

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau, Terre et Environnement

**VALORISATION DES RÉSIDUS DE SERPENTINE PAR EXTRACTION
DU MAGNÉSIUM AU MOYEN DE PROCÉDÉS HYDROMÉTALLURGIQUES**

Par

Sébastien Chouinard

Mémoire présenté
pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)

Jury d'évaluation

Examineur Externe

Jean-Sébastien Dubé
École de Technologie Supérieure
Université du Québec

Examineur Interne

Mario Bergeron
INRS-Eau, Terre et Environnement

Directeur de Recherche

Guy Mercier
INRS-Eau, Terre et Environnement

Codirecteurs de Recherche

Jean-François Blais
INRS-Eau, Terre et Environnement

Patrick Drogui
INRS-Eau, Terre et Environnement

Janvier 2006

REMERCIEMENTS

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur de recherche, Guy Mercier, pour avoir permis la présente recherche ainsi que pour son soutien financier durant mes études graduées. Son dévouement au cours de mon mémoire ainsi que son sens de l'humour et sa bonne humeur furent des plus appréciés. Je souligne aussi l'implication de Jean-François Blais, co-directeur de recherche, dont les idées pertinentes furent des plus utiles à la réalisation de ce mémoire. Évidemment, je ne peux passer à côté de monsieur Patrick Drogui, co-directeur de recherche, dont les recommandations et le support morale contribuèrent à la qualité de mon travail.

Il importe aussi de souligner mes confrères et consoeurs de l'INRS-ETE pour leurs implications et leurs conseils judicieux tout au long de mon cheminement. Je remercie aussi professionnels et techniciens de laboratoires dont plus particulièrement Myriam Chartier et Michelle Geoffroy-Bordeleau ainsi que le personnel de l'INRS-ETE pour leur disponibilité et leur patience qui fut grandement appréciée. Enfin, la conception de ce mémoire est grandement attribuable au centre INRS pour son soutien administratif et financier.

En terminant, un remerciement tout particulier à ma conjointe pour m'avoir accompagné tout au long de ce mémoire.

RÉSUMÉ

La présente recherche vise la récupération des résidus miniers d'exploitation du chrysotile (REC) de la compagnie *Lab Chrysotile* située à Thetford-Mines au Québec (Canada). En effet, des analyses ont démontré que ces résidus de silicate de magnésium contiennent environ 25% de magnésium sur une base sèche. Il s'avère donc intéressant d'explorer une façon de récupérer ce magnésium par un procédé rapide et peu coûteux. Des techniques de récupération du magnésium dans des silicates de magnésium existent déjà. Ces dernières se font surtout par lixiviation dans l'acide chlorhydrique, purification par précipitation sélective et électroplacage en sels fondus qui se fait à des températures avoisinantes les 1 000°C. Notre mandat est donc de développer une méthode qui consiste à récupérer le magnésium sous forme métal, ou de sel, commercialisable. La technique consiste d'abord à caractériser les résidus afin de connaître les fractions dans lesquelles se retrouve majoritairement le magnésium. La lixiviation de ces fractions se fait alors en présence d'acide sulfurique (12 N) qui est moins coûteux que l'acide chlorhydrique et qui ne génère pas de résidus chlorés potentiellement nuisibles pour l'environnement. Un lavage des résidus filtrés permet par la suite une récupération supplémentaire du magnésium soluble. La purification du lixiviat se base sur des principes de solubilité relative des métaux en solution. L'ajout d'une base forte comme le NaOH ou le $Mg(OH)_2$ dans le lixiviat provoque la précipitation séquentielle des différents métaux en fonction du pH de la solution qui est amenée entre pH 8,0 et 8,5. Une étape d'électro-oxydation peut être ajoutée afin d'affiner la purification de la solution (enlèvement de Mn et Fe surtout) contenant le magnésium soluble qui est très difficile à plaquer en milieux aqueux. Toutefois, le sel de magnésium sous forme de brucite ($Mg(OH)_2$) a été obtenu à la suite de la purification par ajout de NaOH ou de $Mg(OH)_2$ jusqu'à saturation et un ajout subséquent de NaOH jusqu'à l'obtention d'un pH permettant la précipitation complète du magnésium. Enfin, la pâte qui est composée essentiellement de sels de magnésium et de sodium est filtrée sous vide et placée à l'étuve où un résidu de mirabilite (Na_2SO_4) et de brucite $Mg(OH)_2$ est obtenu. Une nouvelle solubilisation et filtration du sel obtenu (riche en brucite) pourrait permettre d'éliminer une bonne partie du sodium qui persiste dans le résidu final. Le prix sur le marché en 2003 du $Mg(OH)_2$ solide très pur se situait autour de 900 \$US/t.m., tandis que sous forme liquide celui-ci était d'approximativement 240 \$US/t.m. Le coût des réactifs du procédé à la soude est d'environ 1 700 \$Can/t.m. de résidus de chrysotile, tandis que la valeur potentielle du magnésium total contenu dans les résidus d'amiante, recueilli sous forme $Mg(OH)_2$, est d'environ 700 \$Can/t.m. de résidu de chrysotile traité. Toutefois, le coût du procédé à la brucite, quant à lui, n'est que de 730 \$Can/t.m. de résidu de chrysotile traité, si l'on considère une récupération de 100% de la brucite utilisée pour l'étape de purification. Ainsi, deux filières de production de sels de magnésium sont proposées. Les deux sont efficaces techniquement mais le bilan économique démontre que les coûts d'exploitation de ces technologies surpassent les revenus potentiels. Des améliorations devraient donc être recherchées afin de réduire les coûts associés à ces deux nouvelles technologies.

