

RECHERCHE D'UN PROCÉDÉ HYDROMÉTALLURGIQUE DE VALORISATION DES POUSSIÈRES D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE

Leclerc Nathalie, Meux Éric, Lecuire Jean Marie*

*Laboratoire d'électrochimie des matériaux

Ce travail, réalisé au Laboratoire d'électrochimie des matériaux propose une valorisation des poussières d'aciérie électriques par voie hydrométallurgique en deux étapes. On réalise d'abord une lixiviation sélective du zinc et du plomb utilisant l'anion hydrogénéonitriolotriacétate qui permet la solubilisation de ZnO et PbOHCl sans altérer la matrice ferreuse. Les métaux lixiviés sont récupérés par précipitation de sulfures métalliques valorisables en métallurgie. Le réactif lixiviant est recyclé en début du procédé. Le résidu solide de lixiviation qui contient encore du zinc sous forme $ZnFe_2O_4$ est traité par $FeCl_3, 6 H_2O$. Cette opération permet d'obtenir une poussière dézincifiée, valorisable en sidérurgie.

Production of steel in the electric arc furnace generates a dust by-product containing non-ferrous metals. EAF dusts are classified as hazardous wastes and are disposed in specialised landfills after stabilisation with hydraulic binder. The process studied in the Laboratory of Materials Electrochemistry 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 hydrogenonitriolotriacetate anion. The treatment of different EAF dust samples allows the total leaching of ZnO and PbOHCl. In all cases, solubilized iron level does not exceed 3 % in mass. The recovery of metals is performed by precipitation of metallic sulphides with Na_2S_4 . Metallic sulphides can be use in their own metallurgy as raw materials whereas the reagent can be recycled in the process. The leaching residues are inert according to the leaching procedure Afnor X31-210, but contain important amounts of zinc under $ZnFe_2O_4$ form. The recovery of this element requires the destruction of the ferrite structure. For this, $ZnFe_2O_4$ is treated by $FeCl_3, 6 H_2O$ at 150 °C. The whole zinc is extracted. Ultimate solid residues, iron concentrated and free from zinc can be oriented towards steel industry.

INTRODUCTION

Les poussières d'aciérie électrique sont émises lors du recyclage de l'acier en four électrique. Elles sont essentiellement constituées d'oxydes de fer, avec une teneur moyenne en cet élément de 30 % en masse [1]. Elles contiennent également environ 20 % de zinc en masse, principalement sous les formes ZnO (zincite) et $ZnFe_2O_4$ (ferrite de zinc). La présence de métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le chrome ou le nickel fait de ces poussières des déchets toxiques qu'il est nécessaire d'éliminer. Pour cela, il existe deux voies. La première est la mise en décharge. Pour les déchets industriels spéciaux, elle s'effectue en centre d'enfouissement technique de classe I. L'acceptation des déchets solides dans ces centres est basée sur le test de lixiviation normalisé Afnor X31-210 [2]. S'il ne répond pas aux normes, le déchet doit subir un traitement de stabilisation par liants hydrauliques, avant d'être stocké. Le coût moyen du stockage et de la stabilisation s'élève à environ 1200 Francs la tonne [3]. La seconde voie d'élimination est la valorisation. L'objectif visé est d'éviter la mise en décharge. Le principe est d'extraire les métaux valorisables, tels que le zinc et le plomb et de recycler la matrice ferreuse vers la sidérurgie.

La production d'acier par la filière électrique s'élève à environ 245 Mt par an dans le monde [4]. L'élaboration d'une tonne d'acier « électrique » conduit à l'émission de 15 à 20 Kg de poussières, ce qui correspond à une production annuelle mondiale de 4.5 Mt. Ces poussières contenant en moyenne 20 % de zinc en masse, elles représentent un gisement de 910 000 tonnes annuelles. Dans un contexte d'appauvrissement des ressources minières planétaires, la valorisation de déchets riches en zinc, tels que les poussières d'aciérie électrique devient nécessaire.

