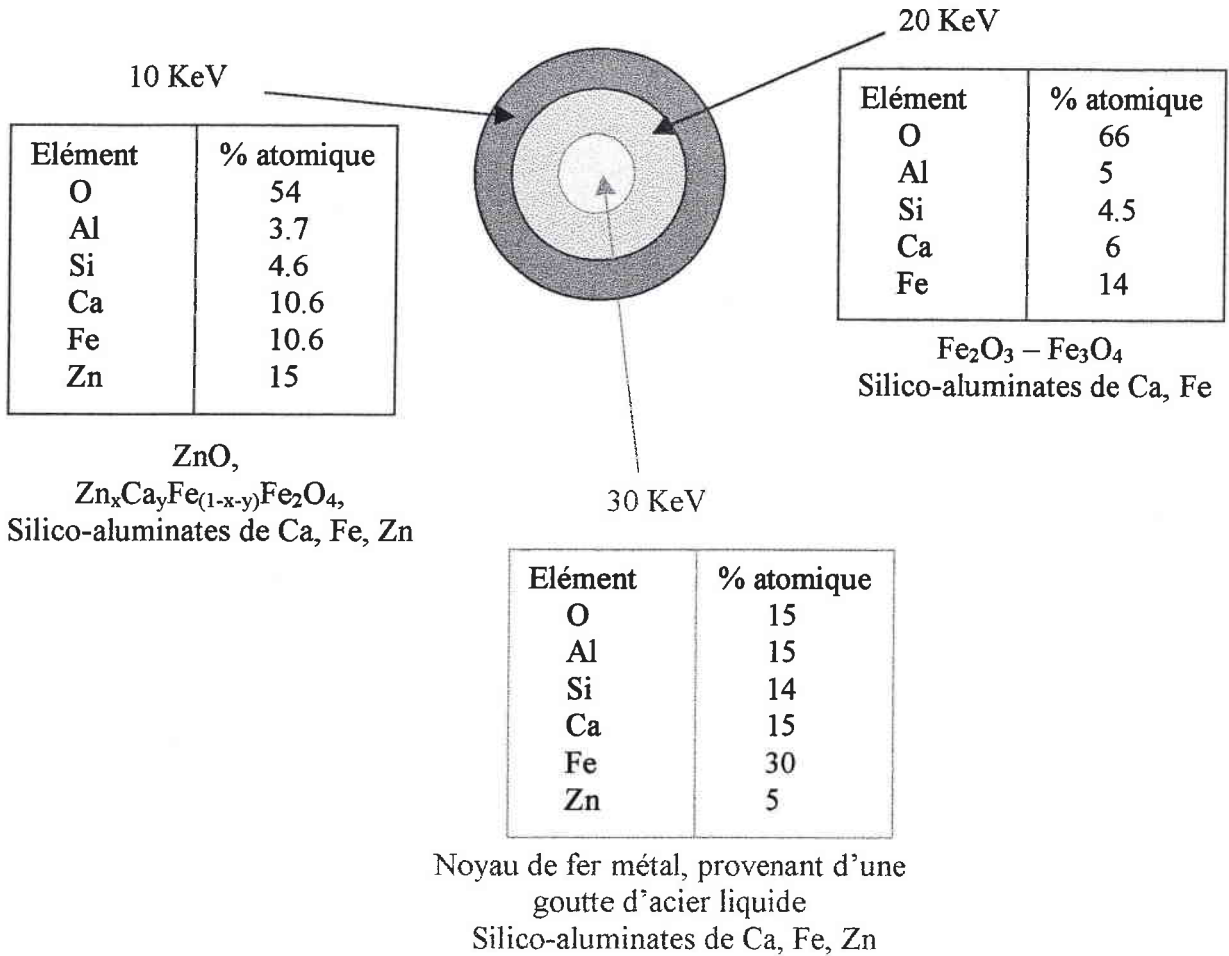
Grossissement 15000 fois

Dans le but de déterminer quels éléments sont contenus dans ces particules, une analyse semi-quantitative de la sphère de la photo b est réalisée. Pour ce faire, l'analyse est effectuée à différentes énergies : 10, 20 et 30 KeV. A 10 KeV, les éléments présents en surface de la particule peuvent être dosés. Plus cette énergie est élevée, plus la particule est pénétrée. On peut donc analyser la composition du centre et du cœur de ces particules à des énergies de travail de 20 et 30 KeV.

D'après les teneurs obtenues à l'issue de ces dosages et en connaissant le mode d'émission des poussières, nous avons émis des hypothèses quant aux phases présentes dans ces particules.

Les résultats des analyses et les phases supposées présentes sont représentés sur le schéma de la figure 28.

Figure 28 : Analyses d'une sphère "vitrifiée"



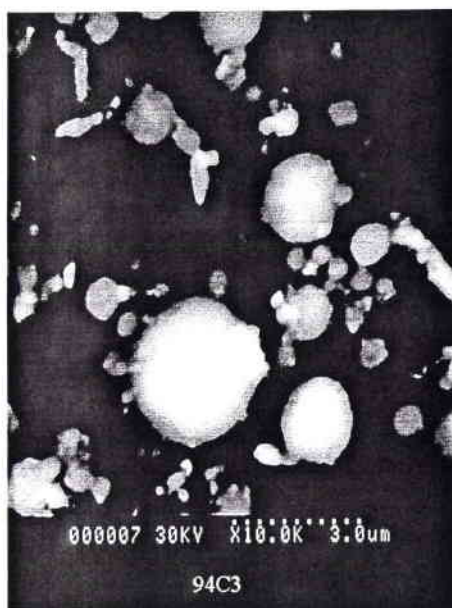
La matrice de silico-aluminate est présente à chaque niveau. Le zinc est surtout présent à la surface de la sphère sous forme de petits grains de ZnO. Mais, on le trouve aussi prisonnier de la matrice de silico-aluminates. Le zinc contenu dans ces structures, très stables, ne pourra pas être extrait dans des conditions douces.

➤ Recherche des phases du plomb

L'étude en microscopie à balayage électronique a également porté sur la recherche des formes du plomb rencontrées dans les poussières. La figure 29 est une photo en mode rétrodiffusé de la poussière 94C3 (7.8 % en masse de Pb). Les zones claires sont caractéristiques des éléments lourds. On peut remarquer que les particules contenant du plomb sont de très petite taille ($< 0.3 \mu\text{m}$) et sont souvent accolées à des grains plus gros. L'analyse semi-quantitative de cet échantillon, reportée dans le tableau X, nous permet de confirmer que le plomb se trouve bien sous forme PbOHCl , collé à des grains de ZnO .

Figure 29:

Particules de plomb



Grossissement 10000 fois

Tableau X:

Analyse semi-quantitative

Elément	% atomique
O	45
Cl	14
Zn	31
Pb	10

Remarque: Les analyses semi quantitatives ont également montré la présence de plomb dans des particules "vitreuses" à raison de 2 % (% atomique).

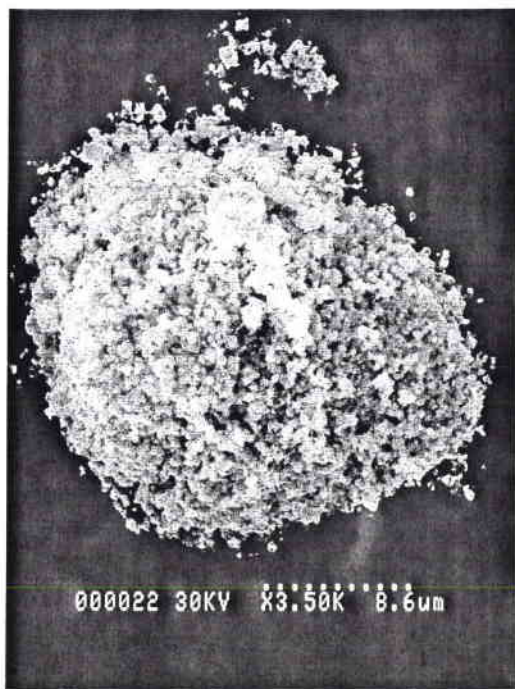
2. Etude de la calcine et de l'oxyde pyrométallurgique

Les photographies obtenues sont présentées sur la figure 30. La photo **a** correspond à l'oxyde pyrométallurgique. Les particules de ZnO sont de très petite taille et agglomérées. La photo **b** correspond à la calcine. On peut constater que les particules, non sphériques sont agglomérées et sont de taille moyenne (1-5 μm).

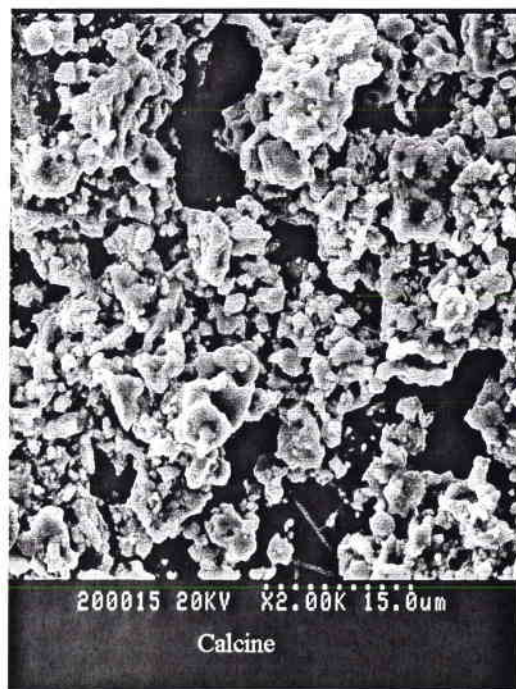
Figure 30 : Calcine et oxyde Waelz

Photo a : oxyde pyrométallurgique

Photo b: calcine



Grossissement 3500 fois



Grossissement 2000 fois

IV. TEST DE LIXIVIATION

A. Test AFNOR X 31-210 [77]

Nous allons ici, simplement décrire les procédures de mise en contact et de séparation qui sont les étapes importantes de ce test. La totalité des procédures est donnée en annexe.

✓ Mise en contact :

Elle correspond à la lixiviation du déchet par de l'eau distillée, la procédure à suivre et les conditions opératoires sont les suivantes :

- résistivité de l'eau utilisée $> 0.2 \text{ M}\Omega.\text{cm}$
- rapport volume d'eau / masse de déchet = $1\text{L} / 100 \text{ g}$
- agitation manuelle du mélange et mise immédiate sous agitation permanente
- température de mise en contact de $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$
- durée de mise en contact de $24 \text{ h} \pm 1 \text{ h}$.

✓ Séparation :

Dès l'arrêt de la lixiviation, le mélange est filtré sous vide, sur filtre à membrane en cellulose de $0.45 \text{ }\mu\text{m}$.

B. Conditions opératoires

Bien que la norme préconise d'utiliser une masse de déchet comprise entre 1.6 et 13 Kg, nous avons, en raison de la parfaite homogénéité des échantillons, pratiqué ce test sur 50 g de poussière. L'agitation est réalisée par un banc de lixiviation (Heidolph REAX 20). Parmi les différents critères du test normalisé, nous avons choisi exclusivement de mesurer le pH du lixiviat, de déterminer la fraction soluble de l'échantillon et de doser dans le lixiviat les concentrations en zinc, plomb, chrome et nickel.

✓ pH

Il est mesuré grâce à une électrode de verre et une électrode de référence au calomel saturé, reliées à un pHmètre (Tacussel pHM210).

✓ Concentration en métaux

Le lixiviat est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

✓ Fraction soluble

Elle correspond à la quantité de sels solubles dans le lixiviat. Soit m_1 la masse de 100 mL de lixiviat et m_2 la masse de sels obtenue après évaporation totale des 100 mL (en étuve à 105°C), la fraction soluble est donnée par

$$\text{Fraction soluble} = (m_2 / m_1) * 100.$$

C. Résultats

Nous avons effectué ce test sur les poussières 93C11, 94C3, 93C8, 93C7 et 92C1.

La calcine et l'oxyde de type Waelz n'étant pas des déchets, ils ne l'ont pas subi. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau XI. Toutes les concentrations sont exprimées en mg d'élément / Kg de déchet lixivié. Les colonnes grisées correspondent aux dépassements des seuils d'acceptation en Centre d'Enfouissement Technique de classe I.

Tableau XI :**Résultats du test de lixiviation**

Paramètres	Seuils d'acceptation depuis le 01/04/98	94C3	93C7	93C8	92C1	93C11
pH	4<pH<13	8.23	11	10.44	9.32	11.38
Fraction soluble	7 %	0.97 %	0.3 %	0.13 %	0.4 %	1.1 %
Cr total (mg/Kg)	35	13.7	0	0	0	1750
Pb (mg/Kg)	35	64.3	42	0	< 5	< 5
Zn (mg/Kg)	175	0.48	3	12.3	< 1	< 1
Ni (mg/Kg)	35	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

Discussion :

Le test de lixiviation indique que trois des poussières doivent subir un traitement de stabilisation avant d'être stockées en CET de classe I.

Le taux de plomb lixivié pour 94C3 et 93C7 dépasse nettement le seuil autorisé, quant à 93C11, la quantité de chrome solubilisé est cinquante fois supérieure à la norme.

Le chrome lixiviable est celui qui se trouve sous forme de chromate (Cr^{VI}) [61], en effet la forme FeCr_2O_4 , chromite de fer, est très stable et le chrome qu'elle contient n'est pas mobilisable dans les conditions du test.

V. CONCLUSION

Les poussières d'aciérie étudiées contiennent entre 16 % et 44 % de fer en masse. La concentration en zinc est de 7.4 % pour la poussière la moins concentrée et peut atteindre 28 %. La teneur en plomb est en général assez faible, de l'ordre de 1.5 % en masse, sauf pour 94C3 et 93C7 où elle est respectivement de 7.8 % et 2.4%.

Les phases du fer contenues dans les poussières sont essentiellement des formes oxydées, à savoir, des magnétites substituées ($Zn_xMn_yFe_{(1-x-y)}Fe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$), ainsi que $FeCr_2O_4$ et silicates ou silico-aluminates amorphes.

Le zinc est majoritairement présent sous forme ZnO et $ZnFe_2O_4$, avec un taux de ZnO proportionnel au rapport Zn / Fe . Il est également engagé, en faible proportion, dans des structures très stables de silico –aluminates ou silicates.

Les phases plombifères mises en évidence sont $PbOHCl$ ainsi que des silico – aluminates.

Trois de ces poussières ne respectent pas les critères d'acceptabilité en centre d'enfouissement technique de classe I, et devraient subir un traitement de stabilisation par liants hydrauliques pour y être stockées.

A l'heure actuelle, en France, la seule alternative à la mise en décharge est la valorisation en four Waelz. Le tableau XII dresse un bilan des possibilités actuelles de traitement des échantillons mis à notre disposition.

Tableau XII :**Traitements possibles**

	94C3	92C1	93C8	93C11	93C7
<i>Traitement en four Waelz</i> Concentration en zinc > 16 %	oui	oui	non	non	non
<i>Stabilisation en vue d'un enfouissement en CET</i> Coût moyen de 1200 Frs / Tonne	oui	non	non	oui	oui

Ce tableau témoigne de la pertinence de l'étude. En effet, si on admet que ce panel d'échantillons est représentatif, on constate que :

- seul 2/5 des poussières sont valorisables en four Waelz
- parmi les 3/5 destinées au stockage, les 2/3 doivent subir une stabilisation physico-chimique, qui augmente considérablement le coût du traitement.

Un procédé hydrométallurgique faisant appel à des technologies simples, utilisant des réactifs peu coûteux et permettant une valorisation totale des produits et sous produits doit incontestablement alléger la gestion environnementale des poussières d'aciérie électriques.

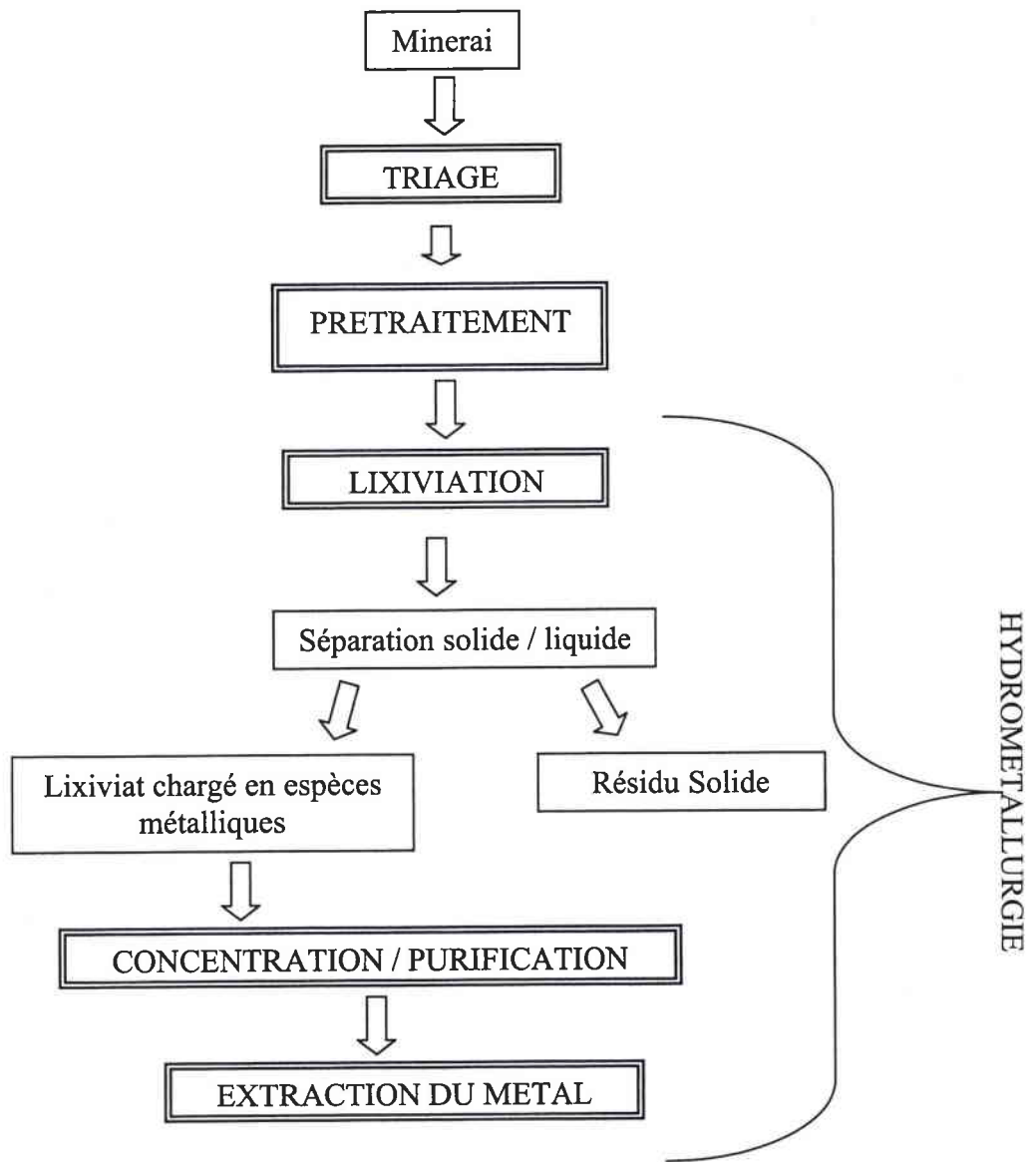
CHAPITRE III

Recherche d'un traitement de lixiviation sélective

I. INTRODUCTION

La métallurgie extractive a longtemps été basée sur des procédés pyrométallurgiques. Ces derniers sont économiquement rentables pour des minerais fortement concentrés, mais les besoins croissants en métaux, rendent nécessaire l'exploitation de minerais pauvres. C'est pour cette raison que depuis quelques décennies, les procédés de traitement hydrométallurgiques, demandant une dépense énergétique faible, font l'objet de développements importants [78, 79, 80]. Le synoptique de la figure 31 présente les principales étapes de l'extraction de métaux par voie hydrométallurgique.

Figure 31 : Principales étapes d'un traitement hydrométallurgique



Le minerai subit une première étape de triage ayant pour objectif, de séparer l'espèce minérale concentrée en métaux, de la gangue. Cette séparation joue sur la différence de propriétés physiques (séparation magnétique, densimétrique...) ou de mouillabilité (flottation) entre les différentes phases en présence.

Le triage est, en général, suivi d'un prétraitement chimique, basé sur un grillage ou une fusion alcaline dans le cas de composés réfractaires. Le grillage est destiné soit à :

- décomposer la phase dans laquelle les métaux sont engagés
- transformer la forme minéralogique initiale, en une forme plus aisément lixiviable.

C'est le cas du grillage oxydant du minerai sulfuré de zinc (ZnS) qui est oxydé en ZnO pour permettre une lixiviation acide efficace.

Le traitement hydrométallurgique à proprement dit, commence avec l'étape de lixiviation, sélective ou non, qui consiste en la mise en solution des espèces à extraire. Viennent ensuite les étapes de purification ou de concentration du lixiviat, précédant l'extraction des métaux valorisables. Les techniques mises en œuvre lors de ces deux dernières phases du traitement sont fonction du réactif de lixiviation utilisé.

Le choix du réactif d'attaque dépend d'une part, de la nature chimique du composé à traiter et d'autre part, de la teneur en éléments métalliques et de la nature des impuretés présentes.

Les actions chimiques solubilisantes susceptibles d'être mises en œuvre en solution aqueuse sont de trois types :

- les réactions acido-basiques
- les réactions de complexation
- les réactions d'oxydo-réduction.

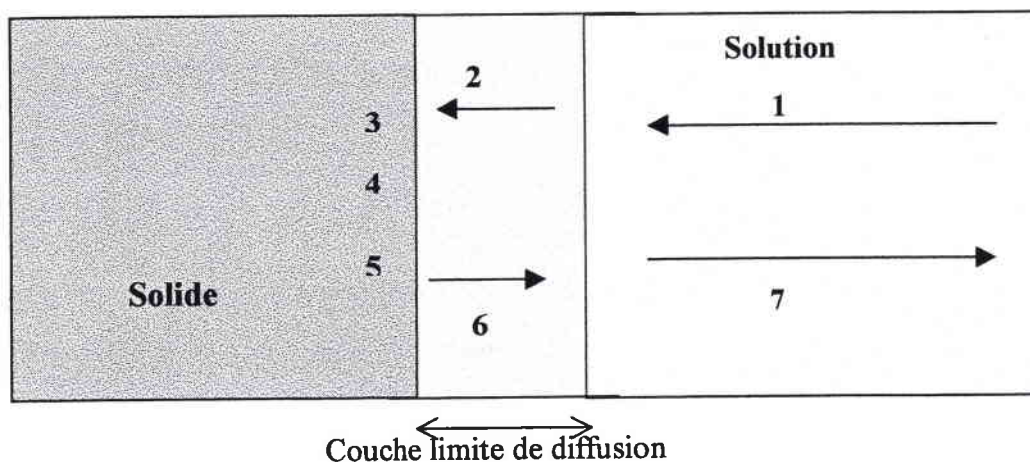
Dans le cas d'oxydes métalliques, les réactions acido-basiques et de complexation peuvent être combinées pour obtenir la sélectivité de la réaction de lixiviation. Le choix du réactif de lixiviation doit également tenir compte des aspects économiques et technologiques. Il doit donc être peu coûteux ou/et recyclable et la lixiviation doit permettre la mise en œuvre de technologies simples.

Dans ce chapitre, nous allons exposer notre démarche de recherche d'un réactif de lixiviation sélective. Tout d'abord d'un point de vue théorique, puis expérimental, en étudiant la réactivité des oxydes de zinc, de fer et de plomb vis-à-vis des réactifs considérés. Le but est ici d'utiliser des réactifs permettant une lixiviation efficace des oxydes de métaux valorisables (essentiellement le zinc mais aussi le plomb) et sélective vis-à-vis des oxydes de fer, dans des conditions douces (température ambiante et pression atmosphérique) et demandant une technologie simple (réacteur ouvert agité).

II. ASPECT CINETIQUE DE LA LIXIVIATION DES OXYDES

Dans le cas d'une réaction entre un solide et un réactif contenu dans une phase fluide, la réaction est composée de la succession d'étapes décrites sur la figure 32. [81]

Figure 32 : Etapes successives de la lixiviation

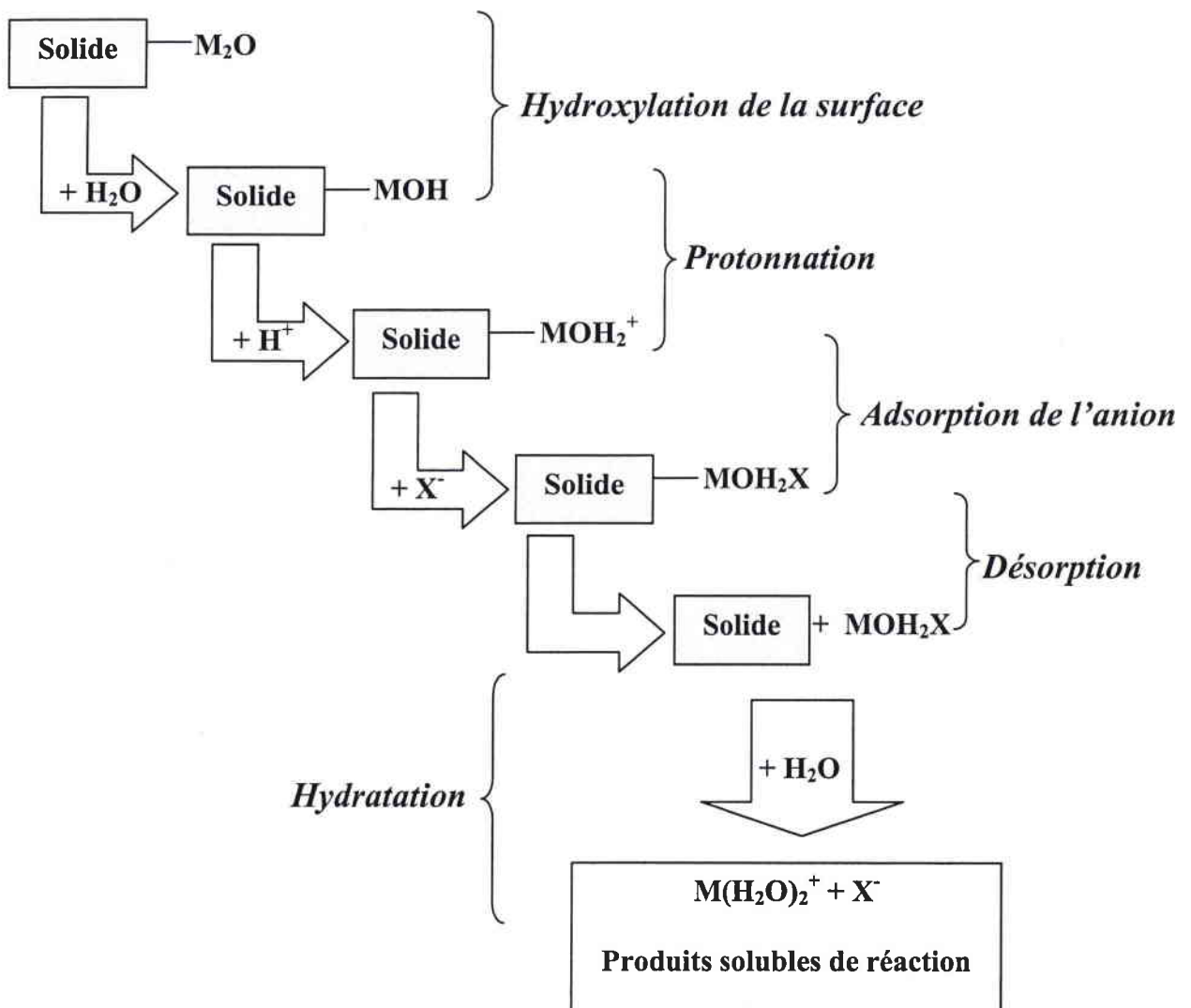


- 1 : transport du réactif au sein du fluide jusqu'au voisinage du solide
- 2 : transport dans le fluide (couche limite) du réactif vers la surface du solide
- 3 : adsorption du réactif à la surface du solide
- 4 : réaction à l'interface solide-liquide
- 5 : désorption des produits de la réaction de la surface du solide
- 6 : transport dans le fluide, des produits depuis la surface
- 7 : transport des produits au sein du fluide

Dans le cas où le fluide est agité, les étapes 1 et 7 se font par convection et sont rapides. Les processus élémentaires sont, soit des processus de transfert (de matière ou de chaleur), soit des processus réactionnels. La vitesse globale de la réaction de lixiviation est fixée par l'étape la plus lente, et suivant que cette étape appartient à l'un ou l'autre des processus, on est en présence d'un contrôle par transfert ou par réaction chimique.

Les processus réactionnels peuvent également être divisés en trois types : physiques, électrochimiques et chimiques. Dans le cas des processus chimiques, l'adsorption joue un rôle important. La figure 33 présente un mécanisme réactionnel proposé par Warren et Devuys [82] pour la lixiviation d'oxydes métalliques par un acide.

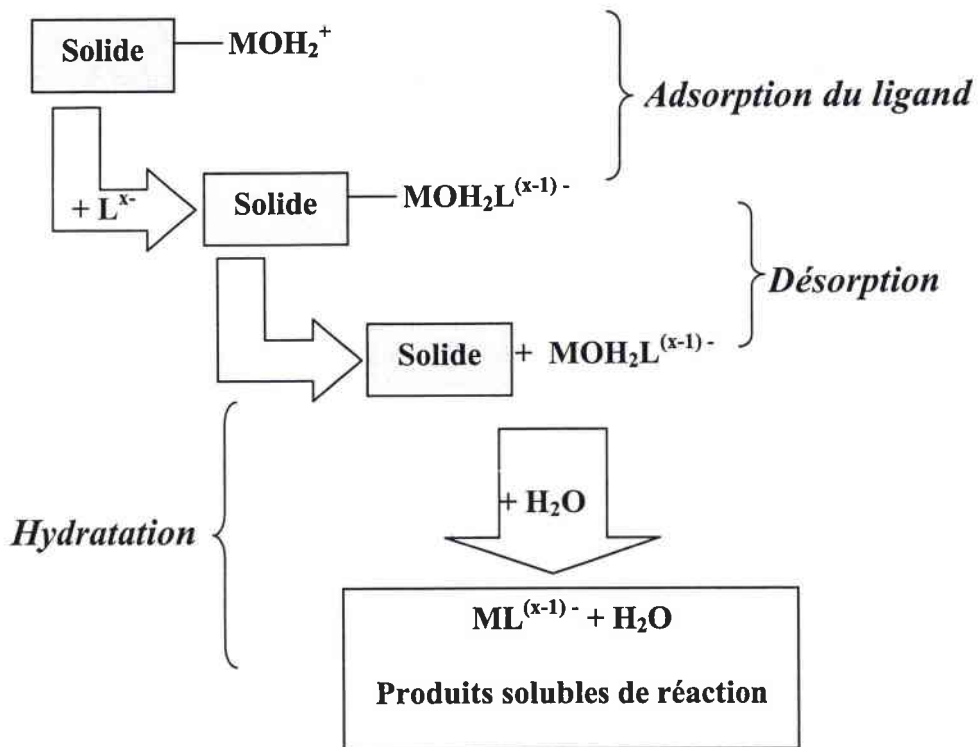
Figure 33 : Mécanisme réactionnel de Warren et Devuys



Ce mécanisme est basé sur l'adsorption sur des sites d'énergie chimique élevée (défauts, dislocations...). La lixiviation des oxydes se fait selon une suite de processus élémentaires de formation de complexes hydroxyls. Les étapes les plus lentes, limitant la vitesse de la réaction, sont l'hydroxylation de la surface et la désorption de ces complexes hydroxyls. Mais la présence de réactifs complexants, peut accélérer certaines étapes comme la désorption en formant comme produit soluble de réaction un complexe métallique.

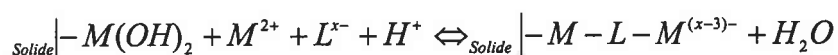
Dans le cas de l'utilisation d'un ligand (L) protonné, nous pouvons émettre l'hypothèse que le mécanisme réactionnel est identique à celui de la figure 33 jusqu'à la phase de protonnation. Après cette dernière il peut être représenté par le schéma de la figure 34.

Figure 34 : Mécanisme réactionnel en présence d'un complexant



Remarque :

D'après les travaux de Nowack et de ses collaborateurs [83] sur l'adsorption de complexes métal-EDTA sur de nombreux oxydes, les complexes de métaux divalents peuvent également s'adsorber à la surface des oxydes suivant :



III. ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA LIXIVIATION COMPLEXANTE DES OXYDES

Les complexes métalliques sont des molécules résultant de la combinaison entre les cations métalliques, accepteurs de doublets électroniques et les ligands qui sont des molécules possédant un ou plusieurs atomes porteurs de doublets libres.

La stabilité d'un complexe est caractérisée par la constante de stabilité ou de formation exprimée par



dans le cas de complexes mononucléaires.

D'après la loi d'action de masse, la constante de formation β_n est définie par

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{([M] \cdot [L]^n)} = K_{ML_n}^{nL}$$

avec M l'ion métallique, L le ligand et n le nombre de ligands.

La notation utilisée dans ce mémoire est inspirée de celle de A.RINGBOM [84].

Remarque :

D'après la loi d'action de masse, tout équilibre en solution est caractérisé par sa constante d'équilibre thermodynamique K qui relie entre elles les activités des constituants de l'équilibre. Les activités a_i sont reliées aux concentrations C_i par la relation :

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i$$

où γ_i , est le coefficient d'activité qui tend vers 1 en dilution infinie.

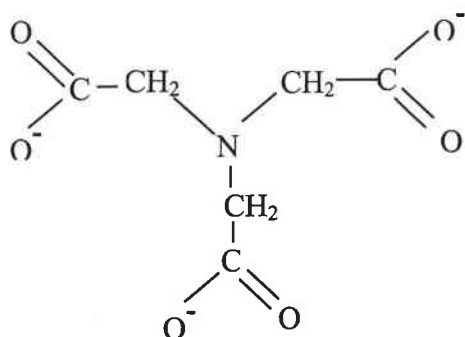
Pour tous les calculs qui vont suivre, nous allons considérer que nous sommes en dilution infinie et donc exprimer les constantes d'équilibre en fonction des concentrations.

A. Choix des ligands

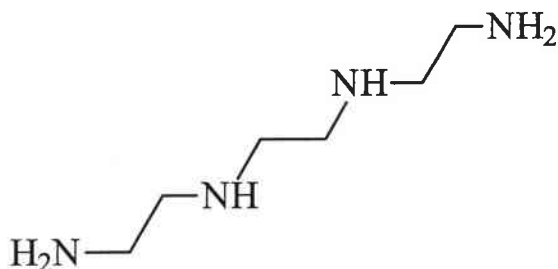
Les ligands les plus fortement complexants sont les chélates, ou ligands polydentates, qui contiennent plusieurs atomes donneurs comme l'oxygène et l'azote. C'est donc dans cette catégorie de réactifs qu'il faut rechercher un réactif de lixiviation.

Quatre réactifs complexants sont sélectionnés:

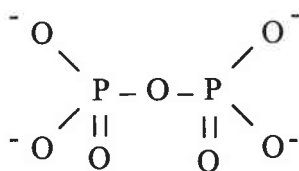
l'anion nitrilotriacétate



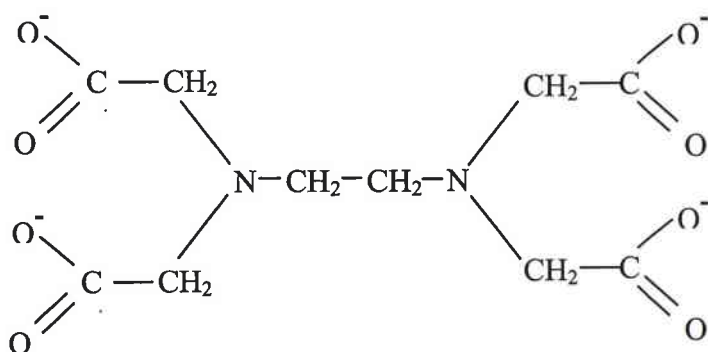
la triéthylènetétramine



l'anion pyrophosphate



l'anion éthylènediaminetétraacétate



Ces ligands ont été choisis pour leur forte capacité à complexer le zinc et le plomb, mais aussi pour leurs propriétés acido-basiques, qui vont permettre la sélectivité de la lixiviation des oxydes de zinc et de plomb, amphotères, vis-à-vis de l'oxyde de fer, par contrôle du pH. Les valeurs des constantes thermodynamiques relatives aux équilibres de formation des complexes ainsi que les constantes d'acidité sont données dans le tableau XIII.

Remarque :

Par la suite, le nitrilotriacétate sera symbolisé par NTA, l'éthylènediaminetétraacétate par EDTA ou Y^{4-} et la triéthylènetétramine par trien ou T.

Tableau XIII :

Constantes de dissociation des complexes [84, 85, 86, 87]

	EDTA (Y ⁴⁻)		Trien (T)
Constantes d'acidité			
	H ⁺ + Y ⁴⁻ ⇌ HY ³⁻ pKa ₁ = 10.95		H ⁺ + T ⇌ HT ⁺ pKa ₁ = 9.9
	H ⁺ + HY ³⁻ ⇌ H ₂ Y ²⁻ pKa ₂ = 6.27		H ⁺ + HT ⁺ ⇌ H ₂ T ²⁺ pKa ₂ = 9.2
	H ⁺ + H ₂ Y ²⁻ ⇌ H ₃ Y ⁻ pKa ₃ = 2.67		H ⁺ + H ₂ T ²⁺ ⇌ H ₃ T ³⁺ pKa ₃ = 6.7
	H ⁺ + H ₃ Y ⁻ ⇌ H ₄ Y pKa ₄ = 1.99		H ⁺ + H ₃ T ³⁺ ⇌ H ₄ T ⁴⁺ pKa ₄ = 3.4
Constantes de stabilité des complexes			
Zn²⁺	Zn ²⁺ + Y ⁴⁻ ⇌ ZnY ²⁻ Log β = 16.5 Zn ²⁺ + Y ⁴⁻ + H ⁺ ⇌ ZnHY ⁻ pK _{MHL} ^H = 3		Zn ²⁺ + T ⇌ ZnT ²⁺ Log β = 12.1
Fe³⁺	Fe ³⁺ + Y ⁴⁻ ⇌ FeY ⁻ Log β = 25.1 Fe ³⁺ + H ⁺ + Y ⁴⁻ ⇌ FeHY pK _{MHL} ^H = 1.4 Fe ³⁺ + OH ⁻ + Y ⁴⁻ ⇌ Fe(OH)Y ²⁻ pK _{MOHL} ^{OH} = 6.5		Fe ³⁺ + T ⇌ FeT ³⁺ Log β = 21.9
Pb²⁺	Pb ²⁺ + Y ⁴⁻ ⇌ PbY ²⁻ Log β = 18 Pb ²⁺ + Y ⁴⁻ + H ⁺ ⇌ PbHY ⁻ pK _{MHL} ^H = 2.8		Pb ²⁺ + T ⇌ PbT ²⁺ Log β = 10.4
Pyrophosphate (P₂O₇⁴⁻)		NTA³⁻	
Constantes d'acidité			
	H ⁺ + P ₂ O ₇ ⁴⁻ ⇌ HP ₂ O ₇ ³⁻ pKa ₁ = 8.5		H ⁺ + NTA ³⁻ ⇌ HNTA ²⁻ pKa ₁ = 10.39
	H ⁺ + HP ₂ O ₇ ³⁻ ⇌ H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ pKa ₂ = 6.1		H ⁺ + HNTA ²⁻ ⇌ H ₂ NTA ⁻ pKa ₂ = 2.94
	H ⁺ + H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ ⇌ H ₃ P ₂ O ₇ ⁻ pKa ₃ = 2.5		H ⁺ + H ₂ NTA ⁻ ⇌ H ₃ NTA pKa ₃ = 1.65
	H ⁺ + H ₃ P ₂ O ₇ ⁻ ⇌ H ₄ P ₂ O ₇ pKa ₄ = 1		
Constantes de stabilité des complexes			
Zn²⁺	Zn ²⁺ + 2 P ₂ O ₇ ⁴⁻ ⇌ Zn(P ₂ O ₇) ₂ ⁶⁻ Log β ₂ = 11 Zn ²⁺ + P ₂ O ₇ ⁴⁻ ⇌ ZnP ₂ O ₇ ²⁻ Log β ₁ = 8.7 Zn ²⁺ + OH ⁻ + P ₂ O ₇ ⁴⁻ ⇌ Zn(OH)P ₂ O ₇ ³⁻ pK _{MOHL} ^{OH} = 13.1		Zn ²⁺ + NTA ³⁻ ⇌ ZnNTA ⁻ Log β = 10.5
Fe³⁺	Fe ³⁺ + 2 P ₂ O ₇ ⁴⁻ ⇌ Fe(P ₂ O ₇) ₂ ⁵⁻ Log β ₂ = 5.55 Fe ³⁺ + 2 P ₂ O ₇ ⁴⁻ + 2 H ⁺ ⇌ Fe(HP ₂ O ₇) ₂ ³⁻ pK _{MH₂L₂} ^{2H} = 22.2		Fe ³⁺ + NTA ³⁻ ⇌ FeNTA Log β = 8.8 Fe ³⁺ + OH ⁻ + NTA ³⁻ ⇌ Fe(OH)NTA ⁻ pK _{MOHL} ^{OH} = 3.4
Pb²⁺	Pb ²⁺ + P ₂ O ₇ ⁴⁻ ⇌ PbP ₂ O ₇ ²⁻ Log β ₁ = 11.24 Pb ²⁺ + 2 P ₂ O ₇ ⁴⁻ ⇌ Pb(P ₂ O ₇) ₂ ⁶⁻ Log β ₂ = 16.5		Pb ²⁺ + NTA ³⁻ ⇌ PbNTA ⁻ Log β = 11.8

Nous allons exprimer quantitativement la répartition des différentes formes acides de chaque ligand, en traçant les diagrammes de répartition des espèces protonnées en fonction du pH. Le calcul est développé uniquement pour la NTA.

B. Diagrammes de prédominance des espèces en fonction du pH

Soit C_T la concentration totale en NTA, la contribution de chaque espèce est représentée par le bilan de conservation de la matière

$$C_T = [\text{NTA}^{3-}] + [\text{HNTA}^{2-}] + [\text{H}_2\text{NTA}^-] + [\text{H}_3\text{NTA}]$$

Nous pouvons exprimer la concentration de chaque forme en fonction des autres, grâce aux constantes d'acidité. Ainsi, les concentrations des formes NTA^{3-} et HNTA^{2-} sont liées par la relation

$$[\text{HNTA}^{2-}] = \frac{[\text{H}^+] * [\text{NTA}^{3-}]}{K_{a1}}$$

Pour les formes HNTA^{2-} et H_2NTA^- , on a la relation

$$[\text{H}_2\text{NTA}^-] = \frac{[\text{H}^+] * [\text{HNTA}^{2-}]}{K_{a2}}$$

En remplaçant $[\text{HNTA}^{2-}]$ par l'expression trouvée précédemment, il vient

$$[\text{H}_2\text{NTA}^-] = \frac{[\text{H}^+]^2 * [\text{NTA}^{3-}]}{K_{a1} * K_{a2}}$$

De la même manière, la concentration de la forme H_3NTA s'exprime par

$$[\text{H}_3\text{NTA}] = \frac{[\text{H}^+]^3 * [\text{NTA}^{3-}]}{K_{a1} * K_{a2} * K_{a3}}$$

Le bilan de conservation de la matière s'écrit alors

$$C_T = [\text{NTA}^{3-}] + \frac{([\text{H}^+] * [\text{NTA}^{3-}])}{K_{a1}} + \frac{([\text{H}^+]^2 * [\text{NTA}^{3-}])}{K_{a1} * K_{a2}} + \frac{([\text{H}^+]^3 * [\text{NTA}^{3-}])}{K_{a1} * K_{a2} * K_{a3}}$$

Soit

$$C_T = [NTA^{3-}] \left[1 + \sum_{i=1}^3 \frac{[H^+]^i}{\prod_{j=1}^i K_{a_j}} \right]$$

Nous pouvons introduire le coefficient d'acidité $\alpha_{NTA^{3-}}$ du ligand qui dépend uniquement du pH et qui s'écrit

$$\alpha_{NTA^{3-}} = 1 + \sum_{i=1}^3 \frac{[H^+]^i}{\prod_{j=1}^i K_{a_j}}$$

La concentration en NTA^{3-} libre s'exprime par

$$[NTA^{3-}]_l = \frac{C_T}{\alpha_{NTA^{3-}}}$$

La fraction molaire de NTA^{3-} correspondant à la proportion de cette espèce dans la concentration totale s'écrit alors

$$\frac{[NTA^{3-}]_l}{C_T} = \frac{1}{\alpha_{NTA^{3-}}}$$

Pour la forme $HNTA^{2-}$, nous obtenons l'expression

$$\frac{[HNTA^{2-}]_l}{C_T} = \frac{1}{\alpha_{HNTA^{2-}}} \text{ avec } \alpha_{HNTA^{2-}} = \frac{K_{a1}}{[H^+]} * \alpha_{NTA^{3-}}$$

De la même manière, nous pouvons calculer la fraction molaire des autres espèces et tracer les diagrammes de prédominance des espèces protonnées de chaque ligand en fonction du pH. Les courbes obtenues dans les milieux EDTA, NTA, pyrophosphate et trien sont représentées sur les figures 35, 36, 37, 38. Ces courbes traduisent la répartition des formes majoritaires d'un ligand en fonction du pH.