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1

1	REVUE DE LA LITTÉRATURE	3
1.1	PRODUCTION MINIÈRE DU CHRYSOTILE AU QUÉBEC	3
1.1.1	<i>Historique</i>	3
1.1.2	<i>Procédé d'extraction de la fibre chrysotile</i>	5
1.2	ORIGINE ET CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU CHRYSOTILE	10
1.2.1	<i>Origine, formation et composition</i>	10
1.2.2	<i>Amiante et santé humaine</i>	18
1.2.3	<i>Utilisation et commercialisation du magnésium</i>	21
1.3	MÉTHODES CONVENTIONNELLES POUR LA PRODUCTION DE SELS DE MAGNÉSIUM	26
1.3.1	<i>Récupération du Mg contenu dans les boues de fonderies</i>	31
1.3.2	<i>Production de MgCl₂ anhydre</i>	32
1.3.3	<i>Production d'un concentré pur d'une solution de MgCl₂</i>	33
1.3.4	<i>Séparation de Mg de la dolomitique phosphate par lixiviation à l'acide sulfurique</i>	35
1.3.5	<i>Production d'une solution pure de chlorure de Mg à partir de silicates de Mg</i>	37
1.3.6	<i>Méthode pour la production de MgCl₂</i>	38
1.3.7	<i>Purification du sel de Mg en solution avec du sel ferreux et du Mg(OH)₂</i>	40
1.3.8	<i>Solubilisation du Mg contenu dans l'hydroxyde de Mg</i>	41
1.3.9	<i>Récupération de Mg contenu dans les silicates de Mg</i>	42
1.3.10	<i>Procédé industriel pour la préparation de magnésie à haute pureté</i>	43
1.3.11	<i>Production de Mg et autres chlorures de métal à partir de silicates de Mg</i>	44
1.3.12	<i>Production de MgO ou de magnésium métal par utilisation d'eau de mer</i>	45
1.4	MÉTHODES CONVENTIONNELLES POUR LA PRODUCTION DE MAGNÉSIUM MÉTAL	46
1.5	DIAGRAMME RÉCAPITULATIF DES TRAITEMENTS DE MINÉRAIS PAR VOIE HUMIDE	50
1.6	STRATÉGIE DE PURIFICATION BASÉE SUR LA NEUTRALISATION ET SUR LES KPS	52
1.7	HYPOTHÈSES ET OBJECTIFS DE RECHERCHE	57

CHAPITRE 2

2	MÉTHODOLOGIE	59
2.1	ÉCHANTILLONNAGE ET PRÉPARATION DES RÉSIDUS D'EXPLOITATION DU CHRYSOTILE (REC)	59

2.1.1	<i>Échantillonnage</i>	59
2.1.2	<i>Préparation des résidus</i>	59
2.2	TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE	61
2.2.1	<i>Lixiviation des REC</i>	61
2.2.2	<i>Purification du lixiviat des REC</i>	62
2.2.2.1	Neutralisation et précipitation sélective en présence de NaOH.....	62
2.2.2.2	Neutralisation et précipitation sélective en présence de Mg(OH) ₂	63
2.2.2.3	Neutralisation et précipitation sélective au Ca(OH) ₂	64
2.2.2.4	Oxydation chimique	64
2.2.2.5	Traitement électrochimique	65
2.2.3	<i>Précipitation du sel de magnésium</i>	65
2.2.3.1	Solution issue de la neutralisation au NaOH	66
2.2.3.2	Solution issue de la neutralisation au Mg(OH) ₂	66
2.3	MÉTHODES ANALYTIQUES	67
2.3.1	<i>Concentration en éléments inorganiques</i>	67
2.3.2	<i>Analyse granulochimique</i>	67
2.3.3	<i>Analyse au DRX</i>	67
2.3.4	<i>Test de TCLP</i>	68
2.3.5	<i>Mesure du pH et du POR</i>	68
2.3.6	<i>Réactifs et évaluation des coûts du procédé à la soude et la brucite</i>	68

CHAPITRE 3

3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	69
3.1	CARACTÉRISATION DES REC.....	69
3.1.1	<i>Distribution massique des REC</i>	69
3.1.2	<i>Composition chimique des REC</i>	71
3.2	DÉTERMINATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE LIXIVIATION DES REC	73
3.2.1	<i>Effet du type d'acide et de la température sur les REC</i>	73
3.2.2	<i>Effet du temps sur les essais de lixiviation des REC</i>	75
3.2.3	<i>Effet de la concentration d'acide sulfurique 36N sur les REC</i>	77
3.2.4	<i>Sélection des paramètres pour la lixiviation des REC</i>	81
3.3	PURIFICATION DU LIXIVIAT PAR NEUTRALISATION	83
3.3.1	<i>Dynamique de la précipitation sélective d'éléments indésirables</i>	83

3.3.2	<i>Résultats relatifs à la neutralisation optimisé portant sur des essais à grands volumes</i>	89
3.3.3	<i>Comportement du Na₂SO₄ dans le lixiviat neutralisé</i>	91
3.3.4	<i>Neutralisation et précipitation sélective au Ca(OH)₂</i>	92
3.3.5	<i>Neutralisation et précipitation sélective au Mg(OH)₂</i>	92
3.4	PURIFICATION DU LIXIVIAT PAR OXYDATION	93
3.4.1	<i>Élimination du fer et du manganèse par oxydation chimique</i>	93
3.4.2	<i>Élimination du fer et du manganèse par oxydation électrochimique</i>	94
3.5	PRÉCIPITATION DU MAGNÉSIUM ET PRODUCTION DE SELS DE MAGNÉSIUM	99

CHAPITRE 4

4	PROCÉDÉ COMPLET DE PRODUCTION DE SELS DE MAGNÉSIUM À PARTIR DE RÉSIDUS D'EXPLOITATION DU CHRYSOTILE (REC)	101
4.1	PROCÉDÉ UTILISANT LA SOUDE COMME AGENT PRÉCIPITANT	101
4.1.1	<i>Description du procédé</i>	101
4.1.2	<i>Bilan massique et volumique du procédé</i>	106
4.1.2.1	Bilan volumique	106
4.1.2.2	Bilan du magnésium (Mg)	107
4.1.2.3	Bilan du fer (Fe) et du manganèse (Mn)	107
4.1.2.4	Bilan du nickel (Ni), du chrome (Cr) et de l'aluminium (Al)	108
4.1.2.5	Bilan de sodium (Na) et du sulfate (SO ₄)	109
4.2	PROCÉDÉ UTILISANT L'ACTION COMBINÉE DE BRUCITE ET SOUDE COMME AGENTS PRÉCIPITANTS	110
4.2.1	<i>Description du procédé</i>	110
4.2.2	<i>Bilan massique et volumique du procédé</i>	115
4.2.2.1	Bilan volumique	115
4.2.2.2	Bilan du magnésium (Mg)	116
4.2.2.3	Bilan du fer (Fe) et du manganèse (Mn)	117
4.2.2.4	Bilan du nickel (Ni), du chrome (Cr) et de l'aluminium (Al)	118
4.2.2.5	Bilan de sodium (Na) et du sulfate (SO ₄)	118
4.3	CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS DE PROCÉDÉ	121
4.3.1	<i>Analyse au DRX</i>	121
4.3.2	<i>Test de TCLP</i>	126
4.4	BILAN ÉCONOMIQUE	127

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	129
-------------------------------------	-----

ANNEXE A

RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS DE SERPENTINE (REC) PROVENANT DE LA MINE <i>LA BELL</i>	137
---	-----