À l'heure actuelle, en France, la seule alternative au stockage des poussières en centre d'enfouissement technique de classe I est la valorisation en four Waelz [5]. Ce traitement, comme la plupart des procédés pyrométallurgiques, ne permet pas la valorisation directe des poussières. En effet, le produit obtenu est un mélange d'oxydes de fer, de zinc et de plomb qui doit être traité en aval pour être valorisé dans la métallurgie du zinc. De plus, pour que ce traitement soit ren-

Tableau 1 : Composition chimique des échantillons

% massique	A	B	C	D	E
Fe	22	16	44	27	26
Zn	28	16.4	7.4	15.5	22.8
Taux de Zn sous la forme ZnO	60	70	30	52	55
Pb	7.8	1.5	0.2	2.4	1.4
Cr	0.3	7.2	0.5	0.4	0.9
Ni	0.02	2.2	0.07	0.04	0.04
Ca	4.4	5.3	0	6.1	4.4
Mn	1.7	2.6	4.4	2.6	3.8

table, la poussière à traiter doit contenir un taux de zinc supérieur à 16 % en masse ; il ne s'applique donc pas à la totalité des poussières d'aciérie électrique.

Après avoir établi un comparatif entre les procédés de valorisation existants, notre choix s'est porté vers un procédé hydrométallurgique. En effet, cette voie permet le traitement des poussières dans des conditions douces et économiquement acceptables, contrairement au procédés pyrométallurgiques. L'inconvénient majeur des procédés hydrométallurgiques existants est qu'ils ne permettent ni l'extraction du plomb, ni la lixiviation de $ZnFe_2O_4$. Nous avons donc apporté une attention particulière à ces deux points.

CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS

Les poussières étudiées proviennent toutes du recyclage d'acier au carbone à l'exception de l'échantillon B qui est issu du recyclage d'acier inox. La composition des échantillons, déterminée par analyse chimique, est reportée dans le tableau 1. Les teneurs en métaux majoritaires sont comprises entre 16 et 44 % pour le fer, et varient de 7 à 28 % pour le zinc. La teneur en plomb est anormalement élevée pour l'échantillon A, le nickel et le chrome sont quant à eux fortement présents dans la poussière d'acier inox. Le taux de zinc sous forme de zincite est dépendant du rapport molaire zinc sur fer [6]. Il est en général de l'ordre de 50 %, mais peut varier de 30 à 70 %. L'analyse radiocristallographique de l'échantillon A a permis de mettre en évidence les formes : $ZnFe_2O_4$ (ferrite de zinc), ZnO (zincite) et PbOHCl (laurionite). Des analyses complémentaires sur les autres échantillons nous ont permis de détecter les formes : Zn_2SiO_4 (willémité), $CaSiO_3$ (silicate de calcium), SiO_2 (silice) ainsi que $FeCr_2O_4$ (chromite de fer) et

Tableau 2 : Résultats du test de lixiviation Afnor X31-210 appliqué aux cinq échantillons

Paramètres	Seuils d'acceptation depuis le 01/04/98 [3]	A	B	C	D	E
pH	4 < pH < 13	8.23	11.38	10.44	11	9.32
Fraction soluble	7 %	0.97 %	1.1 %	0.13 %	0.3 %	0.4 %
Cr total (mg/Kg)	35	13.7	1750	ND	ND*	ND
Pb (mg/Kg)	35	64.3	< 5	ND	42	< 5
Zn (mg/Kg)	175	0.48	< 1	12.3	3	< 1
Ni (mg/Kg)	35	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

*ND = non détecté.