Figure 35: Diagramme de prédominance des espèces de l'EDTA en fonction du pH

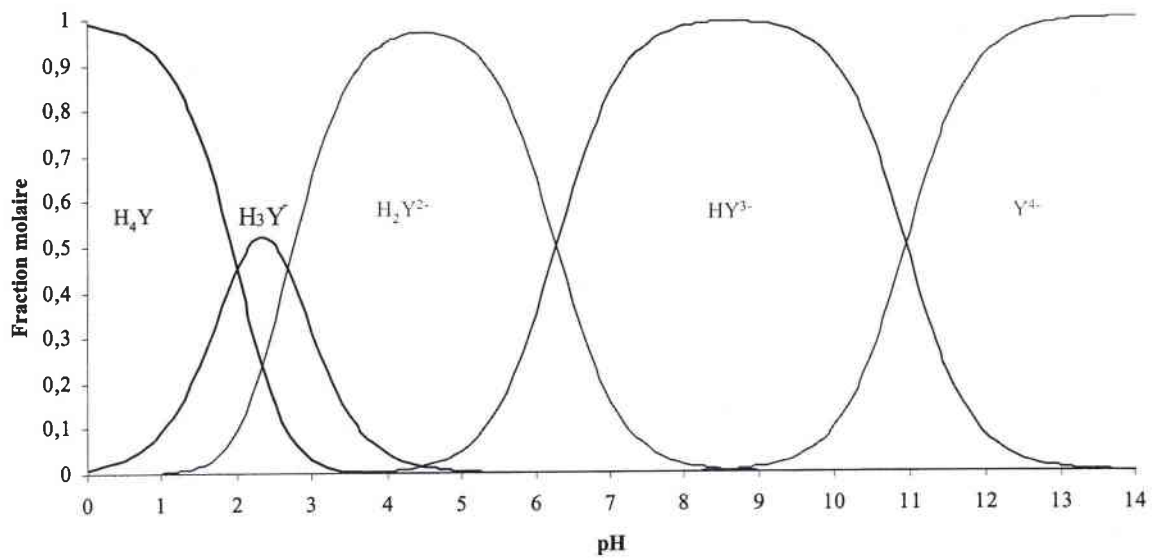


Figure 36: Diagramme de prédominance des espèces de la NTA en fonction du pH

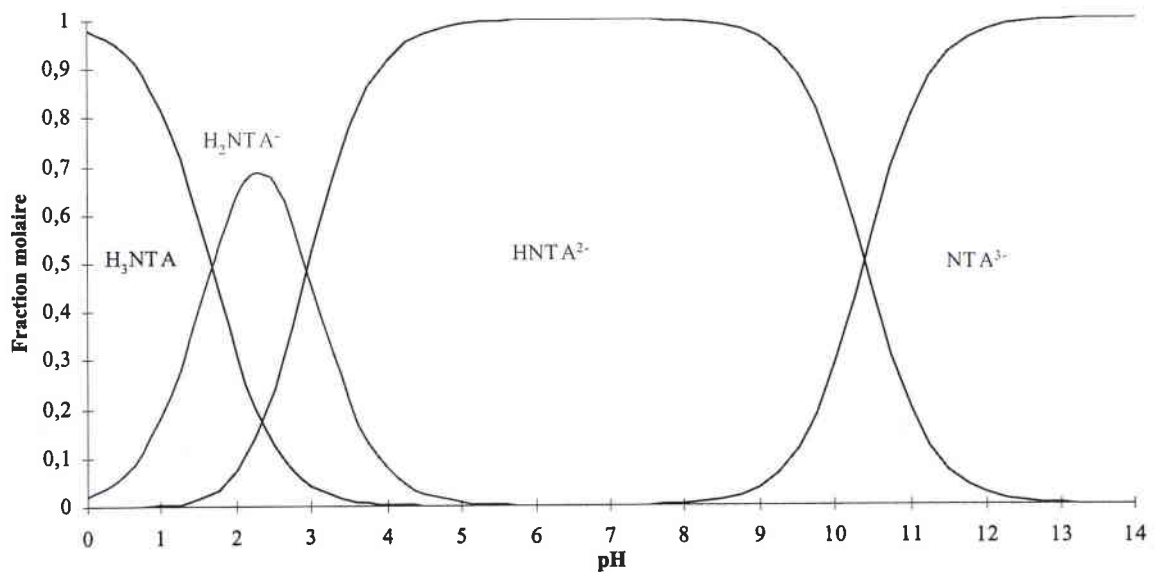


Figure 37 : Diagramme de prédominance des espèces du pyrophosphate en fonction du pH

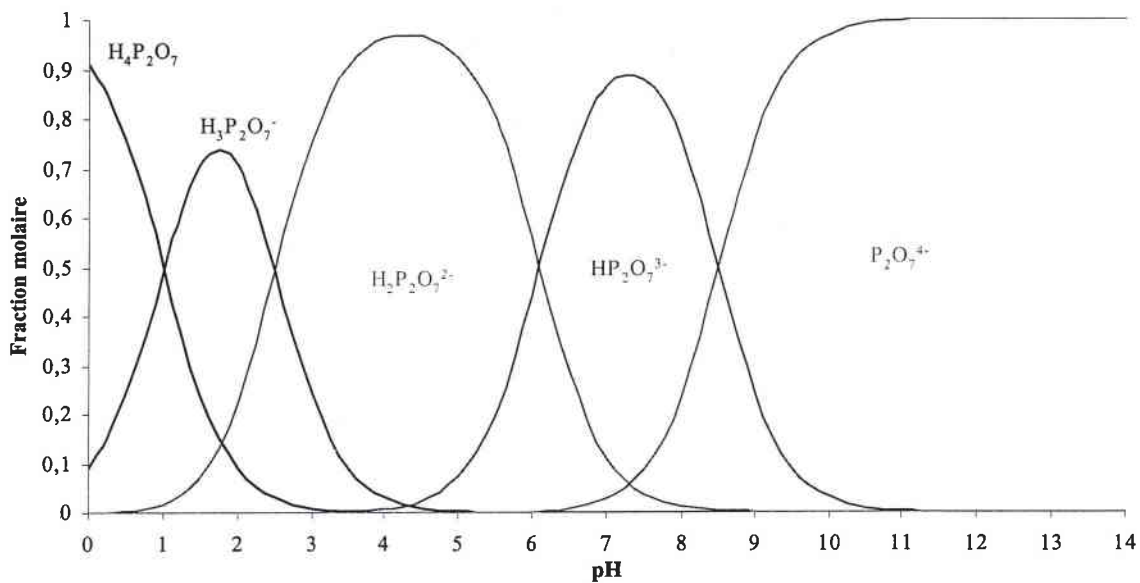
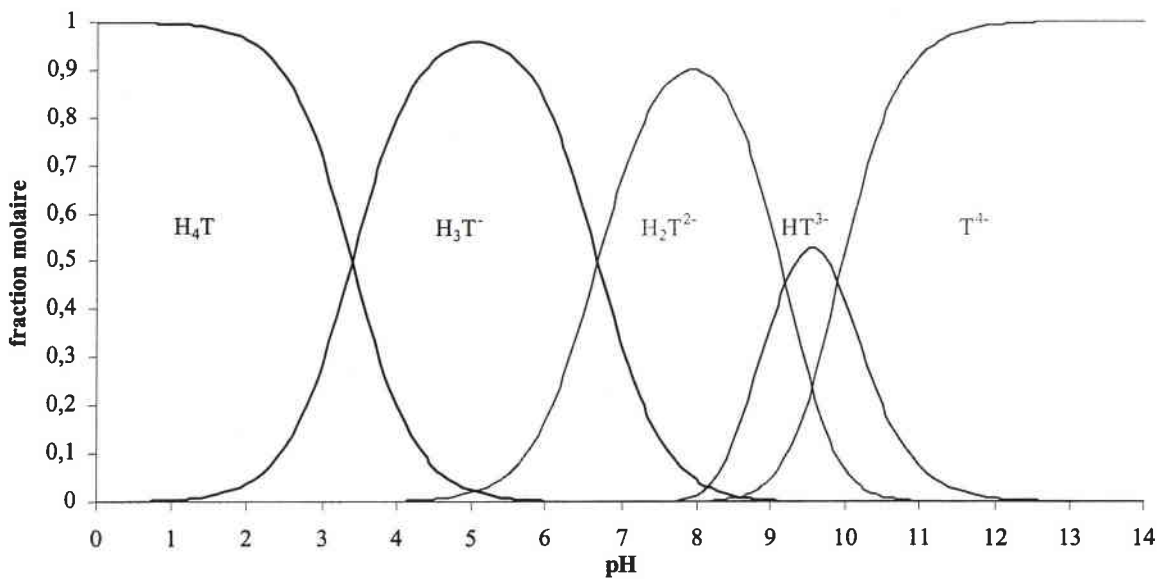


Figure 38 : Diagramme de prédominance des espèces de la trien en fonction du pH



C. Solubilité apparente des oxydes en fonction du pH

Nous allons en premier lieu rappeler quelques définitions.

La solubilité d'un solide est la concentration en solution saturée des espèces qui le constituent lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

On distingue la solubilité absolue, qui est la solubilité intrinsèque du composé et correspond à la concentration de cette seule forme, de la solubilité apparente ou conditionnelle, qui est la concentration totale de toutes les formes acido-basiques et complexées de cette espèce en solution saturée.

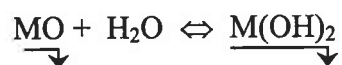
Les courbes de solubilité apparente des oxydes en fonction du pH sont des outils importants de prévision des réactions et vont être utiles pour déterminer la zone de pH de lixiviation permettant un bon compromis entre une forte solubilité des oxydes de zinc et de plomb et une faible solubilité des oxydes de fer.

Les calculs permettant d'exprimer le logarithme de la solubilité, $\log(S)$, en fonction du pH et de traduire son évolution sous forme de graphe, sont détaillés dans le cas de l'oxyde de zinc, en présence et en absence de réactif complexant.

1. Solubilité apparente des oxydes en absence de complexant autre que OH⁻

α. Tracé des courbes de solubilité apparente en fonction du pH

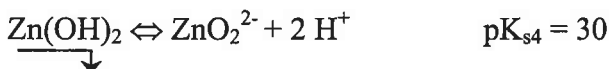
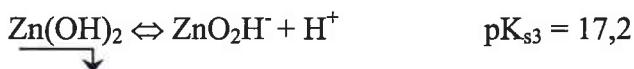
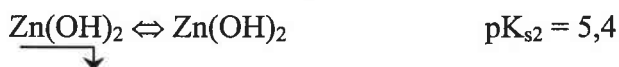
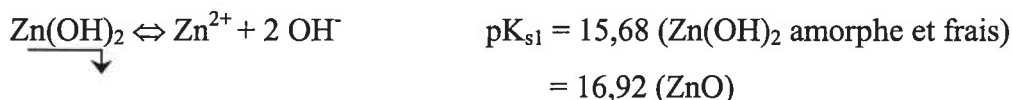
Les oxydes métalliques résultent de la déshydratation des hydroxydes et puisque l'équilibre



n'engage que des formes solides et l'eau, donc des espèces d'activité égales à un, les relations établies dans le cas des hydroxydes sont valables pour les oxydes [85].

Les valeurs des constantes thermodynamiques données dans la littérature [87] sont les suivantes

- **Constantes de solubilité**



- **Constante d'acidité**



- **Constante d'auto-dissociation de l'eau**



Soit C_T la concentration en zinc total dans la solution correspondant à la solubilité apparente de Zn(OH)_2 , le bilan de conservation de la matière s'écrit

$$C_T = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn(OH)}^+] + [\text{Zn(OH)}_2] + [\text{ZnO}_2\text{H}^-] + [\text{ZnO}_2^{2-}] = S_{\text{app Zn(OH)}_2}$$

Si on exprime chacune des concentrations précédentes en fonction de $[\text{Zn}^{2+}]$ en utilisant les différentes constantes thermodynamiques, on obtient

$$S_{\text{app Zn(OH)}_2} = [\text{Zn}^{2+}] + \left(\frac{[\text{Zn}^{2+}] * K_a}{[\text{H}^+]} \right) + K_{s2} + \frac{K_{s3}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{s4}}{[\text{H}^+]^2}$$

soit

$$S_{app Zn(OH)_2} = [Zn^{2+}] * \left\{ 1 + \frac{K_a}{[H^+]} + \frac{\left[\frac{K_{s2}}{[H^+]} + \frac{K_{s3}}{[H^+]^2} + \frac{K_{s4}}{[H^+]^3} \right]}{[Zn^{2+}]} \right\}$$

Or, $[Zn^{2+}]$ est la solubilité absolue de $Zn(OH)_2$. La constante de solubilité K_{s1} peut donc s'écrire

$$K_{s1} = S_{abs} * [OH^-]^2 = \frac{S_{abs} * K_e^2}{[H^+]^2}$$

d'où

$$[Zn^{2+}] = S_{abs} = \frac{K_{s1} * [H^+]^2}{K_e^2}$$

Soit $\alpha_{Zn(OH)_i}$, le coefficient de complexation de Zn^{2+} par les ions hydroxyls, qui est une variable ne dépendant que du pH et dont l'expression mathématique est

$$\alpha_{Zn(OH)_i} = 1 + \left(\frac{K_a}{[H^+]} \right) + \left(\frac{K_{s2} * K_e^2}{K_{s1} * [H^+]^2} \right) + \left(\frac{K_{s3} * K_e^2}{K_{s1} * [H^+]^3} \right) + \left(\frac{K_{s4} * K_e^2}{K_{s1} * [H^+]^4} \right)$$

soit

$$\alpha_{Zn(OH)_i} = 1 + \frac{10^{-9}}{[H^+]} + \frac{10^{-16}}{[H^+]^2} + \frac{10^{-28,5}}{[H^+]^3} + \frac{10^{-41,5}}{[H^+]^4}$$

l'expression de la solubilité apparente devient

$$S_{app Zn(OH)_2} = S_{abs} * \alpha_{Zn(OH)_i} = \frac{K_{s1} * [H^+]^2 * \alpha_{Zn(OH)_i}}{K_{s2}}$$

$$\boxed{\log S_{app Zn(OH)_2} = 2 pK_e - pK_{s1abs} - 2 pH - p\alpha_{Zn(OH)_i}}$$

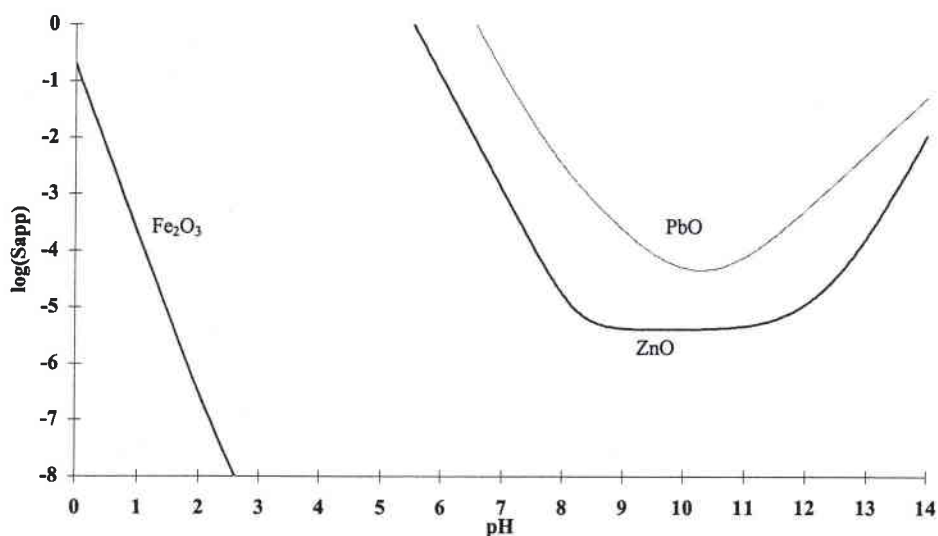
L'expression $\log S_{app ZnO}$ est de la même forme que celle de $\log S_{app Zn(OH)_2}$. Seule la valeur de pK_{s1} diffère.

Les courbes obtenues pour ZnO, PbO et Fe₂O₃ en absence de complexant autre que OH⁻ sont représentées sur la figure 39. Les constantes thermodynamiques utilisées sont répertoriées dans le tableau XIV.

Tableau XIV : Constantes thermodynamiques [87]

Produits de solubilité		Constantes d'acidité		
	Réaction	pK _s	Réaction	pK _a
Pb ²⁺	$\text{Pb(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{OH}^-$ ↓	14,9	$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}^+ + \text{H}^+$	7,8
	$\text{Pb(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{PbO}_2\text{H}^- + \text{H}^+$ ↓	15,4	$\text{Pb(OH)}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_2 + \text{H}^+$	9,9
			$\text{Pb(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb(OH)}_3^- + \text{H}^+$	11
Fe ³⁺	$\text{Fe(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^-$ ↓	37	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}^{2+} + \text{H}^+$	2,3
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+} + 6 \text{OH}^-$ ↓	42,7	$\text{Fe(OH)}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	3,4
			$2 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2 \text{H}^+$	2,9

Figure 39 : Solubilité apparente de ZnO, PbO, Fe₂O₃ en fonction du pH



β. Discussion

On constate qu'au delà de pH 3, l'oxyde de fer n'est plus soluble (10^{-7} M), alors que la solubilité de l'oxyde de zinc est de 1 M. Entre pH 8 et 12, la solubilité de ZnO est à son minimum, puis au delà le zinc est solubilisé sous forme de zincate. Il en va de même pour la solubilité de l'oxyde de plomb qui atteint son minimum entre pH 10 et 11.

γ. Conclusion

L'utilisation d'un réactif acide fort, ne permet donc pas d'obtenir la sélectivité désirée. Et bien que les oxydes de zinc et de plomb soient amphotères, les solubilités de ces derniers en milieu fortement basique ne dépassent pas 10^{-2} M. Pour obtenir un bon compromis entre une faible solubilité de l'oxyde de fer et une forte solubilité des oxydes de zinc et de plomb, il faut, soit tamponner le milieu à un pH compris entre 4 et 7, soit utiliser un réactif complexant dont l'action sur les cations Zn^{2+} et Pb^{2+} permet d'augmenter les solubilités apparentes des oxydes correspondants. C'est cette seconde voie que nous avons choisi d'étudier.

2. Solubilité apparente des oxydes en présence d'un réactif complexant

L'influence des différents ligands sur la solubilité de ces oxydes va, maintenant, être étudiée. De la même manière que dans l'étude de solubilité sans réactif complexant, seul le calcul est développé pour ZnO en présence de NTA.

Puisque les complexants sont en milieu aqueux, les complexes formés entre le cation métallique et le ligand vont s'ajouter à ceux formés avec les ions hydroxylys.

Dans ce cas, le bilan de conservation de la matière prend la forme

$$\begin{aligned} C_{ZnT} &= [Zn^{2+}] + [Zn(OH)^+] + [Zn(OH)_2 \text{ aqueux}] + [ZnO_2H^-] + [ZnO_2^{2-}] + [ZnNTA^-] \\ &= S_{app Zn(OH)_2,NTA} \end{aligned}$$

D'après l'équilibre de formation du complexe $ZnNTA^-$, nous pouvons exprimer $[ZnNTA^-]$.

$$[ZnNTA^-] = [Zn^{2+}]_l * [NTA^{3-}] * \beta$$

L'indice l, indique que les concentrations considérées sont celles des ions "libres", c'est à dire disponibles pour former un complexe. Le caractère base faible des ligands utilisés, fait que les formes de ces ligands en solution aqueuse dépendent du pH, comme nous l'avons vu précédemment. Connaissant les relations entre la concentration en ligand libre, le pH et la concentration totale en ligand, nous pouvons calculer la solubilité apparente des oxydes étudiés dans chaque milieu.

Reportons l'expression de $[NTA^{3-}]_l$ dans la relation de formation du complexe $ZnNTA^-$.

$$[ZnNTA^-] = [Zn^{2+}]_l * [NTA^{3-}]_l * \beta = \frac{[Zn^{2+}]_l * C_{T(NTA)} * \beta}{\alpha_{NTA^{3-}}}$$

La solubilité apparente de ZnO s'écrit alors

$$S_{app ZnO,NTA} = S_{abs} * \left(\alpha_{Zn(OH)_1} + \frac{C_{T(NTA)} * \beta}{\alpha_{NTA^{3-}}} \right) = S_{abs} * \alpha_{Zn(OH)_1,NTA}$$

avec $\alpha_{Zn(OH)_1,NTA} = \alpha_{Zn(OH)_1} + \frac{C_{T(NTA)} * \beta}{\alpha_{NTA^{3-}}}$, coefficient de complexation cumulé de Zn^{2+} par

les ions hydroxylys et nitrilotriacétate.

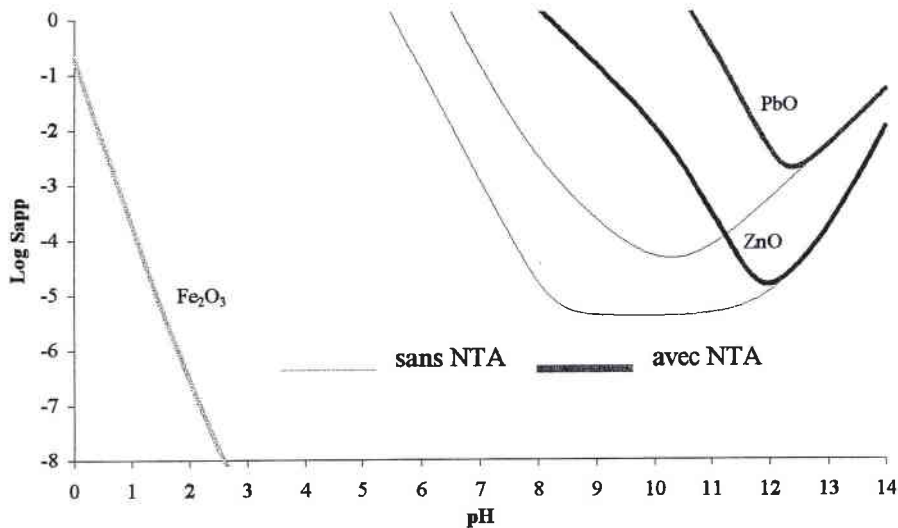
L'expression de $\log S_{app ZnO}$ est alors

$$\log S_{app ZnO,NTA} = 2 pK_e - pK_{s1abs} - 2 pH - p \alpha_{Zn(OH)_1,NTA}$$

Les courbes de solubilité apparente des oxydes de zinc, fer et plomb dans chaque complexant, pour une concentration totale en ligand de 10^{-3} M, sont représentées sur les figures 40, 41, 42, 43. Les courbes en trait épais représentent l'évolution de $\log S_{app}$ de l'oxyde dans le réactif considéré, les traits fins correspondent à l'évolution de $\log S_{app}$ en absence de réactif complexant autre que OH^- .

α. En milieu NTA

Figure 40 : Solubilité apparente de ZnO, PbO et Fe_2O_3 en milieu NTA en fonction du pH



L'étude de cette courbe montre que la présence de NTA à une concentration de 10^{-3} M n'influe pas sur la solubilité de Fe_2O_3 . En effet, les courbes de solubilité avec et sans complexant sont parfaitement superposées. On constate qu'à partir de $\text{pH} = 3$, l'oxyde de fer est insoluble. A $\text{pH} = 8,5$, en absence de ligand, la solubilité de ZnO est à son minimum ($10^{-5,5}$ M), alors qu'en présence de NTA, elle atteint 1 M. De plus, le minimum de solubilité est « déplacé ». Il en va de même pour PbO. En théorie, l'utilisation de la NTA dans un domaine de pH allant de 3 à 10,5 permet une sélectivité de la lixiviation des oxydes de zinc et de plomb vis-à-vis de l'oxyde de fer. L'étude du diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH, montre que la forme prépondérante est HNNTA^{2-} dans un domaine de pH compris entre 3,5 et 10,5. C'est donc sous la forme HNNTA^{2-} que nous utiliserons la NTA.

D. Conclusion

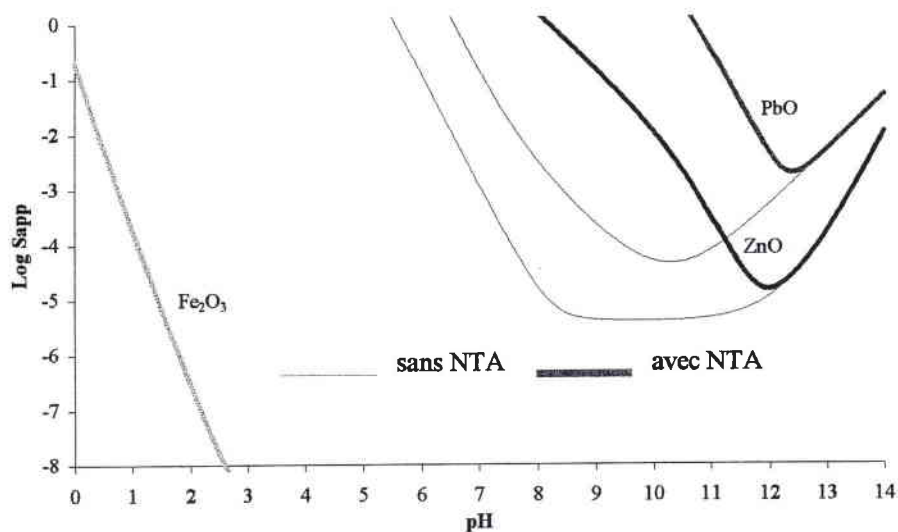
Les réactifs de lixiviation ont été choisis pour leurs propriétés acido-basiques et complexantes vis-à-vis des cations métalliques Zn^{2+} et Pb^{2+} . Le contrôle du pH de la solution doit permettre la sélectivité de la lixiviation des oxydes de zinc et de plomb, vis-à-vis de Fe_2O_3 . L'étude théorique montre en effet la possibilité d'obtenir une sélectivité de la lixiviation dans des domaines de pH définis, pour chacun des réactifs envisagés. Les formes protonnées prépondérantes des ligands dans les zones de pH ainsi déterminées sont $HP_2O_7^{3-}$, HY^{3-} , H_2T^{2+} et $HNTA^{2-}$.

Les courbes de solubilité tracées dans ce chapitre, ne sont que des outils de prévision et les données quantitatives qui en découlent ne peuvent en aucun cas se substituer à l'expérience, d'autant que l'aspect cinétique a, ici, été occulté. C'est pourquoi, nous allons dans la suite de ce chapitre, étudier la solubilité expérimentale des différents oxydes dans les réactifs choisis.

Les courbes de solubilité apparente des oxydes de zinc, fer et plomb dans chaque complexant, pour une concentration totale en ligand de 10^{-3} M, sont représentées sur les figures 40, 41, 42, 43. Les courbes en trait épais représentent l'évolution de $\log S_{app}$ de l'oxyde dans le réactif considéré, les traits fins correspondent à l'évolution de $\log S_{app}$ en absence de réactif complexant autre que OH^- .

α. En milieu NTA

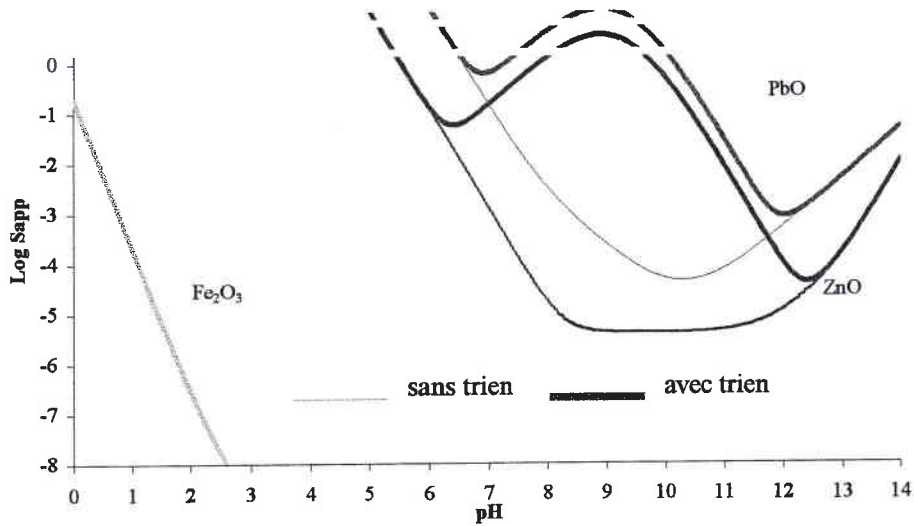
Figure 40 : Solubilité apparente de ZnO , PbO et Fe_2O_3 en milieu NTA en fonction du pH



L'étude de cette courbe montre que la présence de NTA à une concentration de 10^{-3} M n'influe pas sur la solubilité de Fe_2O_3 . En effet, les courbes de solubilité avec et sans complexant sont parfaitement superposées. On constate qu'à partir de $\text{pH} = 3$, l'oxyde de fer est insoluble. A $\text{pH} = 8,5$, en absence de ligand, la solubilité de ZnO est à son minimum ($10^{-5,5}$ M), alors qu'en présence de NTA, elle atteint 1 M. De plus, le minimum de solubilité est « déplacé ». Il en va de même pour PbO . En théorie, l'utilisation de la NTA dans un domaine de pH allant de 3 à 10,5 permet une sélectivité de la lixiviation des oxydes de zinc et de plomb vis-à-vis de l'oxyde de fer. L'étude du diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH, montre que la forme prépondérante est HNNTA^{2-} dans un domaine de pH compris entre 3,5 et 10,5. C'est donc sous la forme HNNTA^{2-} que nous utiliserons la NTA.

β. En milieu trien

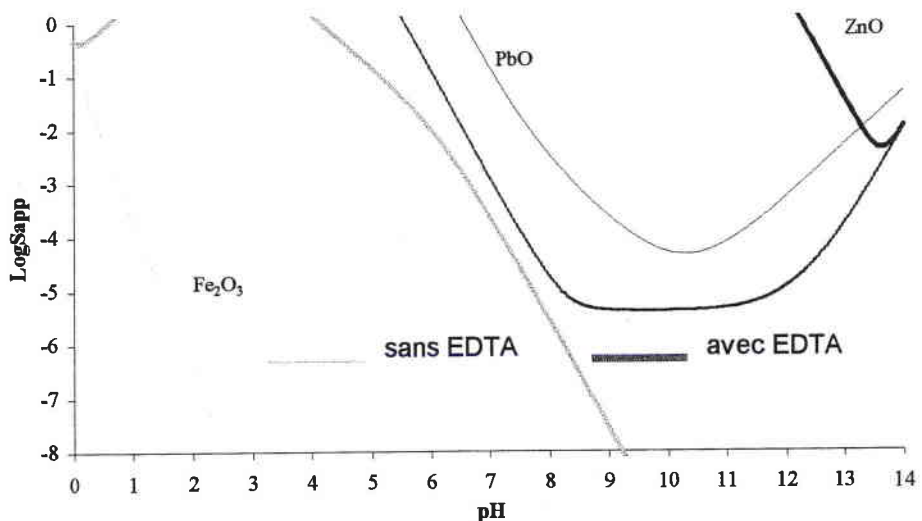
Figure 41 : Solubilité apparente de ZnO, PbO et Fe₂O₃ en milieu trien en fonction du pH



Cette courbe laisse apparaître un maximum de solubilité pour ZnO et PbO entre pH = 8 et pH = 10. Dans cette zone, Fe₂O₃ est insoluble. D'après le diagramme de prédominance des espèces, la forme prédominante de la trien est H₂T²⁺ dans un domaine de pH compris entre 7 et 9.

γ. En milieu EDTA

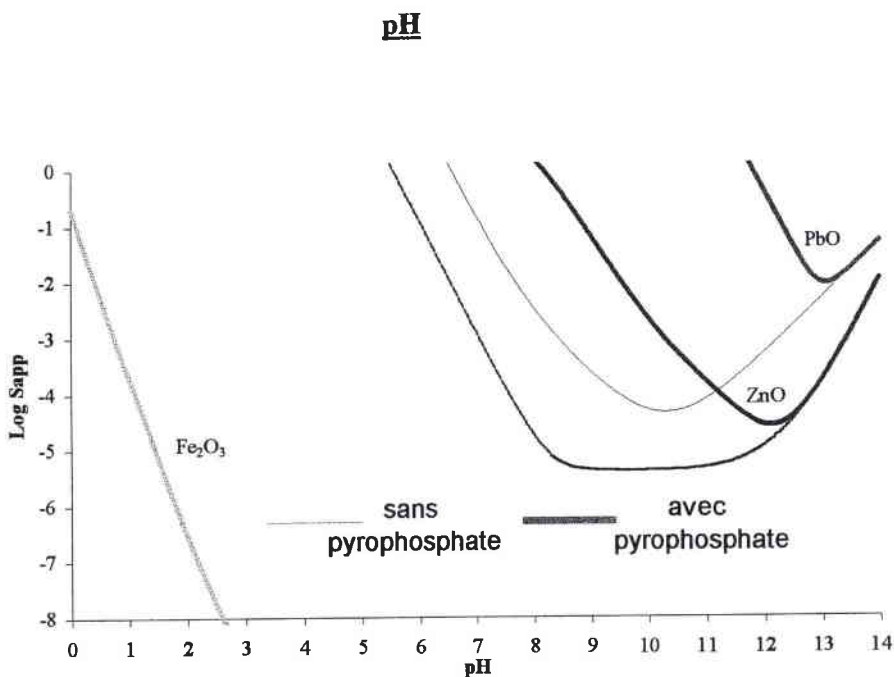
Figure 42 : Solubilité apparente de ZnO, PbO et Fe₂O₃ dans l'EDTA en fonction du pH



Contrairement aux autres ligands, la présence d'EDTA favorise nettement la solubilisation de Fe_2O_3 , le maximum de solubilité est atteint à $\text{pH}=3$. L'oxyde de fer est quasiment insoluble à partir de $\text{pH} = 8$ (10^{-6} M), pH au dessus duquel ZnO et PbO restent très solubles. La forme protonnée la mieux adaptée à la sélectivité de la lixiviation est donc HY^{3-} .

χ. En milieu pyrophosphate

Figure 43 : Solubilité apparente de ZnO , PbO et Fe_2O_3 en milieu pyrophosphate en fonction du



Dans une zone de pH comprise entre 3 et 10, Fe_2O_3 est insoluble alors que les solubilités des oxydes de zinc et de plomb sont supérieures à 10^{-3} M. Le pyrophosphate sera donc utilisé sous sa forme $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ entre $\text{pH} = 6$ et $\text{pH} = 8,5$.

D. Conclusion

Les réactifs de lixiviation ont été choisis pour leurs propriétés acido-basiques et complexantes vis-à-vis des cations métalliques Zn^{2+} et Pb^{2+} . Le contrôle du pH de la solution doit permettre la sélectivité de la lixiviation des oxydes de zinc et de plomb, vis-à-vis de Fe_2O_3 . L'étude théorique montre en effet la possibilité d'obtenir une sélectivité de la lixiviation dans des domaines de pH définis, pour chacun des réactifs envisagés. Les formes protonnées prépondérantes des ligands dans les zones de pH ainsi déterminées sont $HP_2O_7^{3-}$, HY^{3-} , H_2T^{2+} et $HNTA^{2-}$.

Les courbes de solubilité tracées dans ce chapitre, ne sont que des outils de prévision et les données quantitatives qui en découlent ne peuvent en aucun cas se substituer à l'expérience, d'autant que l'aspect cinétique a, ici, été occulté. C'est pourquoi, nous allons dans la suite de ce chapitre, étudier la solubilité expérimentale des différents oxydes dans les réactifs choisis.

IV. ETUDE EXPERIMENTALE

A. Préparation des réactifs

Les réactifs sont préparés de manière à obtenir la forme acido-basique déterminée lors de l'étude thermodynamique. Le tableau XV recense l'origine, la pureté, la masse molaire et l'état physique de chaque réactif.

Tableau XV : Origine des réactifs

	Fournisseur	Etat physique	Pureté	Masse molaire g / mol
NTA $N(CH_2CO_2Na)_3, H_2O$	Aldrich	Solide	99 %	275,10
Pyrophosphate $Na_4P_2O_7$	Prolabo	Solide	97 %	266
Trien $C_6H_{18}N_4$	Aldrich	Liquide	60 %	M = 146 Densité = 0,982 Soit C = 4 M
EDTA $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2, 2 H_2O$	Labosi	Solide	99 %	372,24

1. Préparation du réactif à base de NTA

La préparation d'un litre de $HNTA^{2-}$ à une concentration de 1 M nécessite la pesée de 275,10 g de $N(CH_2CO_2Na)_3, H_2O$. Cette masse est dissoute dans une solution contenant 160 mL de HCl 6 N, nécessaire à la protonation d'une fonction basique de la NTA, et environ 650 mL d'eau permutée. Après deux heures d'agitation, durée nécessaire à la solubilisation totale du solide, la solution obtenue est ajustée à un litre. Le pH du réactif ainsi préparé est de 8.

Pour un $pH < 6$, on constate l'apparition d'un précipité blanc. Ceci est dû à la présence des formes NaH_2NTA et H_3NTA , moins solubles que la forme Na_2HNTA . Karhu [88] et ses collaborateurs ont d'ailleurs montré que le minimum de solubilité de la NTA ($10^{-2,4}$ M) est atteint pour sa forme triplement protonnée H_3NTA à $pH = 1,75$.

2. Préparation du réactif à base de pyrophosphate

La concentration maximum en $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ pouvant être atteinte est de 0,48 M. Pour préparer un litre de réactif à cette concentration, on pèse 129,8 g de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ que l'on dissout sous agitation magnétique, pendant deux heures, dans une solution contenant 82 mL d'HCl 6 N et environ 700 mL d'eau permutée. La solution est ensuite ajustée à un litre par ajout d'eau permutée. Le pH du réactif préparé est de 6,5.

Si on étudie le diagramme de prédominance des espèces du pyrophosphate (figure 37), on constate qu'à $\text{pH} = 6,15$, on est en présence d'un mélange composé de 50 % de $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ et de 50 % de $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$. D'après cette courbe, nous ne pouvons pas obtenir une solution ne contenant que la forme $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$.

Expérimentalement, nous constatons que dès $\text{pH} = 7$, lorsque la forme $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ apparaît, il y a formation d'un précipité. La solubilité de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, déterminée par nos soins, dans l'eau permutée est de 0,122 M. L'élévation du pH du lixiviat entraîne donc la précipitation de cette espèce.

3. Préparation du réactif à base de trien

250 mL de la solution commerciale sont dilués dans 500 mL d'eau permutée, ce qui permet d'atténuer l'élévation de température due à l'exothermicité de la réaction de protonation par HCl 12 N. Cette dernière est donc pratiquée en maintenant la trien diluée dans un cristalliseur de glace. 250 mL d'acide sont versés au goutte à goutte. Cette opération est effectuée sous hotte et le mélange réactionnel est agité par agitation magnétique. La solution obtenue est H_2T^{2+} d'une concentration de 1 M à un pH de 8,2.

Remarque :

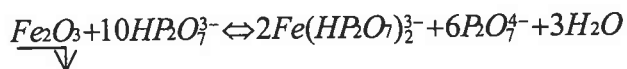
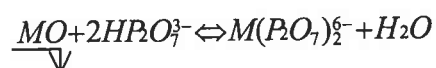
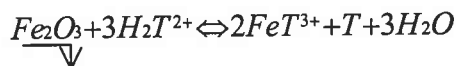
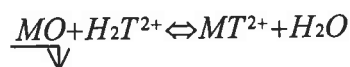
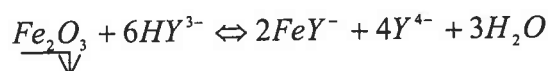
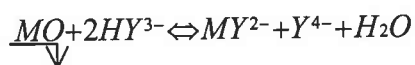
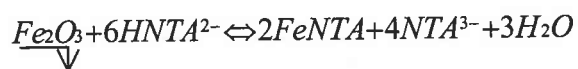
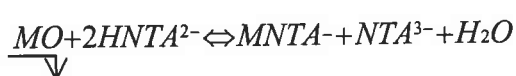
Le réactif ainsi obtenu doit être stocké à l'abri de la lumière. En effet, nous avons constaté que la trien protonnée prend une coloration brune après quelques semaines de préparation.

4. Préparation du réactif à base d'EDTA

La préparation d'un litre de HY^{3-} à une concentration maximum de 0,35 M consiste en la solubilisation de 130 g de $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2 H_2O$, dans 800 mL d'eau permutée contenant 14 g de pastilles de NaOH. La solution obtenue après une heure d'agitation est ajustée à un litre par ajout d'eau permutée. Le pH est de 7,6.

B. Lixiviation des oxydes de zinc, de plomb et de fer

Les différents équilibres de lixiviation sont représentés par les réactions suivantes, où M représente le zinc ou le plomb.



1. Mode opératoire

Les oxydes étudiés sont des produits commerciaux (ZnO [Prolabo] $M = 81,38 \text{ g/mol}$; PbO (litharge) [Labosi] $M = 213,19 \text{ g/mol}$; Fe_2O_3 (hématite) [Labosi] $M = 159,69 \text{ g/mol}$).

Le mode opératoire développé pour cette étude est le suivant.

50 mL de réactif sont versés dans une cellule de 100 mL. La solution est saturée en oxyde. La cellule est équipée d'un thermomètre permettant de contrôler d'éventuelles variations de températures produites par les réactions de solubilisation.

Le pH de la solution est suivi à l'aide d'une électrode de verre et d'une électrode de référence au calomel saturé reliées à un pHmètre (Tacussel pHM210).

Le mélange est agité (agitation magnétique) durant une heure, durée jugée suffisante pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il est ensuite filtré et les métaux sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique. Chaque expérimentation est pratiquée trois fois, de manière à s'assurer de la reproductibilité des résultats.

2. Résultats

Le tableau XVI regroupe les solubilités de chaque métal dans les quatre réactifs ainsi que les pH de début et de fin de solubilisation. Ces solubilités (C_M) sont exprimées en mol / L et en g d'oxyde / L.

De manière à apprécier la sélectivité du réactif vis-à-vis de la lixiviation de l'oxyde de fer, figure également dans ce tableau, la rapport $R = C_{\text{Zn}} / C_{\text{Fe}}$.

La température est absente de ce tableau car nous n'avons pas détecté de variation notable de cette dernière. Tous les essais ont été effectués à $21 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$.

Tableau XVI : Solubilités des oxydes de zinc, fer et plomb dans les différents réactifs

	$pH_{initial}$	ZnO			PbO			Fe ₂ O ₃			R
		C_{Zn} (M)	C_{ZnO} (g/L)	pH_f	C_{Pb} (M)	C_{PbO} (g/L)	pH_f	C_{Fe} (mol/L)	$C_{Fe_2O_3}$ (g/L)	pH_f	
HNTA ²⁻	8	0,48	39,1	9,8	0,08	17,8	8,2	4,35.10⁻³	0,7	8	110
HY ³⁻	7,6	0,17	13,8	8,7	0,18	37,3	8,8	8.10⁻³	1,27	7,7	21
H ₂ T ²⁺	8,2	1,25	101,7	9,5	1,03	213	9,3	7.10⁻³	1	8,2	178
HP ₂ O ₇ ³⁻	6,15	0,24	19,53	7,3	4,88.10⁻²	10,9	8,9	3,4.10⁻³	0,54	6,2	70

3. Discussion

α. Lixiviation par le pyrophosphate

Les solutions de $M(P_2O_7)_2$ ne sont pas stables dans le temps. Quelques heures après la fin de la lixiviation, on constate l'apparition d'un précipité blanc. Du fait de l'augmentation du pH, le pyrophosphate, n'ayant pas réagi avec les oxydes, se trouve alors sous sa forme la moins soluble, $Na_4P_2O_7$.