A1. DISTRIBUTION MASSIQUE DES REC PROVENANT DE LA MINE <i>LA BELL</i>	139
---	-----

A2. COMPOSITION CHIMIQUE DES REC PROVENANT DE LA MINE <i>LA BELL</i>	140
--	-----

ANNEXE B

RÉSULTATS DES ESSAIS DE TRAITEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES LIXIVIATS DE REC	143
---	-----

B1. ÉLECTRO-OXYDATION DES REC	144
-------------------------------------	-----

B2. ESSAIS AVEC AJOUT DE NaCl	148
-------------------------------------	-----

B3. DÉMONSTRATION DE L'IMPOSSIBILITÉ DE PLAQUER LE MAGNÉSIUM EN MILIEU AQUEUX	154
---	-----

B4. ESSAIS D'ÉLECTRO-OXYDATION SUR DES SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES RICHE EN FER	156
--	-----

ANNEXE C

RÉSULTATS DE DIVERS TESTS DE NEUTRALISATION DE LIXIVIATS DE REC	159
---	-----

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Composition chimique (en %) d'une magnésite et d'une serpentine toutes deux de faible qualité et provenant de la province de Québec (Nagamori et al., 1991)	15
Tableau 2	Analyse chimique (en %) des variétés de chrysotile provenant des quatre principaux pays producteurs. La proportion de chaque élément est donnée en pourcentage (Skinner, 1988)	16
Tableau 3	Risques de décès associés à l'exposition à certains événements pour une personne vivant 70 ans dans une population de 100 000 individus (Commins, 1985)	20
Tableau 4	Prix en dollars américains par tonne de différents composés de magnésium pour les années 2000, 2001 et 2003. De légères différences de prix pourraient exister avec ceux actuels (USGS, 2003)*	25
Tableau 5	Synthèse des divers procédés révélés par les inventeurs et/ou les compagnies.....	27
Tableau 6	Composition chimique de la solution finale obtenue pour le brevet US6,409,980.....	31
Tableau 7	Matrice des technologies présentant les principaux brevets portant sur la production de magnésium métal	48
Tableau 8	Constante d'équilibre du produit de solubilité (K_{ps}) pour certaines molécules contenant du magnésium à 25°C et I=0 (Smith et al., 1974).....	55
Tableau 9	Distribution massique (% p/p) des différentes fractions granulométriques des REC provenant de la mine <i>La Nationale</i> (Thetford-Mines, Québec, Canada)	69
Tableau 10	Concentration (mg/kg m.s.) des cations majeurs (exception faite du silicium) composants les REC provenant de la mine <i>La Nationale</i> en fonction des fractions tamisées	71
Tableau 11	Effet du type d'acide utilisé, en présence ou non d'une source externe de chaleur, lors des essais de lixiviation des résidus de serpentine	74
Tableau 12	Effet de la concentration en acide sulfurique 36N sur les résidus de serpentine au cours d'une lixiviation de 30 min. La réaction est suivie d'une filtration de 10 à 15 min au cours de laquelle les résidus sont lavés à l'eau distillée.....	78
Tableau 13a	Rendement de récupération du magnésium lors de la lixiviation à l'acide sulfurique 36N (35% v/v) en absence de chauffage.....	82

Tableau 14	Essais de précipitation sélective d'éléments indésirables pour le groupe de lixiviation P-0 à P-11. La densité de pulpe des lixiviats variait entre 12 et 16%. L'augmentation du pH a été effectuée par ajout de NaOH (20N) jusqu'à la valeur désirée.....	88
Tableau 15	Essais de précipitation sélective d'éléments indésirables pour les groupes de lixiviation P-12 à P-19*. Les lixiviats neutralisés ont une densité de pulpe d'environ 17% et le pH fut augmenté par ajout de NaOH (20N)	90
Tableau 16	Comparaison de l'efficacité de l'oxydation chimique au peroxyde d'hydrogène et à l'air ambiant sur la concentration résiduelle en fer et en manganèse. À noter que les traitements n'ont aucune incidence sur le magnésium	93
Tableau 17	Élimination du fer et du manganèse contenu dans les REC par voie électrochimique	95
Tableau 18a	Bilan volumique et massique des éléments majeurs du procédé de production de sels de magnésium à partir de 1 kg de résidus d'exploitation de la chrysotile (REC).....	104
Tableau 19	Composition (%) du résidu (R ₅) analysée au COREM.....	109
Tableau 20a	Bilan massique et volumique des éléments majeurs du procédé complet de récupération du magnésium contenu dans les REC par purification à la brucite et purification à la soude	113
Tableau 20b	Bilan des étapes 1, 2 et 3 du procédé complet de récupération du magnésium contenu dans les REC par purification à la brucite et purification à la soude	114
Tableau 21	Bilan du magnésium sur trois essais de purification et de récupération du Mg contenu dans les REC par le procédé à la brucite et à la soude	116
Tableau 22	Essais d'enlèvement du sodium contenu dans 50 g du résidu final riche en Mg(OH) ₂ . Trois lavages pratiqués avec une quantité d'eau distillée croissante et maintenue à une température de 60°C furent ainsi obtenus pour chaque essai de 50 g du résidu final	120
Tableau 23	Résultats du TCLP pour l'introduction de 50 g d'un résidu donné dans un volume de 1 L.....	126
Tableau 24	Bilan économique établi lors du procédé complet de production de sels de magnésium à partir des résidus d'exploitation de la chrysotile (REC). Les données sont des approximations des résultats de différents essais.....	127

Tableau 25	Distribution massique (% p/p) des différentes fractions granulométriques des REC provenant de la mine <i>La Bell</i>	139
Tableau 26	Concentration* (g/kg m.s.) des cations majeurs (exception faite du silicium) composants les REC fins provenant de la mine <i>La Bell</i> en fonction des fractions tamisées	140
Tableau 27	Concentration* (g/kg m.s.) des cations majeurs (exception faite du silicium) composants les REC grossiers provenant de la mine <i>La Bell</i> en fonction des fractions tamisées	140
Tableau 28	Essai (I ₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de graphite. Une intensité de 0,5 A fut appliquée pendant 90 min.....	144
Tableau 29	Essai (I ₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de graphite. Une intensité de 1,0 A fut appliquée pendant 90 min.....	144
Tableau 30	Essai (I ₃) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO ₂ . Une intensité de 4,0 A fut appliquée pendant 90 min.....	145
Tableau 31	Essai (J ₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO ₂ . Une intensité de 10 A fut appliquée pendant 90 min.....	145
Tableau 32	Essai (Q ₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une intensité de 10 A fut appliquée pendant 90 min.....	146
Tableau 33	Essai (R ₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une intensité de 10 A fut appliquée pendant 90 min.....	146
Tableau 34	Essai (R ₃) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une intensité de 10 A fut appliquée pendant 90 min.....	147
Tableau 35	Essai (J ₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO ₂ . Une intensité de 15 A fut appliquée pendant 90 min.....	147