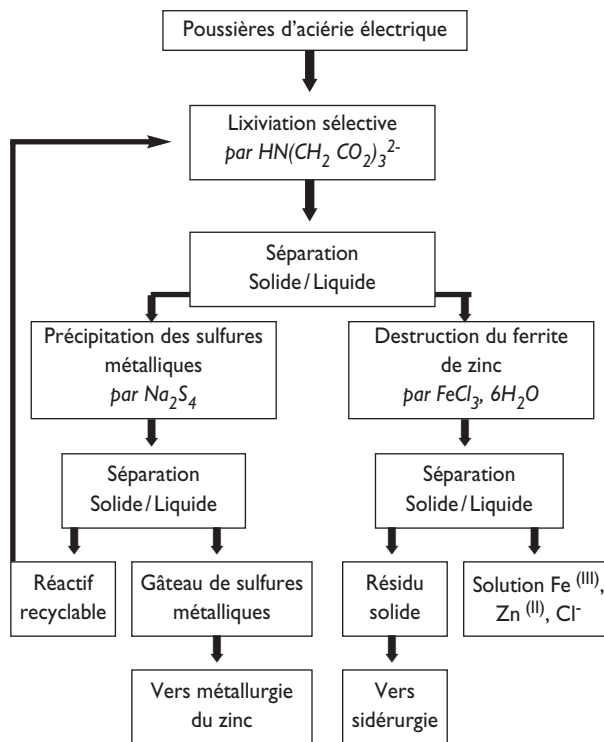


Figure 1 : Procédé étudié

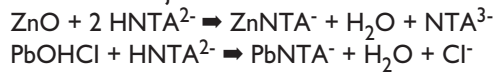
$NiCr_2O_4$ (chromite de nickel) dans la poussière d'acier inox. Le test de lixiviation normalisé Afnor X31-210 a été appliqué aux cinq échantillons. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 ou ils sont comparés aux seuils d'acceptation en centre d'enfouissement technique de classe I.

Trois des échantillons étudiés (A, B et C) ne respectent pas les critères d'acceptation et doivent donc subir un traitement de stabilisation en vue d'un stockage. D'autre part, les échantillons B, C et D contenant un taux de zinc inférieur à 16 % en masse, ils ne peuvent donc pas être valorisés en four Waelz. Sur cinq échantillons étudiés, trois ne peuvent pas être valorisés. Ce constat nous a amené à mettre au point un procédé de valorisation s'adressant à la totalité des poussières d'aciérie électrique.

Le procédé envisagé, présenté sur le synoptique de la figure 1 est basé sur une lixiviation sélective, permettant la solubilisation de ZnO et PbOHCl, sans altérer la matrice ferreuse. La récupération des métaux lixiviés doit permettre leur valorisation dans leur métallurgie d'origine ainsi que le recyclage du réactif. La valorisation totale des poussières passe par l'extraction du zinc sous forme ferrite contenu dans le résidu solide de lixiviation. Après traitement, le solide résiduel doit pouvoir être dirigé vers la sidérurgie et le zinc vers sa métallurgie. Les différentes étapes du procédé ont été étudiées sur échantillons synthétiques, puis optimisées sur l'échantillon de référence A, avant d'être appliquées à la totalité des échantillons. La forte teneur en plomb de la poussière A nous a permis d'étudier simultanément la lixiviation sélective du zinc et du plomb vis-à-vis du fer.

LIXIVIATION SÉLECTIVE

Le réactif de lixiviation sélective sélectionné est l'ion nitrilotriacétate $N(CH_2CO_2)_3^{3-}$, noté NTA^{3-} . Il est utilisé sous sa forme protonnée $HNTA^{2-}$, à un pH de 8 et à une concentration de 1 mol.L^{-1} . Les solubilités des oxydes de zinc, de plomb et de fer obtenues dans ce réactif sont respectivement de 0.48 M , 0.08 mol.L^{-1} et $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



Influence de la température

L'influence de la température sur les rendements de lixiviation est étudiée pour un rapport solide/liquide de 100 g/L . La lixiviation est pratiquée pendant une heure, à température ambiante, 50 , 80 et 110°C . Les résultats obtenus sont présentés sur la courbe de la figure 2.

Les rendements de lixiviation en zinc et en plomb augmentent sensiblement avec la température, mais il en va de même pour le fer. L'augmentation de la température conduit à une perte de sélectivité de la lixiviation. Cette dernière sera donc pratiquée à température ambiante.