Il faut noter le cas particulier de l'oxyde de plomb. En effet une concentration de 0,3 M en plomb est atteinte. Si la solution est conservée plus d'une heure après la lixiviation, il y a formation d'un précipité plus conséquent que dans le cas du zinc, et la concentration en plomb chute à $4,8 \cdot 10^{-2}$ M. L'analyse par diffraction des rayons X ne nous a pas permis de déterminer la nature de ce composé qui est amorphe. Deux hypothèses, concernant la nature de ce précipité, peuvent être émises. La première est qu'il s'agit d'un mélange de $Na_4P_2O_7$ et de $Pb_2P_2O_7$ que la littérature qualifie d'insoluble [26]. La seconde est que la solution de pyrophosphate évolue, dans le temps, vers une solution contenant des phosphates. Le précipité formé serait $Pb_3(PO_4)_2$ dont le $pK_{S_{abs}}$ est de 42.10 [86].

Ce réactif ne permet donc pas d'envisager une lixiviation d'oxydes métalliques dans des conditions techniques acceptables. Nous ne poursuivrons donc pas cette étude avec le pyrophosphate.

β. Lixiviation par la trien

D'après la stœchiométrie de la réaction de lixiviation, la concentration maximale en zinc et en plomb doit être de 1 M puisque la concentration en H_2T^{2+} est de 1 M. Or, nous constatons que dans les deux cas, nous obtenons une concentration supérieure. Ceci provient du fait que la trien commerciale n'est pure qu'à 60 %. Les 40 % d'impuretés sont essentiellement constitués par l'amine supérieure, la tétraéthylènepentamine ($C_8H_{23}N_5$, tetren). Les valeurs des constantes thermodynamiques répertoriées dans le tableau XVII [89] montrent que la tetren est un fort complexant des métaux considérés. Son action solubilisante va donc venir s'ajouter à celle de la trien, permettant ainsi d'obtenir des concentrations en zinc et en plomb supérieures à 1 M.

Tableau XVII : Constantes d'acidité et de formation des complexes de la tetren

Constantes d'acidité	Constantes de stabilité des complexes	
	Zn ²⁺	Pb ²⁺
$H_5Te^{5+} \Leftrightarrow H_4Te^{4+} + H^+ \quad pK_{a5} = 2,6$	$Zn^{2+} + Te \Leftrightarrow ZnTe^{2+}$ Log β = 15,4	$Pb^{2+} + Te \Leftrightarrow PbTe^{2+}$ Log β = 10,5
$H_4Te^{4+} \Leftrightarrow H_3Te^{3+} + H^+ \quad pK_{a4} = 4,1$		
$H_3Te^{3+} \Leftrightarrow H_2Te^{2+} + H^+ \quad pK_{a3} = 8,2$		
$H_2Te^{2+} \Leftrightarrow H_2Te^{2+} + H^+ \quad pK_{a2} = 9,2$		
$H_2Te^{2+} \Leftrightarrow Te + H^+ \quad pK_{a1} = 10$		

Le réactif à base de trien est donc prometteur pour la lixiviation de mélange d'oxyde, d'autant qu'il garantit une forte sélectivité de la lixiviation.

Pourtant, il est à noter que son pouvoir lixiviant se voit alors amoindri après quelque temps de préparation. Nos expériences ont montré que la lixiviation de ZnO par la trien protonnée fraîchement préparée permet d'obtenir une concentration en zinc dix fois supérieure à celle obtenue en utilisant de la trien protonnée préparée six mois auparavant.

L'instabilité du réactif vis-à-vis des rayons ultra-violet, nous impose donc de le préparer peu de temps avant son utilisation.

γ. Lixiviation par l'EDTA

Les courbes de solubilité apparente de ZnO et PbO, en milieu EDTA, laissaient présager d'une forte solubilité de ces deux oxydes. Mais l'expérience montre que ce n'est pas le cas. En effet, les valeurs des solubilités des oxydes de zinc et de plomb dans HY^{3-} sont de 0,17 et 0,18 M, c'est à dire qu'un litre de réactif ne permet la solubilisation que de 14 g de ZnO et 37 g de PbO. On constate également la faible sélectivité de la lixiviation. En effet, R est nettement plus faible dans le cas de HY^{3-} que pour les autres réactifs.

Il semble que l'EDTA ne soit pas le réactif le mieux adapté à la lixiviation sélective d'une grande quantité d'oxyde de zinc. Nous ne poursuivrons donc pas nos investigations avec ce réactif.

χ. Lixiviation par la NTA

L'utilisation de HNNTA^{2-} permet la solubilisation d'une quantité de zinc importante (0,48 M) dans des conditions de sélectivité appréciables ($R = 110$). Bien que la solubilité de l'oxyde de plomb soit beaucoup plus faible que ce que la théorie prévoyait, il ne faut pas perdre de vue le but de cette étude : la lixiviation de déchets réels. En effet, les poussières d'aciérie électrique ne contiennent en général que de faibles quantités de plomb (de 1 à 7 % en masse). Il n'est donc pas nécessaire que le réactif permette une forte solubilité de PbO.

L'avantage de HNNTA^{2-} est sa capacité à solubiliser d'importantes quantités de zinc dans de bonnes conditions de sélectivité.

4. Conclusion

Cette étude a permis de sélectionner deux réactifs permettant de réaliser la lixiviation sélective de l'oxyde de zinc vis-à-vis de l'oxyde de fer : H_2T^{2+} et $HNTA^{2-}$. D'importantes concentrations en zinc et en plomb (dans le cas de H_2T^{2+}) peuvent être atteintes, ce qui laisse présager de l'efficacité de ces réactifs lors de la lixiviation sélective des poussières d'aciérie électrique.

V. CONCLUSION

Dans un premier temps, les courbes de solubilité apparente des oxydes de zinc, fer et plomb, dans les quatre réactifs complexants envisagés (EDTA, trien, NTA et pyrophosphate) ont été établies. Elles ont pour objectif la détermination du pH de lixiviation permettant un bon compromis entre une faible solubilité de l'oxyde de fer et une forte solubilité des oxydes de zinc et de plomb.

Dans un second temps, l'étude expérimentale de la lixiviation de ZnO , PbO et Fe_2O_3 , par les quatre réactifs, a permis de déterminer les solubilités apparentes de ces oxydes dans les milieux sélectionnés. Seuls $HNTA^{2-}$ et H_2T^{2+} ont été retenus. Ils permettent, en effet, la solubilisation de forte quantité de zinc, respectivement 0,48 M et 1,25 M, tout en respectant les conditions de sélectivité vis-à-vis de l'oxyde de fer, dont la solubilité est de $4 \cdot 10^{-3}$ M dans $HNTA^{2-}$ et de $7 \cdot 10^{-3}$ M dans H_2T^{2+} .

Après avoir étudié leur capacité à solubiliser les oxydes métalliques, nous allons, dans la suite de ce mémoire, étudier les possibilités de récupération des métaux complexés par ces deux réactifs.

CHAPITRE IV

Traitement des lixivats

Dans ce chapitre, nous allons étudier la récupération des métaux lixiviés avec un double objectif :

- la valorisation des métaux
- le recyclage du réactif lixiviant.

I. RECUPERATION PAR PRECIPITATION CHIMIQUE

A. Généralités

Parmi les méthodes de récupération des métaux envisageables, la plus simple à mettre en œuvre est la précipitation.

Bien que les réactions de précipitation soient dépendantes des conditions de milieu et notamment du pH, il nous a semblé intéressant de dresser un tableau comparatif (tableau XVIII) des constantes de solubilité ainsi que des solubilités absolues de différents sels peu solubles de zinc et de plomb à intérêt métallurgique.

Tableau XVIII : Solubilités absolues des sels peu solubles de zinc et de plomb

	CO_3^{2-}	OH^-	S^{2-}
Zn^{2+}	ZnCO_3	Zn(OH)_2	ZnS
	$\text{pK}_{\text{Sabs}} = 10,84$ $S_{\text{abs}} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	$\text{pK}_{\text{Sabs}} = 15,7$ $S_{\text{abs}} = 3,7 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	$\text{pK}_{\text{Sabs}} = 21,6$ $S_{\text{abs}} = 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ M}$
Pb^{2+}	PbCO_3	Pb(OH)_2	PbS
	$\text{pK}_{\text{Sabs}} = 13,13$ $S_{\text{abs}} = 2,72 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	$\text{pK}_{\text{Sabs}} = 15,4$ $S_{\text{abs}} = 4,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	$\text{pK}_{\text{Sabs}} = 26,6$ $S_{\text{abs}} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ M}$

On remarque que les solubilités absolues les plus faibles sont celles des sulfures de zinc et de plomb. La formation de ces sels doit permettre une récupération totale des métaux correspondants. Or, le sulfure de zinc est à la base de la métallurgie de ce métal. C'est en effet sous la forme ZnS (blende) que se trouve la majeure partie du minerai. Il semble donc que la précipitation du sulfure de zinc (et de plomb) soit la voie la plus adaptée à nos désirs de valorisation dans des filières existantes.

Il nous faut, maintenant, considérer la précipitation des sulfures métalliques dans les réactifs étudiés, d'un point de vue théorique et expérimental. Il faut également s'assurer de la possibilité de recyclage du réactif.

B. Aspect théorique – Prédiction des réactions

1. Solubilité apparente des sulfures métalliques en milieu NTA et trien

De la même manière que nous avons établi les constantes apparentes de solubilité des oxydes dans les différents réactifs envisagés, nous allons calculer les solubilités apparentes des sulfures de plomb et de zinc dans la trien et la NTA.

α. Calcul des constantes de solubilité apparente

La solubilité apparente de ZnS dans la NTA est régie par l'équilibre



Le logarithme de la solubilité apparente de ZnS en milieu NTA s'exprime par

$$\text{Log } S_{\text{App ZnS,NTA}} = -\frac{1}{2} pK_{S_{\text{Abs ZnS}}} + \frac{1}{2} (\log \alpha_{\text{Zn,NTA}} + \log \alpha_{\text{S}^{2-}}) = -10,8 + \frac{1}{2} (\log \alpha_{\text{Zn,NTA}} + \log \alpha_{\text{S}^{2-}})$$

avec $\alpha_{Zn,NTA} = \alpha_{Zn(OH)_2} + \frac{C_{T(NTA)} * \beta_{abs}}{\alpha_{NTA3-}}$, le coefficient de complexation du zinc, calculé dans le chapitre précédent, et $\alpha_{S^{2-}}$, le coefficient d'acidité des sulfures, calculé à partir des équilibres [86]



L'expression de $\alpha_{S^{2-}}$ est

$$\alpha_{S^{2-}} = 1 + \sum_{i=1}^2 \left(\frac{[H^+]^i}{\prod_{j=1}^i K_{a_j}} \right) = 1 + \frac{[H^+]}{10^{-12,89}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-19,89}}$$

Les sulfures métalliques sont précipités à partir de solutions de trien et de NTA issues de la lixiviation des oxydes de zinc et de plomb (paragraphe II de ce chapitre). Les calculs des constantes thermodynamiques relatives à la précipitation de ZnS et PbS en milieu NTA et trien sont basés sur le pH mesuré en fin de lixiviation. Les valeurs des constantes thermodynamiques calculées sont données dans le tableau XIX.

Tableau XIX: Constantes thermodynamiques

	NTA (1 M)		Trien (1 M)	
	ZnS	PbS	ZnS	PbS
pH_n	9,8	8,2	9,5	9,3
Log β_{App}	7,1	8,8	9,6	7,83
pK_{S App}	10,9	13,7	9,2	14,6
S_{App}	2,8 . 10 ⁻⁶ M	1,4 . 10 ⁻⁷ M	2,5 . 10 ⁻⁵ M	5 . 10 ⁻⁸ M

β. Discussion

Dans le cas de la précipitation de ZnS dans la trien, la théorie prévoit une solubilité de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M, soit une concentration dix fois supérieure à celle attendue dans la NTA.

Le sulfure de plomb est quant à lui insoluble dans la trien et la NTA. Sa récupération semble donc réalisable dans les deux réactifs. Il est possible de prévoir le taux d'abattement des métaux, dans chaque réactif, par le calcul de la quantitativité de la réaction de précipitation. La quantitativité de la réaction de précipitation correspond au rapport du nombre de moles de métaux résiduels, sur le nombre de moles de métaux initialement présents. Ce calcul est développé ci-après.

2. Quantitativité des réactions de précipitation

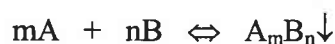
La quantitativité des réactions de précipitation est liée à la thermodynamique qui s'exprime ici par la valeur de la constante d'équilibre K de la réaction. La relation entre la quantitativité et la constante dépend du type de réaction engagée. Il y a lieu de considérer 3 cas qui reposent sur le nombre d'espèces solubles engagées dans l'équilibre.

- ◆ Les réactions à 4 termes du type $mA + nB \Leftrightarrow mC + nD$
- ◆ Les réactions à 3 termes qui prennent la forme $mA + nB \Leftrightarrow mAB_{n/m}$
- ◆ Les réactions à 2 termes ou réactions hétérogènes qui s'écrivent $mA + nB \Leftrightarrow A_mB_n \downarrow$

La précipitation des sulfures métalliques est par conséquent une réaction à 2 termes.

α. Quantitativité des réactions à 2 termes

Dans le cas général de la précipitation d'un solide $A_mB_n \downarrow$ à partir des espèces en solution, la réaction chimique s'écrit



et la constante de cette réaction, conformément à la loi d'action de masse, s'exprime par

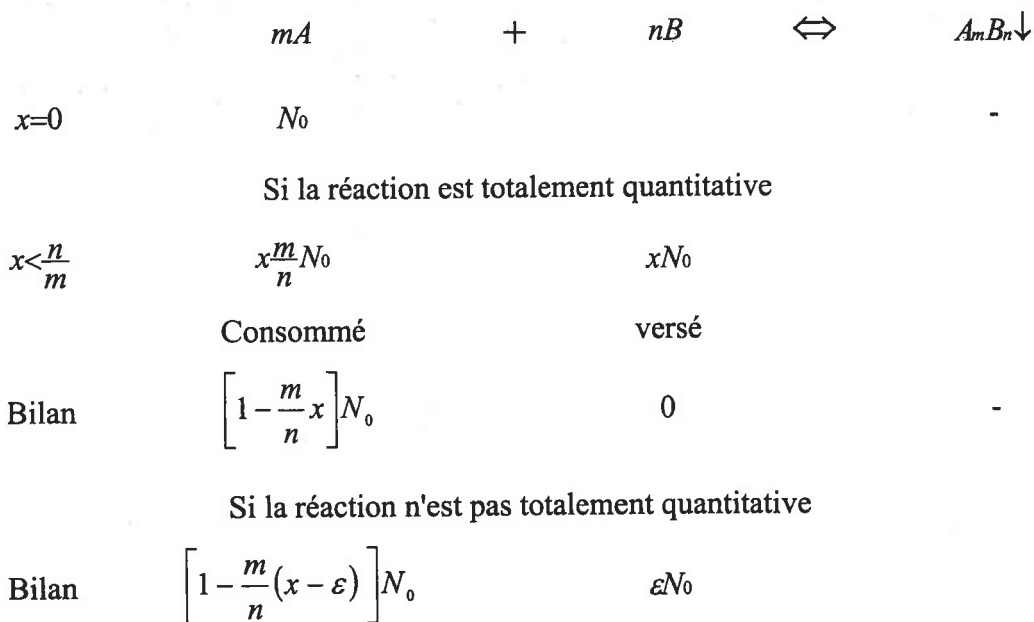
$$K = \frac{1}{[A]^m [B]^n}$$

Soit B le réactif utilisé pour précipiter N_0 moles de A contenues dans le volume V_0 .
On définit x , fraction précipitante (ou degré d'avancement de la réaction de précipitation) comme le rapport du nombre de moles B ajouté à N_0 de A initial.

Au point équivalent on a :

$$x = \frac{\frac{n}{m} N_0}{N_0} = \frac{n}{m} \quad \text{avec} \quad N_0 = C_0 \cdot V_0$$

Considérons l'évolution des espèces au cours de la précipitation du composé $A_m B_n$.



avec ε taux de B n'ayant pas réagi avec A.

A tout instant, l'équilibre est atteint et on a

$$K = \frac{1}{[A]^m [B]^n}$$

Soit $V' = V_0 + V_{\text{précipitant}}$ le volume total, en reportant dans l'expression de la constante d'équilibre, les concentrations de A et de B on obtient

$$K = \frac{1}{\varepsilon^n \left(\frac{N_0}{V'}\right)^n \left[1 - \frac{m}{n}(x - \varepsilon)\right]^m \left(\frac{N_0}{V'}\right)^m}$$

Au point équivalent et pour ε négligeable devant x , il vient :

$$K = \frac{1}{(\varepsilon C_0)^{m+n}} \quad \text{avec } V' \approx V_0$$

L'écart à la quantitativité de la réaction de précipitation s'exprime alors par

$$\varepsilon = \frac{1}{C_0} \left(\frac{1}{K}\right)^{\frac{1}{m+n}}$$

On constate que pour des réactions chimiques à 2 termes, ε dépend de la concentration de l'espèce à précipiter. La réaction est d'autant plus quantitative que la concentration initiale C_0 est élevée et que la dilution par l'introduction du réactif précipitant est faible.

β . Application au calcul de la quantitativité de la précipitation des sulfures ZnS et PbS en milieux NTA et trien

Dans le cas de la précipitation de sulfures métalliques de formules MS_{\downarrow} , l'écart à la quantitativité est donné par :

$$\varepsilon = \frac{1}{[M^{2+}]} \left(\frac{1}{K_{app}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

ou encore

$$\varepsilon = \frac{1}{[M^{2+}]} \sqrt{K_{sapp}}$$

Tableau XX : Calcul de la quantitativité de la précipitation des sulfures ZnS et PbS en milieu NTA et en milieu trien.

	Milieu NTA		Milieu trien	
	ZnS	PbS	ZnS	PbS
Solubilité apparente des oxydes $[M^{2+}]$ (moles.l⁻¹)	0,48	8.10^{-2}	1,25	1,03
K_s^{app} du sulfure MS dans les conditions de milieu	10,9	13,7	9,2	14,6
ε	$7,39.10^{-6}$	$1,76.10^{-6}$	2.10^{-5}	$4,8.10^{-8}$
Taux d'abattement $= \frac{([M^{2+}] - \varepsilon)}{[M^{2+}]} * 100$	99.99 %	99.99 %	99.99 %	99.99 %

Comme l'indiquent les concentrations résiduelles en zinc et en plomb dans les deux milieux envisagés, NTA et trien, les réactions de précipitation de ZnS et PbS conduisent, théoriquement, à des abattements quantitatifs proche de 100 %.

3. Suivi des réactions de précipitation

Le suivi de la réaction de précipitation a pour but de connaître la quantité exacte de réactif précipitant nécessaire à la récupération totale des métaux lixiviés, dans un volume de lixiviat donné. Par la suite, l'extrapolation des volumes doit permettre de mettre en œuvre le traitement au niveau du réacteur. La méthode indicatrice choisie est la potentiométrie à courant nul sur électrode indicatrice d'argent, dont le principe est décrit ci-après.

L'électrode d'argent est couramment utilisée dans les suivis potentiométriques des réactions de précipitation, notamment dans le cas de la précipitation des halogénures. Elle peut aussi être utilisée pour le suivi de la précipitation du sulfure d'argent car elle forme avec les sulfures des précipités très insolubles ($pK_{S_{Ag_2S}} = 49,2$) [86]. Des études précédemment réalisées au laboratoire [90] ont montré qu'il était également possible de suivre la précipitation d'autres sulfures métalliques, à l'aide de cette même électrode.

Principe du suivi potentiométrique

Le tableau XXI indique l'évolution de la composition d'une solution de complexe métallique ($ML^- + L^{3-}$), en fonction de l'avancement de la réaction de précipitation du sulfure MS. Les concentrations en métal complexé et en ligand libre sont respectivement C_0 et $(1 - C_0)$.

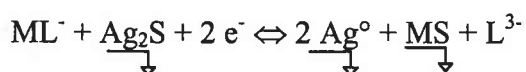
Tableau XXI : Evolution de la composition de la solution en fonction de l'avancement de la réaction de précipitation

		$ML^- +$	$S^{2-} \Leftrightarrow$	$MS +$	L^{3-}
Avant	$X = 0$	C_0	-	-	$1 - C_0$
l'équivalence	$X < 1$	$C_0 * (1 - X)$	ε	-	$1 + (X - 1) * C_0$
A l'équivalence	$X = 1$	ε'	ε'	-	1
Après l'équivalence	$X > 1$	ε''	$C_0 * (X - 1)$	-	1

♦ **Avant le point équivalent :** $X < 1$

A la première goutte de sulfure versé, il va se former à la surface de l'électrode d'argent un précipité d' Ag_2S . Le sulfure le plus insoluble va ensuite précipiter.

Au voisinage de l'électrode va s'établir l'équilibre



L'électrode indique alors le potentiel du couple $Ag_2S, ML^- / Ag^0, MS, L^{3-}$

L'équation de Nernst s'écrit

$$E = E_{(Ag_2S, ML^- / Ag^0, MS, L^{3-})}^0 + \frac{0,06}{2} \log \left(\frac{[ML^-]}{[L^{3-}]} \right)$$

$$\text{soit : } E_{X<1} = E_{(Ag_2S, ML^- / Ag^0, MS, L^{3-})}^0 + 0,03 \log \left(\frac{(1-X) * Co}{1+(X-1)Co} \right)$$

Or, d'après les relations que nous avons établis tout au long de ce chapitre

$$\frac{[ML^-]}{[L^{3-}]} = \frac{K_{SappMS} * \beta_{app}}{[S^{2-}]}$$

En négligeant les effets du pH et de la complexation sur les ions argent,

$$[S^{2-}] = \frac{K_{SAg_2S}}{[Ag^+]^2}$$

Soit

$$\frac{[ML^-]}{[L^{3-}]} = \frac{K_{SappMS} * [Ag^+]^2 * \beta_{app}}{K_{SAg_2S}}$$

Il en découle

$$E = E_{(Ag_2S, ML^- / Ag^0, MS, L^{3-})}^0 - 0,03 \text{ p}K_{SappMS} + 0,03 \text{ p}K_{SAg_2S} + 0,03 \text{ Log} \beta_{app} + 0,03 \log [Ag^+]$$

Le terme logarithmique correspond au couple Ag^+/Ag^0 . Le terme qui précède est par conséquent équivalent à E_{Ag^+/Ag^0}^0 .

D'où

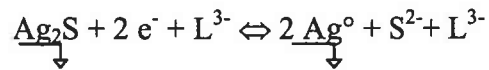
$$E_{(Ag_2S, ML^- / Ag^0, MS, L^{3-})}^0 = E_{(Ag^+ / Ag^0)}^0 + 0,03 \text{ p}K_{SappMS} - 0,03 \text{ p}K_{SAg_2S} - 0,03 \text{ Log} \beta_{app}$$

avec $E_{(Ag^+ / Ag^0)}^0 = 0,55V / ECS$ [86].

◆ Après le point équivalent : $X > 1$

La totalité du sulfure métallique est précipité. Ne sont alors présents en solution que le ligand L^{3-} et un excès de sulfures S^{2-} .

L'équilibre s'établissant au voisinage de l'électrode est



L'électrode indique le potentiel du couple $Ag_2S / Ag^0, S^{2-}$.

Et l'équation de Nernst s'écrit

$$\begin{aligned} E &= E_{(Ag_2S/Ag^0,S^{2-})}^0 + \frac{0,06}{2} \log\left(\frac{1}{[S^{2-}]}\right) \\ &= E_{(Ag_2S/Ag^0,S^{2-})}^0 + 0,03 \log\left(\frac{1}{Co^*(X-1)}\right) \\ &= E_{(Ag_2S/Ag^0,S^{2-})}^0 + 0,03 pK_{SAg_2S} + 0,03 \log[Ag^+] \end{aligned}$$

Soit :

$$E_{(Ag_2S/Ag^0,S^{2-})}^0 = E_{(Ag^+/Ag^0)}^0 - 0,03 pK_{SAg_2S}$$

◆ Au point équivalent : $X = 1$

$$E_{X=1} = E_{(Ag_2S, ML^- / Ag^0, MS, L^{3-})}^0 + 0,03 \log\left(\frac{\epsilon'}{1}\right) = E_{(Ag_2S/Ag^0,S^{2-})}^0 + 0,03 \log\left(\frac{1}{\epsilon'}\right)$$

Soit

$$E_{X=1} = \frac{E^0_{(Ag_2S, ML^- / Ag^0, MS, L^3)} + E^0_{(Ag_2S / Ag^0, S^{2-})}}{2}$$

◆ **Application**

Les relations précédemment établies permettent le tracé de la courbe de la figure 44.

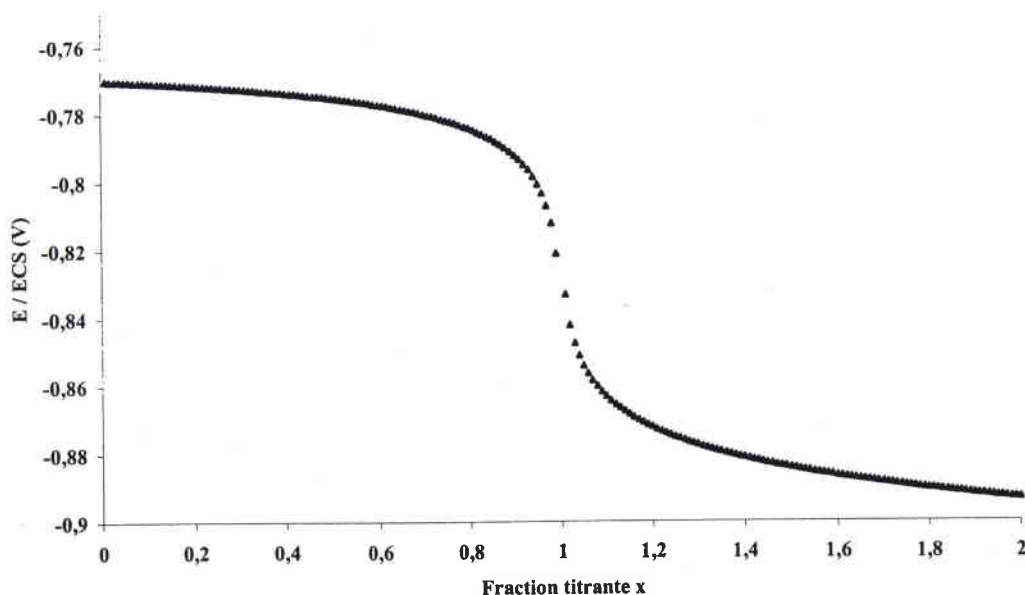
Elle représente l'évolution théorique du potentiel en fonction de la fraction titrante, pour le suivi de la précipitation de PbS en milieu NTA. La solution contient initialement $8 \cdot 10^{-2}$ M de plomb pour un pH est de 8.2. Les potentiels $E_{X<1}$, $E_{X=1}$, $E_{X>1}$ sont calculés à partir des constantes apparentes. L'expression des potentiels est la suivante :

$$E_{X<1 (PbS/NTA)} = -0,761 + 0,03 \log\left(\frac{(1-X)}{X}\right)$$

$$E_{X>1 (PbS/NTA)} = -0,926 + 0,03 \log\left(\frac{1}{Co^*(X-1)}\right)$$

$$E_{X=1 (PbS/NTA)} = -0.843V/ECS$$

Figure 44 : Evolution du potentiel en fonction de la fraction titrante lors de la précipitation de PbS en milieu NTA



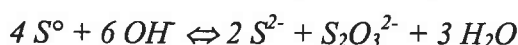
C. Etude expérimentale

Nous avons choisi d'utiliser un réactif de précipitation bien connu de notre laboratoire : les polysulfures [37, 90], en raison de leur faible coût, de leur toxicité nettement inférieure à celle des sulfures et de leur utilisation possible à de faibles pH de l'ordre de 2-3.

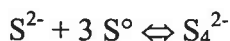
Les considérations théoriques concernant la précipitation par les ions sulfures, sont également valables pour les polysulfures, comme l'ont montré des travaux précédemment réalisés au laboratoire par Pascal Muller [90].

1. Préparation du réactif de précipitation : les polysulfures

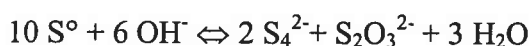
La solution de polysulfures de sodium est préparée à partir de soufre élémentaire qui se dismute en milieu alcalin selon



Le soufre excédentaire réagit avec les sulfures formés donnant lieu à une réaction de polymérisation



La réaction globale de formation des polysulfures est donc



La préparation d'un litre de Na_2S_4 de concentration 2 M est réalisée en dissolvant 240 g de NaOH dans environ 700 mL d'eau permutée. L'exothermicité de la réaction de dissolution permet d'atteindre une température de 80 °C, qui va favoriser la dismutation des 320 g de soufre. Après une heure d'agitation, la solution est ajustée à un litre avec de l'eau permutée.

2. Suivi de la réaction de précipitation

α. Mode opératoire

La solution est placée dans une cellule de titration, sous agitation magnétique.

Le système de titration est constitué :

- d'une burette automatisée Tacussel EBX3
- d'un pHmètre-mVmètre Radiometer pHN 210
- d'un micro ordinateur permettant l'acquisition des données grâce à un logiciel conçu au laboratoire.
- d'une électrode de référence au calomel saturé
- d'une électrode d'argent métal.

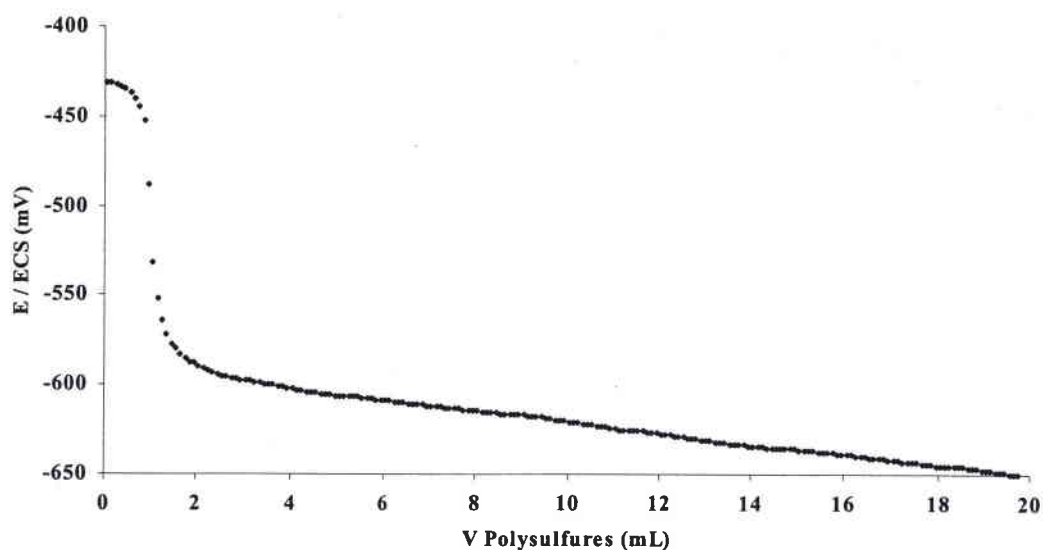
β. Résultats

Dans la trien, les sauts de potentiel relatifs à la précipitation de PbS et de ZnS ne sont pas visibles. Il en va de même pour la précipitation de ZnS dans la NTA.

Ni l'utilisation d'autres capteurs (Zn° , Pb°), ni le changement de réactif de précipitation (Na_2S), ne permettent d'obtenir de courbes exploitables. Des essais de suivi des opérations de précipitation par pHmétrie n'ont pas donné, non plus, de résultats exploitables.

Seul le suivi potentiométrique sur électrode d'argent de la précipitation de PbS dans la NTA par les polysulfures donne des résultats exploitables. La courbe de la figure 45 représente l'évolution du potentiel en fonction du volume de polysulfures (1M) versé, dans le cas d'une solution de 40 mL de NTA contenant 0,025 M de plomb et 0,2 M de zinc. Les volumes équivalents prévus sont de 1 mL pour PbS et 9 mL pour ZnS.

Figure 45 : Suivi potentiométrique de la précipitation de PbS et ZnS dans un mélange (Pb/Zn)NTA⁻



On constate que le saut de potentiel correspondant à la formation de PbS est fortement marqué et qu'il correspond à la précipitation totale du Pb^{II} . Par contre, il n'est pas possible de visualiser la fin de la précipitation de ZnS sur la courbe. Elle ne permet donc pas de déterminer la quantité de polysulfures nécessaires à la précipitation de ce dernier.

Nous avons donc choisi d'étudier la précipitation selon un mode opératoire différent.

3. Précipitation des sulfures métalliques

α. Mode opératoire

Puisque le suivi des réactions de précipitation n'est possible que dans le cas du plomb en milieu NTA, la quantité de polysulfures strictement nécessaire à la précipitation des métaux présents est ajoutée. La quantitativité de la précipitation est contrôlée en dosant les métaux résiduels en solution.

50 mL de solution lixiviante contenant le métal complexé sont placés dans un bécher sous agitation magnétique. Le volume de polysulfures 2 M nécessaire à la précipitation de la totalité du sulfure métallique est ajouté. De manière à s'affranchir de la cinétique de précipitation, le mélange réactionnel est laissé sous agitation durant une heure. Après filtration, les éventuels métaux résiduels sont dosés par absorption atomique.

β. Résultats

Le tableau XXII recense les rendements de précipitation obtenus. Ils sont calculés comme suit :

Soit n_i , le nombre de moles de métal initialement présent dans le lixiviat et n_f , le nombre de moles de métal résiduel après précipitation, le rendement de précipitation s'exprime par

$$R_p = \frac{(n_i - n_f)}{n_i} * 100$$

Tableau XXII : Rendements de précipitation des sulfures métalliques dans les milieux étudiés

Réactif	Trien		NTA	
Composé formé	ZnS	PbS	ZnS	PbS
R_p en %	70	75	98	100

γ. Discussion

i. Précipitation des sulfures en milieu trien

Les rendements de précipitation obtenus sont anormalement bas, respectivement 70 et 75 % pour ZnS et PbS. Comme nous l'avons précisé dans le paragraphe II de ce chapitre, la trien commerciale utilisée pour préparer le réactif n'est pas pure. Elle contient comme impureté principale la tetren.

Des tests qualitatifs ont montré que les métaux engagés dans le complexe avec la tetren ne pouvaient pas être précipités.

D'autre part, la solubilité de ZnS fraîchement précipité, dans la trien, est de 0,1 M. Ce sulfure est préparé à partir d'une solution 0,5 M de ZnSO₄ et d'une solution de Na₂S 0,5 M. Le précipité est filtré puis abondamment lavé par de l'eau permutée. Il est introduit dans la solution lixivante sans être séché.

La solubilité de PbS fraîchement précipité (préparé à partir de solutions de Pb(NO₃)₂ et Na₂S) est inférieure à 5.10⁻⁶ M (limite de détection du plomb en absorption atomique). On peut donc supposer que les 25 % de plomb qui n'ont pas été précipités, sont complexés par la tetren.

ii. Précipitation des sulfures en milieu NTA

La totalité du plomb engagé dans le complexe PbNTA⁻ peut être récupéré par précipitation de PbS. Le rendement de précipitation de ZnS est nettement supérieur à celui obtenu dans la trien. La solubilité de ZnS fraîchement précipité n'est que de 5.10⁻³ M dans ce réactif.

4. Recyclage du réactif

α. Principe

Cette étude a pour but de vérifier si les réactifs ont toujours le même pouvoir lixiviant sur ZnO, après précipitation du sulfure de zinc. Des cycles successifs de traitement sont réalisés. Chaque cycle correspond aux trois étapes suivantes :

- une lixiviation de ZnO, pour atteindre la solubilité maximale de ce dernier
- une précipitation de ZnS dans le lixiviat
- un ajustement du pH du lixiviat pour obtenir la forme protonnée initiale.

β. Mode opératoire

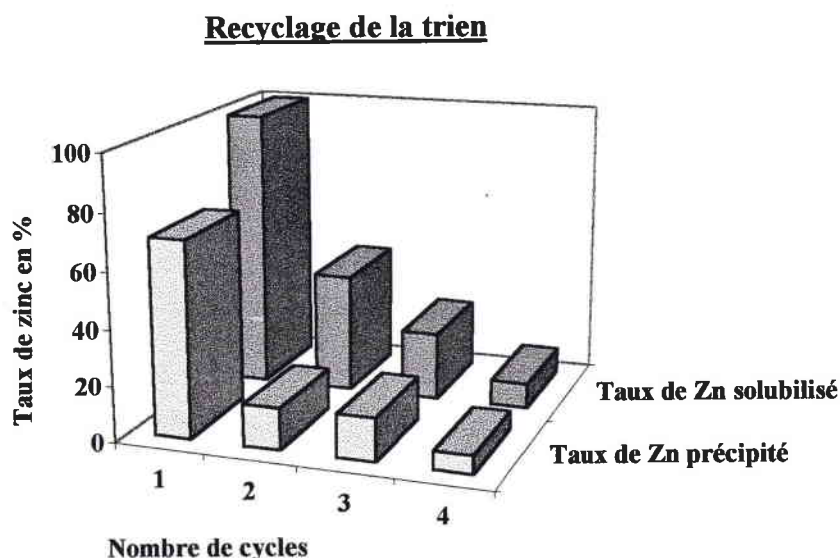
Après la précipitation des sulfures métalliques, le pH des réactifs est ajusté, par ajout de HCl 6 N, de manière à obtenir les formes initiales c'est à dire HNTA^{2-} à pH = 8 et H_2T^{2+} à pH = 8,2. On procède, alors à une nouvelle lixiviation de l'oxyde de zinc, suivie d'une étape de précipitation de ZnS.

γ. Résultats

i. Recyclage de la trien

La figure 46 représente l'évolution des concentrations en zinc lixivié et précipité, au cours des différents cycles lixiviation - précipitation.

Figure 46 :



La différence entre les taux de zinc précipité et lixivié, lors du premier cycle, est imputable à la présence de tetren dans le réactif commercial. Cette différence ne devrait apparaître que lors du premier cycle, puisque ce ligand est entièrement engagé dans le complexe avec le zinc. Il est donc bloqué pour les cycles suivants. La totalité du zinc lixivié lors des cycles suivants devrait être précipitée. Or, cette différence apparaît à chaque cycle.

La forte diminution du taux de zinc solubilisé, en fonction du nombre de cycles est également remarquable. Chaque nouveau cycle entraîne une diminution de 50 % de la solubilité. Il existe deux explications à cette baisse de concentration :

- le réactif protonné est instable et les différentes opérations lixiviation-précipitation-acidification contribuent à son altération

- le suivi de la réaction de précipitation n'étant pas réalisable, le réactif lixiviant contient toujours un excès de polysulfures, puisque la réaction de précipitation n'est pas totale. Cet excès de réactif précipitant entraîne une diminution de la quantité d'oxyde lixivié.

ii. Recyclage de la NTA

Lors du premier cycle, la solubilité de ZnO dans HNTA^{2-} est de 0,48 M et la précipitation de 98 % du zinc ainsi solubilisé est réalisée. Le second cycle permet d'obtenir une concentration en zinc de 0,4 M et un rendement de précipitation de ZnS de 99 %.

Si les propriétés lixiviantes de la NTA sont conservées après la précipitation du sulfure de zinc, la filtration du mélange réactionnel est difficile. De ce fait, cette étude n'a pas été prolongée.

D. Conclusion

La précipitation des sulfures métalliques dans la trien ne permet pas la récupération totale des métaux engagés. Cette impossibilité est en partie due à la présence, dans le réactif commercial de tetren , formant avec le zinc et le plomb, des complexes très stables. D'autre part, la solubilité de ZnS fraîchement précipité est de 0,1 M dans le réactif à base de trien.

Ce réactif ne pouvant pas être recyclé, il devient un effluent liquide devant être traité avant rejet. L'impossibilité de recycler le réactif, nous a contraint à abandonner la lixiviation sélective par la trien protonnée, afin de ne pas compromettre le coût économique du procédé.

Dans la NTA, la totalité du plomb engagé dans le complexe peut être précipitée sous forme de sulfure de plomb PbS. Le zinc est quant à lui extrait à 98 %. Et bien qu'il ne soit pas possible de suivre la réaction de précipitation, la récupération des métaux par précipitation de leurs sulfures dans la NTA est une méthode très efficace, permettant l'obtention de rendements élevés. La possibilité de recycler le réactif n'a pu être étudiée au delà du second cycle, en raison des difficultés de filtration des sulfures. Nous avons donc envisagé une autre méthode de récupération des métaux dans ce réactif : l'électrolyse.

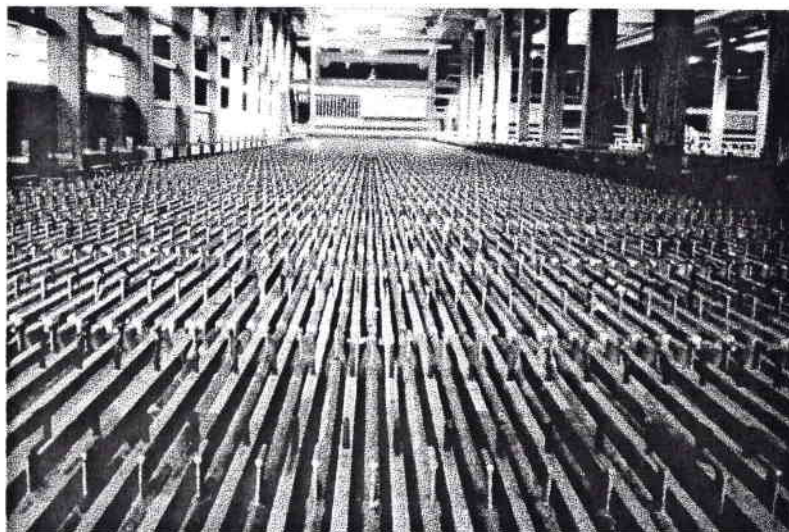
II. APPROCHE D'UN PROTOCOLE D'ELECTRODEPOSITION

A. Généralités sur l'électrolyse

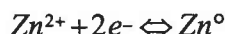
L'électrolyse est utilisée comme étape ultime de nombreux procédés hydrométallurgiques, notamment après le traitement des minerais de cuivre et de zinc.

De nos jours, on considère que la production électrolytique de zinc approche 80 % de la production totale [91]. Dans cette métallurgie, la solution issue de l'attaque de la calcine par H_2SO_4 est purifiée par cémentation à la poudre de zinc, afin d'éviter la déposition cathodique des métaux plus nobles que le zinc (Cu, Cd, Co, Ni) [92]. Elle est ensuite traitée dans une cellule d'électrolyse comportant des anodes en plomb (Pb^0 / PbO_2), insolubles en milieu sulfurique, et des cathodes en aluminium. Une photographie d'une salle d'électrolyse est représentée sur la figure 47.

Figure 47 : **Salle d'électrolyse de l'entreprise Lurgi (Ballen, Belgique) [91]**

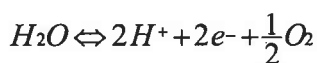


A la cathode se produit la réduction de zinc selon



Le zinc déposé est récupéré par pelage des cathodes (« Stripping »), à intervalles de temps réguliers.

La réaction anodique correspond à



Elle permet la régénération de la solution sulfurique d'attaque.

La solution de départ contient environ 150 g/L (2,3 M) de zinc et la solution épuisée en contient 50 g/L (0,76 M). L'électrolyse pratiquée à une densité de courant de 400 A/m², conduit à un rendement faradique de 88 %, pour une consommation électrique de 3,6 à 4 kWh/kg de zinc.

L'électrolyse du zinc en milieu H₂SO₄ fait encore l'objet de nombreux travaux de recherche, qui visent, en particulier, l'obtention de faibles taux de zinc résiduel. Saba et Elsherief [93] atteignent 40 g/L de zinc résiduel en travaillant à 450 A/m².

L'amélioration des propriétés des électrodes est aussi un axe de recherche important [94].

Puisqu'elle est largement utilisée dans l'hydrométallurgie du zinc, l'électrolyse est donc une voie de récupération des métaux à étudier. Dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier la faisabilité d'une telle opération. Pour ce faire, une étude potentiodynamique de l'électrodéposition du zinc et du plomb en milieu NTA a été réalisée.

B. Exploration potentiodynamique

Le but de cette étude est de vérifier si les complexes $ZnNTA^-$ et $PbNTA^-$ sont réductibles en zinc et plomb métal, dans le milieu considéré, malgré l'effet de complexation du ligand nitrilotriacétate. En effet, dans ces conditions de milieu, les couples redox Zn^{II} / Zn^0 et Pb^{II} / Pb^0 se situent respectivement à des potentiels de $-1,22 \text{ V / ECS}$ et -0.644 V / ECS .