Tableau 36	Essai (L ₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 0,2 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	148
Tableau 37	Essai (N ₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 0,2 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	148
Tableau 38	Essai (P ₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 0,2 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	149
Tableau 39	Essai (R ₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 0,2 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	149
Tableau 40	Essai (N ₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 0,5 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	150
Tableau 41	Essai (S ₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 0,5 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	150
Tableau 42	Essai (N ₃) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 1,0 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	151
Tableau 43	Essai (L ₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 1,0 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	151
Tableau 44	Essai (L ₃) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 2,0 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	152

Tableau 45	Essai (P ₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 2,0 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	152
Tableau 46	Essai (Q ₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une concentration de 0,04M H ₂ O ₂ a été ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	153
Tableau 47	Essai (N ₁) de placage du magnésium sur le lixiviat des REC avec une cathode en cuivre et une anode de Ti/RuO ₂ . Une intensité de 30 A a été appliquée pendant une période de 60 min	154
Tableau 48	Essai (N ₂) de placage du magnésium sur le lixiviat des REC avec une cathode en cuivre et une anode de Ti/RuO ₂ . Une intensité de 40 A a été appliquée pendant une période de 75 min	154
Tableau 49	Essai (S ₂) de placage du magnésium sur le lixiviat des REC avec une cathode en cuivre et une anode de Ti/RuO ₂ . Une intensité de 40 A a été appliquée pendant une période de 60 min	155
Tableau 50	Essai (SPAG) d'électro-oxydation sur une solution synthétique avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO ₂ . Une quantité de sulfate ferreux diluée dans 2% HCl a été ajoutée à la solution. Une intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 60 min	156
Tableau 51	Essai (SPAH) d'électro-oxydation sur une solution synthétique avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO ₂ . Une quantité de sulfate ferreux et 2,0 g NaCl/L ont été ajoutées à la solution. Une intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 60 min	156
Tableau 52	Essai (SPAA) d'électro-oxydation sur une solution synthétique avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO ₂ . Une quantité de fer diluée dans 10% HCl a été ajoutée à la solution. Une intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min.....	157
Tableau 53	Essai (SPAD) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO ₂ . Une quantité de sulfate ferreux a été ajoutée à la solution. Une intensité de 2 A a été appliquée pendant une période de 60 min.....	157
Tableau 54	Essai (SPAE) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode en aluminium et une anode de Ti/RuO ₂ . Une quantité de sulfate ferreux a été ajoutée à la solution. Une intensité de 2 A a été appliquée pendant une période de 60 min.....	158

Tableau 55	Essais de précipitation sélective à la soude d'éléments indésirables présents dans les REC pour les groupes de lixiviation I, J et K.....	160
Tableau 56	Essais de précipitation sélective à la soude d'éléments indésirables présents dans les REC pour les groupes de lixiviation L, M et N.....	161
Tableau 57	Essais de précipitation sélective à la soude d'éléments indésirables présents dans les REC pour les groupes de lixiviation P, Q et R.....	162
Tableau 58	Essais de précipitation sélective à la soude d'éléments indésirables présents dans les REC pour les groupes de lixiviation S, T et V	163

LISTE DES FIGURES

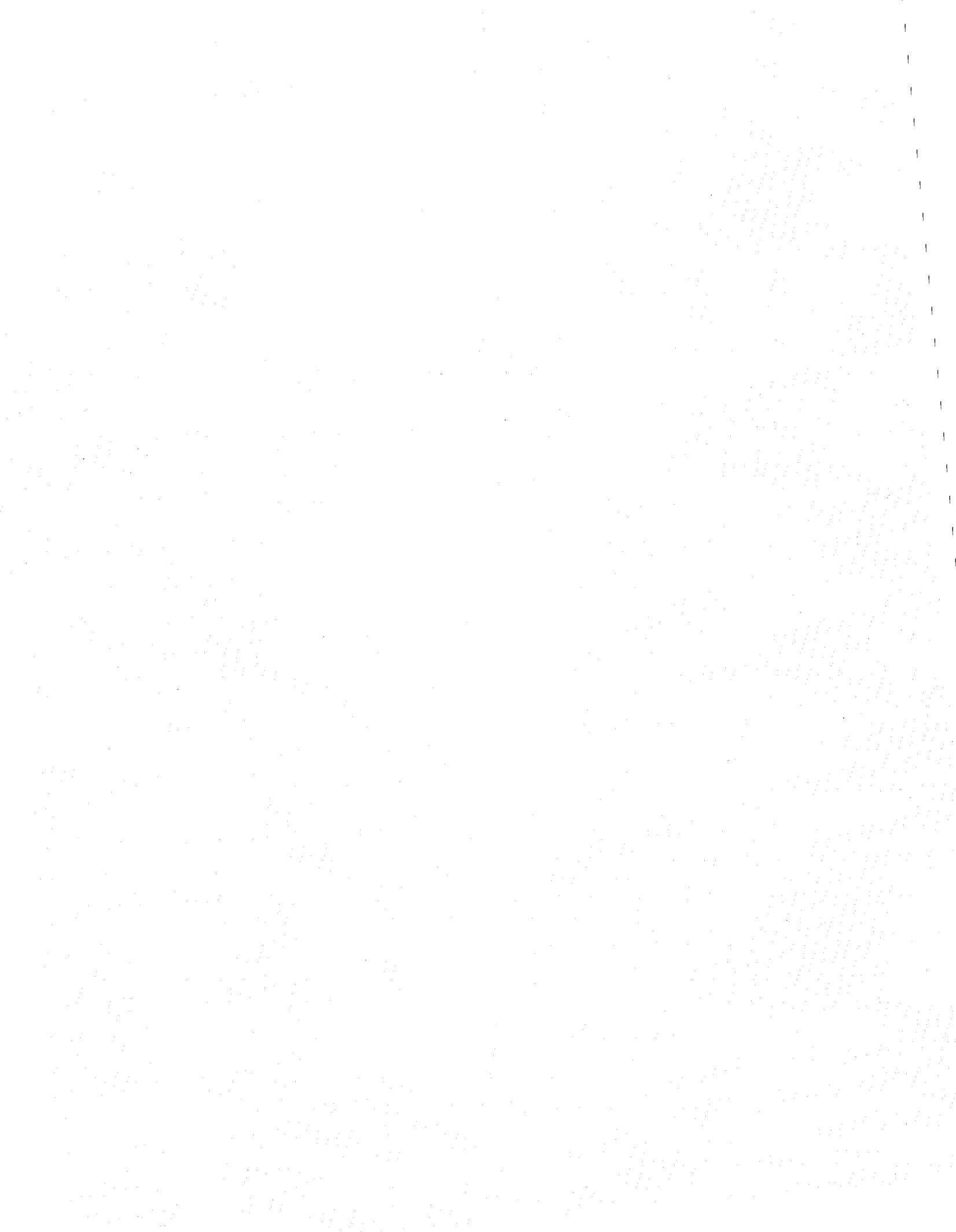
Figure 1	Site d'exploitation du chrysotile et machinerie typique d'une mine à ciel ouvert. Des visites sur le site font parties des attractions touristiques dans la région de l'amiante.....	4
Figure 2	Schéma d'un procédé industriel utilisé pour extraire la fibre chrysotile (Aïtcin et al., 1978).....	5
Figure 3	Point de vue sur une mine à ciel ouvert située dans la région de l'amiante à Black Lake.....	9
Figure 4	Carte minérale du Québec (Girault et al., 1990)	11
Figure 5	Représentation schématique de la structure cristalline des fibres chrysotile (Roggli, 1992)	13
Figure 6	Résidus d'extraction du chrysotile (REC) (photos du haut) et chrysotile sur sa base de serpentine (photo du bas) provenant de la mine <i>La Nationale</i> (Québec, Canada).....	17
Figure 7	Biopersistance de différentes fibres dans les poumons (Courrier Frontenac, 2003).....	18
Figure 8	Diagramme de Pourbaix (tensio-pH) qui démontre le comportement du magnésium en solution en fonction du potentiel d'électronégativité atteint E(V) et du pH (abscisse) (Lecture, 2019 A-Magnesium28 Complete29 Mmat 380, light metals Magnesium, auteur inconnu, document PDF).....	46
Figure 9	Étapes principales pour le traitement des minerais par voie humide (Fouletier et al., 1980).....	51
Figure 10	Données thermodynamiques pour la précipitation des hydroxydes, présents dans une solution à 25°C, en fonction du pH (Monhemius, 2002),.....	53