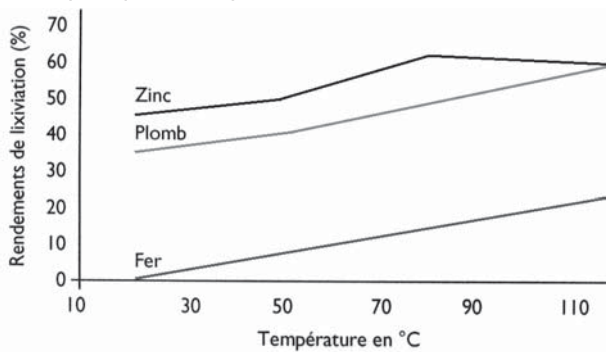


Figure 2 : Influence de la température sur les rendements de lixiviation

Influence de la quantité de réactif

Pour étudier l'influence de la quantité de réactif sur les taux de métaux lixiviés, nous avons fait varier le rapport molaire $HNTA^{2-}$ sur ZnO . L'évolution des rendements de lixiviation en zinc et en plomb obtenus pour des rapports de 4, 8 et 16, est matérialisée sur les courbes des figures 3 et 4.

L'extraction de la totalité du zinc initialement présent sous la forme ZnO , est réalisée à partir d'un rapport de 8. Le taux de plomb lixivié suit la même évolution. Les rendements de lixiviation en zinc et en plomb atteignent leur maximum, dès une heure de traitement, à partir d'un rapport molaire $HNTA^{2-} / ZnO$ de 8.

RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX LIXIVIÉS PAR PRÉCIPITATION DES SULFURES MÉTALLIQUES

Le réactif de précipitation utilisé est une solution de polysulfures de sodium (Na_2S_4). Ce réactif, moins coûteux que les sulfures alcalins, a déjà fait l'objet de nombreuses études et utilisations au laboratoire [7,8]. Le zinc et le plomb conte-

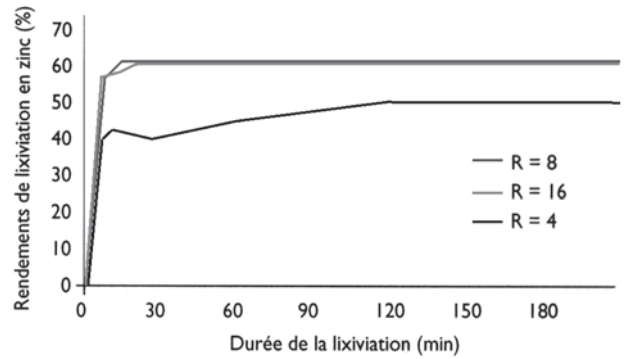


Figure 3 : Influence de la quantité de réactif sur le taux de zinc lixivié

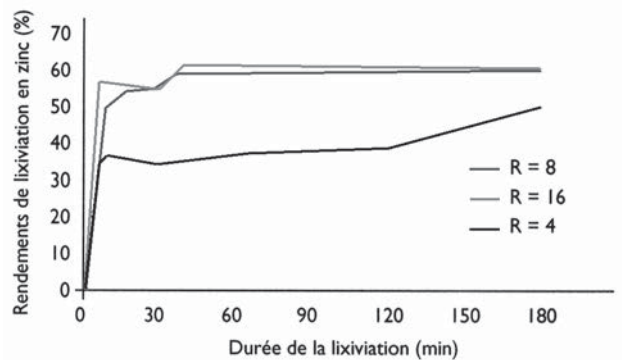
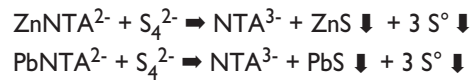


Figure 4 : Influence de la quantité de réactif sur le taux de plomb lixivié

nus dans le lixiviat provenant du traitement de l'échantillon A par $HNTA^{2-}$ sont précipités sous forme de sulfures selon les réactions suivantes :



Le tableau 3 rend compte de la teneur en métaux dans le lixiviat, avant et après précipitation des sulfures.

À l'issue de la précipitation, le réactif ne contient plus que des faibles quantités de métaux et peut être recyclé. Le gâteau de sulfures métalliques contient 44 % de ZnS , 9 % de PbS et 47 % de soufre en masse. Sa forte teneur en zinc et l'absence de fer permettent d'envisager le recyclage du gâteau vers la métallurgie du zinc, malgré l'important taux de soufre.

Tableau 3 : Concentrations en métaux dans le lixiviat

Concentration (g/L)	Lixiviat initial	Lixiviat après précipitation des sulfures métalliques
Fe	0.27	0.25
Zn	8.33	0.12
Pb	2	$< 10^{-3}$
Cu	$6.4 \cdot 10^{-2}$	0

ANALYSE DU RÉSIDU SOLIDE DE LIXIVIATION

Le tableau 4 regroupe les analyses chimiques et radiocristallographiques ainsi que les résultats du test de lixiviation Afnor X31-210, obtenus sur l'échantillon initial et le résidu solide de lixiviation.