1. Dispositif expérimental

Il est constitué par un montage à trois électrodes classiquement utilisé en électrochimie et comprend :

- un potentiostat PGP 201 Radiometer
- une cellule électrochimique munie d'un dispositif de dégazage à l'argon
- une électrode à disque tournant EDI 101 T Tacussel
- une électrode auxiliaire en platine
- une électrode de référence au calomel saturé (ECS).

Les voltampérogrammes sont tracés et traités par le logiciel Voltmaster 2 Tacussel.

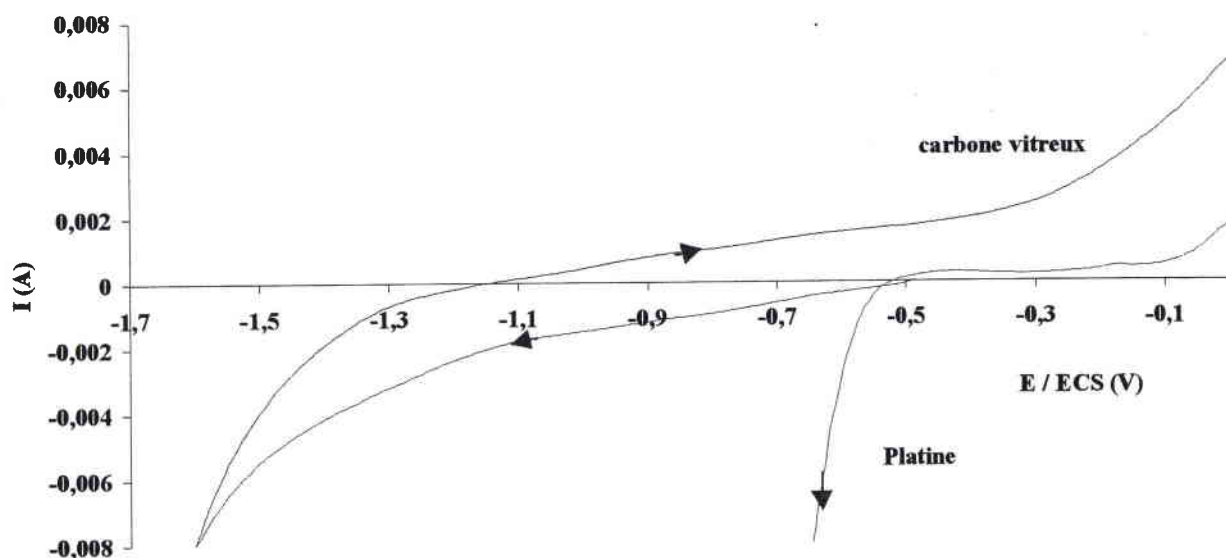
2. Résultats

α. Domaine d'électroactivité

Dans un premier temps nous avons effectué une exploration potentiodynamique sur 100 mL de HNTA^{2-} à 1 M, préalablement dégazée, de manière à tracer le domaine d'électroactivité du milieu.

Un balayage aller-retour a été réalisé de 0,4 à $-1,6$ V/ECS, en partant du potentiel libre de la solution, à la vitesse de 1 mV.S^{-1} sur embout de platine, puis sur embout de carbone vitreux. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 48.

Figure 48 : Domaine d'électroactivité de HNTA^{2-} 1 M sur platine et carbone vitreux

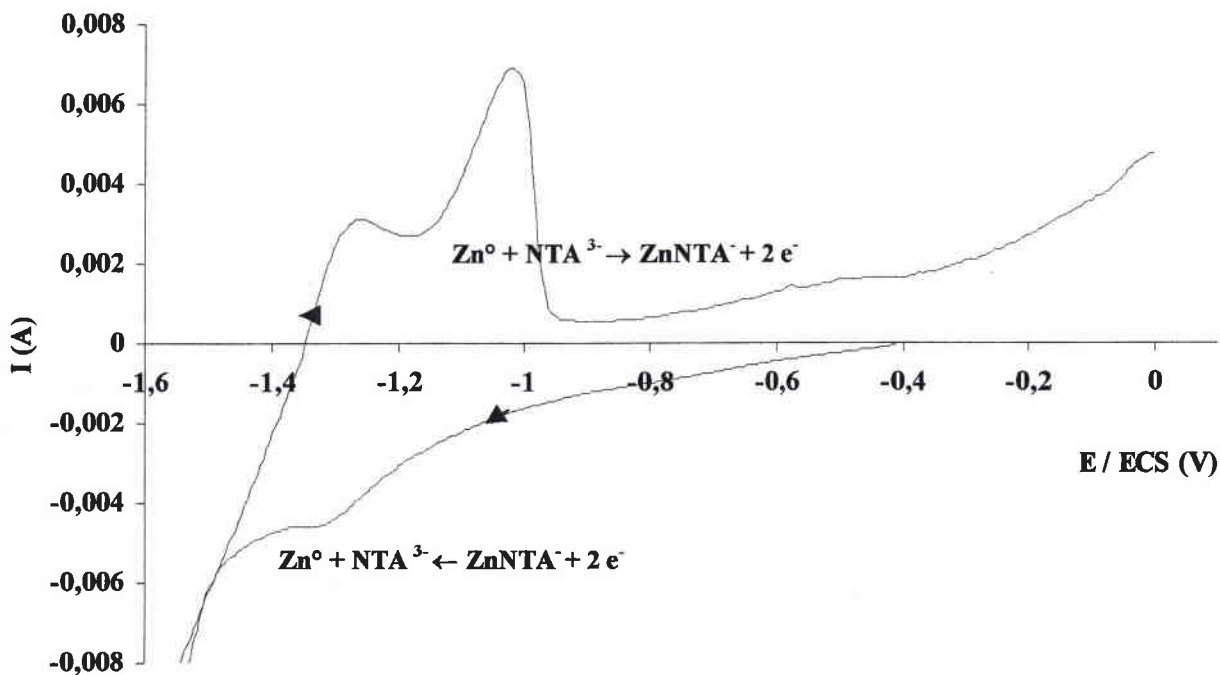


Le domaine d'électroactivité pour ce milieu, sur embout de carbone vitreux, s'étend de $-1,5$ V à 0 V. Alors que sur embout de platine, le mur de réduction des protons débute à $-0,6$ V. Au regard de ces deux domaines d'électroactivité, il est impossible d'électrodéposer du zinc métal sur électrode de platine.

β. Etude d'une solution ZnNTA⁻

Cette étude a été menée sur 100 mL d'une solution de ZnNTA⁻ de concentration 0.2 M en zinc, avec une électrode de carbone vitreux. On réalise un balayage aller-retour de 0 à - 1.5 V / ECS, en partant du potentiel libre, avec une vitesse de balayage de 1mV.S⁻¹. La courbe obtenue est présentée sur la figure 49.

Figure 49 : Electrodéposition du zinc en milieu NTA⁻

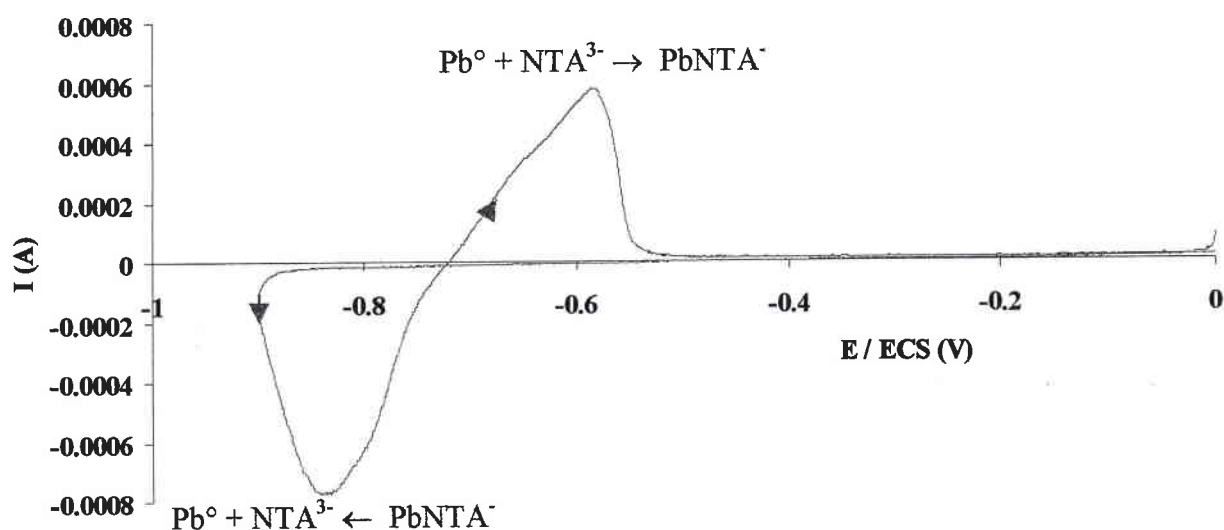


On observe la formation d'un dépôt de zinc métal aux alentours de -1,5 V. Lors du balayage retour, le zinc se réoxyde, pour disparaître totalement à -1.05 V. Le second signal d'oxydation est donc attribuable à l'oxydation du zinc métal. Le signal de réduction du zinc n'est quant à lui pas visible car il se trouve dans le mur de réduction des protons.

γ. Etude d'une solution PbNTA⁻

L'étude est menée sur 100 mL d'une solution de PbNTA⁻ de concentration $2 \cdot 10^{-2}$ M en plomb, avec une électrode de carbone vitreux. On réalise un balayage aller-retour de 0 à -0.9 V / ECS, à $6 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$. La courbe obtenue est présentée sur la figure 50.

Figure 50 : Electrodéposition du plomb en milieu NTA



Le plomb métal se forme à -0.900 V / ECS , pour être réoxydé à -0.6 V / ECS .

3. Conclusion

L'étude potentiodynamique a permis de vérifier la possibilité de réduction du zinc et du plomb complexés par la NTA. Sur carbone vitreux, la réduction du zinc apparaît à $-1,5 \text{ V/ECS}$ tandis que le plomb complexé se réduit à -0.900 V/ECS . L'électrolyse d'un lixiviat contenant ces deux métaux, impliquerait un dépôt du plomb métal antérieur à celui du zinc métal. Il est donc nécessaire de purifier les solutions contenant du plomb. C'est ce à quoi est consacré le paragraphe suivant.

C. La cémentation

1. Généralités – Approche théorique

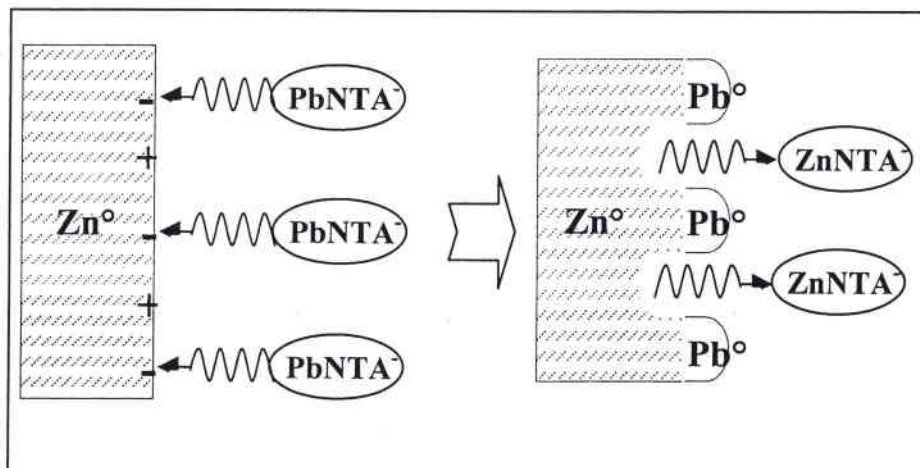
La cémentation est encore appelée « précipitation par contact », et consiste à réduire des cations métalliques par un métal moins noble. Elle est à la croisée des chemins entre réaction de précipitation et réaction électrochimique.

Dans la métallurgie du zinc, on utilise la poudre de zinc pour cémenter le cuivre, le cobalt et le cadmium contenus dans la solution lixivante d'acide sulfurique avant électrolyse. De nombreuses recherches sont menées pour améliorer les procédés de cémentation. Nous pouvons citer, entre autres, les travaux de Van der Pas et Dreisinger [95] portant sur la cémentation, en milieu sulfurique, du cobalt issu de la lixiviation de calcines, par de la poudre de zinc. Ces auteurs préconisent l'ajout de cuivre et d'antimoine (s'ils ne sont pas parmi les impuretés) pour favoriser la vitesse de cémentation et améliorer la qualité du dépôt de cobalt sur le zinc.

La cémentation peut être schématisée par une réaction de pile galvanique en court circuit [79]. La figure 51 représente la cémentation du plomb, par le zinc, comme un ensemble de micro-piles. Le mécanisme proposé par ces auteurs est, ici, retenu pour le cas de la cémentation du plomb en milieu NTA.

Figure 51 :

Cémentation du plomb par la poudre de zinc en milieu NTA



Le métal cémenté est déposé sur les sites cathodiques alors que le métal cémentant se dissout sur les sites anodiques. La réaction globale de cémentation dans le cas du milieu NTA s'écrit



et peut être décomposée en deux demi-équations



Les équations de Nernst relatives à ses équilibres s'écrivent

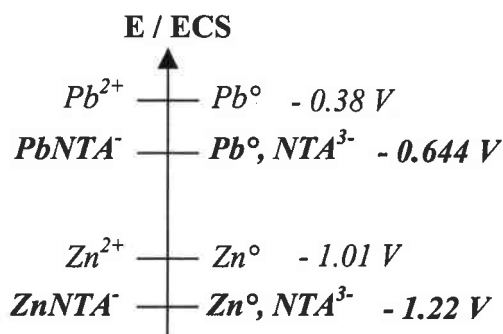
$$E = E_{PbNTA^- / Pb^{\circ}, NTA^{3-}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[PbNTA^-]}{[NTA^{3-}]} \quad \text{et} \quad E = E_{ZnNTA^- / Zn^{\circ}, NTA^{3-}}^{\circ} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[ZnNTA^-]}{[NTA^{3-}]}$$

avec

$$E_{PbNTA^- / Pb^{\circ}, NTA^{3-}}^{\circ} = E_{Pb^{2+} / Pb^{\circ}}^{\circ} - 0,03 \text{ Log } \beta_{app} \quad \text{et} \quad E_{ZnNTA^- / Zn^{\circ}, NTA^{3-}}^{\circ} = E_{Zn^{2+} / Zn^{\circ}}^{\circ} - 0,03 \text{ Log } \beta_{app}$$

$$= -0,644 \text{ V/ECS} \quad \quad \quad = -1,22 \text{ V/ECS}$$

Les potentiels normaux conditionnels et apparents peuvent être placés sur une échelle de potentiel. De cette façon, on peut vérifier la possibilité de cémenter le plomb par Zn° en milieu NTA.



La différence de potentiel entre oxydant et réducteur est de 0.63 V en absence de complexant et de 0.578 V en milieu NTA.

A l'équilibre, on a

$$E_{PbNTA^- / Pb^0, NTA^{3-}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[PbNTA^-]}{[NTA^{3-}]} = E_{ZnNTA^- / Zn^0, NTA^{3-}}^0 + \frac{0,06}{2} \log \frac{[ZnNTA^-]}{[NTA^{3-}]}$$

Soit

$$\Delta E = E_{ZnNTA^- / Zn^0, NTA^{3-}}^0 - E_{PbNTA^- / Pb^0, NTA^{3-}}^0 = 0,03 \log \frac{[PbNTA^-]}{[ZnNTA^-]}$$

Nous pouvons calculer la constante apparente de la réaction de cémentation

$$K_{app} = \frac{[PbNTA^-]}{[ZnNTA^-]} = 10^{-19,2}$$

La valeur de cette dernière montre qu'en théorie, on peut réussir à épuiser la totalité du plomb contenu dans la solution de NTA par cémentation à la poudre de zinc.

2. Etude expérimentale

Dans cette partie, les possibilités de cémenter le plomb contenu dans les solutions synthétiques de $PbNTA^-$, sont étudiées. Deux modes opératoires sont mis en place. Le premier consiste en une cémentation classique à la poudre de zinc. Le second est basé sur une cémentation à l'aide d'une plaque de zinc métal.

α. Cémentation à la poudre de zinc

i. Mode opératoire

La poudre de zinc est introduite dans 50 mL de solution de PbNTA^- de concentration $8 \cdot 10^{-2}$ M en plomb. Le mélange réactionnel est agité durant une heure. Après filtration, le plomb résiduel contenu dans le filtrat est dosé par spectrométrie d'absorption atomique. Le calcul du rendement de cémentation peut être réalisé, il est donné par

$$R_c = \frac{(n_i - n_f)}{n_i} * 100$$

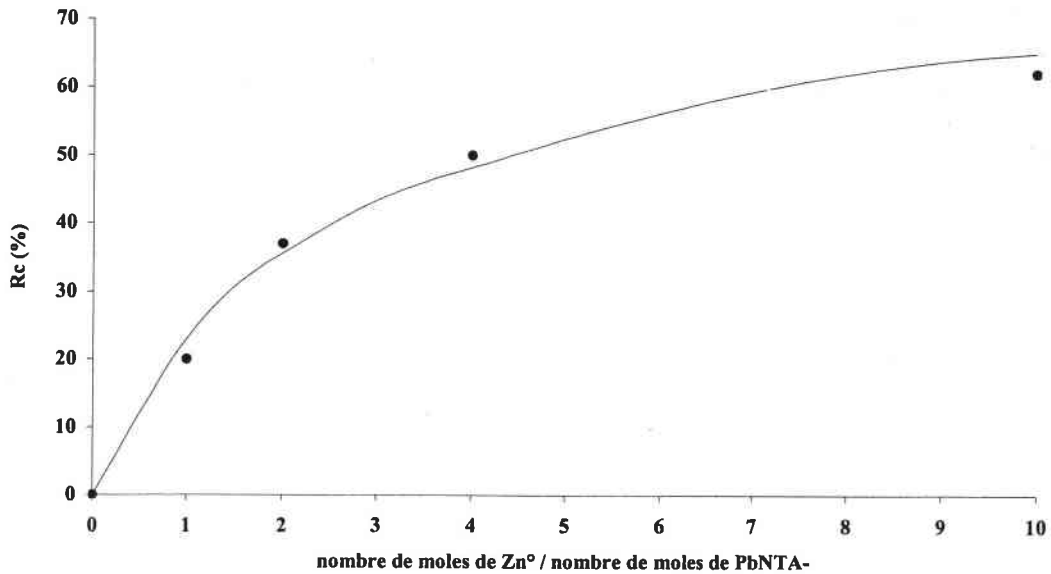
avec n_i = nombre de moles de plomb initial dans la solution et n_f = nombre de moles de plomb résiduel.

ii. Recherche de la quantité de zinc nécessaire à l'abattement de la totalité du plomb

Cette étude est réalisée dans le but de déterminer la quantité de poudre de zinc nécessaire à l'abattement de la totalité du plomb. La masse de zinc correspondant à la stœchiométrie de la réaction de cémentation est introduite dans la solution de PbNTA^- ($8 \cdot 10^{-2}$ M). Après une heure d'agitation, la concentration en Pb^{II} résiduel est mesurée. Le rendement de cémentation est calculé. Cette expérience est ensuite réalisée pour des rapports molaires $\text{Zn}^0 / \text{Pb}^{\text{II}}$ supérieurs. Les rendements de cémentation obtenus sont reportés sur la figure 52.

Figure 52 :

Evolution du rendement de cémentation



La courbe est une courbe de tendance dont l'équation est la suivante :

$$R_c = 18,2 * \ln Q_c + 23$$

D'après cette équation, l'obtention d'un rendement de cémentation de 100 % devrait être possible pour $\frac{nZn^0}{nPb^{II}} = 60$.

iii. Résultats

La cémentation d'une solution PbNTA⁻ de concentration $8. 10^{-2}$ M, est pratiquée par une quantité de zinc correspondant à 60 * le nombre de moles de plomb complexé. Après une heure de réaction, le rendement de cémentation est de 100 %.

β. Cimentation sur plaque de zinc

Cette technique, originale, est mise en place dans le but d'obtenir le plomb métal, récupérable seul, et non un ciment constitué de grains de zinc recouverts de plomb, comme dans le cas de la cimentation classique. En effet, le plomb métal formé à la surface de la plaque n'est pas adhérent. Il tombe sous l'effet de l'agitation. La plaque de zinc est à nouveau libre pour poursuivre la cimentation.

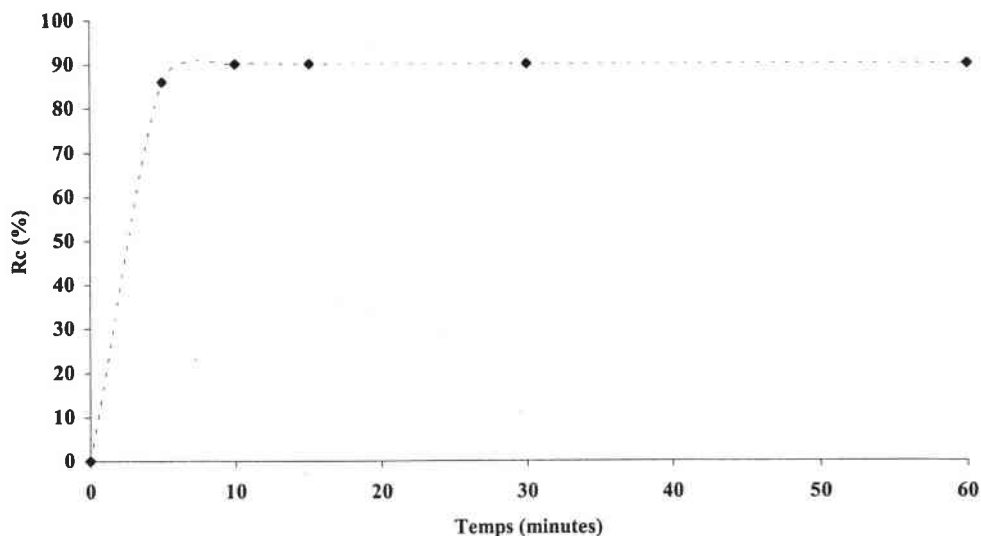
i. Mode opératoire

La plaque de zinc est fixée à une tige reliée à un moteur (vitesse d'agitation de 300 trs / min) et plonge dans 200 mL de la solution de $PbNTA^-$ de concentration $8 \cdot 10^{-2}$ M. La surface de la plaque plongeant dans la solution est de 35 cm^2 . Des prélèvements de 1 mL de la solution sont effectués à intervalles de temps réguliers. Le plomb est dosé afin de calculer le rendement de cimentation.

ii. Résultats

La courbe de la figure 53 représente l'évolution du rendement de cimentation en fonction du temps.

Figure 53 : Evolution du rendement de cimentation (sur plaque) en fonction du temps



La cémentation sur plaque de zinc permet l'abattement de 90 % du plomb initialement présent pour un temps de 10 minutes. La concentration résiduelle en plomb est de $8 \cdot 10^{-3}$ M.

3. Conclusion

La cémentation des solutions PbNTA^- , par la poudre de zinc, permet d'abattre la totalité du plomb initialement présent.

La cémentation sur plaque de zinc permet l'abattement de 90 % du plomb initialement présent en un temps de mise en contact de 10 minutes. Le plomb résiduel peut être cimenté de manière classique par la poudre de zinc.

Dans l'optique de la récupération du plomb métal, dans un lixiviat fortement concentré en plomb, il serait judicieux d'opérer en deux étapes :

- une cémentation sur plaque de zinc
- une purification de la solution par cémentation à la poudre de zinc.

La solution obtenue ne contient plus que du zinc et peut alors être traitée par électrolyse.

D. Etude expérimentale de l'électrolyse

La faisabilité de l'électrodéposition du zinc en milieu NTA, sur électrode de carbone vitreux, a été vérifiée lors de l'étude potentiodynamique. Pour des raisons économiques de telles électrodes ne sont pas envisageables à l'échelle industrielle.

Le plomb éventuellement contenu dans le lixiviat, également électrodéposable, peut être cimenté par de la poudre de zinc, dans le but de purifier la solution. Cette dernière ne contient, alors, plus que le zinc complexé.

Il nous faut maintenant étudier un paramètre important de l'électrolyse, à savoir la densité de courant.

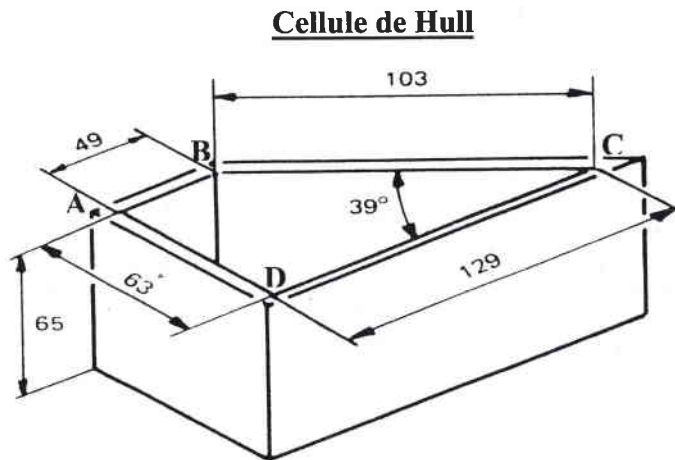
1. Recherche de la densité de courant d'électrolyse optimale pour l'électrodéposition de Zn° en milieu NTA

Nous allons utiliser la cellule de Hull pour déterminer la densité de courant la mieux adaptée à l'obtention d'un dépôt de zinc, couvrant (adhérant à l'électrode) et non brûlé (non noirci et non cloqué).

α. Principe de la cellule de Hull

La cellule de Hull (améliorée par Rousselot) [96] est schématisée sur la figure 54.

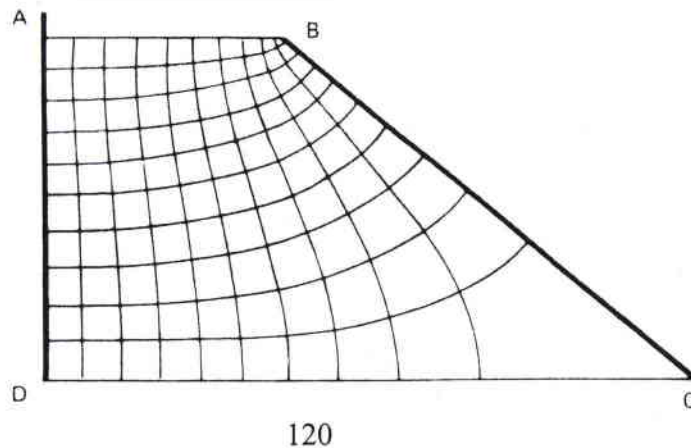
Figure 54 :



L'anode est placée sur le côté AD et la cathode est en BC, le volume d'électrolyte contenu dans la cellule est de 267 mL. La densité de courant est proportionnelle à l'intensité appliquée et inversement proportionnelle à la distance anode-cathode. La répartition des lignes de courants est représentée sur la figure 55.

Figure 55 :

Répartition des lignes de courant



L'observation de la cathode après électrolyse permet de déterminer la zone pour laquelle le dépôt est le plus homogène. Un exemple est présenté sur la figure 56. Cette zone est délimitée par x_1 et x_2 , que l'on mesure et pour lesquels on calcule la densité de courant correspondante, grâce à la formule de Hull [96].

$$J = I * (4,28 - 4,20 * \log x)$$

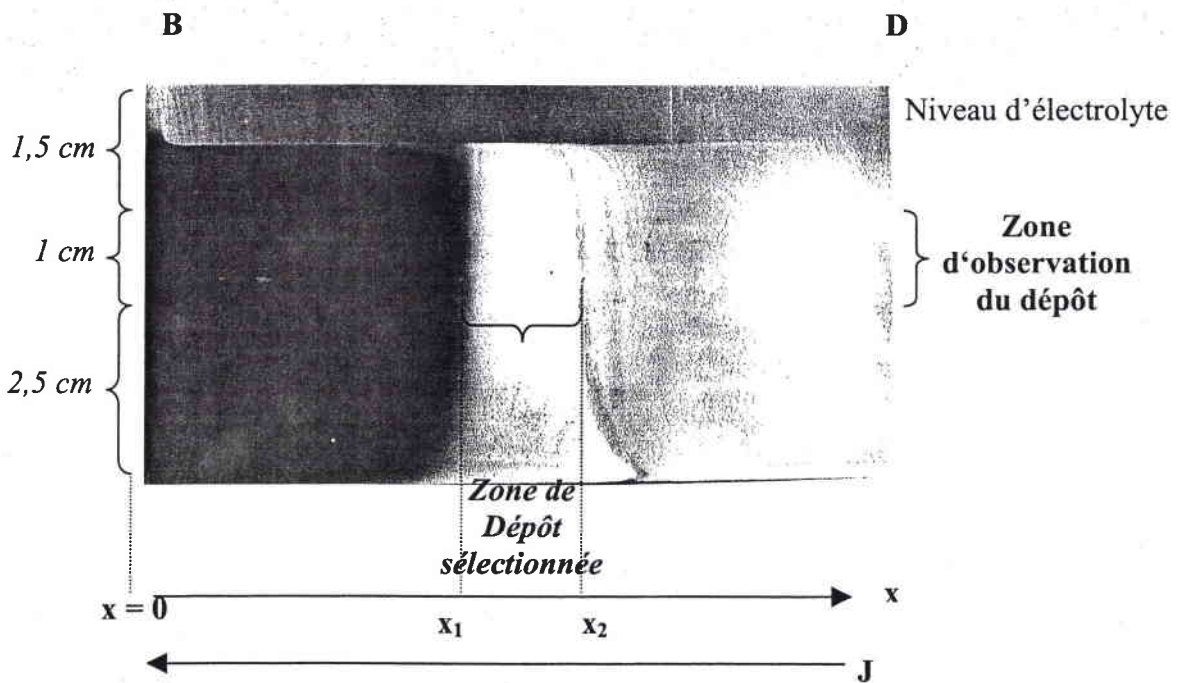
Avec :

J = Densité de courant, en A / dm²

I = Intensité appliquée, en A

x = Distance entre B et la zone de dépôt sélectionnée, en cm.

Figure 56 : Principe de l'observation du dépôt cathodique



β. Mode opératoire

L'appareillage utilisé est constitué de la cellule de Hull précédemment décrite, munie d'une cathode en INOX et d'une anode en INOX recouverte de laque graphite. La laque de graphite a pour but d'éviter l'oxydation électrochimique de l'INOX dans le milieu NTA. L'intensité d'électrolyse est imposée par une alimentation stabilisée (0-30V; 0-5 A; AL 781 NX ELC).

Les électrolytes étudiés sont des solutions synthétiques de $ZnNTA^-$, de concentrations 0,48 M et 0,16 M. Après un temps donné, la zone de dépôt sélectionnée est dissoute par de l'acide chlorhydrique (1 M). Le zinc est dosé par spectrométrie d'absorption atomique.

γ. Résultats

La procédure se déroule en plusieurs étapes. On impose une intensité initiale I_1 . La mesure des limites de la zone de dépôt sélectionnée permet de déterminer une fourchette de densité de courant.

Le rendement faradique peut être calculé de la façon suivante.

Soit I , l'intensité appliquée, et t , la durée d'électrolyse en secondes, la quantité de coulomb fourni par le générateur s'écrit

$$Q = I * t$$

ce qui correspond à un nombre de moles d'électron n_e équivalent à

$$n_e = \frac{I * t}{F} \text{ avec } F = 96487 \text{ C}$$

La réaction de réduction du complexe $ZnNTA^-$ en zinc métal engage 2 électrons.

Le nombre de moles de zinc théoriquement déposé est

$$n_{zn} = \frac{I * t}{2 * F}$$

Le nombre de moles de zinc réellement déposé à la cathode, n_{zna} est calculé à partir de la concentration mesurée après attaque HCl du dépôt.

Le rendement faradique R_f est donné par

$$R_f = n_{zna} * \frac{2F}{I * t}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau XXIII.

Tableau XXIII :

Résultats de l'électrolyse en cellule de Hull

C Zinc (M)	I (A)	Durée (min)	x De la zone sélectionnée (cm)	j De la zone sélectionnée (A dm ⁻²)	Observations	R _f
0,48	1 A	5	De 0 à 0,6 De 0,6 à 4,5 De 4,5 à 6 De 6 à 10,3	8,4 à 5,4 5,2 à 1,5 1,5 à 1,01 1,01 à 0,026	Dépôt brûlé Dépôt cloqué Dépôt uniforme et mat Dépôt non couvrant	40 %
	0,25 A	13	De 0 à 0,6 De 0,6 à 1,6 De 1,6 à 2,1	3.17 à 1.3 1,3 à 0.85 0.85 à 0.73	Dépôt brûlé Dépôt uniforme et mat Dépôt non couvrant	36 %
0,16	0.5 A	10	De 0 à 1 De 1 à 3.2 De 3.2 à 3.5	4.24 à 2.14 2.14 à 1.08 1.08 à 1,01	Dépôt brûlé Dépôt cloqué Dépôt uniforme et mat	22 %
	0,25 A	25	De 0.1 à 2 De 2 à 3 De 3 à 4.5	2.12 à 0.75 0.75 à 0.57 0.57 à 0.38	Dépôt cloqué Dépôt légèrement cloqué Dépôt uniforme et mat	32 %

χ. Conclusion

L'électrolyse de solutions de ZnNTA⁻ concentrées (0.48 M), sur cathode d'INOX, sera pratiquée en imposant une densité de courant d'environ 1 A/dm². Dans le cas de solutions diluées (0.16 M), l'électrolyse sera réalisée à une densité de courant d'environ 0.5 A/dm².

2. Electrolyse

Il s'agit d'appliquer l'électrolyse aux solutions de ZnNTA⁻ issues de la lixiviation des poussières d'aciérie. La caractéristique première des lixiviats est une teneur relativement faible en zinc (10 à 30 g/L), comparée aux électrolytes industriellement utilisés (production électrolytique de zinc métal : 150 g/L). De ce fait, le lixiviat s'apparente plutôt à un bain usagé de traitement de surface qu'il s'agit de valoriser. Le traitement de tels bains ne peut être réalisé dans des électrolyseurs conventionnels.

En effet, à de faibles concentrations en espèces métalliques, la vitesse de transfert de masse décroît considérablement. De plus, la réaction compétitive de réduction de l'eau impose de travailler à des densités de courant faibles, qui permettent de conserver des rendements d'électrodéposition élevés, mais augmentent considérablement la durée d'électrolyse. Pour résoudre ces problèmes, différents types de cellules ont été expérimentées ces dernières années [97, 98]. Leur conception permet :

- de travailler à des densités de courant faibles pour minimiser la réduction de l'eau ou des protons
- d'augmenter le transfert des ions métalliques vers la cathode

Les cellules d'électrolyse peuvent être classées en trois groupes :

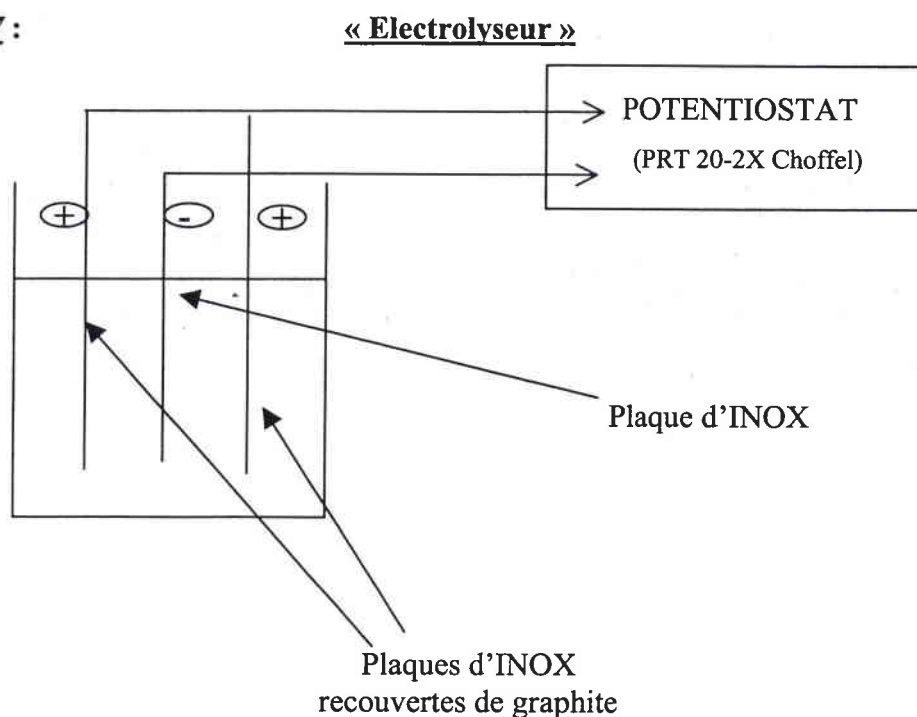
- celles qui utilisent des cathodes volumiques constituées de lits de graphite, de billes métalliques, de plaques de métal déployé ou de mousses métalliques
- celles qui utilisent des cathodes mobiles (cylindre en rotation ou bande tournante)
- celles qui permettent d'augmenter les phénomènes de convection au sein de la solution, en utilisant des débits de recirculation d'électrolyte très élevés.

Au moment de l'étude, le laboratoire ne disposait d'aucune cellule d'électrolyse de ce type. Malgré cela, afin de valider les résultats de l'étude précédente, nous avons entrepris de réaliser l'électrolyse d'une solution de $ZnNTA^-$ à l'aide d'un dispositif rudimentaire.

α. Mode opératoire

Le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la figure 57. La cellule est en PVC. La cathode est placée au centre de la cellule. Deux anodes sont disposées de part et d'autre, parallèlement à la cathode. La distance inter-électrode est d'environ 3 cm. La surface active des électrodes est de $0,524 \text{ dm}^2$.

Figure 57 :



On réalise l'électrolyse de 625 mL d'une solution de $ZnNTA^-$ à 0,16 M, en imposant une intensité de 600 mA, ce qui correspond à une densité de courant de $0,57 \text{ A.dm}^{-2}$.

A un temps t , l'électrolyse est arrêtée et la concentration en zinc résiduel est déterminée par spectrométrie d'absorption atomique de manière à calculer le rendement faradique de l'électrolyse.

β. Résultats

Deux électrolyses ont été réalisées dans des conditions de densité de courant identiques. Seules les électrodes ont été changées. Dans le premier cas, la cathode est en acier INOX et les anodes en acier INOX recouvert de laque graphite. Dans le second essai, anodes et cathode sont en aluminium. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV :

Résultats des électrolyses

Nature des électrodes	C_{initiale} Zn (mol/L)	C_{résiduel} Zn (mol/L)	Temps d'électrolyse	Rendement faradique	Remarques
INOX et INOX/graphite	0,16 M	0,11 M	3 h 41	74 %	Corrosion importante des anodes entraînant une pollution de la solution
Aluminium	0,16 M	0,13 M	3 h	54 %	Corrosion importante des anodes

Remarque : l'électrolyse pratiquée sur solution concentrée (0.48 M), entraîne une corrosion rapide des anodes.

γ. Conclusion

Les résultats obtenus montrent que l'électrolyse des solutions de $ZnNTA^-$ doit être réalisée dans des cellules adaptées au traitement d'électrolytes à faibles teneurs en métaux.

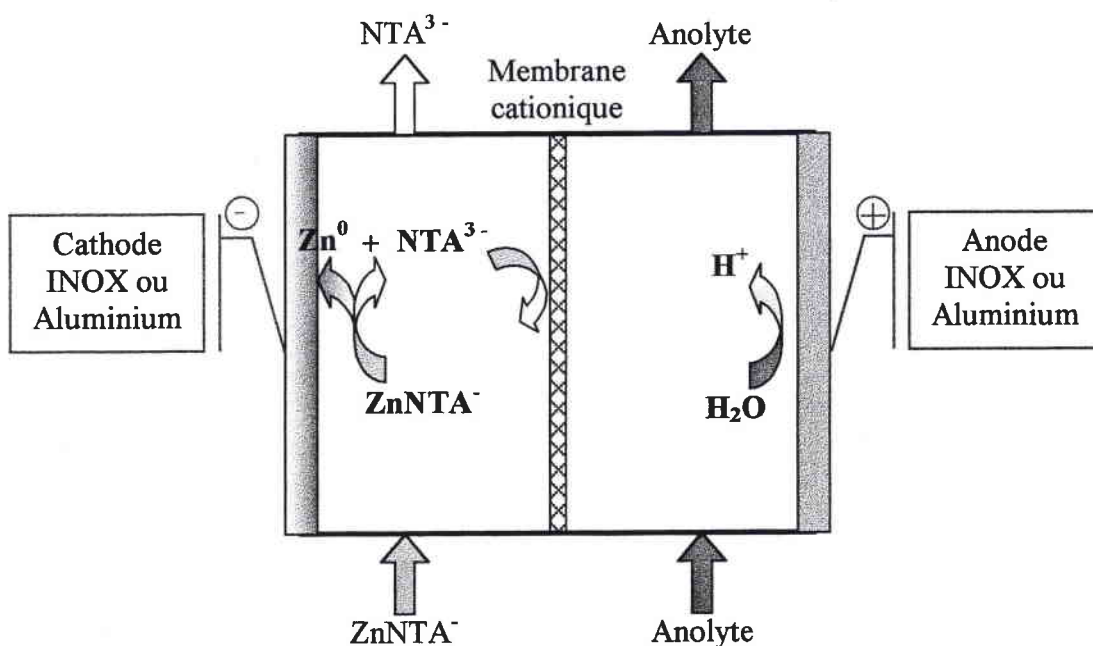
De plus, une électrolyse prolongée entraîne une corrosion importante des anodes, due à l'effet complexant de l'anion nitrilotriacétate. Il faut donc envisager de travailler soit :

- dans un électrolyseur à compartiments séparés, dont le schéma de principe est présenté sur la figure 58

- avec des anodes construites dans un autre matériau que l'INOX et l'aluminium.

L'utilisation d'anodes en graphite, platine ou titane platiné peut être envisagée.

Figure 58 : **Electrolyse à membranes d'une solution de ZnNTA**



CHAPITRE V

Validation des
protocoles sur
échantillon réel.

I. INTRODUCTION

Dans les chapitres précédants, nous avons étudié les propriétés lixiviantes des différents réactifs, vis-à-vis des oxydes de zinc et de plomb et vérifié leur sélectivité vis-à-vis des oxydes de fer. Les possibilités de récupération des métaux complexés, ont ensuite été étudiées.

Il ressort de ces études, que le réactif de lixiviation sélective le mieux adapté est la NTA sous sa forme HNTA^{2-} . La récupération des métaux lixiviés passe par la mise en œuvre de la précipitation des sulfures métalliques.

L'étude doit maintenant porter sur le comportement de ce réactif lors de la lixiviation et de la récupération des métaux lixiviés, dans le cas d'un échantillon réel.

Dans un premier temps, l'étude de la lixiviation va être étendue à des composés purs, minoritairement présents dans les poussières d'aciérie électrique, mais dont il faut étudier le comportement.

II. LIXIVIATION DE COMPOSES MINORITAIRES

Parmi les éléments minoritairement présents dans les poussières, les plus abondants sont le chrome, le cuivre, le nickel, le manganèse et le calcium. La nature des phases minéralogiques qui engagent ces différents éléments n'étant pas connue, nous avons décidé, compte tenu des conditions oxydantes qui règnent dans le four à arc électrique, d'en étudier les formes oxydées ou carbonatées.

A. Origine des composés étudiés

Ce sont pour la plupart des produits commerciaux, CuO [Prolabo], Cr_2O_3 [prolabo], CaCO_3 [Labosi] à l'exception des oxydes de nickel et de manganèse synthétisés au laboratoire selon les modes opératoires décrit ci-après.

➤ Synthèse de l'oxyde de nickel

Il est préparé à partir d'une solution de chlorure de nickel, NiCl_2 , dans l'eau. L'ajout d'hydroxyde de sodium, NaOH , permet la précipitation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Après filtration et lavage, le précipité de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ est traité en four à mouffles à 250°C durant 24 heures. L'analyse par diffraction des rayons X du solide issu de ce traitement confirme l'obtention de NiO .

➤ Synthèse de l'oxyde de manganèse

La synthèse de l'oxyde de manganèse diffère légèrement de celle de NiO . Un précipité de $\text{Mn}(\text{OH})_2$, est préparé par ajout de NaOH dans une solution de chlorure de manganèse, MnCl_2 , et est laissé vieillir à température ambiante durant une semaine. En effet, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ n'est pas stable à température ambiante[26]. L'analyse radiocristallographique du produit final révèle qu'il s'agit de Mn_3O_4 .