Figure 11	La photo du haut montre un broyeur à mâchoire (broyage grossier) tandis que sur celle du bas on aperçoit un broyeur à disque (broyage fin) (<i>Sturtevant Mill Co., Hanover, Ma, USA</i>)	60
Figure 12	Photos montrant différentes fractions composants les REC. Noter que des fragments encore plus volumineux peuvent s’y retrouver	70
Figure 13	Répartition des fragments de REC provenant de la mine <i>La Nationale</i> tels que retrouvés sur les haldes d’entreposage. Les valeurs sont exprimées en pourcentage afin de mieux illustrer leur distribution	70
Figure 14	Lixiviation acide des REC en fonction du temps. L’agitation magnétique fut pratiquée tout au long de la réaction. Notez sur le graphique que seul A-4 a bénéficié d’un apport externe de chaleur (105°C) pendant les 4 h de réaction	76
Figure 15	Mise en solution du magnésium contenu dans les REC en fonction du temps. La lixiviation d’une durée totale de 45 min, sans apport externe de chaleur, fut testée à différentes concentrations d’acide sulfurique 36N (40, 35, 30, 25 et 0%)....	79
Figure 16	Profil de température exothermique produit par l’acide sulfurique lors de la lixiviation de 40 g de résidus de chrysotile dans un volume total de 200 mL	80
Figure 17	Comportement du pH lors de la neutralisation (courbe de titration) de 250 mL de lixiviats de REC.....	83
Figure 18	Concentration du magnésium et du fer, présent en grande quantité dans le lixiviat des REC en fonction du pH. L’augmentation du pH est obtenue par ajout de NaOH 20N.....	84
Figure 19	Concentration de divers cations, présents en faible quantité dans le lixiviat des REC en fonction du pH. L’augmentation du pH est obtenue par ajout de NaOH 20N	85
Figure 20	Concentration du Ba et du Zn, présents en infime quantité dans le lixiviat des REC en fonction du pH. L’augmentation du pH est obtenue par ajout de NaOH 20N	86

Figure 21	Relation entre le soufre et le sodium démontrant la liaison intrinsèque existant entre les deux atomes sous forme de Na_2SO_4	87
Figure 22	Solubilité (g/100 g H_2O) de la thenardite (Na_2SO_4) et de la mirabillite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) en fonction de la température (tiré de Habashi, 1986)	91
Figure 23	Procédé complet de production de sels de magnésium à partir des REC utilisant la soude comme agent précipitant	103
Figure 24	Procédé complet de production de sels de magnésium à partir des REC utilisant l'action combinée de soude et de brucite comme agents précipitants.....	112
Figure 25	Analyses au DRX du résidu #1 issu de l'étape de lixiviation. L'appareil utilisé est de marque Siemens D5000 au rayonnement de cobalt de 1,79 Å avec des angles 2θ de 10 à 70°	122
Figure 26	Analyses au DRX du résidu #2 issu de la purification du lixiviat à pH 8,0-8,5 (filtration à chaud). L'appareil utilisé est de marque Siemens D5000 au rayonnement de cobalt de 1,79 Å avec des angles 2θ de 10 à 70°	123
Figure 27	Analyses au DRX du résidu #3 issu de la filtration à froid (pH 8,0-8,5). L'appareil utilisé est de marque Siemens D5000 au rayonnement de cobalt de 1,79 Å avec des angles 2θ de 10 à 70°. À noter que ces résidus ne se forment pas au cours du procédé à la brucite	124
Figure 28	Analyses au DRX du résidu #4 issu de la récupération du magnésium à pH 9,5-10,0. L'appareil utilisé est de marque Siemens D5000 au rayonnement de cobalt de 1,79 Å avec des angles 2θ de 10 à 70°.....	125

LISTE D'ABRÉVIATIONS ET DE MINÉRAUX PERTINENTS

I	Intensité (ampères, A)
m.s.	Matière sèche
n.d.	Non-disponible
POR	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)
r.s.	Résidus secs de chrysotile
REC	Résidus d'exploitation de chrysotile
t.m.	Tonne métrique (1 000 kg)
U	Tension (volts, V)
vvm	Volume d'air par volume de réacteur par minute
Brucite	$Mg(OH)_2$
Magnésie	MgO
Magnésite	$MgCO_3$
Antigorite	$(Mg, Fe)_3Si_2O_5(OH)_4$
Lizardite;	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Chrysotile;	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Epsom Salt	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Talc	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
Magnétite	Fe_3O_4
Thenardite	Na_2SO_4
Mirabillite	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$



INTRODUCTION

L'ère industrielle du 20^{ième} siècle apporta son lot de solutions mais aussi de problèmes. Une des complications majeures de l'industrialisation est sans doute la production de matières résiduelles qui ne cesse de croître conjointement à l'augmentation démographique. Aujourd'hui plus que jamais, l'homme cherche à effectuer un usage optimal des ressources qui lui sont disponibles. Ainsi, des efforts sont maintenant entrepris afin de revaloriser les sous-produits de notre consommation et de notre production.