Tableau 4 : Caractérisation du résidu solide de lixiviation

	Poussière A brute	Résidu solide de lixiviation
Fe (% en masse)	22	30
Zn (% en masse)	28	16
Pb (% en masse)	7,8	4,2
Analyse radiocristallographique		
	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 AFNOR X 31-210		
Pb (mg/Kg)	64,3	< 1
Zn (mg/Kg)	0,48	ND
pH	8,23	6,8
Fraction soluble	0,97 %	0

La teneur en fer du résidu solide de lixiviation augmente de 35 % alors que les teneurs en zinc et en plomb diminuent de moitié. L'analyse minéralogique confirme la disparition des formes ZnO et PbOHCl. Les résultats du test de lixiviation Afnor X31-210, montrent que contrairement à la poussière initiale, le solide résiduel respecte les critères d'acceptation en CET de classe I. Mais il contient encore 16 % de zinc en masse, sous la forme ZnFe₂O₄, qu'il est nécessaire d'extraire.

TRAITEMENT DU FERRITE DE ZINC

Le ferrite de zinc adopte une structure cristallographique très stable de type spinelle et l'extraction du zinc qu'il contient passe par la destruction du réseau cristallin. Les travaux de Francis Humbert [9, 10] ont permis de choisir comme réactif de lixiviation le chlorure ferrique hexahydraté, FeCl₃, 6 H₂O, qui agit sur le ferrite de zinc à partir de 100°C suivant la réaction: $ZnFe_2O_4 + 2FeCl_3, 6H_2O \rightleftharpoons ZnFe_2O_3 + 4HCl + 10H_2O$ 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 Fe₂O₃, et doit permettre une extraction aisée du zinc par lixiviation aqueuse.

Le traitement du résidu solide de lixiviation de l'échantillon A par HNTA²⁻ à 150°C durant 8 heures et pour un rapport molaire FeCl, 6 H₂O / ZnFe₂O₄ de 10, permet l'extraction de la totalité du zinc initialement présent. L'évolution des teneurs en zinc et en fer dans les résidus solides issus des traitements HNTA²⁻ et FeCl³, 6 H₂O est représentée sur le diagramme de la figure 5.

Le solide issu des deux traitements ne contient plus que des traces de zinc et voit sa teneur en fer doublée. Le lixiviat est une solution de chlorure de zinc et de fer (III). Le zinc peut être séparé du fer par précipitation de l'hématite [11] ou en utilisant l'échange d'ions [9].

APPLICATION DU PROCÉDÉ AUX DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE POUSSIÈRES D'ACIÉRIE ÉLECTRIQUE

Rendements de lixiviation du zinc

La figure 6 regroupe les rendements d'extraction du zinc

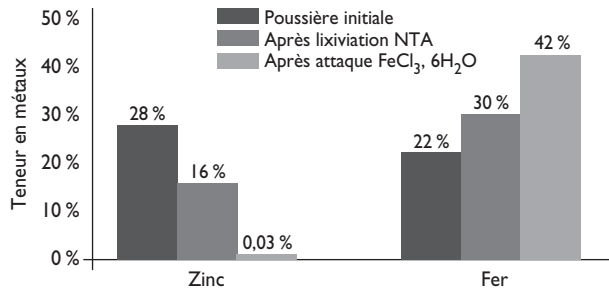


Figure 5 : Évolution des teneurs en zinc et en fer dans les résidus solides de lixiviation

obtenus après lixiviation HNTA²⁻ et traitement FeCl₃, 6 H₂O, pour chaque échantillon étudié. Puisque la majeure partie du zinc contenu dans l'échantillon C est sous la forme ferrite, cette poussière n'a subi que le traitement au chlorure ferrique. Les rendements de dézincification dépassent 90 % pour la plupart des échantillons. Seul le traitement de la poussière C ne permet pas d'atteindre ce taux, car le zinc est présent en partie sous la forme Zn₂SiO₄. Dans le cas de l'échantillon A, la quasi-totalité du zinc peut être extraite à l'issue des deux opérations de lixiviation.