B. Mode opératoire

Le mode opératoire développé pour cette étude est identique à celui mis en place pour la lixiviation des oxydes de zinc, plomb et fer. Le réactif lixiviant est une solution de HNTA^{2-} molaire à $\text{pH} = 8$. Le réactif est saturé en oxyde et, après une heure d'agitation, le mélange réactionnel est filtré, puis les métaux sont dosés en spectrométrie d'absorption atomique.

C. Résultats

Les solubilités apparentes de ces composés sont répertoriées dans le tableau XXV.

Tableau XXV : Solubilités des composés minoritaires des poussières dans HNTA²⁻

Oxydes étudiés	Eléments dosés	Solubilités apparentes (M)
CuO	Cu	0,1
Cr ₂ O ₃	Cr	10 ⁻⁵
NiO	Ni	0,107
CaCO ₃	Ca	0,17
Mn ₃ O ₄	Mn	0,3

D. Discussion

La solubilité de CuO dans HNTA²⁻ est de 0,1 M. Dans les poussières d'aciérie électrique, l'abondance du cuivre est, en moyenne, de 0,3 %. Un rapide calcul permet de déterminer la concentration en cuivre maximum pour la lixiviation de 10 g de poussière par 100 mL de réactif, cette concentration est de 5.10⁻³ M. Si la forme sous laquelle se trouve le cuivre est CuO, alors la totalité de cet oxyde peut être lixiviée par HNTA²⁻.

Le cas du nickel est particulier. En effet il n'est fortement présent que dans les poussières issues du traitement d'acier INOX. L'échantillon référencé 93C11 en contient 2,2 %. La concentration maximum en nickel, pouvant être atteinte lors de la lixiviation de 10 g de poussière 93C11 par 100 mL de réactif, est de 0,05 M. Dans ce cas aussi, si le nickel est présent sous forme NiO, la totalité peut être lixiviée.

Les solubilités de CaCO₃ et Mn₃O₄ sont quant à elles, respectivement de 0,2 et 0,3 M.

III. RECHERCHE DES PARAMETRES DE LIXIVIATION OPTIMAUX

En premier lieu, la composition et les caractéristiques de la poussière étudiée seront rappelées, puis nous étudierons l'influence de paramètres tels que la durée de lixiviation, la température et la quantité de réactif.

A. Rappel de la composition de l'échantillon 94C3

Cette poussière, répertoriée 94C3, a été retenue pour sa composition. En effet, les teneurs en zinc et en fer correspondent aux teneurs moyennes dans les poussières. Le taux de plomb (7.8 % en masse) est quant à lui exceptionnellement élevé. Cet échantillon idéal permet donc de valider la lixiviation sélective du zinc mais également du plomb.

Le tableau XXVI recense la composition massique et les formes minéralogiques déterminées par diffraction des rayons X dans le Chapitre II.

Tableau XXVI :

Composition de l'échantillon 94C3

Elément	Teneur massique élémentaire (%)	Forme minéralogique
Fe	22 %	ZnFe ₂ O ₄ / Fe ₃ O ₄
Zn	28 %	ZnO (60 %)
		ZnFe ₂ O ₄ (40 %)
Pb	7,8 %	PbOHCl
Ca	4,4 %	CaSiO ₃
Mn	1,7 %	Ferrites mixtes [38]
Cu	0,3 %	Inconnue

B. Etude comparative

Afin de bien positionner notre étude dans le contexte industriel, l'efficacité de HNTA²⁻ peut être comparée à celle de réactifs utilisés classiquement dans les procédés hydrométallurgiques, tels que NaOH et H₂SO₄.

NaOH est le réactif utilisé dans le procédé REZEDA [49,50] et H₂SO₄ est le réactif de traitement hydrométallurgique de la calcine. Il a également été envisagé en lixiviation de poussières d'aciérie électrique par Cruells et ses collaborateurs [48].

1. Conditions opératoires

10 g de poussière sont traités par 100 mL de réactif lixiviant. La densité de pulpe, correspondant au rapport solide / liquide, est de 100 g/L. L'agitation est réalisée grâce à un agitateur à pale à puissance variable muni d'une pale en téflon. La vitesse d'agitation est de 350 tr/min. Les lixiviations sont effectuées en réacteur ouvert et à température ambiante.

Des prélèvements de 500 µL de solution sont effectués à intervalles de temps réguliers. Pour ce faire, l'agitation est arrêtée durant 5 min, de manière à ce qu'un volume suffisant de réactif surnage. Les prélèvements sont conditionnés dans des fioles jaugées de 25 mL ajustées par de l'eau permutée acidifiée. Le zinc est alors dosé en spectrométrie d'absorption atomique. Le plomb et le fer sont dosés uniquement à l'issue des trois heures de lixiviation.

2. Résultats

La courbe de la figure 59 représente l'évolution du rendement de lixiviation en zinc en fonction du temps. La figure 60 rend compte des rendements de lixiviation en zinc, en fer et en plomb obtenus en fin de traitement.

Figure 59 : Evolution du rendement de lixiviation du zinc en fonction du temps dans les différents réactifs

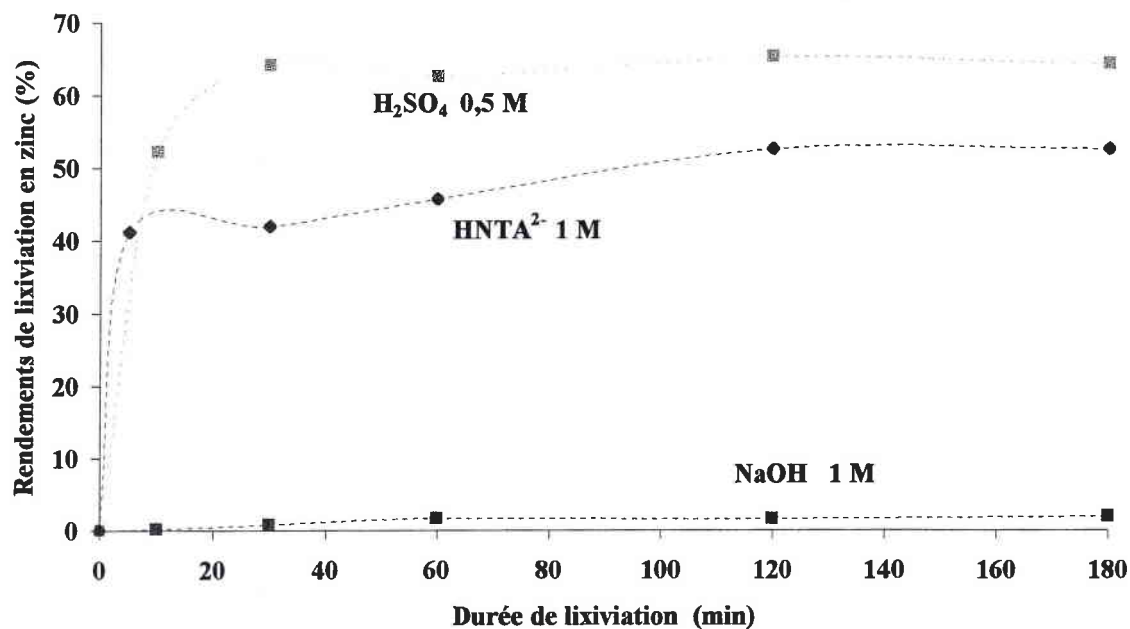
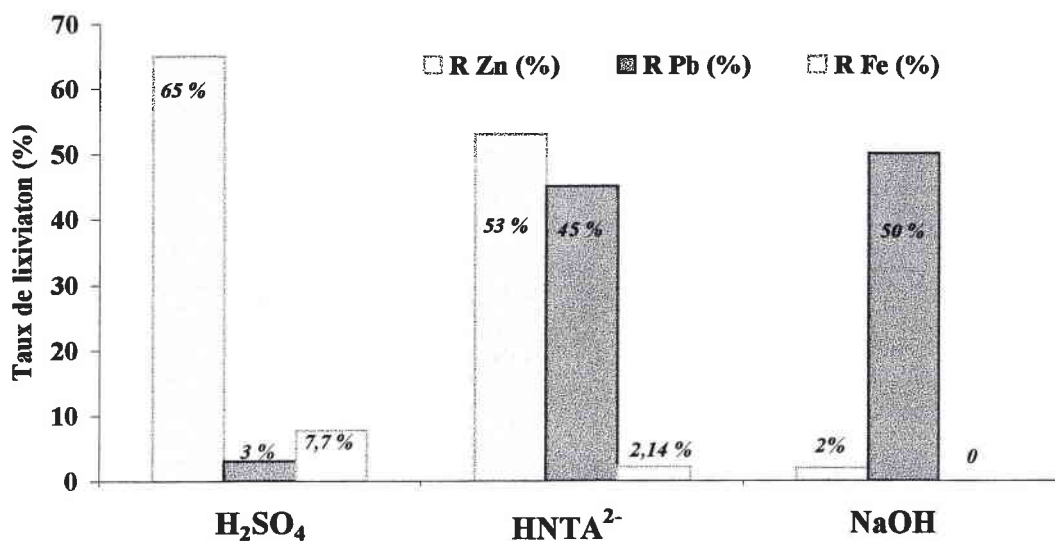


Figure 60 : Taux de lixiviation après 3 heures de traitement dans les différents réactifs



C. Influence de la température de lixiviation

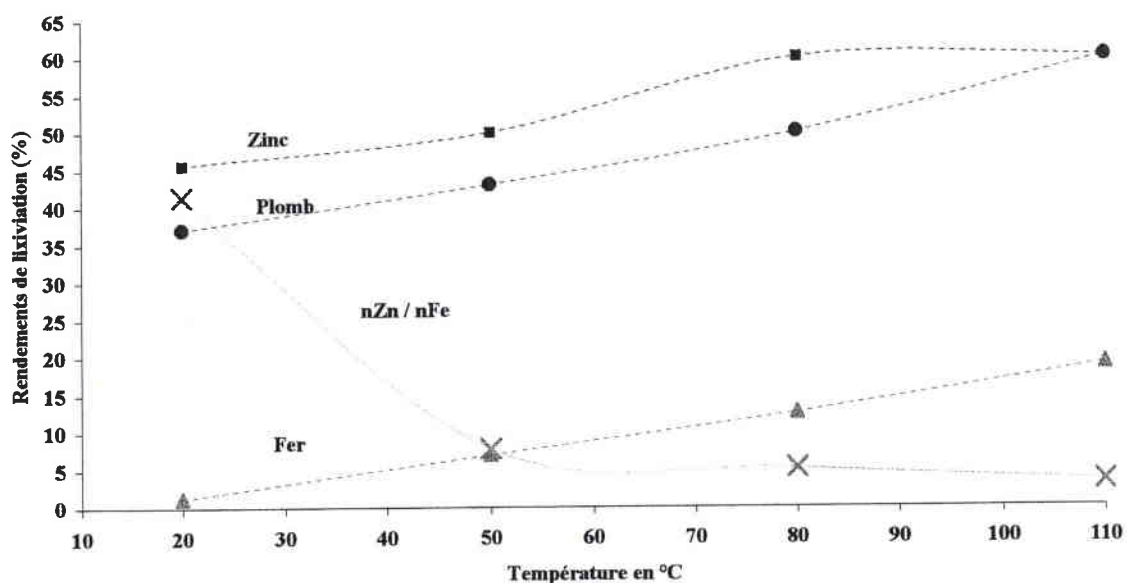
1. Mode opératoire

Le chauffage s'effectue grâce à un agitateur magnétique chauffant relié à un vertex, qui permet de maintenir la température du mélange réactionnel constante. Le réacteur est fermé, de façon à limiter l'évaporation du réactif, et l'agitation est réalisée à 350 Tr/min. L'étude est menée pour une densité de pulpe de 100 g/L, à température ambiante, à 50 °C, à 80 °C et à 110 °C. La durée de lixiviation est fixée à une heure pour chaque expérience.

2. Résultats

Les courbes de la figure 61 représentent l'évolution des rendements de lixiviation en zinc, fer et plomb en fonction de la température. Le rapport du nombre de moles de zinc solubilisé sur le nombre de moles de fer, figure également sur cette courbe et permet de vérifier la sélectivité de la lixiviation. Plus ce rapport est faible, moins la lixiviation est sélective.

Figure 61 : Influence de la température sur la lixiviation de l'échantillon 94C3



3. Discussion

En premier lieu, on peut constater les faibles rendements de lixiviation du zinc obtenus en utilisant la soude. Après trois heures de traitement seulement 2 % du zinc initialement présent est solubilisé. Dans le procédé REZEDA, NaOH est utilisé à une concentration de 300 g/L (7,5 M) et à une température supérieure à 90 °C. A température ambiante et à la concentration de 1 M, l'efficacité de la lixiviation sodique est quasi nulle.

La lixiviation NTA ne permet pas d'atteindre des rendements d'extraction du zinc aussi importants qu'avec H₂SO₄. Ceci provient du fait qu'une partie des ferrites de zinc sont solubilisées par H₂SO₄. Effectivement, la proportion de zinc sous forme de ZnO dans 94C3 est de 60 % du zinc total, et la lixiviation acide permet d'en solubiliser 65 %. Cette hypothèse est d'ailleurs étayée par la forte teneur en fer obtenue dans le lixiviat final. La lixiviation NTA permet la solubilisation de 45 % du plomb initialement présent, alors qu'avec H₂SO₄ on atteint seulement 3 % en raison de l'insolubilité de PbSO₄ [26].

La lixiviation NTA de l'échantillon 94C3 permet, non seulement, une solubilisation importante du zinc, mais également du plomb, tout en conservant l'intégrité de la matrice ferreuse. Ce réactif allie donc les avantages de l'hydroxyde de sodium et de l'acide sulfurique, sans avoir les inconvénients liés à l'utilisation de ces derniers.

4. Conclusion

Cette étude a été menée dans le but de classer l'efficacité de la NTA par rapport à des réactifs couramment usités. La NTA permet, contrairement aux deux autres réactifs employés, la lixiviation d'une forte proportion de zinc, tout en respectant l'intégrité de la matrice ferreuse. Mais, les conditions opératoires, ici, mises en place ne permettent pas l'extraction de la totalité du zinc présent sous forme de ZnO. Nous allons donc, maintenant, étudier les différents critères susceptibles d'améliorer le rendement de lixiviation du zinc.

3. Discussion

On constate que l'augmentation de température est favorable à la lixiviation des formes plombifères et zincifères. A 110 °C, des rendements de lixiviation de 60 % sont atteints pour les deux métaux. Mais comme l'indique la courbe verte, représentant le rapport molaire Zn / Fe, l'augmentation de la température nuit considérablement à la sélectivité de la lixiviation.

4. Conclusion

L'augmentation de la température de lixiviation permet d'obtenir de plus forts rendements d'extraction du zinc et du plomb, mais pose deux problèmes majeurs. La lixiviation ne peut plus être réalisée en réacteur ouvert et la sélectivité vis-à-vis des oxydes de fer n'est plus respectée. Les lixiviations suivantes seront donc toutes réalisées à température ambiante.

D. Influence du rapport molaire $\frac{n_{HNTA^{2-}}}{n_{zinc\ mobilisable}}$

Dans le cas de $HNTA^{2-}$, il est difficile d'étudier l'influence de la concentration en réactif sur le rendement de lixiviation. En effet, la concentration maximale du réactif est de 1 M. Nous avons donc choisi d'étudier un autre paramètre qui est le rapport molaire:

$$\frac{n_{HNTA^{2-}}}{n_{zinc\ mobilisable}} = R_m$$

où $n_{HNTA^{2-}}$ est le nombre de moles de réactif et $n_{zinc\ mobilisable}$ correspond au nombre de moles de ZnO contenu dans les 10 g d'échantillon étudié.

1. Mode opératoire

Les lixiviations sont pratiquées sur une quantité d'échantillon de 10 g, soit un nombre de moles de ZnO de $2.5 \cdot 10^{-2}$ moles. Les volumes de réactif sont de 100 mL, 200 mL et 400 mL, ce qui correspond à des rapports molaires, R_m , respectivement de 4, 8 et 16.

Le traitement est effectué à température ambiante pour une vitesse d'agitation de 350 trs/min. Des prélèvements sont effectués dans la solution à intervalles de temps réguliers. Le zinc et le plomb sont dosés par absorption atomique.

2. Résultats

L'évolution des rendements de lixiviation en zinc et en plomb en fonction du temps, pour des rapports molaires R_m de 4, 8 et 16, est représentée sur les courbes des figures 62 et 63.

Figure 62 : Influence du rapport R_m sur la lixiviation du zinc

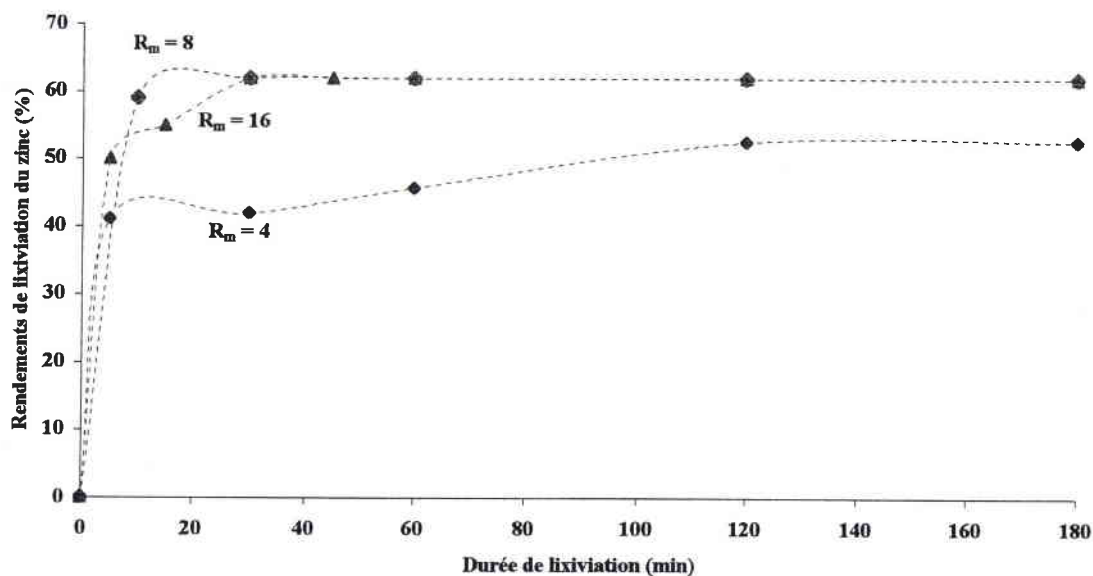
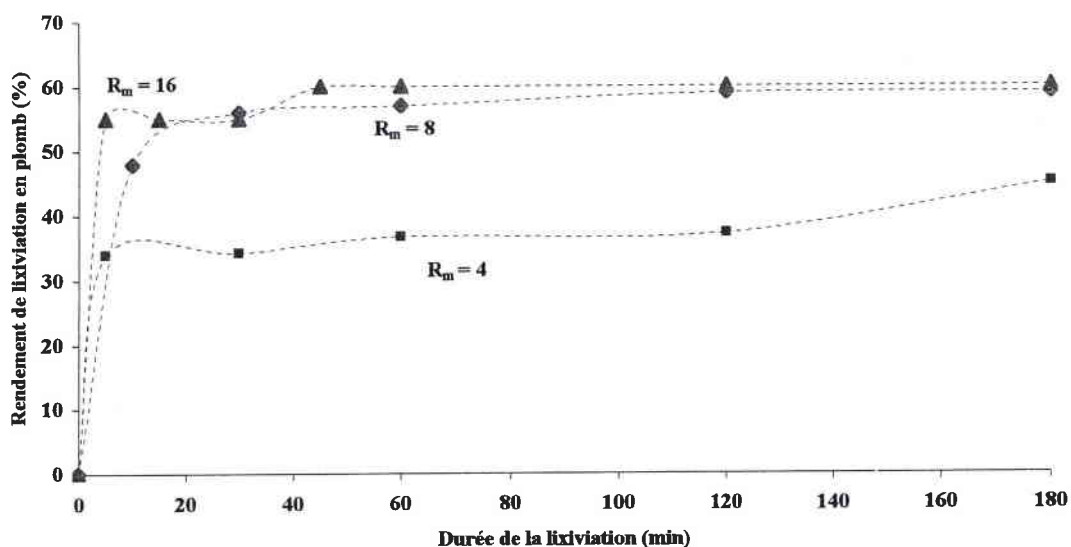


Figure 63 :

Influence du rapport R_m sur la lixiviation du plomb



3. Discussion

L'évolution des rendements d'extraction en zinc et en plomb en fonction du temps est similaire pour les rapports molaires R_m de 8 et 16. En une heure de traitement le rendement de lixiviation du plomb atteint 60 %. Quant au rendement de lixiviation du zinc, il est de 60 % après une demi-heure, ce rendement correspond à la totalité du zinc présent sous la forme ZnO dans l'échantillon 94C3.

La lixiviation réalisée avec un rapport molaire de 4 ne permet pas d'atteindre de tels rendements après trois heures de traitement. Pourtant, les solubilités de ZnO et de PbO qui sont respectivement de 0,48 M et de 0,08 M ne sont pas atteintes. Le réactif n'est donc saturé ni en zinc ni en plomb. Les concentrations des autres éléments sont de 10^{-4} M pour le manganèse et le calcium et de $7 \cdot 10^{-3}$ M pour le fer, ce qui ne correspond pas à la saturation du réactif. Il semble donc que la cinétique de réaction soit beaucoup plus lente dans le cas de la lixiviation NTA de 94C3 avec un rapport molaire R_m de 4.

E. Conclusion

Les conditions opératoires idéales pour réaliser la lixiviation sélective de l'échantillon 94C3, sont :

- un travail à température ambiante
- une durée de traitement de une heure
- un rapport molaire $\frac{n_{HNTA^{2-}}}{n_{zinc\ mobilisable}}$ proche de 8.

Les rendements de lixiviation obtenus sont de 60 % pour le plomb et le zinc. Ce pourcentage correspond, pour le zinc, à la totalité de la zincite. Le fer, quant à lui n'est solubilisé qu'à hauteur de 2,5 %.

Nous allons maintenant étudier la précipitation des sulfures des métaux contenus dans le lixiviat et déterminer la composition du résidu solide.

IV. PRECIPITATION DES SULFURES METALLIQUES

Les métaux complexés sont récupérés par précipitation des sulfures métalliques. Le réactif de précipitation utilisé est une solution de polysulfures.

A. Mode opératoire

Après analyse du lixiviat, la quantité de polysulfures 2 M nécessaire à la précipitation des métaux contenus dans un volume de 50 mL de lixiviat est ajoutée. Le mélange est agité durant une heure puis filtré. Les métaux éventuellement présents dans le filtrat sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique. Le gâteau de sulfures est lavé par de l'eau permutée (pour ne pas diluer le filtrat, les eaux de lavage sont dosées séparément), séché à l'étuve à 105 °C jusqu'à masse constante. Il est ensuite analysé après attaque chlorhydrique.

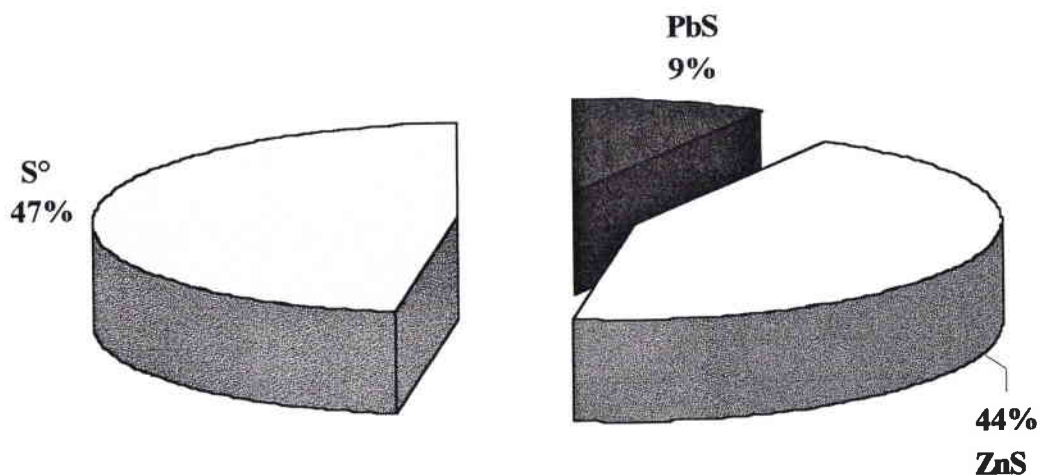
B. Résultats

Le tableau XXVII rassemble les teneurs en métaux dans le lixiviat, dans le filtrat ainsi que les rendements de précipitation. La figure 64 rend compte de la composition du gâteau de sulfures obtenu à l'issue de la précipitation.

Tableau XXVII : **Rendements de précipitation**

Eléments	Teneur dans le lixiviat issu de la lixiviation de 94C3 (g/L)	Teneur dans le lixiviat après précipitation (g/L)	Rendement de précipitation (%)
Fe	0,27	0,25	-
Zn	8,33	0,12	98 %
Pb	2	$< 10^{-3}$	100 %
Cu	$6,4 \cdot 10^{-2}$	0	100 %
Mn	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	-

Figure 64 : **Composition du gâteau de sulfures**



Remarque : la teneur en CuS ne figure pas sur ce graphe car elle est inférieure à 0,5 %.

C. Conclusion

La totalité du plomb est précipitée sous forme de sulfures. Le rendement de précipitation du zinc est quant à lui de 98 %. La teneur en métaux résiduels dans le filtrat étant très faible, le réactif peut être recyclé. La composition du gâteau de sulfures permet d'envisager son utilisation dans la métallurgie du zinc, les 44 % de ZnS en masse représentent 30% de zinc.

V. ANALYSE DU RÉSIDU SOLIDE DE LIXIVIATION

A. Modes opératoires

Les différentes phases en présence dans le résidu solide, lavé et séché, sont déterminées par diffraction des rayons X. L'analyse chimique est réalisée après attaque chlorhydrique du résidu. Les métaux sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique. De plus, on réalise sur le résidu le test de lixiviation normalisé AFNOR X-31-210, selon la procédure décrite dans le chapitre II.

B. Résultats

Les résultats sont présentés sous forme de tableau comparatif (Tableau XXVIII), entre la poussière de départ et le résidu solide issu de la lixiviation NTA.

Tableau XXVIII :**Analyse du résidu solide de lixiviation**

	Poussière de départ 94C3	Résidu solide de lixiviation
	Composition du solide (% en masse de l'élément)	
Fe	22 %	30 %
Zn	28 %	16 %
Pb	7,8 %	4,2 %
masses	Traitée: 10 g	Résidu solide: 7 g
	Analyse minéralogique	
	ZnFe ₂ O ₄ / Fe ₃ O ₄ , ZnO, PbOHCl, CaSiO ₃	ZnFe ₂ O ₄ / Fe ₃ O ₄ , CaSiO ₃
	Test de lixiviation X 31-210	
Pb (mg/Kg)	64,3	< 1
Zn (mg/Kg)	0,48	0
pH	8,23	6,8
Fraction soluble	0,97 %	0

C. Conclusion

Le résidu solide issu de la lixiviation par NTA, est concentré en fer mais contient encore une forte proportion de zinc (16%) sous forme ZnFe₂O₄. Les formes ZnO et PbOHCl, potentiellement lixiviables ne sont plus présentes. Le test de lixiviation confirme, en effet, que la poussière est inerte. En l'absence d'une éventuelle valorisation, ce résidu détoxiqué, doit pouvoir être accepté en Centre d'Enfouissement Technique de classe I, sans recourir à la stabilisation par liants hydrauliques.

VI. CONCLUSION

La lixiviation par HNTA^{2-} 1 M a été appliquée à un échantillon de poussière d'aciérie électrique, contenant 22 % de fer, 7.8 % de plomb et 28 % de zinc en masse. A température ambiante, pour une durée de mise en contact d'une heure et un rapport nombre de moles de réactif / nombre de moles de zinc lixiviable de 8, la solubilisation du zinc présent sous la forme ZnO , est totale. Les rendements de lixiviation en zinc et en plomb atteignent 60 %. Le taux de fer lixivié est de 2.5 %.

Le résidu solide issu du traitement est débarrassé des formes ZnO et PbOHCl . Le test de lixiviation AFNOR X31-210 indique qu'il est inerte chimiquement et qu'il peut être stocké en Centre d'Enfouissement Technique de classe I, sans subir de traitement préalable de stabilisation.

Le solide résiduel contient 30 % de fer en masse mais également une forte proportion de zinc, 16 % en masse, sous la forme ferrite ZnFe_2O_4 . Le chapitre suivant va être consacré à l'étude de la possibilité d'extraire le zinc engagé dans cette forme ferrite, en respectant toujours l'intégrité de la matrice ferreuse.

Il est important de noter que les conclusions émises sur la lixiviation sélective de l'échantillon 94 C3 ne sont pas directement transférables à tous les échantillons. En effet, bien que les poussières contiennent toutes de la zincite, la diversité de leur composition, de leur morphologie ainsi que la nature cristallographique des composés minoritaires, font qu'une étude au cas par cas serait nécessaire.

CHAPITRE VI

Recherche d'un
traitement du
ferrite de zinc

I. GENERALITES

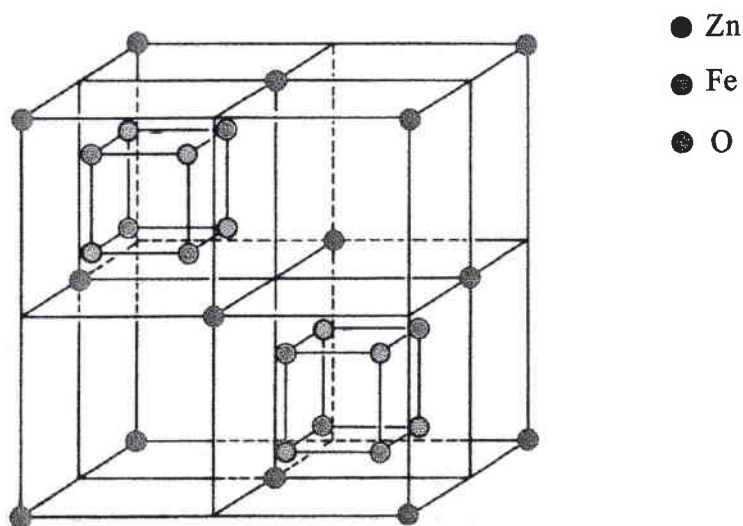
La lixiviation sélective d'une poussière par HNTA^{2-} , permet l'extraction de la totalité du zinc initialement présent sous forme ZnO . Le zinc présent sous la forme ZnFe_2O_4 n'est quant à lui pas mobilisé. Dans le chapitre II de ce mémoire, nous avons constaté que la proportion de zinc sous forme de ferrite est d'environ 50 % pour la plupart des échantillons de poussières étudiés. Il est donc important d'étudier les possibilités d'extraction sélective du zinc engagé dans cette forme. C'est ce à quoi ce chapitre est consacré.

A. Structure du ferrite de zinc

Le ferrite de zinc, ZnFe_2O_4 , adopte une structure stable du type spinelle normale (figure 65) [99]. Les ions O^{2-} sont en empilement cubique face centrée, les ions Zn^{2+} occupent les sites tétraédriques et les ions Fe^{3+} les sites octaédriques.

Figure 65 :

Structure spinelle normale



La magnétite, Fe_3O_4 , adopte quant à elle une structure spinelle inverse. Démopoulos et Filipou [100] ont étudié l'influence de la stœchiométrie des ferrites ($\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec $x \leq 0,4$) sur leur vitesse de dissolution en milieu sulfurique. Il s'avère que cette vitesse augmente avec le caractère magnétique du ferrite (augmentation de x) correspondant à l'inversion de la spinelle. En d'autres termes, plus la stœchiométrie du ferrite s'approche de celle de ZnFe_2O_4 et moins ce dernier est réactif. L'extraction du zinc engagé dans cette forme très stable implique donc la destruction totale du réseau cristallin.

B. Principe général du traitement envisagé

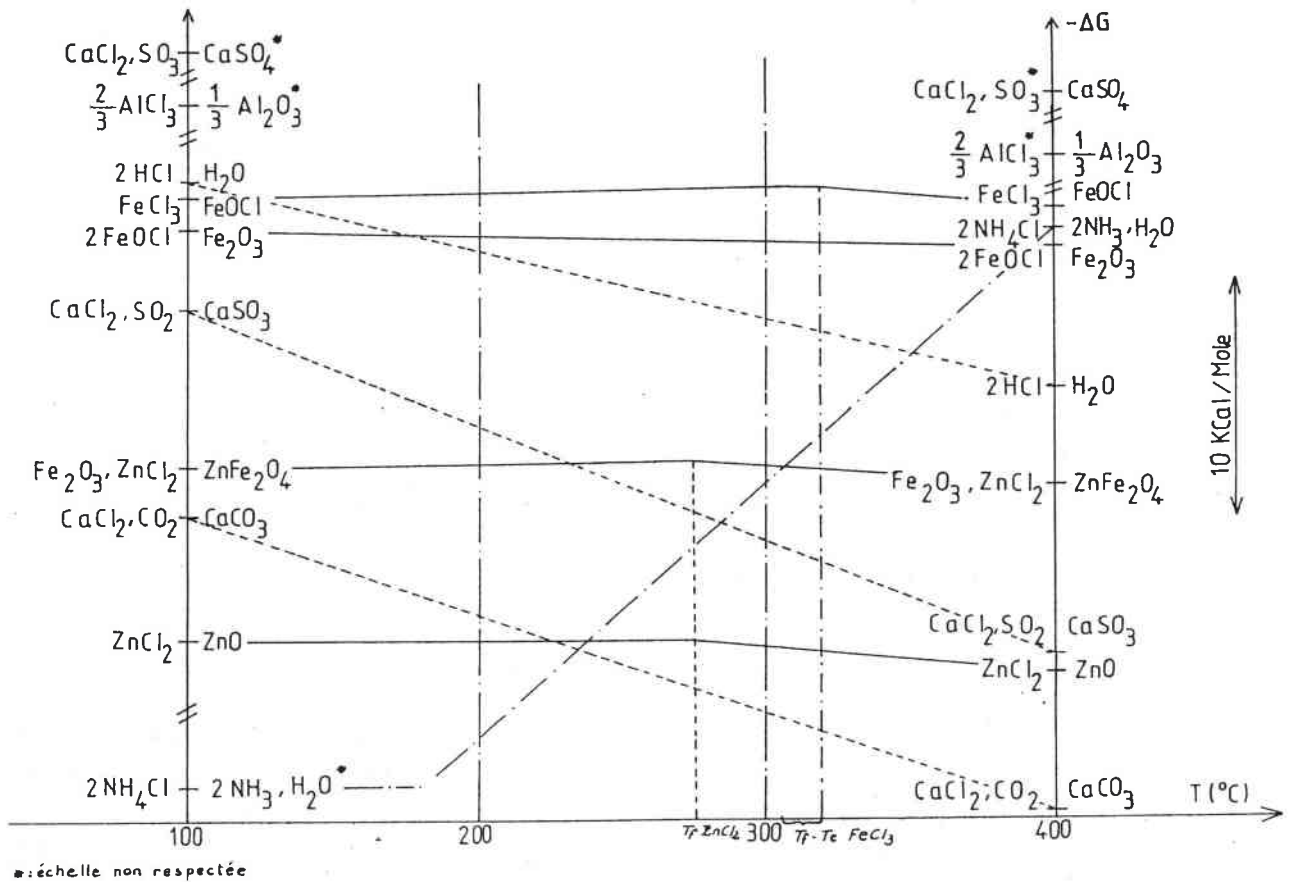
L'étude qui va suivre s'inspire des travaux de thèse de Francis Humbert [58] portant sur les comportements des oxydes de fer libres et des ferrites de zinc dans des réactions d'échange de particules O^{2-} et Cl^- .

Le principe est basé sur l'intervention de couples accepteurs de particules O^{2-} et donneurs de Cl^- . Dans les traitements acides classiques le rôle d'accepteur de O^{2-} est rempli par H^+ , mais des cations acides tels que Al^{3+} et Fe^{3+} peuvent également être envisagés.

Les réactifs sont sélectionnés après avoir été placés sur une échelle (Figure 66) représentant la variation d'enthalpie libre des réactions engageant deux couples Accepteurs / Donneurs. Les réactifs envisagés sont des donneurs de Cl^- car l'action de ces derniers sur ZnFe_2O_4 engendre la formation de ZnCl_2 , qui de part sa forte solubilité dans l'eau (4,32 kg/L dans l'eau froide [26]) peut-être aisément séparé du solide résiduel par lixiviation à l'eau.

Figure 66 :

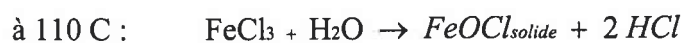
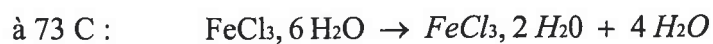
Echelles de classification [58]



Parmi les différents réactifs étudiés par Humbert (FeCl_3 anhydre, NH_4Cl , $\text{FeCl}_3\text{-NaCl}$; $\text{FeCl}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ et $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nous avons retenu $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

C. Principe du traitement par $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dès $36,5^\circ\text{C}$, $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fond dans son eau de cristallisation. Le travail en enceinte ouverte à des températures supérieures donne :



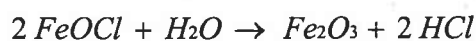
Le milieu $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ fondu conduit à deux composés susceptibles, d'après l'échelle de ΔG , de provoquer les échanges $\text{O}^{2-}/\text{Cl}^-$: FeOCl et HCl .

Si l'attaque est menée en enceinte ouverte, le chlorure d'hydrogène formé se volatilise, ce qui diminue l'efficacité de la lixiviation de ZnFe_2O_4 . D'autre part, FeOCl n'agit sur les phases zincifères qu'à partir de $360\text{ }^\circ\text{C}$ [58].

L'étude expérimentale menée par Humbert montre que l'action de $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ sur ZnFe_2O_4 , à des températures supérieures à $100\text{ }^\circ\text{C}$, peut-être exprimée par la réaction suivante



Le rendement de cette réaction, obtenu à une température de $180\text{ }^\circ\text{C}$ et pendant un temps de 12 heures, est de 90 %. Malheureusement, le solide FeOCl produit ne peut pas être valorisé dans la sidérurgie en l'état. Il doit subir un traitement thermique à $360\text{ }^\circ\text{C}$ ou un traitement à la vapeur d'eau conduisant à la réaction



D. Conclusion

Les problèmes majeurs posés par la formation de FeOCl et le départ de HCl devraient être résolus par un chauffage à reflux permettant la mise en place de la réaction



L'application d'un tel traitement à des poussières d'aciérie électrique doit alors conduire à un résidu concentré en fer, grâce à la formation de Fe_2O_3 , et doit permettre une extraction aisée du zinc par lixiviation à l'eau.

Dans un premier temps, l'étude des conditions opératoires (température, durée de mise en contact, quantité de réactif) permettant l'extraction totale du zinc engagé dans les ferrites devra être effectuée sur des ferrites synthétiques, pour être ensuite appliquée à un échantillon réel.

II. SYNTHÈSE DE $ZnFe_2O_4$

La synthèse du ferrite de zinc peut être réalisée selon deux voies : la voie thermique et la voie aqueuse (basse température).

➤ *Synthèse par voie thermique :*

Les ferrites utilisés par Humbert [58] dans ces travaux étaient synthétisés à partir de ZnO et Fe_2O_3 à 900 °C, en ampoules scellées sous vide, de manière à limiter la volatilisation de ZnO .

Kolta et ses collaborateurs [101], après avoir recensé les températures de synthèse envisagées par différents auteurs, préconisent un travail à des températures supérieures à 800 °C, durant plus de cinq heures, pour obtenir des ferrites de zinc adoptant une structure spinelle normale. La synthèse est réalisée à partir d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de fer (αFe_2O_3).

➤ *Synthèse par voie aqueuse :*

Anantharaman [102] et ses collaborateurs utilisent un mode de synthèse basé sur la coprécipitation du zinc et du fer en milieu ammoniacal à 47 °C, à partir de solutions de nitrate de zinc et de fer. Le précipité est séché puis calciné à 500 °C.

Ueda et ses collaborateurs [103] proposent le mode de synthèse suivant. La coprécipitation est réalisée à partir de solutions de chlorure de zinc et de chlorure ferreux par ajout d'ammoniaque à 0 °C. Cette température est maintenue durant quatre heures, puis le mélange est porté à 60 °C pendant 8 heures.

A. Mode de synthèse mis en place

Pour le travail développé dans notre étude, un nouveau protocole de synthèse a été mis au point au laboratoire. Le ferrite de zinc est préparé à partir de sels cristallisés de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [Prolabo] et de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [Prolabo].

Les deux solides sont mélangés intimement au mortier dans des proportions stœchiométriques, puis quelques millilitres d'eau permutée sont ajoutés de manière à obtenir un mélange pâteux, qui est à son tour homogénéisé. Le mélange, placé dans une coupelle en porcelaine, est introduit dans un four à mouffles à une température de 400 °C. Cette température est augmentée de 100 °C toutes les heures jusqu'à atteindre 900 °C. Le mélange est maintenu à cette température durant 48 heures. La réaction mise à profit est



A l'issue de ce traitement, le produit est homogénéisé dans un mortier, puis analysé par diffraction des rayons X.

B. Résultats

L'étude radiocristallographique du produit obtenu, montre que la réaction de ferritisation n'est pas totale. Les phases présentes sont principalement ZnFe_2O_4 , mais aussi Fe_2O_3 et ZnO .

Dans le double but de solubiliser ZnO, consommateur de réactif, et de calculer le rendement de ferritisation, le mélange subit une lixiviation chlorhydrique (HCl 1N), durant une heure, à température ambiante. Après filtration, le zinc est dosé dans le filtrat par spectrométrie d'absorption atomique. Le rendement de ferritisation est donné par la relation

$$R = \frac{n_{Zni} - n_{ZnO}}{n_{Zni}} * 100$$

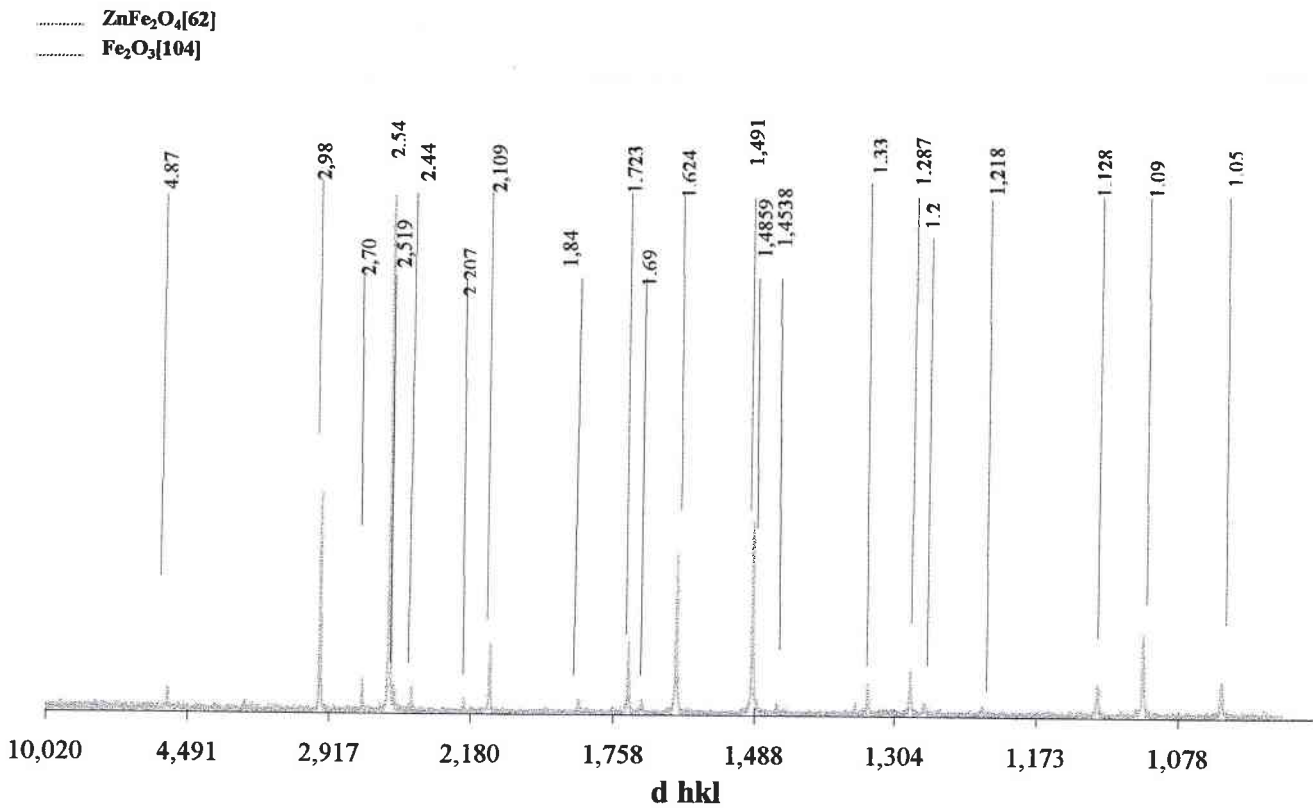
où n_{Zni} est le nombre de moles de zinc introduit initialement dans le mélange et n_{ZnO} , le nombre de moles de zinc solubilisé lors de la lixiviation chlorhydrique.