La nouvelle révolution industrielle aura lieu au sein de la redistribution de ce qu'on appelait jadis des déchets. La revalorisation des résidus miniers est, sans contredit, une étape importante à franchir en toute maturité. L'économie minière au Canada s'écroule graduellement avec l'entrée des pays émergents dans les marchés internationaux et qui engouffrent le système en abaissant artificiellement le coût de la matière première. Ainsi, il est pertinent de développer de nouvelles méthodes à la fois plus compétitives et écologiques. La protection de nos ressources naturelles contre un abus potentiel commence évidemment par un recyclage efficace et économique. Les mines *La Bell* et *La Nationale*, toutes deux situées à Thetford-Mines, font l'objet d'études expérimentales qui serviront au développement d'une nouvelle technique qui va permettre l'extraction plus efficace du magnésium contenu à 24% dans les résidus de serpentine et/ou chrysotile. Dans les Cantons de l'Est et au Canada seule la fibre d'amiante du chrysotile est exploitée et elle représente à elle seule, près de 90% de la production mondiale.

La compagnie minière *Magnola*, une filiale de *Noranda*, fut une des premières à concevoir un procédé industriel permettant la revalorisation des résidus miniers. Ces derniers ont l'avantage technique et économique d'être aisément accessible suite à leur extraction initiale des sols miniers. Le projet de recherche mis de l'avant par l'équipe du professeur Guy Mercier de l'INRS-ETE s'inscrit dans un contexte de mise à l'essai d'un procédé industriel permettant une récupération économique et efficace du magnésium contenu dans les résidus de serpentine. Ce dernier est mis en solution et récupéré par la suite sous forme de brucite relativement pure grâce à des méthodes hydrométallurgiques comportant trois étapes principales : la lixiviation, la purification (neutralisation) et la récupération.

CHAPITRE 1

1 REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Production minière du chrysotile au Québec

1.1.1 Historique

L'exploitation de l'amiante au Canada se fait depuis 1880 et sa montée en puissance s'effectue au début du XX^e siècle au lendemain de la deuxième guerre mondiale, en raison de ses qualités exceptionnelles. On trouvait sa principale utilisation dans les chantiers navals et l'industrie textile.

Des forages d'exploitation dans la région d'Asbestos furent entrepris en 1948 pour se terminer en 1952. Les travaux de développement qui s'échelonnèrent de 1955 à 1958 donnèrent naissance à la mine de *Black Lake* (voir Figure 3) connue alors sous le nom de *Lac d'Amiante* du Québec Ltée. Un fait intéressant à souligner est que le gisement de *Black Lake* était autrefois occupé par le *Lac Noir*. En 1986, le gouvernement du Québec et le groupe *ASARCO* décidèrent de former une société en commandite sous le nom de *LAB Chrysotile* qui provient de la fusion de quatre mines d'amiante. La lettre « L » désigne *Lac Noir (Black Lake)*, le « A » pour la *Société Asbestos Limitée* (B.C.) ou mieux connu sous le nom de *d'Asbestos Corporation* et, finalement, le « B » a trait à la mine Bell pour former l'appellation *LAB*. Enfin, le terme chrysotile est relatif au type d'amiante extrait de ces mines (voir Figure.1).



Figure 1 Site d'exploitation du chrysotile et machinerie typique d'une mine à ciel ouvert. Des visites sur le site font parties des attractions touristiques dans la région de l'amiante

1.1.2 Procédé d'extraction de la fibre chrysotile

Le minerai extrait de la mine peut inclure des fragments de 0,5 m de diamètre venant d'une mine souterraine (*La Bell*), et 2 m venant d'une mine à ciel ouvert (*La National*), (Aïtcin et al., 1978). Une fois le minerai acheminé au moulin, ce dernier est tout d'abord conduit vers un concasseur à mâchoire et/ou un broyeur giratoire (Figure 2, numéros 1 et 3) qui conditionne la roche vers le procédé. Les concasseurs autonomes (*Aerofall*), et les concasseurs à boulets peuvent aussi être utilisés (Aïtcin et al., 1978). Le but est donc de produire des fragments de diamètre inférieur à 15 cm pour faciliter leur manutention et leur séchage. Pour les minerais pauvres, une concentration est effectuée au moyen du broyage par impact suivi d'un criblage. Cette étape se base sur un principe de résistance différentielle entre les fragments traversés par une veine d'amiante et ceux n'en contenant pas.

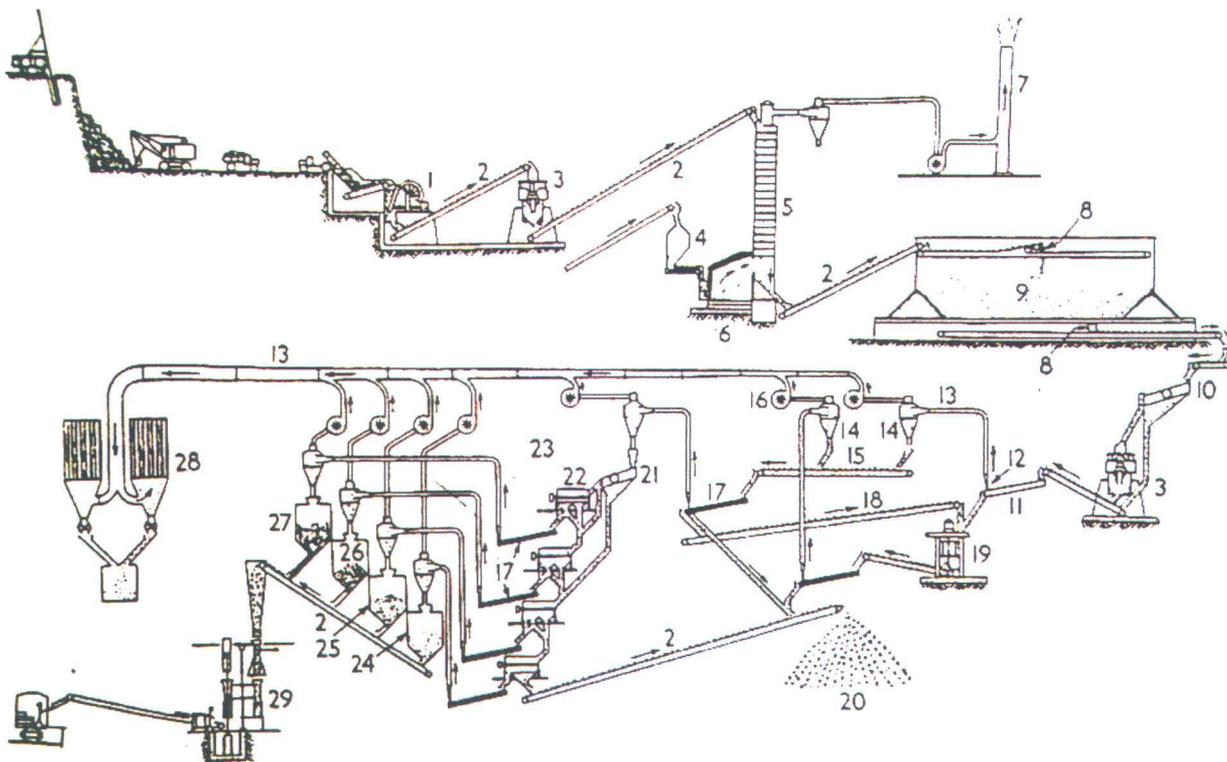


Figure 2 Schéma d'un procédé industriel utilisé pour extraire la fibre chrysotile (Aïtcin et al., 1978)