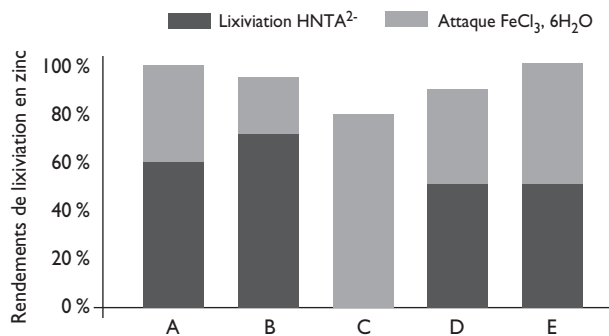


Figure 6 : Rendements de lixiviation en zinc

Composition des gâteaux de sulfures métalliques

La composition des gâteaux de sulfures métalliques obtenus à l'issue des traitements de chaque échantillon est présentée sur l'histogramme de la figure 7.

Tous les gâteaux de sulfure contiennent environ 30 % de zinc en masse. Les teneurs en plomb sont très faibles, environ 0,8% en masse, excepté dans le cas particulier de l'échantillon A. La composition moyenne des gâteaux de sulfure obtenus peut être comparée à celle des concentrés de blende (tableau 5) [4]. Même si leur teneur en zinc est inférieure à celle des concentrés de Blende, les gâteaux de sulfures produits ont l'avantage de ne pas contenir de fer. Lors du grillage, il n'y aura donc pas de formation possible de ferrite et la calcine pourra être traitée dans des conditions douces par les procédés classiques d'hydrométallurgie du zinc.

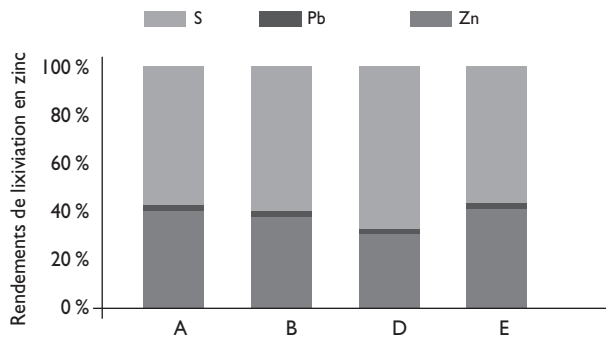


Figure 7 : Composition élémentaire des gâteaux de sulfures métalliques

Tableau 5 : Composition comparée des gâteaux de sulfures et des concentrés de Blende		
	Gâteaux de sulfures produits	Concentré de Blende
Zn	33 %	50 %
Fe	0 %	11 %
Pb	≈ 1 %	1 %
S	65 %	31 %

Évolution de la teneur en fer dans les solides résiduels

La figure 8 représente l'évolution de la concentration en fer dans les solides après traitement des échantillons étudiés. Les poussières étudiées, dans leur majeure partie, voient leur 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. Dans le procédé de valorisation hydrométallurgique Ezinex [12], le résidu solide de lixiviation au chlorure d'ammonium 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 en masse. Or, ce résidu est recyclé en aciérie électrique à raison de 1 % en masse de la charge. Le recyclage du résidu solide issu de notre procédé, doit donc également être réalisable en aciérie électrique. Etant donné le faible taux de zinc

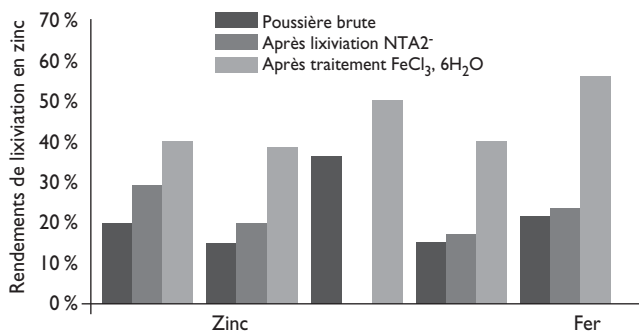


Figure 8 : Évolution de la concentration en fer dans les solides issus des deux lixiviations

résiduel (2 %), la proportion de solide incorporé dans la charge peut être largement supérieure à 1%. Dans le cas où la totalité du zinc et du plomb sont extraits, le résidu solide de lixiviation peut être dirigé vers le haut fourneau.