Dans notre protocole, le rendement de ferritisation atteint 73,5 %. Le produit obtenu à l'issue de cette lixiviation ne comporte plus que la phase $ZnFe_2O_4$ et des traces de αFe_2O_3 , comme le montre le diffractogramme de la figure 67. Il contient 24,7 % de zinc en masse, au lieu de 27 % pour le ferrite pur.

La solubilité de ce ferrite dans une solution de $HNTA^{2-}$ (1 M) à pH=8 est déterminée selon le mode opératoire utilisé pour la détermination des solubilités d'oxydes. La concentration en zinc obtenue est inférieure à la limite de détection du spectromètre à savoir 10^{-6} M. $ZnFe_2O_4$ est donc insoluble en milieu $HNTA^{2-}$, comme nous l'avons constaté dans le chapitre précédant.

Figure 67 :

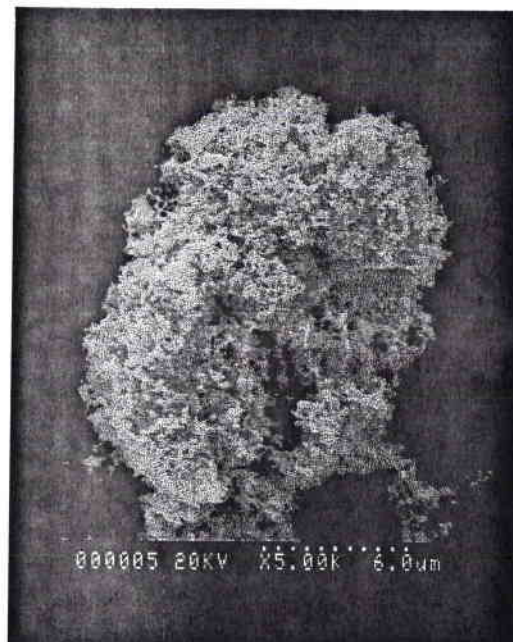
Analyse radiocristallographique du ferrite synthétique



Les photographies obtenues en microscopie électronique à balayage pour des durées de réaction de 24 et 48 heures sont présentées sur les figures 68 et 69. On constate que le produit obtenu après 24 heures de réaction possède une structure spongieuse, résultant de la libération de quantités importantes de gaz pendant la synthèse. Cette structure évolue vers une forme plus compacte après 48 heures de traitement.

Figure 68 :

Morphologie du ferrite synthétique après 24 heures à 900 °C



(Grossissement 5000 fois)

Figure 69 :

Morphologie du ferrite synthétique après 48 heures à 900 °C



(Grossissement 6000 fois)

C. Conclusion

La synthèse de ferrite de zinc, à partir de sulfates de zinc et de fer est possible à une température de 900 °C durant 48 heures. Après une étape de lixiviation acide par HCl 1M, le produit obtenu est composé majoritairement de $ZnFe_2O_4$ et contient également αFe_2O_3 . La teneur en zinc de ce produit est de 24.7 % en masse.

III. ETUDE DE LA REACTIVITE DU FERRITE DE ZINC FACE A $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$

Ce chapitre porte sur l'étude des conditions opératoires permettant l'extraction du zinc engagé dans ZnFe_2O_4 .

La réaction de destruction du ferrite s'écrit



Les paramètres de l'étude sont la température, la durée du traitement et le rapport molaire entre le chlorure ferrique hexahydraté et le ferrite de zinc.

A. Protocole expérimental

Toutes les études qui vont suivre sont réalisées selon des dispositions et des protocoles donnés ci dessous.

1. Appareillage

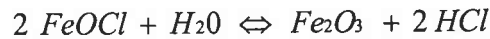
L'appareillage utilisé est un thermostat sec constitué d'un bloc d'aluminium dans lequel peuvent être introduites trois cellules coniques tronquées en Téflon. La température est régulée grâce à un thermocouple relié à un thermostat. Les cellules en Téflon sont munies d'un tube en verre vertical, permettant le reflux dans le but de minimiser les pertes en HCl gazeux.

2. Mode opératoire

Un mélange intime de 0,5 g de ZnFe_2O_4 et d'une quantité de $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ [Prolabo, $M=270,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$] préalablement déterminée, est effectué à l'aide d'un mortier. Il est ensuite introduit dans une cellule en Téflon. Cette dernière est placée dans le système de chauffage lorsque la température de consigne est atteinte.

En fin de réaction, la cellule est retirée du système de chauffage. Un premier lavage est pratiqué immédiatement, par ajout d'eau distillée, sous agitation magnétique durant 2 heures, dans le but de solubiliser $ZnCl_2$ formé et le chlorure ferrique n'ayant pas réagit.

Cette opération permet également d'éviter l'obtention de l'oxychlorure de fer $FeOCl$, comme produit de réaction. En effet $FeOCl$ éventuellement formé lors de la lixiviation, va réagir avec l'eau suivant



Le mélange réactionnel est alors filtré. Le solide est lavé à plusieurs reprises, séché à l'étuve à 105 °C, puis concassé et homogénéisé dans un mortier pour être analysé par diffraction des rayons X. Le zinc et le fer contenus dans le filtrat sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique.

B. Influence de la température

Le but est de déterminer la température à partir de laquelle la réaction de destruction du ferrite est effective. Pour cela, nous allons contrôler la formation de αFe_2O_3 et la disparition de $ZnFe_2O_4$ par diffraction des rayons X.

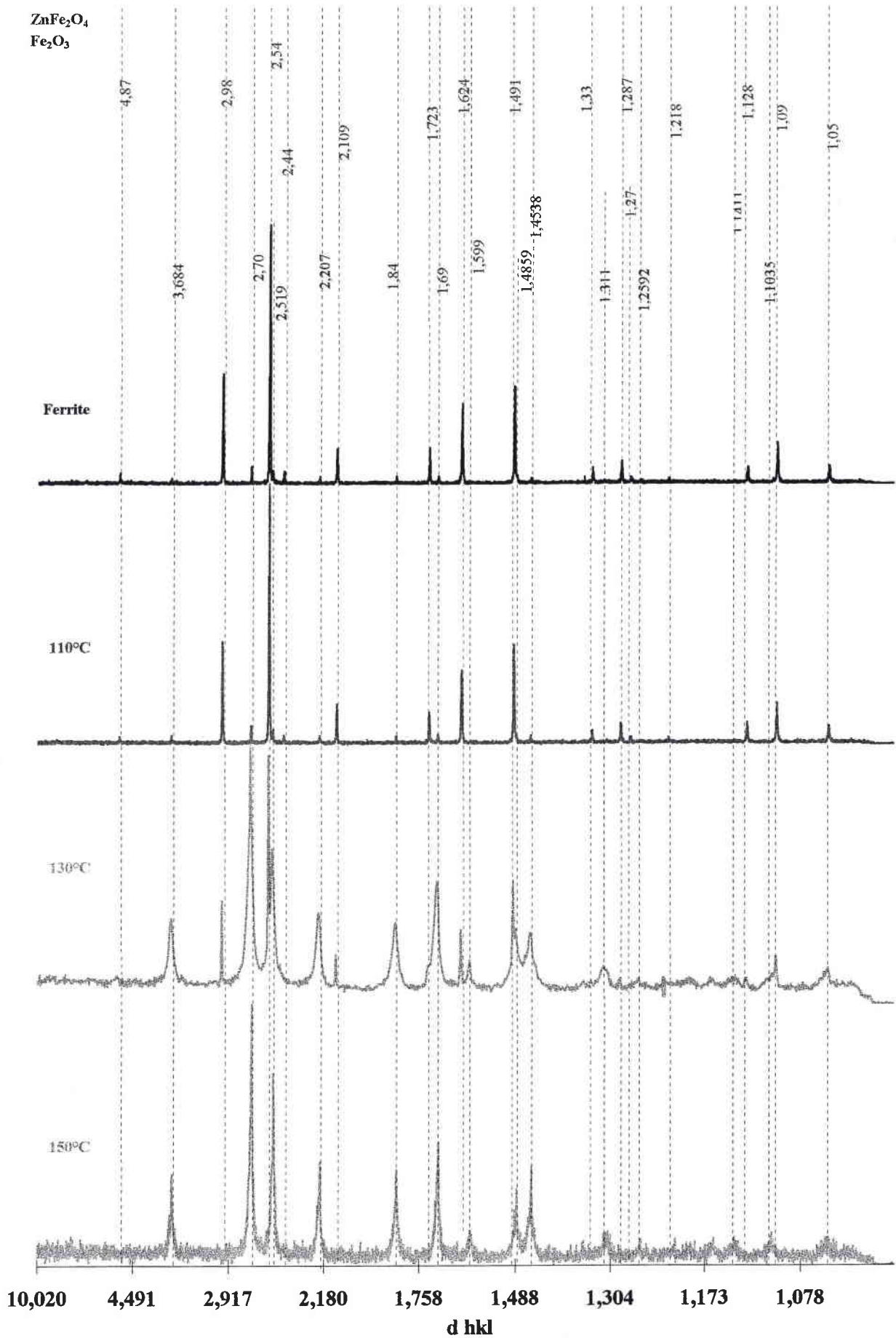
1. Conditions opératoires

Cette étude est réalisée à des températures de 110, 130 et 150 °C. La durée de mise en contact est fixée à 8 heures. Le rapport molaire $\frac{n_{FeCl_3,6H_2O}}{n_{ZnFe_2O_4}}$ est de 20. Le résidu solide est analysé par diffraction des rayons X.

2. Résultats

Les diffractogrammes obtenus sur le ferrite brut et sur les résidus solides issus de chaque traitement sont regroupés sur la figure 70.

Figure 70 : Suivi radiocristallographique de l'évolution structurale du résidu solide en fonction de la température



3. Discussion

Le diffractogramme obtenu pour un traitement à 110 °C est identique à celui de l'échantillon de départ. La réaction d'attaque de $ZnFe_2O_4$, après 8 heures de mise en contact, n'a pas débuté.

La présence de αFe_2O_3 en forte proportion n'est considérable qu'à partir de 130 °C. A cette température, on constate effectivement la présence d'hématite en forte proportion. La comparaison de l'intensité des raies montre qu'il s'agit de la forme majoritaire, bien que $ZnFe_2O_4$ soit toujours présent.

A 150 °C, le diffractogramme obtenu sur le résidu solide, montre que ce dernier est débarrassé de $ZnFe_2O_4$ et ne contient plus que αFe_2O_3 . L'extraction de la totalité du zinc engagé dans $ZnFe_2O_4$ est donc réalisable pour une durée de mise en contact de 8 heures et un

rapport molaire $\frac{n_{FeCl_3,6H_2O}}{n_{ZnFe_2O_4}} = 20$.

L'influence de la durée de réaction va donc être étudiée pour les températures de 130 °C et 150 °C.

C. Influence de la durée de réaction sur le rendement d'extraction en zinc

1. Conditions opératoires

L'étude est réalisée à 130 °C et à 150 °C, pour un rapport molaire $\frac{n_{FeCl_3,6H_2O}}{n_{ZnFe_2O_4}} = 20$.

Après dosage du zinc dans le filtrat, le rendement d'extraction du zinc est donné par la relation

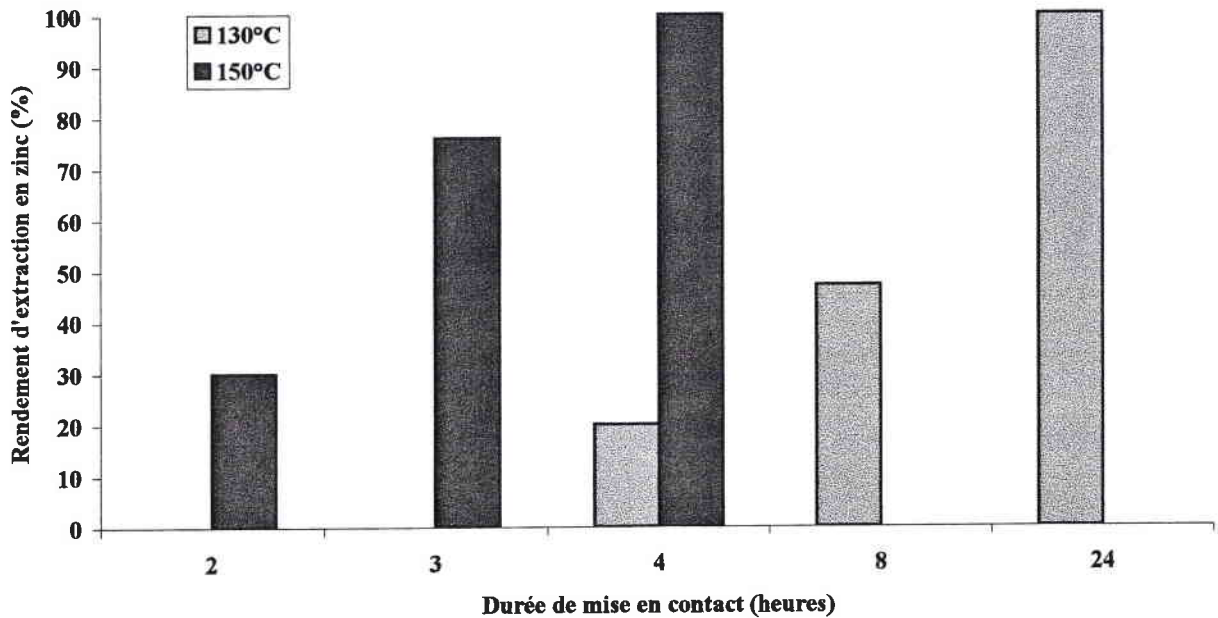
$$R_{Zn} = \frac{n_{ZnFe_2O_4} - n_{Znlix}}{n_{ZnFe_2O_4}} * 100$$

où $n_{ZnFe_2O_4}$ est le nombre de moles de zinc initialement sous forme ferrite, et n_{Znlix} , le nombre de moles de zinc lixivié.

2. Résultats

Les rendements d'extraction obtenus à 130 °C et à 150 °C, sont regroupés sur la figure 71.

Figure 71 : **Influence de la durée de réaction pour 130 °C et 150 °C**



3. Discussion

Le traitement de $ZnFe_2O_4$ à 150 °C, avec le rapport molaire $\frac{n_{FeCl_3,6H_2O}}{n_{ZnFe_2O_4}} = 20$, permet

l'extraction de la totalité du zinc en quatre heures. Pour obtenir le même rendement à 130 °C, il faut prolonger la réaction à 24 heures. La suite de cette étude sera donc menée à 150 °C.

D. Influence du rapport molaire $FeCl_3, 6H_2O / ZnFe_2O_4$ sur le rendement d'extraction en zinc

1. Conditions opératoires

Les conditions optimales déterminées précédemment sont appliquées, à savoir une température de 150 °C et un temps de réaction de 4 heures. Ces conditions permettent

l'extraction de la totalité du zinc pour un rapport $\frac{n_{FeCl_3,6H_2O}}{n_{ZnFe_2O_4}} = 20$. Nous allons étudier

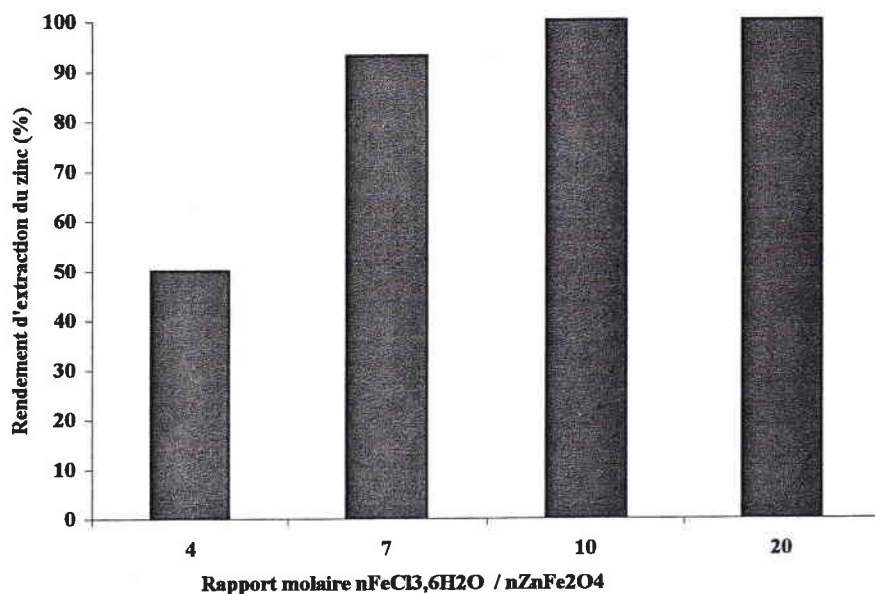
l'influence d'une diminution de ce rapport sur le rendement d'extraction en zinc, de manière à optimiser la quantité de réactif.

2. Résultats

Les rendements d'extraction en zinc obtenus en fonction de $\frac{n_{FeCl_3,6H_2O}}{n_{ZnFe_2O_4}}$ sont présentés

sur la figure 72 .

Figure 72 : Influence du rapport molaire $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ sur le rendement d'extraction en zinc



3. Discussion

La réaction de dézincification pratiquée avec un rapport molaire chlorure ferrique / ferrite de 10, permet d'extraire la totalité du zinc engagé dans la structure ferrite, pour une durée de quatre heures et une température de 150 °C.

E. Conclusion

L'extraction du zinc engagé dans la forme ZnFe_2O_4 , par action du chlorure ferrique, doit être pratiquée à une température supérieure ou égale à 130 °C. Après un traitement à 150 °C, le diffractogramme obtenu sur le solide résiduel révèle la disparition du ferrite de zinc. L'indexation de la totalité des pics de diffraction permet l'identification d'un composé unique : $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

L'extraction de la totalité du zinc passe par un traitement à 150 °C durant quatre heures et nécessite un rapport molaire chlorure ferrique / ferrite de 10.

F. Séparation fer / zinc dans le lixiviat

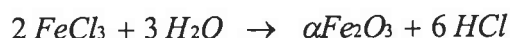
1. Généralités

La méthode de séparation du fer et du zinc, en milieu chlorure utilisée par Humbert [58] est basée sur l'utilisation de résines échangeuses d'ions. Les complexes métal / chlorure du type $MCl_x^{(x-z)-}$ sont fixés sur une résine échangeuse d'anions. La fixation de l'élément est fonction de la concentration en chlorures, mais également de la stabilité du complexe formé. Il est ainsi possible de fixer plusieurs cations, puis de les éluer sélectivement avec des solutions de concentration en chlorures définie. Cette méthode, bien qu'efficace, implique une étape unitaire supplémentaire dans le procédé.

C'est pour cette raison que nous avons retenu la méthode basée sur la précipitation de l'hématite, en milieu chlorure ferrique, étudiée par Riveros et Dutrizac [105].

Cette méthode semble parfaitement adaptée au protocole de traitement que nous avons développé. Ces travaux ont été menés dans le but d'apporter des améliorations, quant à la récupération du fer dans le procédé Terra Gaïa [57]. Au cours de ce dernier, le solide formé en fin de précipitation est β FeOOH qui est ensuite déshydraté durant 90 minutes à 175 °C.

Dans le traitement proposé par Riveros et Dutrizac, les solutions de chlorure ferrique sont traitées en autoclave à 150 °C. Pour des températures inférieures à 120 °C, le précipité formé est également β FeOOH, α Fe₂O₃ n'apparaissant qu'à partir de 125 °C. La réaction mise à profit est



Ce procédé, appliqué à une solution de chlorure ferrique 0.3 M, contenant 0.6 M de ZnCl₂, permet la récupération d'hématite pure contenant une proportion de zinc inférieure à 0.03 % en masse.

2. Mode opératoire

L'évaporation de 30 mL d'une solution diluée, issue du traitement de $ZnFe_2O_4$ par $FeCl_3, 6H_2O$, est pratiquée grâce au système de chauffage précédemment utilisé. Ce dernier est placé sous hotte et la cellule est ouverte. La température de traitement est conservée à 150 °C, jusqu'à évaporation complète.

Le solide issu de ce traitement est repris à l'eau permutée et le mélange est filtré. Le zinc et le fer contenus dans le filtrat sont dosés en spectrométrie d'absorption atomique. Le solide résiduel est analysé par diffraction des rayons X.

3. Résultats

Les masses de zinc et de fer contenues dans la solution initiale et dans l'eau de lavage sont reportées dans le tableau XXIX, ainsi que les rendements de récupération en zinc et de précipitation du fer.

Tableau XXIX:

Rendements d'évaporation

	Masses initiales (mg)	Masses dans l'eau de lavage (mg)	
Zinc	13.63	12.65	Rendement de récupération : 92.8 %
Fer	57	3.85	Rendement de précipitation: 93.24 %

4. Conclusion

Le matériel utilisé pour cette étude ne permet pas l'optimisation de la séparation fer/zinc, mais les résultats obtenus laissent entrevoir des perspectives de récupération prometteuses.

IV. APPLICATION A UNE POUSSIERE D'ACIERIE ELECTRIQUE

L'application du procédé précédemment étudié, à un échantillon réel, impose de travailler sur une quantité de matière plus importante que 0,5 g. L'appareillage utilisé pour cette précédente étude ne permet pas l'attaque de quantités de matière suffisantes pour être directement appliquée à une poussière. Il faut donc utiliser un appareillage adéquat, et pour vérifier que le protocole mis au point est toujours valide, il doit être testé en premier lieu sur l'échantillon synthétique.

A. Protocole expérimental

1. Appareillage

L'appareillage utilisé est constitué d'un ballon de 250 mL muni d'un réfrigérant à eau. Le chauffage du milieu réactionnel est assuré par un bain d'huile thermostaté.

2. Mode opératoire

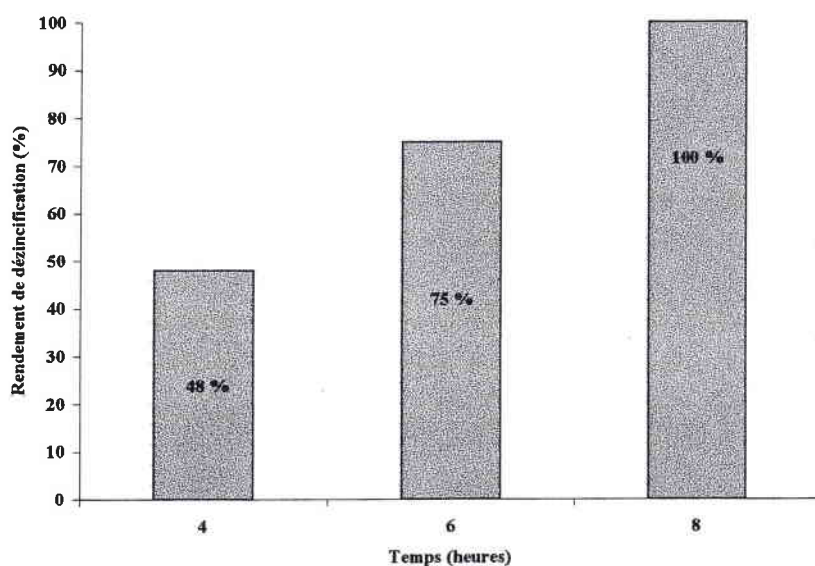
Le mélange de 3 g d'échantillon à traiter avec 34.2 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ est effectué dans un mortier, puis introduit dans le ballon. Ce dernier est plongé dans le bain d'huile lorsque la température de 150 °C est atteinte. En fin de réaction le mélange est lavé à l'eau permutée et agité durant deux heures. Il est ensuite filtré. Le zinc et le fer sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique dans le filtrat et le solide est analysé par diffraction X.

B. Résultats

1. Traitement du ferrite synthétique

Les rendements de dézincification obtenus pour différentes durées d'attaque sont présentés sur la figure 73.

Figure 73 : **Evolution du rendement de dézincification en fonction du temps**



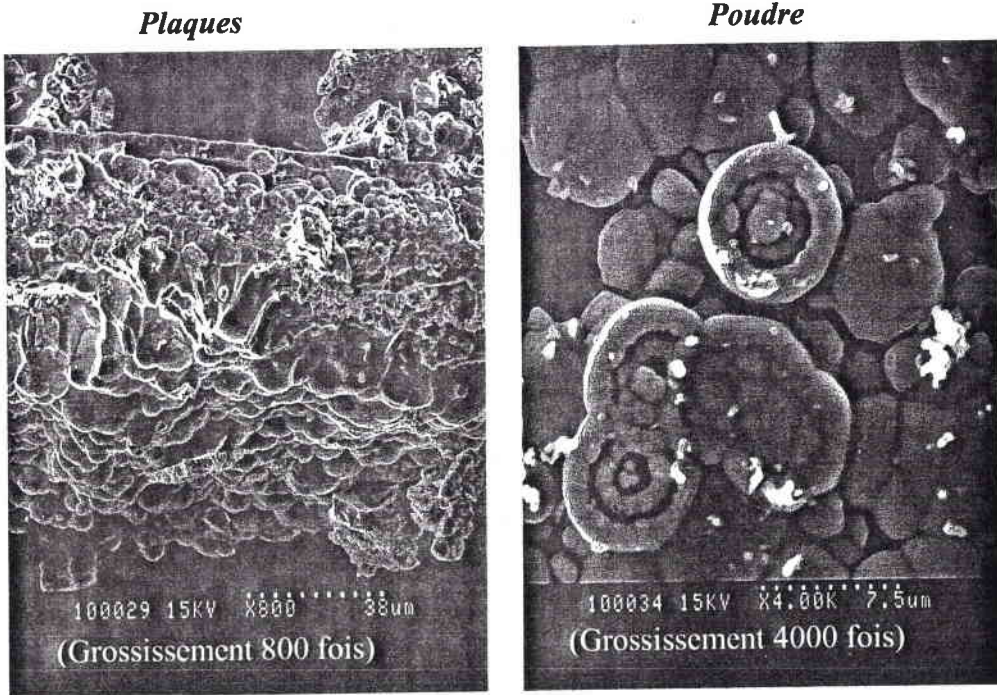
Discussion:

L'obtention d'un rendement de dézincification de 100 %, passe par un traitement à 150 °C, durant 8 heures.

Le produit solide de réaction se présente sous deux formes physiques : des plaques noires avec des reflets rouges sang et des grains bordeaux. Les photographies de ses deux formes, réalisées en microscopie à balayage électronique sont présentées sur la figure 74. L'analyse radiocristallographique indique que dans les deux cas le produit formé est de l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Figure 74 :

Morphologie de l'hématite produite



2. Traitement d'un échantillon réel : le résidu solide du traitement de 94C3 par HNTA²⁻

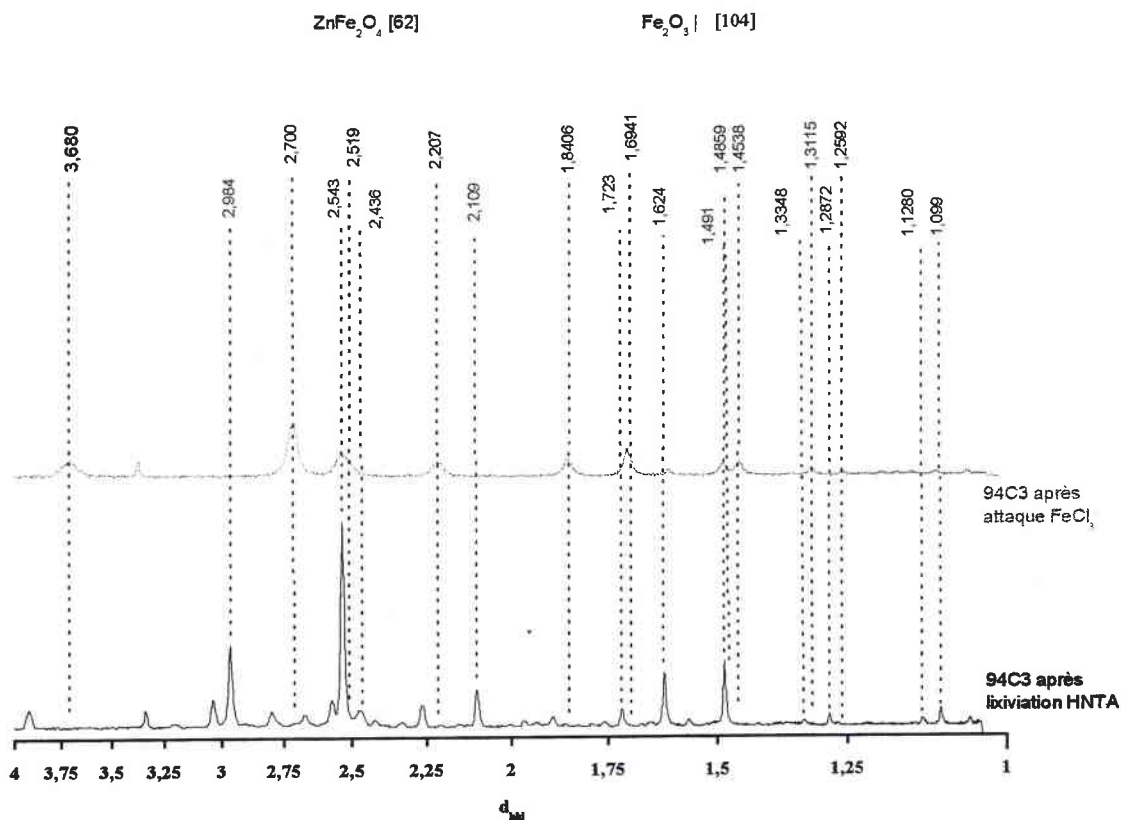
L'étude est menée sur un résidu solide de lixiviation de 94C3 par HNTA²⁻. Les concentrations en zinc et en fer sont respectivement de 16 et 30 %. Le zinc présent est sous la forme ZnFe₂O₄, puisque la totalité de ZnO a été extraite par la lixiviation HNTA²⁻.

5 g de cet échantillon représentant $1,14 \cdot 10^{-2}$ moles de zinc sont traités par 31 g de chlorure ferrique hydraté. Cette quantité correspondant au rapport $\frac{n_{FeCl_3,6H_2O}}{n_{ZnFe_2O_4}} = 10$. Ce traitement est réalisé à 150 °C pendant 8 heures.

Le rendement de dézincification obtenu est de 99,9 %. La composition du solide résiduel est alors de 0,03 % en masse de zinc et 42 % en masse de fer.

Les diffractogrammes obtenus sur le solide après traitement HNTA^{2-} et après traitement au chlorure ferrique hexahydraté sont présentés sur la figure 75 .

Figure 75: Diffractogrammes obtenus sur résidus solides après traitement HNTA^{2-} et $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$



Discussion :

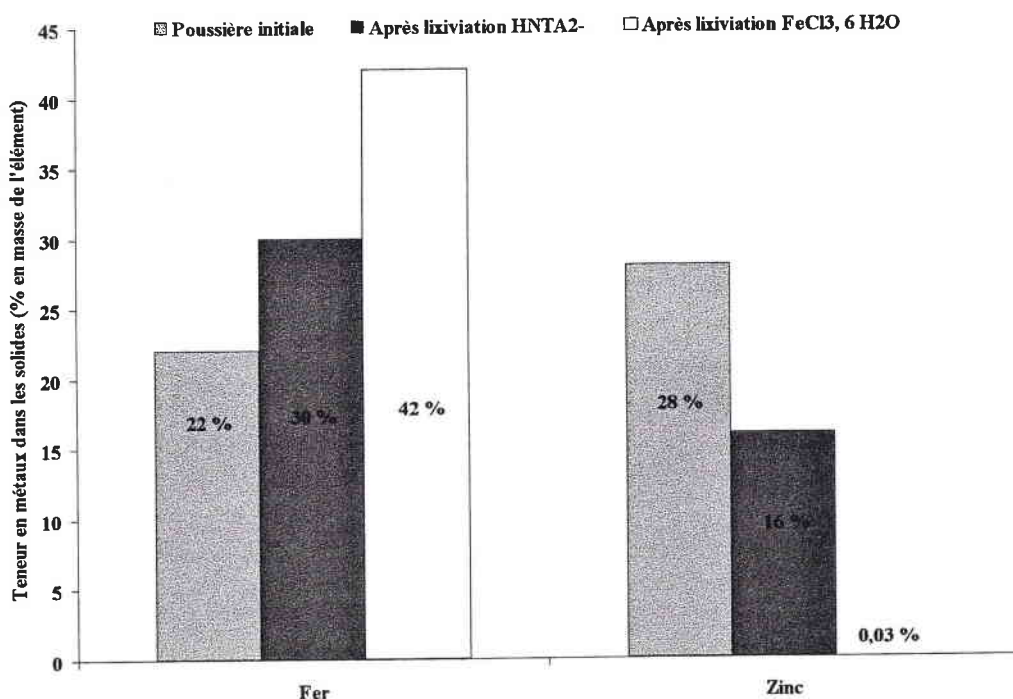
Ces diffractogrammes confirment la disparition du ferrite de zinc. Après le traitement du résidu solide de lixiviation HNTA^{2-} par $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, seul $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ est détectable.

C. Conclusion

Le traitement du ferrite de zinc synthétique par le chlorure ferrique hexahydraté, à 150 °C durant 8 heures, conduit à la dézincification totale de ce dernier.

Ce même traitement est appliqué à une poussière d'aciérie électrique ayant subi un traitement préalable de lixiviation douce par HNTA²⁻. La figure 76 représente les teneurs en zinc et en fer dans la poussière initiale et dans les résidus solides issus de chaque traitement.

Figure 76 : Evolution des teneurs en fer et en zinc dans le solide



Le résidu solide après traitement FeCl₃, 6 H₂O ne contient plus que 0,03 % de zinc en masse. Sa teneur en fer est de 42 % en masse, soit 60 % de αFe₂O₃. L'essentiel du solide est constitué d'hématite mais également de 4 % en masse de plomb sous une forme indéterminée. Après attaque chlorhydrique de ce résidu, il reste 10 % d'insolubles constitués silice et de silicates. Le solide issu des traitements NTA et FeCl₃, 6 H₂O peut alors être dirigé vers la sidérurgie comme minerai de fer.

Il est maintenant nécessaire d'appliquer le procédé dans son intégralité (lixiviation sélective, précipitation des métaux et traitement des ferrites résiduels), à la totalité des échantillons décrits dans le chapitre II. Cette étude fait l'objet du chapitre VII de ce mémoire.

CHAPITRE VII

Application des
protocoles à des
échantillons réels

I. INTRODUCTION

L'étude décrite dans les chapitres précédents, a permis de sélectionner un réactif de lixiviation sélective du zinc et du plomb vis-à-vis du fer : l'anion hydrogénéonitriilotriacétate, $\text{HN}(\text{TA})^{2-}$. La lixiviation de l'échantillon 94C3 par ce réactif, dans des conditions douces, à savoir, une concentration du réactif de 1 M, un traitement à température ambiante et à pression atmosphérique, permet l'extraction de la totalité du zinc initialement présent sous la forme ZnO en une heure de traitement. Le plomb sous forme PbOHCl , contenu dans la poussière est également solubilisé.

La totalité du plomb et 98 % du zinc contenus dans le lixiviat sont récupérés par précipitation des sulfures métalliques, en utilisant des solutions de polysulfures de sodium Na_2S_4 .

Le résidu solide de lixiviation par $\text{HN}(\text{TA})^{2-}$, contient encore une forte proportion de zinc, engagé dans la forme spinelle ZnFe_2O_4 . Le traitement à 150 °C, durant 8 heures, par $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ avec un rapport molaire chlorure ferrique / ferrite de 10, permet la dézincification totale du solide. Ce dernier est alors un concentré de fer sous forme $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ et peut être assimilé à un minerai de fer.

Ce chapitre est consacré à l'application de la totalité du procédé à des échantillons réels, à savoir :

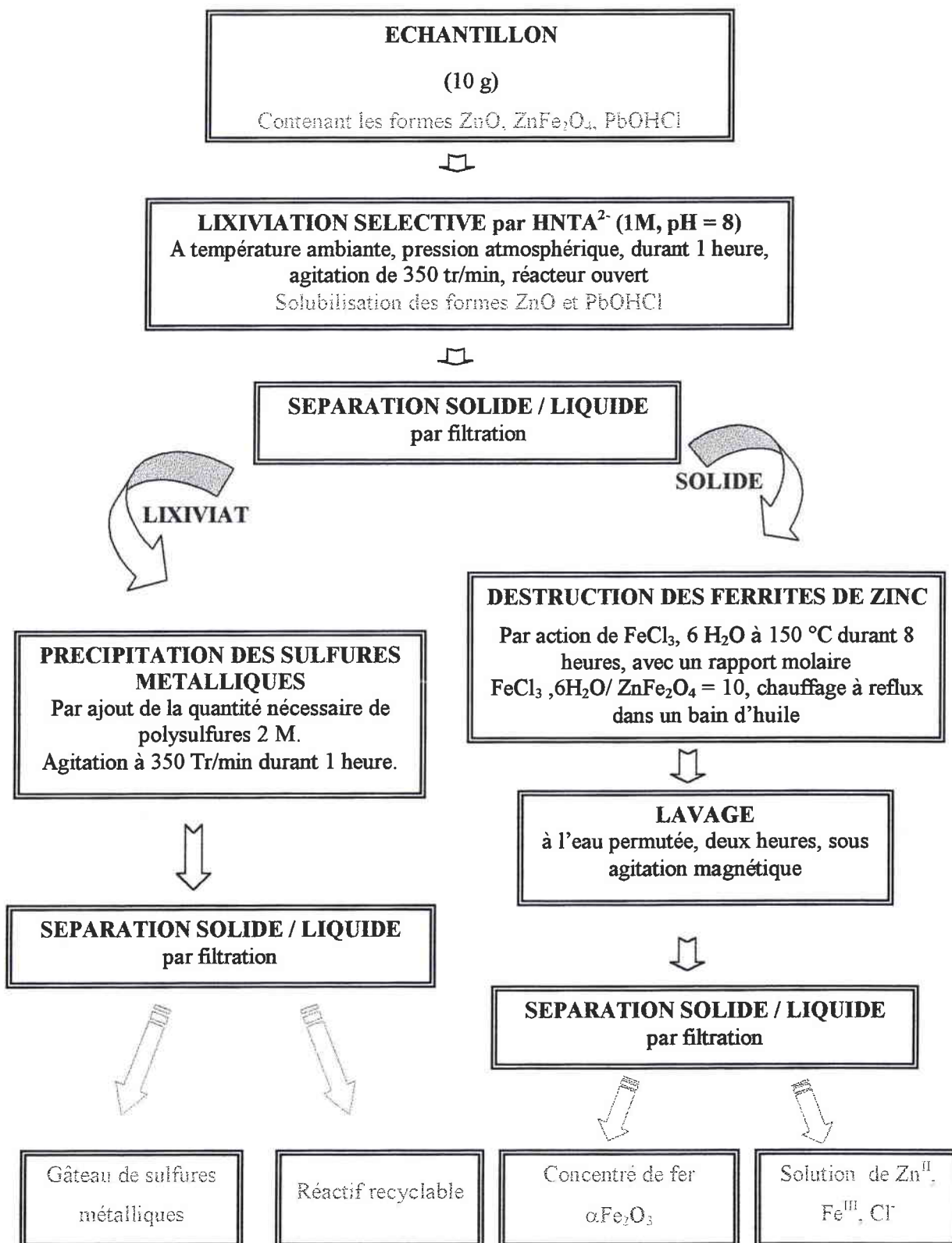
- la lixiviation sélective par $\text{HN}(\text{TA})^{2-}$
- la précipitation des sulfures métalliques dans le lixiviat
- le traitement par $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ du résidu solide.

Il va être appliqué aux échantillons de poussières d'aciérie électrique, à la calcine et à l'oxyde issu du traitement pyrométallurgique de poussières, présentés dans le chapitre II de ce mémoire.

II. MODE OPERATOIRE

Les protocoles proposés peuvent se présenter selon le synoptique de la figure 77.

Figure 77 : Mode opératoire global du procédé mis en place



Les analyses réalisées aux différents stades du protocole opératoire sont détaillées ci-dessous.

➤ *Lixiviation par HNTA²*

L'hypothèse que la totalité du zinc et du plomb de l'échantillon est mobilisable, permet de calculer un volume de réactif nécessaire à leur solubilisation, en se basant sur la stœchiométrie de la réaction. Le réactif est donc, dans tous les cas, en excès. Les métaux contenus dans le lixiviat sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique, ce qui permet de déterminer le volume de polysulfures de concentration 2 M nécessaire à la précipitation des sulfures métalliques.

Le solide résiduel est lavé, séché, pesé puis analysé par diffraction des rayons X pour s'assurer de la disparition des formes lixiviables (ZnO et PbOHCl). Les métaux contenus dans les eaux de lavage sont également dosés.

Les rendements de lixiviation des différents métaux peuvent alors être calculés. La composition du résidu solide est calculée en rapportant les teneurs en métaux résiduels à la masse du résidu solide.

Le calcul de la masse de chlorure ferrique nécessaire au traitement est effectué en supposant que tout le zinc restant est présent sous forme de $ZnFe_2O_4$.

➤ *Précipitation des sulfures métalliques*

Les métaux contenus dans le lixiviat, après précipitation des sulfures métalliques, sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique, dans le but de déterminer la teneur en métaux résiduels dans le réactif.

Le gâteau de sulfures subit alors une attaque acide. Les métaux sont également dosés par spectrométrie d'absorption atomique. La composition du gâteau peut alors être déterminée.

➤ *Attaque de $ZnFe_2O_4$ par $FeCl_3, 6 H_2O$*

Après attaque, le solide résiduel est lavé, séché et analysé par diffraction des rayons X. Il subit ensuite une attaque HCl 6N, durant 15 minutes à ébullition. Les métaux contenus dans la solution d'attaque, ainsi que dans les eaux de lavage sont alors dosés en spectrométrie d'absorption atomique. La composition du solide final et le rendement de dézincification peuvent alors être calculés.

III. RESULTATS

Les résultats obtenus sont donnés pour chaque échantillon. Ils sont présentés sous forme de tableaux. Le premier donne la composition du solide après chaque étape du traitement. Les teneurs de chaque métal y sont données en pourcentage massique de l'élément. Le second présente les résultats des opérations réalisées sur le lixiviat. Seules les teneurs en métaux majoritaires, à savoir le zinc, le fer, le plomb et le cas échéant le chrome et le nickel, sont mentionnées.

A. Application aux poussières d'aciérie électrique

1. Echantillon 93C11

Cet échantillon est une poussière d'aciérie électrique provenant de la fabrication d'aciers INOX.

La lixiviation HNTA²⁻ de 10 g d'échantillon est réalisée avec un volume de réactif de 75 mL. La quantité de chlorure ferrique nécessaire au traitement du résidu solide issu de la lixiviation HNTA²⁻ est de 25 g.

α. Evolution de la composition du solide

Tableau XXX : **Evolution de la composition du solide**

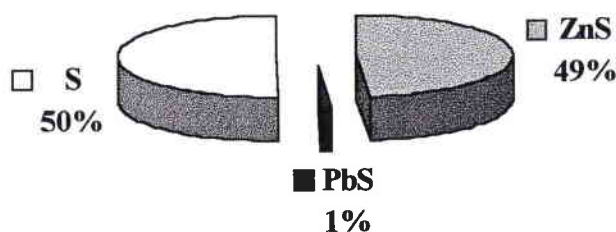
	Poussière brute	Résidu solide après lixiviation HNTA²⁻	Résidu solide après attaque FeCl₃, 6 H₂O
	Masse traitée : 10 g	Masse du résidu solide : 6,7 g	Masse du résidu solide : 5,67 g
Phases révélées par analyse radiocristallographique			
	ZnFe ₂ O ₄ / Fe ₃ O ₄ , FeCr ₂ O ₄ , ZnO	ZnFe ₂ O ₄ / Fe ₃ O ₄ , FeCr ₂ O ₄	αFe ₂ O ₃ , FeCr ₂ O ₄
Teneurs massiques en métaux (%) dans les solides			
Zn	16.4 %	6.4 %	2 %
Fe	16 %	23 %	40.5 %
Pb	1.5 %	1 %	1.2 %
Cr	7.2 %	10.7 %	12.7 %
Ni	2.2 %	3.2 %	3.8 %

β. Résultats des différentes opérations sur le lixiviat

Tableau XXXI : Résultats des différentes opérations sur le lixiviat

	Rendements de lixiviation HNTA ²⁻ (%)	Rendements de précipitation des sulfures métalliques (%)	Teneurs en métaux résiduels après précipitation (mol /L)
Zn	74 %	94 %	0.013
Fe	1 %	-	1.4.10 ⁻³
Pb	53.5 %	100 %	< 5. 10 ⁻⁶
Cr	0	-	-
Ni	2 %	-	< 10 ⁻⁵

Figure 78 : Composition du gâteau de sulfures métalliques



γ. Discussion

La lixiviation sélective HNTA²⁻ de l'échantillon 93C11 permet l'extraction de la totalité du zinc initialement présent sous la forme ZnO. Le zinc présent sous la forme ZnFe₂O₄ est quant à lui totalement extrait par l'action de FeCl₃, 6 H₂O sur le résidu solide de lixiviation. Le rendement de dézincification global est de 94 %.