Par la suite, le séchage du minerai se fait dans des tours verticales (numéro 5) munies, à l'intérieur, de treillis en céramique. Le minerai est alimenté du haut vers le bas et son temps de rétention peut varier entre quelques secondes à 10 min (Aïtcin et al., 1978). Le gaz dont la température est comprise entre 100 et 500°C est soufflé vers le haut de la tour créant ainsi un système à contre-courant au minerai. Des séchoirs à lits fluidisés peuvent aussi être rencontrés mais ces derniers nécessitent des fragments beaucoup plus petits que ceux utilisés dans les tours de séchage. Enfin, les gaz d'échappement (numéro 7) sont épurés par cyclonage et filtration avant d'être évacués dans l'atmosphère. Le minerai ainsi conditionné est alors entreposé par couches minces dans une vaste benne (numéro 9) qui se décharge par le fond. Cela permet d'assurer au minerai un temps de séjour suffisamment long qui permettra ainsi l'alimentation ininterrompue de l'usine, l'homogénéisation du minerai et le séchage par échange de chaleur.

L'extraction de la fibre se poursuit donc par une étape de broyage afin de maximiser la libération de la fibre (numéros 3 et 10). Par la suite, le minerai est acheminé sur des cribles à secousses (numéro 11) qui permettent à des cyclones collecteurs (numéro 14) d'aspirer les fibres qui se détachent progressivement de leur matrice de serpentine. Le refus passe à une autre étape de broyage avant d'être replacé sur un crible à secousses muni d'un cyclone collecteur (numéros 15, 17, 18 et 19). Les fibres aspirées sont alors soufflées vers des cribles vibrants et des classeurs (*graders*, numéro 22) qui classent les fibres en fonction de leurs longueurs avant de les ensacher (numéro 29) et de les expédier vers les unités de transformation primaire. Ainsi, différents types de fibres sont produites : courtes (numéro 24), à papier (numéro 25), à fibro-ciment (numéro 26) et à tisser (numéro 27). Enfin, l'air aspiré au cours du procédé est débarrassé des fibres par cyclonage et filtration (numéro 28) avant d'être retourné au moulin (Aïtcin et al., 1978).

Les résidus miniers comprennent la roche stérile, les refus de procédé, les fractions fines qui passent les derniers cribles d'extraction, ainsi que les rejets du concentrateur et des dépoussiéreurs. Les résidus (numéro 20) sont tous acheminés à l'extérieur du moulin par des convoyeurs qui les déchargent dans des camions ou directement sur les haldes. Ainsi, nous appellerons ces résidus (numéro 20) les **REC** pour **R**ésidus d'**E**xploitation du **C**hrysotile qui sont donc composés majoritairement de serpentine, la serpentine étant définie comme une roche de divers silicates de magnésium hydratés. La serpentine peut contenir entre autres de la chrysotile, de la lizardite et de l'antigorite.

Vers la fin des années 70, quelques 27 millions de tonnes de résidus miniers étaient produites annuellement par les mines d'amiante canadiennes (Aïtcin et al., 1978) puisque les fibres représentent seulement 5% de la roche extraite des mines (Lalancette, 1978). La plupart de ces résidus sont des roches broyées provenant d'un procédé d'extraction à sec. La dimension des particules de ces résidus varie de 0 à 50 mm, et la plupart ont un diamètre supérieur à 1 mm. Ces résidus de serpentine sont donc constitués essentiellement d'antigorite, avec des proportions significatives de chrysotile (présente en partie en tant que fibres d'amiante résiduelles), et moins de 1% de lizardite (Aïtcin et al., 1978).

Plusieurs applications furent suggérées afin de revaloriser les résidus d'exploitation du chrysotile (REC) puisqu'ils sont abondants sur les haldes d'entreposage. Ainsi, l'utilisation des REC comme granulats (ballast des chemins de fer, construction de routes, remplissage de bas-fonds pour la construction d'aires de stationnement, production de béton bitumineux) furent tentés sans grand succès économique (Delvaux et al., 1978). Le béton-mousse isolant, la laine minérale, les granulats légers structuraux et les produits réfractaires sont autant de tentatives qui permettraient le recyclage des REC (Delvaux et al., 1978). Toutefois, l'extraction du magnésium contenu dans les REC semble une voie très intéressante à développer.

De plus, l'extraction magnétique du fer des REC avant la lixiviation pourrait potentiellement faciliter la purification tout en récupérant le fer sous la forme de billes de ferro-nickel. (Delvaux et al., 1978). En effet, on propose de broyer les REC, de les combiner avec des résidus fins et de les soumettre à une extraction magnétique (Carrier et al., 1942). Des recherches intensives dans ce domaine ont amené aux conclusions suivantes (Delvaux et al., 1978) :

1. Il est possible de produire 700 000 t.m. par an de concentré de ferro-nickel sous forme de billes pré-réduites ;
2. Ces billes peuvent atteindre une teneur en métal de 95 à 98% avec 88 à 90% de fer ;
3. Les billes contiennent 1,25% de nickel.

Les résidus provenant de cette extraction sont des particules fines pauvres en fer, idéales pour le processus de récupération du magnésium. Il importe de noter que la simple séparation magnétique entraîne la formation d'un pré-concentré composé de 15 à 20% de fer. D'autres traitements sont nécessaires à l'obtention du concentré final (88 à 90% de fer) (Carrier et al., 1942). Toutefois, on doit s'assurer que la concentration en magnésium dans les REC ne sera pas affectée par la récupération des billes afin de ne pas affecter le rendement du procédé de récupération du magnésium.

Finalement, certaines études démontrent que les résidus d'exploitation du chrysotile (REC) auraient séquestré naturellement près de 1,8 millions de tonnes de CO₂ depuis un siècle (Beaudoin et al., 2005). Ce chiffre ne représentant qu'une toute petite fraction (< 1%) du potentiel total de séquestration offert par cette filière, la contribution des REC à l'atteinte des objectifs du protocole de Kyoto est très prometteur (Beaudoin et al., 2005). La réaction du CO₂ atmosphérique avec le magnésium contenu dans les REC génère de l'hydromagnésite séquestrant ainsi à perpétuité ce gaz à effet de serre (Beaudoin et al., 2005).