CONCLUSION

Ce travail a permis de mettre au point un procédé hydrométallurgique de valorisation des poussières d'aciérie électrique, au stade laboratoire. Il est basé sur une lixiviation sélective des oxydes de zinc et de plomb par l'ion hydrogénéonitriolo-triacétate. Le lixiviat traité par une solution de polysulfures conduit à des gâteaux de sulfures métalliques valorisables dans la métallurgie du zinc et permet le recyclage du réactif. Une lixiviation au chlorure ferrique hexahydraté du résidu solide permet d'extraire la totalité du zinc sous forme ferrite. Le solide final est concentré en fer et peut être dirigé vers la sidérurgie. Ce procédé est modulable selon la composition de la poussière à traiter. En effet, si le zinc qu'elle contient est intégralement sous la forme ZnO, la poussière ne subira que la première étape du traitement. Si au contraire c'est le taux de ferrite qui prédomine, seul la lixiviation au chlorure ferrique sera pratiquée. Enfin, ce procédé est applicable à d'autres solides contenant des oxydes métalliques. Son efficacité a été testée sur des composés riches en zinc : la calcine, qui est issue du grillage de concentré de Blende, et sur un oxyde de type Waelz, provenant d'un traitement pyrométallurgique de poussières. Le rendement global d'extraction du zinc est de 99,5 % pour le traitement de la calcine. Seule la forme willémitte Zn₂SiO₄ n'est pas lixiviée. En ce qui concerne l'oxyde de type Waelz, la totalité du zinc est extraite après les lixiviations HNTA²⁻ et chlorure ferrique hexahydraté. Le procédé mis en place pour le traitement des poussières d'aciérie électrique est donc transposable à d'autres composés oxydés à forte teneur en zinc.

* Leclerc Nathalie, Meux Éric, Lecuire Jean Marie
 Leclerc@ipli.sciences.univ-metz.fr – Meux@ipc.sciences.univ-metz.fr –
 lecuire@sciences.univ-metz.fr – Laboratoire d'électrochimie des matériaux
 – UFR SciFA, ile du Saulcy, 57045 Metz cedex.

Bibliographie

[1] Rajeh Z., Faisal H., Abdulaziz I., *Cement and Concrete research*, 27(2) (1997) : 267-278.
 [2] Normalisation française. Afnor X31-210.
 [3] Communication orale datée du 19 mars 1999, avec Mr Horchmann, Directeur du Centre d'enfouissement technique de classe I de Jeandelaincourt (54).
 [4] Site Internet de la Société française de chimie. Adresse Internet : www.sfc.fr
 [5] Murat M., *Valorisation des déchets et des sous-produits industriels*. Ed Masson. (1981).
 [6] Hubert J.C., Patissou F., Rocaboiss P., Faral M., Ablitzer D., *Second European conference on chemical engineering*. Montpellier, Septembre 1999.
 [7] Meux E., *Les polysulfures : réactifs d'inertage des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques*. Thèse de l'Université de Metz, 1994.
 [8] Muller P., *Gestion des déchets minéraux industriels : de l'inertage à la valorisation matière*. Thèse de l'Université de Metz, 1997.
 [9] Humbert F., *Comportements comparés des oxydes de fer libres et des ferrites de zinc dans les réactions d'échange de particules O²⁻ et Cl⁻. Application à la valorisation des déchets sidérurgiques*. Thèse de l'université de Nancy, 1983.
 [10] Lecuire JM., Humbert F., *Étude comparée du comportement des oxydes de fer libres et des ferrites de zinc. Application à la valorisation des déchets sidérurgiques*. Compte rendu de l'ATP CNRS, AI 033569. 1982.
 [11] Riverosn P.A., Dutrizac J.E., *Hydrometallurgy*, 46 (1997) : 85 – 104.
 [12] Dutrizac, J.E., Chen, T.T., *Canmet*. Adresse Internet : www.nrcan.gc.ca