Le résidu solide issu de ces deux traitements est fortement concentré en fer (40,5 %) essentiellement sous la forme αFe₂O₃ et ne contient plus que 2 % de zinc en masse. L'analyse en microscopie électronique à balayage (chapitre II) de la poussière brute, avait mis en évidence la présence d'oxydes de fer mixtes Fe/Zn/Cr. C'est sous cette forme stable que se trouve le zinc résiduel. Le chrome et le nickel sont eux aussi engagés dans des structures

stables comme FeCr_2O_4 et NiCr_2O_4 (visible par diffraction des rayons X après attaque HCl du résidu solide). Les métaux engagés dans ces structures ne sont pas accessibles ni par lixiviation HNTA^{2-} ni par attaque de $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ ce qui explique que le solide résiduel soit plus concentré en chrome et en nickel que le déchet brut.

Les concentrations résiduelles en métaux dans le lixiviat après précipitation des sulfures métalliques permettent d'envisager sans problème un recyclage du réactif.

Le gâteau de sulfure est essentiellement composé de soufre élémentaire et de ZnS et peut être considéré comme un minerai de zinc.

2. Echantillon 93C7

Cet échantillon est une poussière d'aciérie électrique provenant de la fabrication d'aciers au carbone.

La lixiviation HNTA^{2-} de 10 g d'échantillon est réalisée par 75 mL de réactif. La quantité de chlorure ferrique nécessaire au traitement du résidu solide issu de la lixiviation HNTA^{2-} est de 30 g.

α. Evolution de la composition du solide

Tableau XXXII : Evolution de la composition du solide

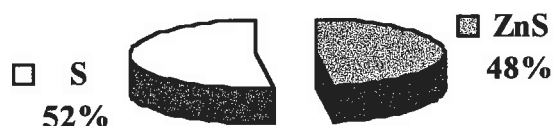
	Poussière brute	Résidu solide après lixiviation HNTA^{2-}	Résidu solide après attaque $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$
	Masse traitée : 10 g	Masse du résidu solide : 8.23 g	Masse du résidu solide : 4.46 g
Phases révélées par l'analyse radiocristallographique			
	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4, \text{ZnO},$ $\text{CaSiO}_3, \text{PbOHCl}$	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4, \text{CaSiO}_3$	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaSiO}_3$
Teneurs massiques en métaux (%) dans les solides			
Zn	15.5 %	9 %	3.6 %
Fe	16 %	18.5 %	43 %
Pb	2.36 %	2.2 %	4 %

β. Résultats des différentes opérations sur le lixiviat

Tableau XXXIII : Résultats des différentes opérations sur le lixiviat

	Rendements de lixiviation HNTA ²⁻ (%)	Rendements de précipitation des sulfures métalliques (%)	Teneurs en métaux résiduels après précipitation (mol /L)
Zn	52 %	95 %	0.012
Fe	3 %	-	1.2.10 ⁻²
Pb	20 %	100 %	< 5. 10 ⁻⁶

Figure 79 : Composition du gâteau de sulfures métalliques



γ. Discussion

La lixiviation sélective HNTA²⁻ de l'échantillon 93C7 permet l'extraction de la totalité du zinc présent sous la forme ZnO. Le rendement de dézincification global, après le traitement au chlorure ferrique, est de 90 %.

Le résidu solide issu de ces deux traitements contient 43 % de fer et 3.6 % de zinc en masse. La phase sous laquelle le zinc résiduel est présent n'a pu être déterminée par analyse radiocristallographique. Mais il s'agit, en toute vraisemblance, de Zn₂SiO₄, ou de silico-aluminate de zinc. En effet, ces derniers avaient été détectés lors de l'analyse MEB de la poussière brute (Chapitre II). Le zinc engagé dans ces formes n'est pas mobilisable dans les conditions de traitement mises en place. Seule une attaque prolongée par un acide (H₂SO₄ ou HCl) permet la solubilisation de ce composé.

L'analyse de la poussière brute par diffraction des rayons X indique la présence de PbOHCl. Comme nous avons pu le constater lors du traitement de 94C3 (Chapitre III), ce composé est aisément lixiviable par HNTA²⁻. Or, dans le cas de 93C7, seulement 20 % du plomb initialement présent peut être extrait. L'analyse cristallographique du résidu solide de lixiviation montre la disparition de PbOHCl, mais ne permet pas de détecter la forme sous laquelle se trouve le plomb résiduel. Nous pouvons tout de même émettre l'hypothèse que ce dernier se trouve sous une forme silicate stable, puisqu'il n'est pas mobilisé lors des opérations pratiquées.

Les concentrations résiduelles en métaux dans le lixiviat permettent d'envisager le recyclage du réactif.

Le gâteau de sulfure n'est constitué que de ZnS et de S. Il peut donc être traité en l'état par des procédés classiques dans la métallurgie du zinc.

3. Echantillon 92C1

Cet échantillon est également une poussière d'aciérie électrique provenant de la fabrication d'aciers au carbone.

La lixiviation HNTA²⁻ de 10 g d'échantillon est réalisée par 100 mL de réactif.

La quantité de chlorure ferrique nécessaire au traitement du résidu solide issu de la lixiviation HNTA²⁻ est de 47 g.

α. Evolution de la composition du solide

Tableau XXXIV : Evolution de la composition du solide

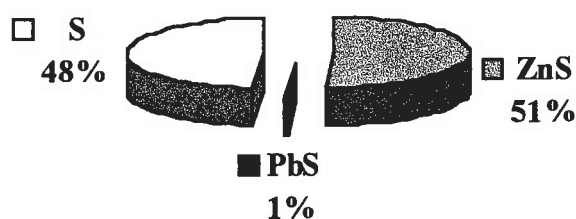
	Poussière brute	Résidu solide après lixiviation HNTA²⁻	Résidu solide après attaque FeCl₃, 6 H₂O
	Masse traitée : 10 g	Masse du résidu solide : 8.55 g	Masse du résidu solide : 6.11 g
Phases révélées par l'analyse radiocristallographique			
	ZnFe ₂ O ₄ / Mn ₃ O ₄ / Fe ₃ O ₄ , ZnO	ZnFe ₂ O ₄ , SiO ₂	αFe ₂ O ₃
Teneurs massiques en métaux (%) dans les solides			
Zn	22.8 %	12 %	2 %
Fe	26 %	29.8 %	57.3 %
Pb	1.45 %	1.27 %	1.7 %

β. Résultats des différentes opérations sur le lixiviat

Tableau XXXV : **Résultats des différentes opérations sur le lixiviat**

	Rendements de lixiviation HNTA²⁻ (%)	Rendements de précipitation des sulfures métalliques (%)	Teneurs en métaux résiduels après précipitation (mol /L)
Zn	51 %	96 %	$6.82 \cdot 10^{-3}$
Fe	2.47 %	-	$6.6 \cdot 10^{-3}$
Pb	25 %	100 %	$< 5 \cdot 10^{-6}$

Figure 80 : **Composition du gâteau de sulfures métalliques**



γ. Discussion

Le rendement global de dézincification est de 95 %.

Le résidu solide issu de ces deux traitements contient 57 % de fer et 2 % de zinc en masse. Le zinc résiduel se trouve sous forme de silico - aluminate, comme l'a montré l'analyse MEB du chapitre II.

Les concentrations résiduelles en métaux dans le lixiviat sont très faibles ($6 \cdot 10^{-3}$ M).

Le gâteau de sulfure est constitué de ZnS à 51 %, ce qui laisse espérer un recyclage éventuel vers la métallurgie du zinc.

4. Echantillon 93C8

Cet échantillon est une poussière d'aciérie électrique provenant de la fabrication d'aciers au carbone.

Sa composition est particulière. En effet, elle ne contient que 7.4 % de zinc et 0.2 % de plomb en masse. Lors de l'étude réalisée dans le chapitre II, il a été montré que seulement 30 % du zinc se trouve sous la forme zincite. Il n'est donc pas judicieux de traiter cette poussière par HNTA²⁻. Elle va donc directement subir le traitement FeCl₃, 6H₂O.

La quantité de chlorure ferrique nécessaire au traitement de 10 g de poussière est de 30 g.

α. Evolution de la composition du solide

Tableau XXXVI : Evolution de la composition du solide

	Poussière brute	Résidu solide après attaque FeCl₃, 6 H₂O
	Masse traitée : 10 g	Masse du résidu solide : 7.30 g
	Phases révélées par l'analyse radiocristallographique	
	ZnFe ₂ O ₄ , ZnO	αFe ₂ O ₃ , Zn ₂ SiO ₄
	Teneurs massiques en métaux (%) dans les solides	
Zn	7.4 %	2.0 %
Fe	38.6 %	52.3 %

β. Discussion

Le rendement de dézincification est de 80 %. D'après l'analyse par diffraction des rayons X du résidu solide, il ne contient plus de ZnO ni de ZnFe₂O₄. Seule la forme zincifère Zn₂SiO₄ est détectable. Cette étude montre donc, que dans le cas de poussières à faible teneur en ZnO et en plomb, seul le traitement au chlorure ferrique hexahydraté est à préconiser.

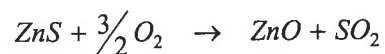
Le résidu solide issu de ce traitement contient 52 % de fer et 2 % de zinc en masse. Le zinc résiduel est présent sous la forme Zn_2SiO_4 . Le solide peut donc être considéré comme un minerai de fer.

B. Application à d'autres composés

1. Lixiviation de la calcine

La calcine est le produit issu du grillage de minerai de zinc ZnS . Après concentration par flottation, le minerai de zinc sulfuré (blende) subit une opération de grillage en présence d'air à une température comprise entre 900 °C et 1100 °C.

Le sulfure de zinc est alors oxydé selon



Les concentrés blende contiennent en moyenne 10 % de fer en masse [2], et lors du grillage, la présence simultanée de fer et de zinc en milieu oxydant conduit à la formation de ferrites.

Les opérations hydrométallurgiques qui suivent le grillage doivent être adaptées à la présence de ferrite. La lixiviation est donc réalisée en deux temps. Dans un premier temps, la calcine subit une lixiviation par H_2SO_4 dilué (180 g/L) à 60 °C, la chaleur étant apportée par l'exothermicité de la réaction de solubilisation des oxydes. Cette première opération permet l'extraction de 75 à 90 % du zinc. Dans un second temps, le résidu de lixiviation est attaqué par une solution d'acide sulfurique concentré à 95 °C, dans le but d'extraire le zinc engagé dans les ferrites.

α. Principe

Bien évidemment, l'opération de précipitation des sulfures métalliques n'a pas été réalisée pour cet échantillon. L'application du procédé à la calcine poursuit un double objectif. Le premier est d'atteindre un rendement de dézincification maximum du solide. Le second est d'obtenir un lixiviat permettant un traitement ultérieur par électrolyse.

La lixiviation HNTA²⁻ de 10 g de calcine est réalisée par 300 mL de réactif. La quantité de chlorure ferrique nécessaire au traitement du résidu solide issu de la lixiviation HNTA²⁻ est de 9 g.

β. Evolution de la composition du solide

Tableau XXXVII: Evolution de la composition du solide

	Poussière brute	Résidu solide après lixiviation HNTA²⁻	Résidu solide après attaque FeCl₃, 6 H₂O
	Masse traitée : 10 g	Masse du résidu solide : 1.6 g	Masse du résidu solide : 1.7 g
Phases révélées par analyse radiocristallographique			
	ZnFe ₂ O ₄ , ZnO, Zn ₂ SiO ₄	ZnFe ₂ O ₄ , Zn ₂ SiO ₄ , CaSiO ₃	αFe ₂ O ₃ , CaSiO ₃ , Zn ₂ SiO ₄
Teneurs massiques en métaux (%) dans les solides			
Zn	60.5 %	56 %	0.17 %
Fe	3 %	16.9 %	52 %
Pb	3 %	2.3 %	2.2 %

γ. Résultats des différentes opérations sur le lixiviat

Tableau XXXVIII: Résultats des différentes opérations sur le lixiviat

	Rendements de lixiviation HNTA²⁻(%)	Composition du lixiviat (mol / L)
Zn	79 %	0.24
Fe	3 %	5. 10 ⁻⁴
Pb	87 %	4. 10 ⁻⁴

χ. Discussion

Le rendement de dézincification global est de 99.5 %. Le lixiviat issu du traitement HNTA²⁻, doit pouvoir subir une électrolyse, après cémentation des traces de plomb qu'il contient, en vue de la récupération du zinc.

Le solide résiduel contient 52 % de fer en masse et 0.17 % de zinc sous la forme Zn₂SiO₄.

2. Oxyde issu du traitement pyrométallurgique des poussières

Cet échantillon est un oxyde issu d'un traitement pyrométallurgique de poussières d'aciérie électrique réalisé à l'unité de physico-chimie et d'ingénierie des matériaux de l'université de catholique de Louvain – la – Neuve (Belgique).

La lixiviation HNTA²⁻ de 10 g d'échantillon est réalisée par 300 mL de réactif. La quantité de chlorure ferrique nécessaire au traitement du résidu solide issu de la lixiviation HNTA²⁻ est de 14 g.

α. Evolution de la composition du solide

Tableau XXXIX : Evolution de la composition du solide

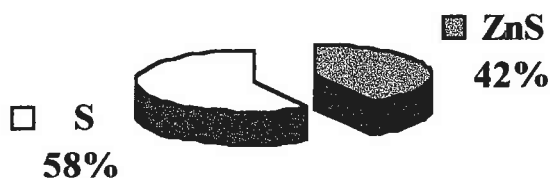
	Poussière brute	Résidu solide après lixiviation HNTA²⁻	Résidu solide après attaque FeCl₃, 6 H₂O
	Masse traitée : 10 g	Masse du résidu solide : 1.4 g	Masse du résidu solide : 0.52 g
	Phases révélées par analyse radiocristallographique		
	ZnO, SiO ₂	ZnFe ₂ O ₄ , SiO ₂	αFe ₂ O ₃ , SiO ₂
	Teneurs massiques en métaux (%) dans les solides		
Zn	56.6 %	23.4 %	0
Fe	4 %	18.25 %	50 %
Pb	5.26 %	8.8 %	13 %

β. Résultats des différentes opérations sur le lixiviat

Tableau XL : Résultats des différentes opérations sur le lixiviat

	Rendements de lixiviation HNTA²⁻ (%)	Rendements de précipitation des sulfures métalliques (%)	Teneurs en métaux résiduels après précipitation (mol /L)
Zn	94 %	98 %	4.10^{-3}
Fe	50 %	-	2.10^{-3}
Pb	23 %	100 %	$< 5. 10^{-6}$

Figure 81 : Composition du gâteau de sulfures métalliques :



γ. Discussion

La dézincification totale de l'oxyde peut être réalisée. Le rendement d'extraction du zinc par lixiviation douce avec HNTA²⁻ atteint 94 %. Le traitement FeCl₃, 6 H₂O n'est alors à envisager que si la récupération totale du zinc est désirée. Le faible taux de plomb lixivié par HNTA²⁻ ne peut être expliqué que par la présence de ce dernier sous une forme stable qui n'a pu être déterminée.

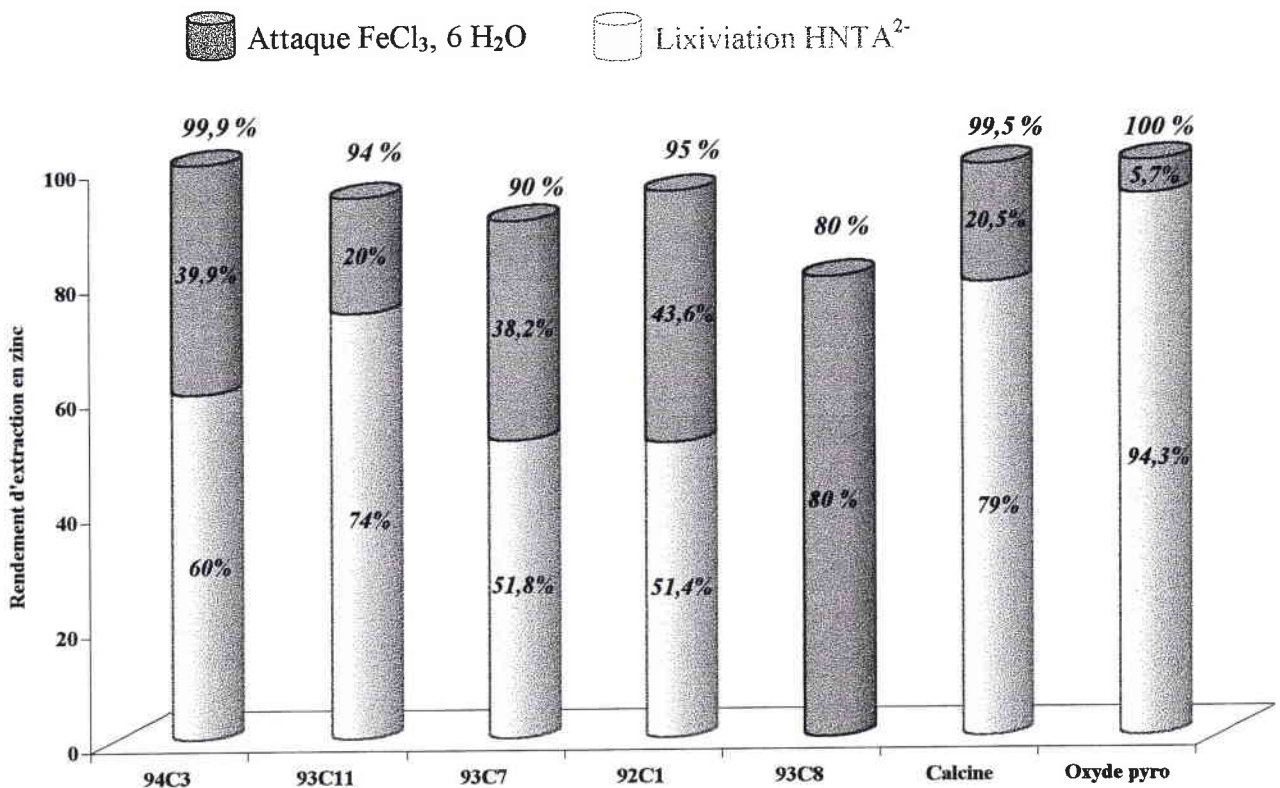
La présence d'un faible taux de plomb dans le lixiviat possède l'avantage de permettre la précipitation d'un gâteau de sulfures ne contenant que ZnS et S°.

C. Bilan

1. Rendements de dézincification

La figure 82 regroupe les rendements d'extraction du zinc obtenus après lixiviation HNTA²⁻ et traitement FeCl₃, 6 H₂O, pour chaque échantillon étudié.

Figure 82 : Rendements de lixiviation en zinc des échantillons étudiés

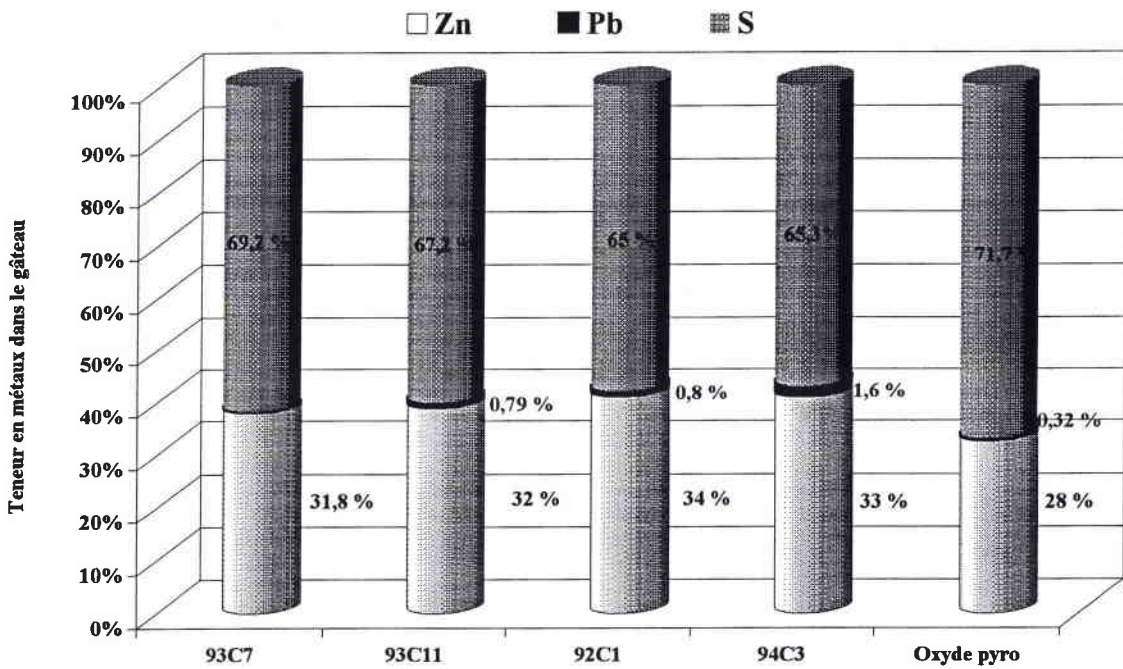


Les rendements de dézincification dépassent 90 % pour la plupart des échantillons. Seul le traitement de 93C8 ne permet pas d'atteindre ce taux, car le zinc est présent en partie sous la forme Zn₂SiO₄. Dans le cas des échantillons 94C3, de l'oxyde issu du traitement pyrométallurgique et de la calcine, la quasi-totalité du zinc peut être extraite à l'issue des deux opérations de lixiviation.

2. Gâteaux de sulfures

La composition des gâteaux de sulfures métalliques obtenus à l'issue des traitements de chaque échantillon est présentée sur l'histogramme de la figure 83.

Figure 83 : Composition élémentaire des gâteaux de sulfures métalliques

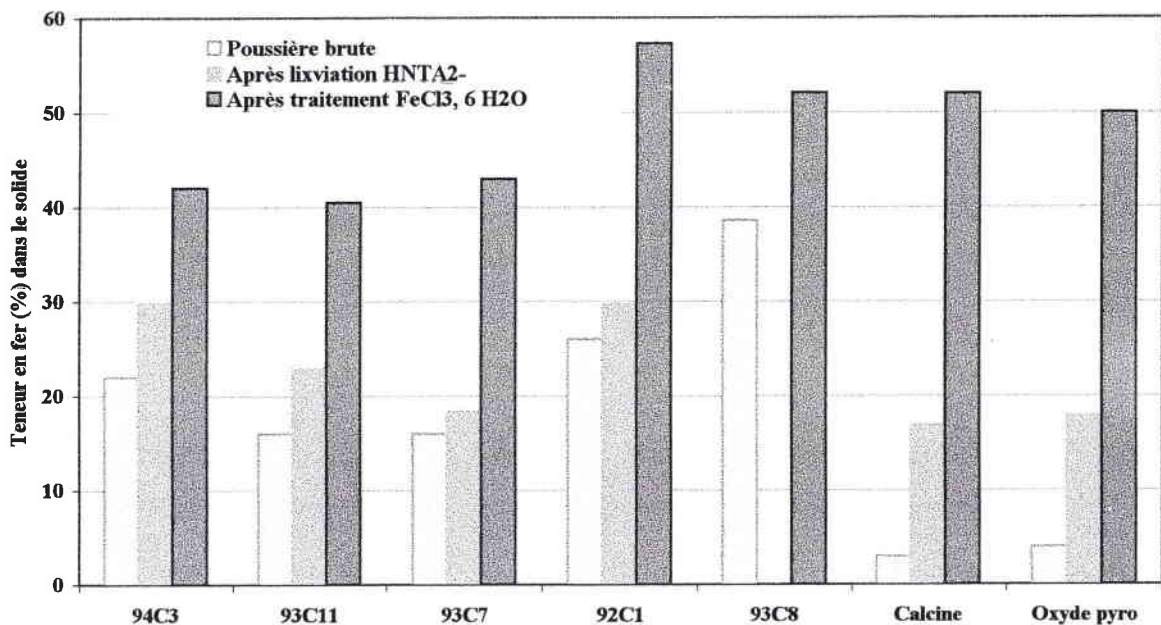


Tous les gâteaux de sulfure contiennent environ 30 % de zinc en masse. Les teneurs en plomb sont très faibles, environ 0.8 % en masse, sauf dans le cas particulier de 94C3.

3. Evolution de la teneur en fer dans les résidus solides

La figure 84 représente l'évolution de la concentration en fer dans les solides après traitement des échantillons étudiés.

Figure 84 : **Evolution de la concentration en fer dans les solides issus des deux lixiviations**



La majeure partie des poussières étudiées voit sa concentration en fer doublée après le traitement FeCl₃, 6 H₂O. Les solides résiduels contiennent plus de 40 % de fer en masse, pour une teneur moyenne de 2 % de zinc.

4. Discussion

Le minerai sulfuré de zinc (blende), dont la teneur moyenne est de 10 % [39] de zinc en masse, subit un traitement par flottation. Le concentré minier résultant, contient environ 50 % de zinc, 32 % de soufre, 11 % de fer et 1 % de plomb en masse [2]. Il est ensuite grillé pour obtenir la calcine. Comme nous l'avons noté auparavant, la calcine est majoritairement composée de ZnO, mais 10 à 20 % du zinc présent se trouve également sous la forme $ZnFe_2O_4$.

Les gâteaux de sulfures issus du procédé ici proposé, bien qu'ils ne contiennent que 30 % de zinc en masse, possèdent l'avantage de ne pas contenir de fer. Après grillage, le zinc (et le plomb, le cas échéant) peuvent donc être récupérés dans des conditions douces, par H_2SO_4 dilué, à température ambiante, dans les procédés classiques d'hydrométallurgie du zinc.

Dans le procédé EZINEX, détaillé dans le chapitre I, [51, 52, 53], le résidu solide de lixiviation contient l'intégralité du zinc sous forme ferrite. Prenons l'exemple d'une poussière contenant 20 % de zinc, dont 50 % sous forme de ferrite. Après traitement par le procédé EZINEX, si la perte en masse est de 50 %, alors le solide résiduel contient encore 20 % de zinc. Or, ce résidu est recyclé en aciérie électrique à raison de 1 % en masse de la charge.

Le recyclage du résidu solide issu du procédé que nous proposons, doit donc également être réalisable en aciérie électrique. Etant donné le faible taux de zinc résiduel (2%), la proportion de solide incorporé dans la charge peut être largement supérieure à 1%.

III. CONCLUSION

Le procédé mis au point comprend trois grandes étapes :

- une lixiviation sélective dans des conditions douces par HNTA^{2-} , permettant la solubilisation des formes ZnO et PbOHCl , en gardant l'intégrité de la matrice ferreuse
- une précipitation des sulfures métalliques, permettant la récupération des métaux et le recyclage du réactif
- un traitement $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$ du résidu solide de lixiviation dont le but est d'extraire le zinc présent sous la forme ZnFe_2O_4 .

L'application du procédé à des échantillons de poussières d'aciérie électrique, permet d'extraire plus de 90 % du zinc initialement présent. Dans le cas d'oxydes issus du traitement pyrométallurgique des poussières et de la calcine, la totalité du zinc peut être extraite.

Les produits sont valorisables dans la métallurgie du zinc, pour les gâteaux de sulfures (30 % en masse de zinc) et dans la sidérurgie pour le résidu solide (40 % en masse de fer). Le réactif, débarrassé des métaux qu'il contenait, peut alors être recyclé, après ajustement du pH, en début de procédé.

CONCLUSION

Les poussières d'aciérie électrique sont classées comme déchet dangereux par la communauté européenne et l'Environmental Protection Agency américaine. Cette appellation est due à leur teneur importante en métaux lourds.

Elles contiennent, en moyenne, 20 % de zinc en masse, sous les formes zincite, ZnO et ferrite de zinc, $ZnFe_2O_4$ et représentent un véritable gisement, 910 000 tonnes de zinc par an, qu'il est nécessaire d'exploiter. En effet, au rythme de la consommation actuelle, les ressources minières en zinc ne permettent plus que 13 ans d'exploitation.

Les procédés de valorisation existants ne permettent pas de coupler sélectivité vis-à-vis des oxydes de fer, efficacité de l'extraction du zinc et faible coût économique du procédé. Notre étude s'est donc portée sur un procédé de valorisation, basé sur un traitement hydrométallurgique, permettant la valorisation du zinc, du plomb et de la matrice ferreuse.

L'étude de la lixiviation d'oxydes de zinc, de plomb et de fer a permis de sélectionner deux réactifs complexants, l'anion nitrilotriacétate, sous sa forme $HNTA^{2-}$ et la triéthylènetétramine sous sa forme H_2T^{2+} . Ces réactifs permettent un bon compromis entre une forte solubilité des oxydes de zinc et de plomb et une faible solubilité de l'oxyde de fer.

La récupération des métaux complexés, par précipitation des sulfures métalliques a conduit à l'abandon de la triéthylènetétramine. En effet, cette dernière ne permet pas la récupération de la totalité des métaux engagés dans le complexe, et voit ses propriétés lixiviantes nettement diminuées après l'étape de précipitation. Les métaux contenus dans le lixiviat issu du traitement NTA sont quant à eux récupérés à hauteur de 98 % pour le zinc et 100 % pour le plomb.

Les problèmes de filtration rencontrés lors de la précipitation des sulfures métalliques en milieu NTA, nous ont conduit à étudier les possibilités de récupération électrolytique des métaux. L'étude potentiodynamique a montré qu'il était possible d'électrodéposer le zinc et le plomb complexés par la NTA. L'abattement de la totalité du plomb peut être réalisé, préalablement à l'électrolyse, par cémentation à la poudre de zinc. L'électrolyse d'une solution de zinc en milieu NTA a montré que cette méthode de récupération est envisageable, mais en utilisant un électrolyseur adapté au traitement de solutions faiblement concentrées en espèces métalliques. De plus, il est nécessaire d'utiliser des anodes compatibles avec ce milieu.

La lixiviation sélective par $\text{HN}(\text{TA})^{2-}$, suivie de la précipitation des sulfures métalliques, appliquée à un échantillon réel de poussière d'aciérie électrique, a montré qu'un traitement à température ambiante, durant une heure, conduit à la solubilisation de la totalité du zinc présent sous la forme ZnO , ainsi que du plomb engagé dans la forme PbOHCl . La matrice ferreuse n'est quant à elle quasiment pas altérée, le taux de fer lixivié n'étant que de 2.4 %.

Dans les conditions douces du traitement NTA, le zinc engagé dans la forme ferrite n'est pas lixivié. Il était donc nécessaire d'étudier les possibilités de traitement des ferrites. Pour ce faire, l'étude de la réactivité du ferrite de zinc face au chlorure ferrique hexahydraté a été réalisée. Un traitement de huit heures à 150 °C permet l'extraction de la totalité du zinc engagé dans la forme ZnFe_2O_4 .

Pour finir, la totalité du procédé a été appliquée à différents échantillons de poussières d'aciérie électrique, à de la calcine et à un oxyde issu du traitement pyrométallurgique de poussières. Le procédé est constitué de trois étapes, à savoir, une lixiviation $\text{HN}(\text{TA})^{2-}$, 1 M, à température ambiante durant une heure, une précipitation des sulfures métalliques dans le lixiviat et un traitement $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, à 150 °C, durant huit heures. Les rendements de dézincification obtenus sont en moyenne de 90 %, et atteignent 100 % pour certains échantillons. Les gâteaux de sulfures contiennent 30 % de zinc en masse et peuvent être dirigés vers la métallurgie de ce métal. Le résidu solide voit sa teneur en fer doublée par rapport aux échantillons initiaux. Il peut être dirigé vers le four à arc électrique, s'il contient encore du zinc, ou vers le haut-fourneau si il en est exempt.

Avant d'envisager un passage au stade pilote, pour la partie lixiviation douce, il est nécessaire d'optimiser la récupération des sulfures métalliques, en étudiant les possibilités de flottation de ces derniers. Il est également important de réaliser une étude approfondie de la récupération par voie électrochimique, en utilisant un électrolyseur adapté au traitement d'électrolytes à faible teneur en espèces métalliques.

Dans le cas du traitement des ferrites de zinc par le chlorure ferrique hexahydraté, une étude semi-pilote doit être entreprise pour valider le protocole en l'appliquant à des quantités de matière plus importante. Ces résultats permettront d'envisager un passage au stade pilote.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D'Ainval, H., Deux siècles de sidérurgie française. Ed. Presses universitaires de Grenoble. (1994).
- [2] Site Internet de la Société Française de Chimie.
Adresse Internet : WWW.SFC.Fr
- [3] Site Internet de la Fédération Française de l'Acier.
Adresse Internet : WWW.FFA.Fr
- [4] Site Internet de USINOR.
Adresse Internet : WWW.Usinor.com
- [5] Worldsteel on line. Site Internet de l'International Iron and Steel Institute (IISI).
Adresse Internet : WWW.Worldsteel.org
- [6] Aufauvre, D., Le recyclage de l'acier dans les emballages ménagers : un exemple d'effort collectif. Document Sollac, Usinor. Tech. § Doc. (1997).
- [7] Pazdej, R., Les déchets sidérurgiques. Réglementation gestion et technique de valorisation. Séminaire "Environnement". (1993).
- [8] Duverneuil, P., Fenouillet, B., Chaffot, C., Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitement d'effluent. Ed. Lavoisier Tech. § Doc. (1997)
- [9] Basagrian, T., Newsteel on line, mars (1999).
Adresse Internet : WWW.Newsteel.com
- [10] Plan Régional d'Elimination des Déchets Industriels de la région Lorraine. (1997).
- [11] Site Internet de l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques.
Adresse Internet : [http:// AIDA.INERIS.fr](http://AIDA.INERIS.fr)
- [12] Décret n° 97-517 du 15 Mai 1997. Journal Officiel de la République Française du 23 Mai 1997.
- [13] Loi n° 75-633 du 15 Juillet 1975. Journal Officiel de la République Française du 16 Juillet 1975.
- [14] Loi n° 92-646 du 13 Juillet 1992. Journal Officiel de la République Française du 14 Juillet 1992.
- [15] Communication orale datée du 19 mars 1999.avec M^r Horchmann, directeur du Centre d'Enfouissement Technique de Classe I de Jandelaincourt (54).
- [16] Rajeh, Z., Faisal, H., Abdulaziz, I., Cement and Concrete research, 27(2) (1997) :267-278.
- [17] Plöckinger, E., Etterich, O., Electric furnace steel production. Ed. John Wiley and Sons. (1985).

- [18] Béranger, G., Henry, G., Sanz, G., Le livre de l'acier. Ed. Tech. § Doc. (1994).
- [19] Jones, J.A.T., Site Internet de l'American Iron and Steel Institute (AISI).
Adresse Internet : WWW.Steel.org
- [20] Optimizing energy in electric furnace steelmaking. (1998) . Site internet de l'Association of Iron and Steel Engineers (AISE)
Adresse Internet : WWW.Aise.org.
- [21] Jones, J.A.T., Bowman, B., Lefranck, P.A., Site Internet de l'AISE.
- [22] Proctor, D.M., Fehling, K., Shay, E.C., Environmental science & technology, 34(8) (2000) : 1576-1582.
- [23] Communication orale du 3 Mars 1998 avec M^r Jacquelinet SAM. Neuves Maisons (54).
- [24] Bicocchi, S., Les polluants et les techniques d'épuration des fumées (cas des unités de destruction thermique des déchets). Ed. Tech. § Doc. (1998).
- [25] Hubert, J.C., Patisson, F., Rocabois, P., Faral, M., Ablitzer, D., Second European conference on chemical engineering. Montpellier, Septembre 1999.
- [26] Handbook of chemistry and physics. 55th Edition. Ed. CRC Press. (1974-1975).
- [27] Hamilton, I.W., Sammes, N.M., Cement and Concrete research, 29 (1999) : 55-61.
- [28] Lopez, F.A., Sainz, E., AFINIDAD, LIII(464) (1996) : 232-240.
- [29] Domingez, E.A., Ullmann, R., Applied Clay Science, II (1996) : 237-249.
- [30] Meadowcroft, T.R., Ionescu, D., Barr, P.V., Murphy, J.N., Materials Transaction, 37(3) (1996) : 532-539.
- [31] Meadowcroft, T.R., Ionescu, D., Barr, P.V., Canadian Metallurgical Quarterly, 36(4) (1997) : 269-281.
- [32] Site Internet de Vitrification international technology Inc.
Adresse Internet : WWW.vitrification.com
- [33] In line treatment cuts Acme Foundry's disposal costs by 90 %. Modern Casting, Septembre (1991).
- [34] Klein, F., Détoxification des poussières d'aciérie électrique. LECES. (1989).
- [35] Brevet Daïdo Tokushuko KK, J59073091 du 07 – 03 – 1981.
- [36] Brevet Daïdo Tokushuko KK, J00011254 du 21 – 01 – 1985.
- [37] Meux, E., Les polysulfures : réactifs d'inertage des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques. Thèse de l'Université de Metz, 1994.
- [38] Hagni, A.M., Hagni, R.D., Demars, C., JOM, (1991) : 28-30.

- [39] Philibert, J., Vignes, A., Bréchet, Y., Combrade, P., Métallurgie du minerai au matériau. Ed. Masson. (1998).
- [40] Frémy, D. et M., Quid 98. Ed. Robert Laffont. (1998).
- [41] Site Internet de l'International Lead and Zinc Study Group (ILZSG).
Adresse Internet : WWW.ilzsg.org
- [42] Site Internet de l'American Zinc Association (AZA).
Adresse Internet : WWW.Zinc.org
- [43] Murat, M., Valorisation des déchets et des sous-produits industriels. Ed. Masson. (1981).
- [44] Schriefer, J., Newsteel, Février (1997).
- [45] Hazardous materials magazine, Avril (1995).
Adresse Internet : WWW.hazmatmag.com
- [46] Neuschütz, D., Pure and Applied Chemistry, 68(5), (1996) : 1159-1165.
- [47] Furukawa, T., Newsteel, Juin (1997).
- [48] Cruells, M., Rocca, A., Nunez, C., Hydrometallurgy, 31 (1991) : 213-231.
- [49] Rocchia, L., La revue de la métallurgie, décembre (1995) : 178-179.
- [50] Environnement et technique / Info déchet, 161 (1996) : 18-19.
- [51] Dutrizac, J.E., Chen, T.T., CANMET.
Adresse Internet : WWW.nrcan.gc.ca
- [52] Galvano – organo Traitement de surface, 672 (janvier) (1997) : 71-72.
- [53] Older, M., Séminaire sur le traitement et l'élimination des déchets dans l'industrie sidérurgique. Balatonzéplak, Hongrie, juin 1996.
- [54] Site Internet de la société Engitec.
Adresse Internet : WWW.engitec.com
- [55] Beckovick, C.M., Treating and managing EAF dust, Avril 1996.
- [56] Frada, J.M., Séminaire sur le traitement et l'élimination des déchets dans l'industrie sidérurgique. Balatonzéplak, Hongrie, juin 1996.
- [57] McElroy, R.O, McClaren, M., Hydrometallurgy'94. Institution of Mining and Metallurgy, London (1994) : 993-1010.

- [58] Humbert, F., Comportements comparés des oxydes de fer libres et des ferrites de zinc dans les réactions d'échange de particules O^{2-} et Cl^- . Application à la valorisation des déchets sidérurgiques. Thèse de l'université de Nancy, 1983.
- [59] Ravaine, D., Ziebel, a., IRSID Lab 79 (1979).
- [60] Jecko, G., Ziebel, A., IRSID Lab 77 (1977).
- [61] Stegemann, J.A., Amitava, R., Caldwell, R.J., Schilling, P.J., Tittsworth, R., Journal of environmental engineering, 126 (2), (2000) : 112 – 120.
- [62] Fiche ASTM n° 22 1012.
- [63] Fiche ASTM n° 36 1451.
- [64] Fiche ASTM n° 31 0680.
- [65] Fiche ASTM n° 03 0863.
- [66] Fiche ASTM n° 43 1460.
- [69] Fiche ASTM n° 30 0664.
- [67] Fiche ASTM n° 05 0490.
- [68] Fiche ASTM n° 34 0140.
- [70] Fiche ASTM n° 04 0763.
- [71] Fiche ASTM n° 21 0763.
- [72] Fiche ASTM n° 13 0162.
- [73] Fiche ASTM n° 24 0146.
- [74] Fiche ASTM n° 04 0831.
- [75] Barreiro, L., Cruells, M., Roca, A., Proceedings of the conference on the recycling of metals, Bruxelles, (1994): 243 – 250.
- [76] Chung Lee, L., Min – Shing, T., Journal of materials science, 28 (1993) : 4562 – 4570.
- [77] Normalisation Française. AFNOR X31-210.
- [78] Foulletier, M., Mathieu, J-B., Noual, P., Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie. Ed. Pluralis. (1980).
- [79] Jackson, E., Hydrometallurgical extraction and reclamation. Ed. Ellis Horwood limited. (1986).
- [80] Chesne, A., Pareau, D., Techniques de l'ingénieur, 7 (1988).
- [81] Frenay, J, Traitement hydrométallurgique de matériaux oxydes de zinc. Thèse de l'université de Laval, Québec, 1989.

- [82] Warren, J-H., Devuyst, E., Leaching of metal oxides, International symposium on hydrometallurgy, Chicago, (1973) : 229. D'après [80].
- [83] Nowack, B., Lutzenkichen, J., Behra, P., Sigg, L., Environmental science & technology, 30(7), (1996) : 2397 – 2405.
- [84] Ringbom, A., Les complexes en chimie analytique. Ed. Dunod. 1967.
- [85] Trémillon, B., Electrochimie analytique et réactions en solution. Tome 1. Ed. Masson, 1969.
- [86] Lourié, Y., Aide mémoire de chimie analytique. Ed. de Moscou. 1975.
- [87] Charlot, G., Les réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale. Ed. Masson. 1969.
- [88] Karhu, J., Harju, L., Ivaska, A., Analytica Chimica Acta, 380, (1999): 105 – 111.
- [89] Meites, L., Handbook of analytical chemistry. Ed. Mc Graw-Hill book company, 1963.
- [90] Muller, P., Gestion des déchets minéraux industriels : de l'inertage à la valorisation matière. Thèse de l'Université de Metz, 1997.
- [91] Devilliers, D., Tillement, O., Vogler, M., L'actualité chimique. L'électrochimie. Janvier-Février (1), (1992) : 5 – 34.
- [92] Milazzo, G., Electrochimie Tome 2. Ed. Dunod, 1969.
- [93] Saba, A.E., Elsherief, A.E., Hydrometallurgy, 54 (2000) : 91 - 106.
- [94] Ivanov, I., Stefanov, Y., Noncheva, Z., Petrova, M., Dobrev, Ts., Mirkova, L., Versmeersch, R., Demaerel, J., Hydrometallurgy, 57 (2000): 109 – 124.
- [95] Van der Pas, V., Dreisinger, D.B., Hydrometallurgy, 43 (1996): 187 – 205.
- [96] Lacourcelle, L., Protection contre la corrosion. Presses universitaires de France, 1976.
- [97] Chiapello, J.M., J. Chim Phys, 93 (1996) : 680 – 690.
- [98] Jüttner, K., Gatta, U., Schmieder, H., Electrochimica Acta, 45 (2000): 2575 - 2594.
- [99] Smart, L ; Moore, E., Introduction à la chimie du solide, Ed. Masson. 1997.
- [100] Philippou, D., Demopoulos, G.P., The canadian journal of chemical engineering, 71 (1993): 790 – 801.
- [101] Kolta, G.A., El-Tawil, S.Z., Ibrahim, A.A., Thermochemica acta, 36 (1980) : 359-366.
- [102] Anantharaman, M.R. & Al, Journal of magnetism and magnetic materials, 189 (1998) : 83-88.

- [103] Ueda, M., Shimada, S., Inagaki, M., *Ceramics/ Charting the Future*, (1995): 1189 – 1194.
- [104] Fiche ASTM 33 0664.
- [105] Riveros, P.A., Dutrizac, J.E., *Hydrometallurgy*, 46 (1997) : 85 – 104.

ANNEXE

1 - RAPPEL SUR LES SEUILS D'ACCEPTATION EN CENTRE DE STOCKAGE

Conformément à l'arrêté ministériel du 18 février 1994, relatif au stockage de certains déchets spéciaux ultimes et stabilisés, pour les installations existantes, les seuils d'acceptation en site de stockage, avant et après le 30 mars 1998, sont présentés dans le tableau suivant :

Paramètres	Seuils d'acceptation avant le 30 mars 1998		Seuils d'acceptation après le 30 mars 1998	
	Lixiviation 3 x 16 heures		Lixiviation 3 x 16 heures	Evaluation pour une lixiviation 1 x 24 heures *
Siocité (sur le déchet brut)	> 25 %		> 35 %	> 35 %
sur les lixiviats:				
pH	4 < pH < 13		4 < pH < 13	4 < pH < 13
Fraction soluble	30 %		10 %	7 %
COT	5000 mg/kg			
DCO	?		2000 mg/kg	1400 mg/kg
Phénols			100 mg/kg	70 mg/kg
Cr VI	15 mg/kg		5 mg/kg	3,5 mg/kg
Cr	100 mg/kg		50 mg/kg	35 mg/kg
Pb	100 mg/kg		50 mg/kg	35 mg/kg
Zn	1000 mg/kg		250 mg/kg	175 mg/kg
Cd	50 mg/kg		25 mg/kg	17,5 mg/kg
CN ⁻	10 mg/kg		5 mg/kg	3,5 mg/kg
Ni	250 mg/kg		50 mg/kg	35 mg/kg
As			10 mg/kg	7 mg/kg
Hg			5 mg/kg	3,5 mg/kg

Déchets**Essai de lixiviation**

E : Waste — Leaching test
D : Abfall — Auslaugungsprüfung

Norme expérimentale

publiée par l'AFNOR en mai 1998.

Les observations relatives à la présente norme expérimentale doivent être adressées à l'AFNOR, avant le 31 mars 2000.

Remplace la norme expérimentale de même indice de décembre 1992.

Correspondance

À la date de publication du présent document, il existe des travaux européens traitant du même sujet.

Analyse

Le présent document s'adresse à tous ceux qui sont concernés par la caractérisation des déchets et éventuellement d'autres matériaux, au moyen d'un essai conventionnel de lixiviation (industriels, laboratoires, exploitants de décharge, etc.)

Descripteurs

Thésaurus International Technique : protection de l'environnement, déchet, essai de lixiviation, définition, échantillon, mode opératoire, procès-verbal d'essai.

Modifications

Par rapport au document remplacé :

- remplacement du terme lixiviat par éluat ;
- définition de la fraction soluble globale et du résidu sec ;
- adaptation de l'annexe traitant des différents modes possibles d'expression des résultats ;
- précisions sur les définitions.

Corrections

Membres de la commission de normalisation**Président : MME MARTIN****Secrétariat : M COMBES — AFNOR**

M	BARRES	BRGM
M	BARTET	INERIS
M	BEUCOUSIN	SGS LABORATOIRE CREPIN
M	BLANGY	ATEST HBL
M	BOISSIER	APAVE
MME	CHAUSSIN	CETIM
M	CHEVALIER	CSTB
MLLE	CONCHE	UNED
MLLE	DELCROIX	YPREMA SA
M	DEMANZE	LABORATOIRES WOLFF
M	DESNOYERS	METALEUROP RECHERCHE
M	DONY	CGEA
MLLE	DOUCES	MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT/OPPR/SDPD
M	DURECU	TREDI
M	FEILLOLAY	APAVE
M	FOURNIER	CNRS
MME	GAVOIS	CTIF
MME	GAZEAU	LNE
MME	GIRARDEAU	RHONE POULENC INDUSTRIALISATION
M	HOUDAER	FEDERATION INDUSTRIE DU VERRE
M	HUBERT	SARP INDUSTRIES
M	JALVY	CREED
MLLE	KRAUS	EDF DER
M	LEROY	SYPRD
MLLE	MAGNIÉ	INERTEC
M	MARCOVECCHIO	STATION AGRONOMIQUE DE L' AISNE
MME	MARTIN	FRANCE DECHETS
MME	MAYEUX	ADEME
M	PASCUAL	CYLERGIE CERCLE
M	PAZDEJ	LECES
M	PERRIN	FNADE
M	PRUDHON	SMC2
M	PUECH	APAVE
M	RUAT	SECHE ECO INDUSTRIE
MME	SAINT ETIENNE	CETIM
M	SOMDECOSTE	EDF DER
M	TABARIES	CNIM
M	VASKOU	SARP INDUSTRIES
M	VICARD	LAB SA
M	ZECH	SOLICENDRE

Sommaire

		Page
1	Domaine d'application	4
2	Références normatives	5
3	Définitions	5
4	Préparation de l'échantillon pour essai	6
4.1	Objet	6
4.2	Principe	6
4.3	Appareillage	6
4.4	Mode opératoire	6
5	Réalisation de l'essai de lixiviation	7
5.1	Objet	7
5.2	Principe	7
5.3	Réactif et appareillage	8
5.4	Mode opératoire	8
6	Expression des résultats	9
7	Procès-verbal d'essai	9
7.1	Objet	9
7.2	Contenu du procès-verbal d'essai	9
8	Références bibliographiques	10
Annexe A Essai d'appartenance à l'état liquide		12
A.1	Principe	12
A.2	Mode opératoire	12
Annexe B Modes d'expression possibles des résultats d'essai		13
B.1	Définitions et notations	13
B.2	Modes d'expression des quantités et fractions solubles d'un élément isolé	13
B.3	Cas de la détermination de la fraction soluble globale exprimée par rapport au déchet sec	15

Avant-propos

La caractérisation des déchets constitue un élément indispensable de l'appréciation des possibilités de leur destination finale, en particulier la mise en décharge et les risques potentiels qu'elle peut comporter.

Le principal risque de pollution réside dans l'entraînement par les eaux, d'éléments polluants contenus dans les déchets. La caractérisation des déchets doit donc privilégier l'étude des interactions entre l'eau et le déchet. Toutefois, l'essai de lixiviation décrit dans la présente norme est mis en œuvre dans des conditions qui sont conventionnelles. Il est donc impératif de garder à l'esprit que les résultats d'essai obtenus par l'application de la présente norme ne peuvent être substitués aux études d'impact sur l'environnement quand elles sont nécessaires, ni à la détermination du comportement à long terme suivant la norme expérimentale XP ENV 12920.

En outre, les opérations d'échantillonnage et de préparation «in situ» et au laboratoire sont susceptibles de modifier la structure du déchet et donc son comportement à la lixiviation, ainsi que sa représentativité.

Conformément au guide XP X 30-417, le présent document concerne notamment les déchets solides non massifs.

Le statut de norme expérimentale a été reconduit :

— d'une part, en raison des travaux européens de normalisation engagés sur ce sujet au sein du CEN/TC 292 «Caractérisation des déchets»,

— d'autre part, du fait de la non-évaluation de l'incertitude attachée au résultat de la mesure par la présente norme.

Dans le cadre de certaines réglementations, la fraction soluble globale s'exprime par rapport au déchet sec, le protocole à appliquer dans ce cas est décrit en B.3 de l'annexe B.

1 Domaine d'application

Le présent document décrit une méthode permettant l'obtention, dans les conditions définies dans la présente norme, de la fraction solubilisée par élément ou globale d'un échantillon de déchet dans des solutions aqueuses se prêtant à des caractérisations analytiques.

Il n'a pas pour objet de définir la nature des analyses et des essais qui sont réalisés sur les éluats.

Du fait des conditions opératoires conventionnelles retenues (par exemple la fragmentation de l'échantillon) l'essai décrit ne peut être considéré comme un essai suffisant pour, à lui seul, déterminer le comportement et l'impact des déchets.

NOTE : La détermination du comportement à long terme implique généralement l'utilisation de plusieurs méthodes d'essai, une modélisation et la validation du modèle comme spécifié dans la norme XP ENV 12920.

Ce document s'applique à des déchets prélevés à l'état solide, et demeurant dans cet état, quel que soit le degré de division de la matière. Il ne s'applique pas aux déchets ou effluents liquides, ni aux déchets pour lesquels le volume d'éluat récupéré (issu d'une lixiviation simple ou de la première extraction lors de lixiviations successives) est inférieur à 500 ml, dans les conditions de l'essai.

Pour pratiquer cet essai, les déchets doivent être à l'état de particules de moins de 4 mm sans ou avec fragmentation immédiatement au-dessous de 4 mm comme spécifié en 4.4.2.

Le présent document ne traite pas de l'échantillonnage des déchets au niveau de leur production ou de leur site de dépôt (échantillonnage sur site).

AVERTISSEMENT : Des précautions spéciales doivent être prises avec les déchets qui ne sont pas thermodynamiquement stables dans les conditions normales (par exemple : déchets à propriétés oxydantes, réductrices, pouvant conduire à des dégagements gazeux, ou des projections ou à des réactions violentes après mise en contact avec de l'eau).

2 Références normatives

Ce document comporte par référence datée ou non datée des dispositions d'autres publications. Ces références normatives sont citées aux endroits appropriés dans le texte et les publications sont énumérées ci-après. Pour les références datées, les amendements ou révisions ultérieurs de l'une quelconque de ces publications ne s'appliquent à ce document que s'ils y ont été incorporés par amendement ou révision. Pour les références non datées, la dernière édition de la publication à laquelle il est fait référence s'applique.

NF T 90-029	1970	Essais des eaux — Détermination des résidus secs, du résidu calciné et du résidu sulfaté.
ISO 3083	1986	Minerais de fer — Préparation des échantillons — Méthode manuelle.
ISO 8213	1988	Produits chimiques à usage industriel — Techniques de l'échantillonnage — Produits chimiques solides de petite granulométrie et agglomérats grossiers.
NF ISO 11465	1994	Qualité des sols — Détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau — Méthode gravimétrique.
NF EN ISO 5667-3	1996	Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3 : Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.
XP ENV 12920	1998	Déchets — Méthodologie pour la détermination du comportement à la lixiviation d'un déchet dans des conditions spécifiées ¹⁾ .

3 Définitions

Pour les besoins du présent document, les définitions suivantes s'appliquent :

3.1 déchet : Matériau, quelle que soit son origine, dont le rejet ou le dépôt dans le milieu naturel est réalisé ou envisagé.

NOTE : Cette définition est en concordance avec celle donnée dans la loi du 15 juillet 1975 sur l'élimination des déchets et la récupération des matériaux (Journal Officiel du 16 juillet 1975).

3.2 essai de lixiviation : Extraction liquide-solide, dans les conditions définies dans le présent document (voir article 5), d'un échantillon de déchet par une solution aqueuse.

Selon les objectifs recherchés, l'essai peut comprendre une ou plusieurs extractions successives.

3.3 éluat : Solution contenant les éléments solubilisés au cours de l'essai de lixiviation sur laquelle sont effectuées les caractérisations analytiques (par exemple : analyses physico-chimiques, essais écotoxicologiques).

3.4 échantillon pour laboratoire : Quantité de déchet représentative d'un échantillon global réduit obtenu par l'ensemble d'opérations de prélèvements élémentaires et de divisions d'un échantillon global constitué sur site et destiné à l'examen en laboratoire.

3.5 échantillon pour essai : Quantité de déchet représentative de l'échantillon pour laboratoire (3.4), obtenue par un ensemble d'opérations de traitement et de divisions et dont l'état physique (notamment granularité) se prête à la réalisation de l'essai de lixiviation décrit dans la présente norme.

3.6 déchet à l'état liquide : Par convention, un déchet est dit à l'état liquide lorsqu'il s'écoule totalement à travers un orifice calibré, jusqu'au niveau supérieur de l'orifice, sous une charge déterminée, pendant une période de durée limitée (voir annexe A).

3.7 teneur en matière sèche : Résidu sec à 105 °C ± 5 °C déterminé dans l'essai de détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau suivant la norme NF ISO 11465 et exprimé en pourcentage m_s par rapport à la matière brute.

1) En préparation

3.8 résidu sec de l'éluat : Quantité de matière résultant de l'évaporation de l'éluat à 100 — 105 °C déterminée suivant la norme NF T 90-029 et exprimé en g/l.

3.9 fraction soluble globale : Quantité de matière solubilisée correspondant au résidu sec de l'éluat (ou des éluats) exprimée en pourcentage massique de la matière sèche de l'échantillon pour essai.

4 Préparation de l'échantillon pour essai

4.1 Objet

Le présent chapitre a pour objet de définir les procédures à appliquer pour obtenir, à partir de l'échantillon pour laboratoire (3.4) après vérification de l'état physique du déchet, un échantillon pour essai (3.5) sur lequel sera effectué l'essai de lixiviation.

Ces procédures sont applicables à des échantillons pour laboratoire prélevés sur site de masse comprise entre 1,6 kg et 13 kg.

NOTE : Les modifications apportées au mode opératoire décrit en 4.4 (en raison de difficultés survenant lors de l'application complète de la procédure) seront mentionnées au procès-verbal d'essai (article 7).

4.2 Principe

Tamissage de l'échantillon pour laboratoire au tamis de 4 mm.

Fragmentation immédiatement en dessous de 4 mm du refus au tamis.

Reconstitution de l'échantillon global.

Succession de divisions de l'échantillon obtenu par une ou plusieurs opérations successives de pelletage alterné et/ou utilisation d'un diviseur à lames, séparées par une opération d'homogénéisation manuelle de l'échantillon, jusqu'à obtention d'un échantillon pour la détermination de la matière sèche m_s % suivant 4.4.4 et d'un échantillon pour essai contenant une quantité de matière m_o (g) de $100 \text{ g} \pm 5 \text{ g}$ de déchet brut.

4.3 Appareillage

NOTE : Quelles que soient les manipulations effectuées sur l'échantillon pour essai, il convient de s'assurer que le matériel utilisé n'entraîne pas de contamination de la matière soumise à l'essai.

- Tamis à mailles carrées d'ouverture de 4 mm,
- dispositif de fragmentation adapté à l'état du déchet, par exemple : concasseur, extrudeur, cisaille, ... à l'exclusion de tout appareil procédant par abrasion,
- pelles ou cuillères définies dans les normes ISO 3083 et ISO 8213,
- diviseur à lames d'ouverture > 16 mm ou tout dispositif considéré comme équivalent.

4.4 Mode opératoire

4.4.1 Vérification de l'état physique de l'échantillon pour laboratoire

Suivre la procédure d'essai d'appartenance à l'état liquide décrite en annexe A.

Ne poursuivre la procédure de préparation que si, à l'issue de cet essai, l'échantillon n'est pas dit à l'état liquide.

4.4.2 Fragmentation de l'échantillon pour laboratoire

Tamiser l'échantillon au tamis de 4 mm.

Faire subir au refus du tamis ainsi obtenu une fragmentation juste suffisante pour l'obtention d'un matériau de granularité immédiatement inférieure à 4 mm.

Reconstituer l'échantillon global.

4.4.3 Division de l'échantillon pour laboratoire

Suivant la masse de l'échantillon (de 1,6 à 13 kg), prendre la plus grande masse possible d'échantillon parmi les suivantes : 1,6 ; 3,2 ; 6,4 ; 12,8. Ensuite, procéder par une ou plusieurs opérations successives de pelletage alterné et /ou utilisation d'un diviseur à lames.

4.4.3.1 Division binaire par pelletage alterné

Mettre en tas l'échantillon.

Homogénéiser manuellement le tas.

Prendre à l'aide d'une pelle et déverser des pelletées aussi identiques que possible pour constituer deux tas :

- 1 tas recevant les pelletées d'ordre 1,3 2 j - 1 ;
- 1 tas recevant les pelletées d'ordre 2,4 2 j.

Après épuisement du tas initial, l'un des tas ci-dessus constitue l'échantillon divisé subissant les manipulations ultérieures (pelletage alterné ou diviseur à lames) jusqu'à l'obtention d'un échantillon pour la détermination de la matière sèche suivant 4.4.4 et d'un échantillon pour essai de 100 g \pm 5 g de déchet brut.

4.4.3.2 Division binaire à l'aide d'un diviseur à lames

Homogénéiser manuellement l'échantillon initial.

Le verser sur l'ouverture du diviseur.

Le contenu d'un des deux bacs est soumis à une nouvelle division. Ce processus est encore répété jusqu'à l'obtention d'un échantillon pour la détermination de la matière sèche et d'un échantillon pour essai de 100 g \pm 5 g de déchet brut.

4.4.4 Détermination de la teneur en matière sèche

Déterminer en parallèle la teneur en matière sèche (m_s %) à 105 °C \pm 5 °C suivant la norme NF ISO 11465 sur l'échantillon préparé à cet effet suivant 4.4.3.

5 Réalisation de l'essai de lixiviation

5.1 Objet

Le présent article a pour objet de définir les modes opératoires de l'essai de lixiviation, c'est-à-dire des opérations de mise en contact de l'échantillon pour essai avec une (des) solution(s) aqueuse(s) et les opérations de séparation ultérieures permettant l'obtention d'un ou plusieurs éluats.

5.2 Principe

L'échantillon pour essai (article 4) est mis en contact avec une solution aqueuse sous agitation permanente, dans des conditions définies ci-après.

Au terme de l'opération, le matériau résiduel et la solution, dite éluat, sont séparés. L'éluat est alors disponible pour la réalisation d'analyses qui sortent du cadre de la présente norme.

Le matériau résiduel peut être ensuite soumis à une ou plusieurs autres opérations de lixiviation successives aboutissant à la production d'éluats qui pourront être étudiés séparément ou conjointement.

5.3 Réactif et appareillage

NOTE : Quelles que soient les manipulations effectuées sur l'échantillon pour essai, il convient de s'assurer que le matériel et les réactifs utilisés n'entraînent pas de contamination de la matière soumise à l'essai, ni de l'éluat.

5.3.1 Solution de lixiviation : eau déminéralisée de résistivité supérieure à 0,2 M Ω .cm.

5.3.2 Balance d'une précision d'au moins 0,1 g.

5.3.3 Flacon cylindrique en verre, en polyéthylène ou en polypropylène tel que préconisé dans la norme ISO 5667-3 d'un volume minimal de deux litres, avec système de bouchage hermétique en matériau inerte, par exemple en PTFE.

NOTE : Pour les constituants inorganiques, les flacons en polyéthylène peuvent être utilisés hormis si le mercure est dosé sur l'éluat. Les flacons en verre peuvent alors être utilisés à la place du polyéthylène.

5.3.4 Dispositif d'agitation : agitateur à plateau permettant la mise en mouvement alternatif linéaire, d'amplitude 3 cm \pm 0,5 cm, du flacon ci-dessus placé horizontalement, dans la direction de son grand axe, avec une fréquence d'agitation de 60 cycles /min \pm 2 cycles/min.

D'autres dispositifs démontrés d'efficacité équivalente peuvent être utilisés.

5.3.5 Filtre membrane de diamètre moyen de pore 0,45 μ m.

Le matériau utilisé pour la membrane filtrante (exemple PTFE) doit être compatible avec l'éluat et le déchet.

NOTE : Pour des éluats de pH supérieur à 12, il convient de vérifier la compatibilité chimique de la membrane avec l'éluat. Il convient alors que le matériau utilisé pour la membrane filtrante ne relargue pas dans les mêmes conditions de lixiviation plus de 10 % des valeurs minimales à mesurer sur le(s) éluat(s) pour les paramètres étudiés.

5.3.6 Dispositif de filtration sous vide ou sous pression

5.3.7 Centrifugeuse

5.4 Mode opératoire

5.4.1 Procédure de mise en contact déchet/solution de lixiviation

Déterminer la masse exacte de l'échantillon pour essai à 0,1 g près.

Introduire dans le flacon (5.3.3), un volume V (l), en litre, d'eau déminéralisée (5.3.1) de façon à ce que le rapport du volume d'eau à la masse exacte m_0 , en gramme, de l'échantillon soit de 1 l/100 g.

Ajouter sous agitation manuelle l'échantillon pour essai et mettre immédiatement le flacon en agitation permanente à l'aide du dispositif défini en 5.3.4.

La température de mise en contact est de 20 °C \pm 5 °C.

La durée de mise en contact est de 24 h \pm 1 h pour une lixiviation unique.

Dans le cas de lixiviations successives, la durée de mise en contact est de 16 h \pm 1 h pour chaque lixiviation. La durée entre 2 mises en contact ne doit pas excéder 8 h.

À l'issue de la période de mise en contact, enlever le flacon et appliquer immédiatement la procédure de séparation décrite en 5.4.2.

Lors de mises en contact successives, la procédure ci-dessus est modifiée à partir de la deuxième lixiviation en remplaçant l'échantillon pour essai par l'intégralité de la phase solide (culot de centrifugation et/ou gâteau de filtration) provenant de la séparation précédente ; cette phase solide est dispersée manuellement dans la solution de lixiviation. Le volume de la solution de lixiviation est égal à celui déterminé pour la première lixiviation.

Stocker à 20 °C \pm 5 °C entre 2 mises en contact dans le récipient fermé prévu pour l'extraction suivante.

5.4.2 Procédure de séparation de l'éluat et du déchet résiduel

Au terme de l'opération de mise en contact (5.4.1) le contenu du flacon est soumis à une filtration sous vide sur un filtre membrane de diamètre moyen de pore $0,45 \mu\text{m}$ (5.3.5).

Cette filtration est réalisée grâce à un dispositif de filtration sous vide (entre 2 500 et 4 000 Pa), ou sous une pression relative de $10^5 \text{ Pa} \pm 0,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, pendant une durée maximale de 1 000/s exprimée en minutes où s est la surface filtrante en centimètres carrés.

Dans le cas où le mélange est infiltrable dans le temps indiqué ci-dessus, centrifuger entre 3 000 g et 4 000 g pendant une durée maximale de 30 min permettant l'obtention d'un éluat limpide ou dont la prolongation n'améliore plus la qualité de la séparation (en général 2 périodes successives de 15 min).

NOTE : À l'issue de la centrifugation, dans le cas de matériaux très colmatants, il est possible de filtrer l'éluat sur un filtre papier de porosité moyenne, avant de le filtrer sur membrane.

Cette centrifugation doit être suivie d'une filtration dans les mêmes conditions que précédemment, soit un temps maximal de 1 000/s.

Le volume de la phase aqueuse qui constitue l'éluat proprement dit est mesuré. L'éluat est disponible pour toutes opérations de caractérisation.

La phase solide (culot de centrifugation et/ou gâteau de filtration) est soit disponible pour d'autres opérations de lixiviation successives (5.4.1) soit récupérable pour caractérisation, notamment analytique.

5.4.3 Contrôle à blanc de la mise en œuvre de l'essai de lixiviation

Un essai à blanc utilisant 1 litre de solution de lixiviation, réalisé suivant le mode opératoire 5.4. en omettant l'échantillon pour essai, doit être effectué. La valeur des concentrations en chacun des éléments (objet de la caractérisation) dans cet éluat de contrôle doit être inférieure au 1/5 de la concentration obtenue sur le premier éluat de l'échantillon pour essai. En cas de dépassement, il est nécessaire de remédier à la contamination.

Ce blanc ne peut être déduit du résultat.

6 Expression des résultats

L'(les) éluat(s) obtenu(s) étant soumis à caractérisation, le résultat sur chaque paramètre recherché est exprimé en concentration du paramètre dans l'éluat (exemple : mg/l). Le résidu sec de(s) l'éluat(s) est déterminé à $100 - 105 \text{ }^\circ\text{C}$ suivant la norme NF T 90-029.

Les différents modes possibles d'expression des résultats sont donnés à titre d'information en annexe B de la présente norme, y compris pour la fraction soluble globale.

7 Procès-verbal d'essai

7.1 Objet

Le présent chapitre a pour objet de définir le contenu minimal du procès-verbal d'essai afin que celui-ci apporte toutes les informations nécessaires à l'interprétation des résultats de caractérisation des éluats.

7.2 Contenu du procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai comporte trois parties traitant respectivement de :

- la préparation de l'échantillon pour la détermination de la matière sèche et de l'échantillon pour essai ;
- la réalisation de l'essai de lixiviation proprement dit ;
- le contrôle de la mise en œuvre de l'essai de lixiviation.

Les procès-verbaux des essais de caractérisation des éluats qui n'entrent pas dans le cadre de la présente norme seront joints.

7.2.1 Préparation de l'échantillon pour la détermination de la matière sèche et de l'échantillon pour essai

Le procès-verbal doit comporter les informations suivantes :

- référence de l'échantillon pour laboratoire
- nom de l'opérateur et coordonnées du laboratoire ;
- date de réception au laboratoire de l'échantillon pour laboratoire ;
- masse de l'échantillon pour laboratoire ;
- date de la préparation de l'échantillon pour la détermination de la matière sèche et de celle de l'échantillon pour essai ;
- conditions de stockage entre les 3 dates précédentes ;
- description de la procédure de préparation de l'échantillon pour essai :
 - référence aux paragraphes correspondants de la présente norme ;
 - informations sur les procédures mises en œuvre et le comportement du déchet ; notamment description détaillée des opérations de fragmentation et de division de l'échantillon , appareillage, % du refus au tamis à 4 mm, humidité résiduelle à $105\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$;
 - description détaillée de procédures alternatives éventuelles ;
- durée et conditions de stockage de l'échantillon pour essai entre sa préparation et sa lixiviation.

7.2.2 Réalisation de l'essai de lixiviation

- nom de l'opérateur et coordonnées du laboratoire ;
- masse exacte de l'échantillon pour essai soumis à la lixiviation ;
- date de réalisation de l'essai ;
- description des procédures :
 - de l'opération de mise en contact échantillon/solution de lixiviation (en particulier mode d'agitation et température de réalisation de l'essai) ;
 - de séparation déchet résiduel/éluat par référence aux paragraphes correspondant de la présente norme (température de réalisation de l'essai, nature et caractéristique des filtres utilisés, volume de chacun des éluats, etc.), avec tous les compléments jugés utiles sur le comportement du déchet lors de la mise en œuvre et avec la description détaillée de procédures alternatives éventuelles.

7.2.3 Contrôle de la mise en œuvre de l'essai de lixiviation selon 5.4.3

- date du dernier essai de contrôle ;
- teneurs des éléments mesurées dans l'éluat du dernier essai à blanc.

8 Références bibliographiques

Le présent article fournit des éléments de bibliographie et des références réglementaires qui peuvent être utiles soit à la connaissance des problèmes généraux liés aux déchets soit pour compléter les informations figurant dans la présente norme.

8.1 X 31-210 : septembre 1988 «Déchets — Essai de lixiviation — Section 1 : Recommandations générales pour l'échantillonnage des déchets au niveau de leur production ou de leur site de dépôt (Échantillonnage sur site)».

8.2 X 31-210 : décembre 1992 «Déchets — Essai de lixiviation».

- 8.3** Analyse et caractérisation des déchets industriels — Cahiers techniques de la Direction de la Prévention des Pollutions — N° 12 — Édition 1984 et édition 1997.
- 8.4** Guide pour l'élimination et la valorisation des déchets industriels — Cahiers techniques de la Direction de la Prévention des Pollutions — N° 8 (troisième édition) 1989.
- 8.5** Arrêtés du 18 décembre 1992 relatifs au stockage de certains déchets industriels spéciaux ultimes et stabilisés pour les installations nouvelles et pour les installations existantes (modifiés par les arrêtés du 29 juin 1993 et par les arrêtés du 18 février 1994) (J.O. du 30 mars 1993 et J.O. du 26 avril 1994).
- 8.6** Arrêté du 25 janvier 1991 relatif aux installations d'incinération de résidus urbains (J.O. du 8 mars 1991).
- 8.7** Arrêté du 16 juillet 1991 relatif à l'élimination des sables de fonderie contenant des liants organiques de synthèse (J.O. du 2 octobre 1991).
- 8.8** Lettre circulaire du 9 mai 1994 relative à l'élimination des mâchefers d'incinération des résidus urbains (non publiée au J.O.).
- 8.9** XP X 30-417 : août 1997 «Déchets — Guide d'orientation pour le choix d'un test de lixiviation d'un déchet».
- 8.10** X 31-211 : septembre 1994 «Déchets — Essai de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification».
- 8.11** XP X 30-410 : août 1997 «Déchets — Essai de lessivage d'un déchet solide massif granulaire».

Annexe A

Essai d'appartenance à l'état liquide

A.1 Principe

Cet essai consiste à déterminer l'éventualité d'un écoulement d'un déchet à travers un orifice calibré en amont duquel le matériau se trouve sous une charge déterminée correspondant au poids de la colonne qu'il forme. Par convention, le déchet est dit liquide s'il s'écoule en totalité jusqu'au niveau de la partie supérieure de l'orifice en une période d'une durée limitée.

A.2 Mode opératoire

Obturer l'orifice du cylindre (voir figure A.1) avec un bouchon de caoutchouc.

Remplir totalement le cylindre avec le déchet.

Enlever le bouchon.

Le déchet sera dit liquide s'il s'écoule en totalité jusqu'au niveau de la partie supérieure de l'orifice en une durée n'excédant pas 8 h, en l'absence de vibrations ou secousses.

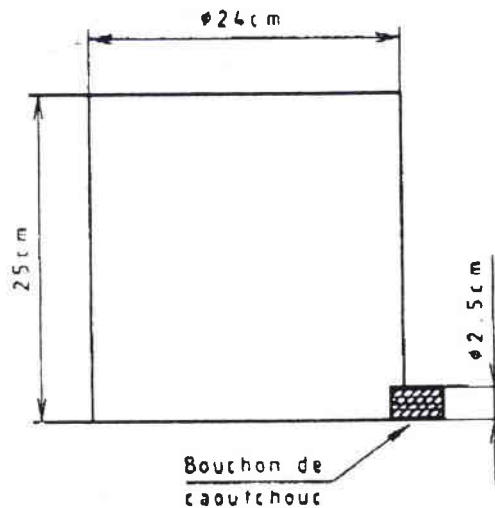


Figure A.1

Annexe B

Modes d'expression possibles des résultats d'essai

B.1 Définitions et notations

m_0 (g)	Masse d'échantillon brut utilisée pour l'essai, (100 g \pm 5 g).
m_s (g)	Masse de matière sèche contenue dans la masse m_0 déterminée suivant 4.4.4 en fonction du résidu sec à 105 °C \pm 5 °C.
V_0 (l)	Volume d'eau initial contenu dans l'échantillon pour essai $V_0 = 10^{-3} (m_0 - m_s)$
V (l)	Volume de solution de lixiviation mis en contact avec le matériau au cours d'une lixiviation et déterminé suivant 5.4.1 (pour des lixiviations successives le volume est identique à celui de la première lixiviation).
V_{11}, V_{12}, V_{13} (l)	Volumes d'éluats obtenus au cours de trois lixiviations successives.
C_1, C_2, C_3 (g/l)	Concentrations volumiques en un élément, ou en substances totales dissoutes, mesurées sur les éluats obtenus au cours de trois lixiviations successives (ces concentrations peuvent être exprimées à partir d'un contenu massique, molaire, ionique, voire de toute autre grandeur similaire). L'unité g/l est utilisée comme exemple ; pour les autres grandeurs on doit modifier l'unité des quantités et fractions solubles en conséquence.
$C_{1,2}$ et $C_{1,2,3}$ (g/l)	Concentrations respectives dans les mélanges de deux ou trois éluats.
Q_s ou q_s (g)	Quantité solubilisée au cours de l'essai comprenant la quantité lixiviée et la quantité solubilisée dans la solution aqueuse résiduelle contenue dans le matériau après séparation de l'éluat. Elle est notée q_s . La quantité cumulée sur des lixiviations successives est notée Q_s .
F ou f (g/g)	Fraction soluble définie comme la quantité solubilisée rapportée à la masse de l'échantillon pour essai. Elle sera notée f_0 pour le déchet brut et f_s quand elle est rapportée à la matière sèche. Les fractions solubles cumulées sont notées F_0 et F_s .

B.2 Modes d'expression des quantités et fractions solubles d'un élément isolé

B.2.1 Cas d'un essai de lixiviation simple

La quantité solubilisée :

$$Q_s = q_s = C_1 \cdot (V + V_0)$$

La fraction soluble sur déchet brut :

$$F_0 = f_0 = Q_s / m_0 = C_1 \cdot (V + V_0) / m_0$$

La fraction soluble sur matière sèche :

$$F_s = f_s = Q_s / m_s = C_1 \cdot (V + V_0) / m_s^*)$$

*) L'application de cette formule n'est valide que si l'on peut admettre la linéarité des phénomènes de solubilisation (ce qui n'est pas le cas lorsqu'on est au voisinage de la limite de solubilité).

B.2.2 Cas d'un essai de lixiviations successives avec caractérisation du mélange des éluats obtenus

La quantité solubilisée :

$$Q_s = C_{1,2} \cdot (2V + V_0) \text{ pour deux lixiviations } ^*)$$

$$Q_s = C_{1,2,3} \cdot (3V + V_0) \text{ pour trois lixiviations } ^*)$$

La fraction soluble sur déchet brut :

$$F_0 = Q_s / m_0$$

La fraction soluble sur matière sèche :

$$F_s = Q_s / m_s ^*)$$

B.2.3 Cas d'un essai de lixiviations successives avec caractérisation de chaque éluat obtenu

Les quantités solubilisées :

$$q_{s1} = C_1 \cdot (V + V_0)$$

$$q_{s2} = C_2 \cdot V + (C_2 - C_1) \cdot (V + V_0 - V_{11})$$

$$q_{s3} = C_3 \cdot V + (C_3 - C_2) \cdot (2V + V_0 - V_{11} - V_{12})$$

$$Q_{s1} = C_1 \cdot (V + V_0)$$

$$Q_{s2} = C_1 \cdot V_{11} + C_2 \cdot (2V + V_0 - V_{11}) ^*)$$

$$Q_{s3} = C_1 \cdot V_{11} + C_2 \cdot V_{12} + C_3 \cdot (3V + V_0 - V_{11} - V_{12}) ^*)$$

Les fractions solubles sur déchet brut :

$$f_{01} = q_{s1} / m_0$$

$$F_{01} = Q_{s1} / m_0$$

$$f_{02} = q_{s2} / m_0$$

$$F_{02} = Q_{s2} / m_0$$

$$f_{03} = q_{s3} / m_0$$

$$F_{03} = Q_{s3} / m_0$$

Les fractions solubles sur la matière sèche :

$$f_{s1} = q_{s1} / m_s ^*)$$

$$F_{s1} = Q_{s1} / m_s ^*)$$

$$f_{s2} = q_{s2} / m_s ^*)$$

$$F_{s2} = Q_{s2} / m_s ^*)$$

$$f_{s3} = q_{s3} / m_s ^*)$$

$$F_{s3} = Q_{s3} / m_s ^*)$$

**) L'application de cette formule n'est valide que si l'on peut admettre la linéarité des phénomènes de solubilisation (ce qui n'est pas le cas lorsqu'on est au voisinage de la limite de solubilité).*

B.3 Cas de la détermination de la fraction soluble globale exprimée par rapport au déchet sec

Principe

Dans les conditions de l'essai, certains composés, par exemple : le sulfate de calcium, l'hydroxyde de calcium, l'hydroxyde de magnésium, certains fluorures, bromates, iodates,... ont une solubilité limitée par un produit de solubilité conduisant à leur saturation dans l'éluat.

Dans ce cas, l'extrapolation de la fraction soluble sur sec depuis la fraction soluble sur brut n'est pas possible. La fraction soluble globale, pour laquelle il est demandé une expression par rapport au déchet sec est alors déterminée de la manière suivante : la quantité de déchet mis en lixiviation correspond à 100 g de matière sèche. Le ratio liquide sur solide est conservé à 10, mais le volume d'eau déminéralisée à ajouter, tient compte de la quantité d'eau présente dans le déchet, déduite de la teneur en matière sèche selon la norme NF ISO 11485.

Protocole

Les prescriptions des sections 4 et 5 sont modifiées de la manière suivante :

- Préparation d'un échantillon pour laboratoire contenant une quantité m_0 (g) correspondant à une quantité m_s (g) de 100 ± 5 g de matière sèche (idem aux modalités définies au paragraphe 4.2. de la présente norme).
- Soit V_0 (l) le volume d'eau initial contenu dans l'échantillon pour essai de masse m_0 :

$$V_0 = 10^{-3} (m_0 - m_s)$$

- Le volume d'eau déminéralisée V (l) sera calculé de façon à ce que le rapport du volume $(V + V_0)$ à la masse exacte de l'échantillon m_s de matière sèche soit de 1 l / 100 g.
- Les lixiviations seront conduites comme spécifié dans la section 5.
- Les concentrations C_1, C_2, C_3 (g/l) mesurent alors l'ensemble des substances dissoutes déterminées globalement par l'extrait sec. Elles se rapportent directement à la quantité de matière sèche du déchet.

Modes d'expression

Les formules de calcul pour obtenir la fraction soluble globale sur matière sèche sont identiques à celles du paragraphe B.2.1, B.2.2. et B.2.3. avec m_s correspondant à 100 g \pm 5 g de matière sèche.

B.3.1 Cas d'un essai de lixiviation simple

La quantité solubilisée :

$$Q_s = q_s = C_1 \cdot (V + V_0)$$

La fraction soluble sur matière sèche :

$$F_s = f_s = Q_s / m_s = C_1 \cdot (V + V_0) / m_s$$

B.3.2 Cas d'un essai de lixiviations successives avec caractérisation du mélange des éluats obtenus

La quantité solubilisée :

$$Q_s = C_{1,2} \cdot (2V + V_0) \text{ pour deux lixiviations } ^*)$$

$$Q_s = C_{1,2,3} \cdot (3V + V_0) \text{ pour trois lixiviations } ^*)$$

La fraction soluble sur matière sèche :

$$F_s = Q_s / m_s$$

**) L'application de cette formule n'est valide que si l'on peut admettre la linéarité des phénomènes de solubilisation (ce qui n'est pas le cas lorsqu'on est au voisinage de la limite de solubilité).*

B.3.3 Cas d'un essai de lixiviations successives avec caractérisation de chaque éluat obtenu

Les quantités solubilisées :

$$q_{s1} = C_1 \cdot (V + V_0)$$

$$q_{s2} = C_2 \cdot V + (C_2 - C_1) \cdot (V + V_0 - V_{11})$$

$$q_{s3} = C_3 \cdot V + (C_3 - C_2) \cdot (2V + V_0 - V_{11} - V_{12})$$

$$Q_{s1} = C_1 \cdot (V + V_0)$$

$$Q_{s2} = C_1 \cdot V_{11} + C_2 \cdot (2V + V_0 - V_{11}) \text{ *)}$$

$$Q_{s3} = C_1 \cdot V_{11} + C_2 \cdot V_{12} + C_3 \cdot (3V + V_0 - V_{11} - V_{12}) \text{ *)}$$

Les fractions solubles sur la matière sèche :

$$f_{s1} = q_{s1} / m_s \quad F_{s1} = Q_{s1} / m_s$$

$$f_{s2} = q_{s2} / m_s \quad F_{s2} = Q_{s2} / m_s$$

$$f_{s3} = q_{s3} / m_s \quad F_{s3} = Q_{s3} / m_s$$

*) L'application de cette formule n'est valide que si l'on peut admettre la linéarité des phénomènes de solubilisation (ce qui n'est pas le cas lorsqu'on est au voisinage de la limite de solubilité).

RESUME

Les poussières d'aciérie électriques sont générées lors du recyclage de l'acier en four à arc électrique. La présence de métaux tels que le zinc, le plomb, le cadmium ou le chrome fait de ces poussières des déchets toxiques devant subir un traitement physico-chimique d'inertage permettant leur acceptation en centre d'enfouissement technique de classe I. Bien que ces poussières soient essentiellement constituées d'oxydes de fer, elles ne peuvent pas être directement recyclées en hauts fourneaux, le zinc et le plomb étant nuisibles à son fonctionnement. La production mondiale annuelle de poussières constitue un gisement de zinc de 910 000 t. L'objectif du procédé étudié au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux est d'extraire des poussières les métaux valorisables, en laissant intacte la matrice ferreuse qui pourra être valorisée vers la sidérurgie. La composition des poussières varie selon le type de ferrailles recyclées mais les formes minéralogiques des éléments majoritaires sont sensiblement les mêmes : Fe_3O_4 , ZnO , ZnFe_2O_4 , PbOHCl . Le procédé étudié s'appuie sur un traitement hydrométallurgique des poussières, basé sur la lixiviation sélective du zinc et du plomb. Dans un premier temps, on réalise une opération de lixiviation douce utilisant un réactif complexant l'ion nitrilotriacétate $\text{N}(\text{CH}_2\text{-COO})_3^{3-}$, utilisé sous sa forme protonnée HNTA^2 . Le traitement d'un échantillonnage représentatif de poussières sidérurgiques permet l'extraction de la totalité du zinc présent sous forme ZnO à température ambiante, en une heure, pour une concentration en réactif de 1 M. Le taux de fer extrait est dans tous les cas inférieur à 3 %. La récupération du zinc et éventuellement du plomb dans le lixiviat est réalisée par précipitation de sulfures métalliques valorisables en métallurgie, le réactif lixiviant pouvant être recyclé en début du procédé. Le test AFNOR X31-210 appliqué aux résidus solides de lixiviation confirme leur acceptation C.E.T de classe I. Cependant, ils contiennent encore une quantité importante de zinc sous forme ZnFe_2O_4 . L'extraction de cet élément passe par une destruction du ferrite de zinc. Pour cela, le ferrite de zinc est traité par du chlorure ferrique hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. La réaction qui consiste en un échange de particules $\text{O}^{2-} / \text{Cl}^-$ permet de récupérer le zinc sous forme de chlorure de zinc ZnCl_2 et le fer sous forme Fe_2O_3 . La séparation des produits est obtenue par simple lixiviation aqueuse. La totalité de ZnFe_2O_4 est extraite pour un traitement à 150 °C, durant 8 h avec un rapport molaire $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} / \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ de 10. Le résidu solide ultime, concentré en fer, peut être dirigé vers la sidérurgie.

Mots clés: poussières d'aciérie électrique, lixiviation sélective, plomb, zinc, complexes, ferrite de zinc, valorisation

ABSTRACT

Production of steel in the electric arc furnace generates a dust by-product containing non-ferrous metals. Due to the presence of significant amounts of leachable compounds of zinc, lead, cadmium, chromium and nickel, EAF dust is classified as hazardous waste. These by-products are disposed in specialised landfills after stabilisation treatment using hydraulic binder. In spite of high level of iron oxides, direct recycling of dust in blast furnace or EAF is impractical because of possible operating problems. The quantity of EAF dust generated per year around the world represents a possible recovery of 910 000 tons of zinc. The objective of the process studied in the Laboratory of Materials Electrochemistry is to extract zinc and lead from EAF dust without destroy iron oxides matrix which can be recycle to the steel industry. Whatever the origin of the samples, major mineralogical forms present in these waste are Fe_3O_4 , ZnO , ZnFe_2O_4 and PbOHCl . The process consists in an hydrometallurgical treatment of waste based on selective leaching of zinc and lead. At first, a leaching is carried out with a chelating agent, the nitrilotriacetate anion $\text{N}(\text{CH}_2\text{-COO})_3^{3-}$ (NTA^{3-}), used under the protonated form HNTA^{2-} . The treatment of different EAF dust samples during an hour at room temperature with a molar solution of reagent allows the total leaching of ZnO . In all cases solubilized iron level does not exceed 3 % in mass. The recovery of zinc and lead is performed by precipitation of metallic sulphides with a solution of sodium tetrasulphide Na_2S_4 . Metallic sulphides can be use in their own metallurgy as raw materials whereas the reagent can be reuse in the process. The normalised leaching procedure AFNOR X31-210 applied to the leaching residues shows that all the samples meet acceptance thresholds in specialised landfill. However, the residues contain an important amount of zinc under ZnFe_2O_4 form. The extraction of the element requires the destruction of the ferrite structure. For this, ZnFe_2O_4 is treated by $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O}$. The reaction consists in a particles exchange $\text{O}^{2-} / \text{Cl}^-$ allowing the recovery of zinc under ZnCl_2 form and iron as hematite Fe_2O_3 . The separation of these both products is obtained by simple aqueous leaching. The whole zinc is extracted for a treatment of 8 hours at 150 °C with a molar ratio $\text{FeCl}_3, 6 \text{H}_2\text{O} / \text{ZnFe}_2\text{O}_4$ equal to 10. Ultimate solid residues, which have been concentrated in iron, can be oriented towards steel industry.