La figure à la page suivante (Figure 3) permet d'apprécier l'ampleur d'une mine d'amiante à ciel ouvert. Cette dernière est située à Black Lake (Qc, Canada) et elle fut construite sur le site d'un ancien lac.



Figure 3 Point de vue sur une mine à ciel ouvert située dans la région de l'amiante à Black Lake

1.2 Origine et caractéristiques physico-chimiques du chrysotile

1.2.1 Origine, formation et composition

Les silicates issus de l'association entre atomes de silicium et d'oxygène constituent 90% de la croûte terrestre et peuvent donner naissance à la formation de longues chaînes que l'on classe sous le terme de fibres minérales (Perkins, 1998). Toutefois, seules une trentaine d'espèces minérales peuvent se présenter sous forme fibreuse et moins d'une dizaine sont exploitées commercialement. On regroupe alors ces minéraux sous le terme général d'amiante, dont la serpentine et les amphiboles, ou sous celui de silicates fibreux asbestiformes (Ameille et al., 2000). Ainsi, cette famille de minéraux siliceux fibreux se constitue d'espèces ayant des compositions minéralogiques et chimiques très variées.

Les silicates sont des roches ignées qui proviennent du refroidissement du magma. L'association du silicium avec l'oxygène, ainsi que d'autres métaux, donne naissance aux silicates qui compte évidemment plusieurs espèces en grande abondance dans certain cas (Sorrell et al., 1981). L'altération subséquente des silicates engendre des espèces qui diffèrent surtout par leur structure cristalline. En effet, la structure en anneau porte le nom de tourmaline, la structure en chaîne simple celui des pyroxènes dont la ferrosilite et l'enstatite, celle en chaîne double catégorise les amphiboles dont l'anthophyllite et la catophorite tandis que la structure en feuillet comporte le talc, le mica et, enfin, la serpentine (Sorrell et al., 1981). L'olivine est un silicate qui comporte un mélange varié d'atomes de magnésium et de fer dans sa composition chimique (solution solide totale) (Perkins, 1998). Les roches riches en olivine comme les dunités et les péridotites sont communes dans les zones de grands efforts de cisaillement là où la serpentinisation a lieu (Aïtcin et al., 1978).

La Figure 4 montre la veine d'intrusions basiques-ultrabasiqes présente dans la région sud du Québec. Les deux petits triangles jaunes au bas de la carte représentent les régions d'Asbestos, de Thetford-Mines et de Black Lake où on exploite déjà l'amiante de type chrysotile (communément appelé amiante blanche) depuis plusieurs années.

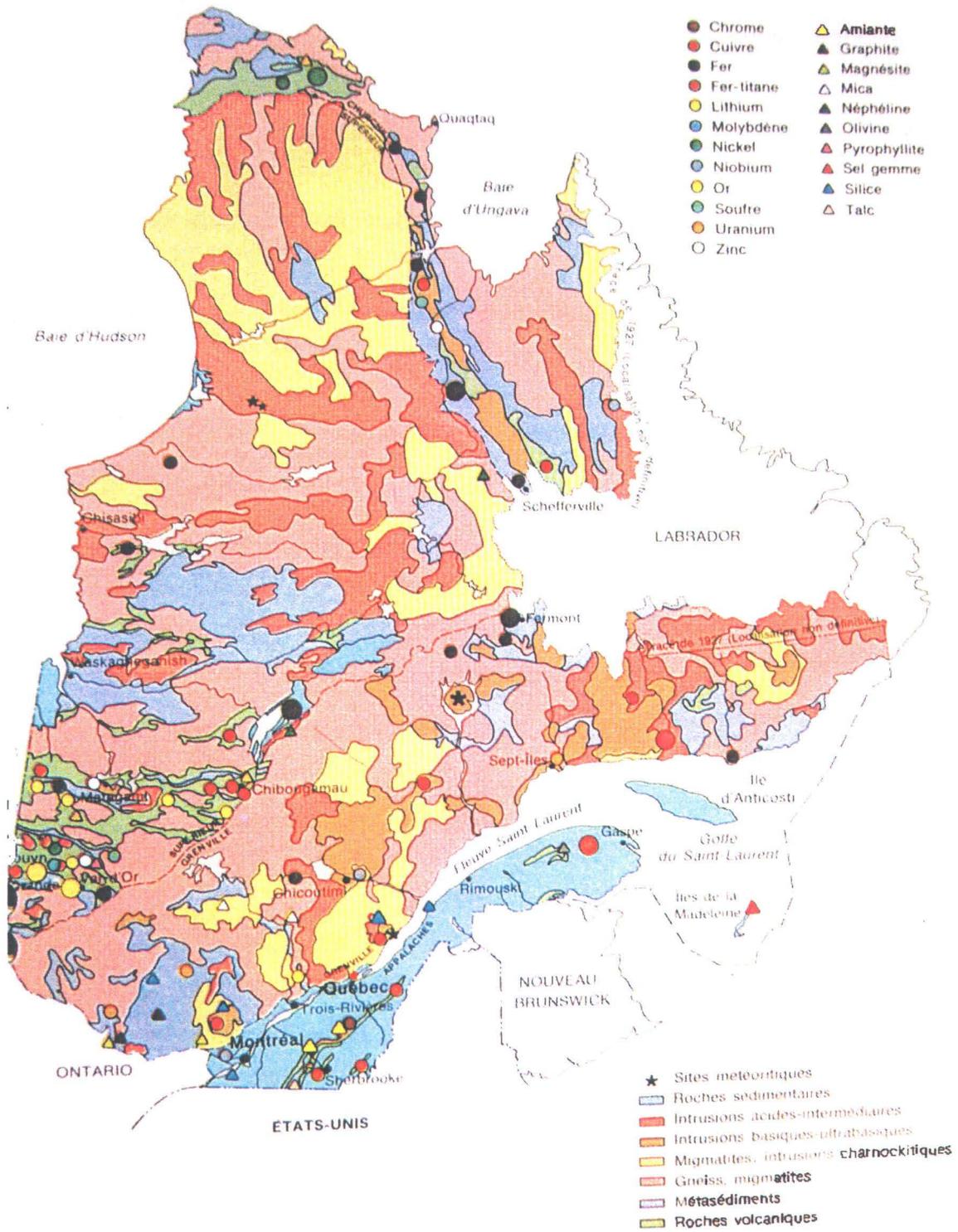


Figure 4 Carte minérale du Québec (Girault et al., 1990)

La serpentine, composée de silicate de magnésium hydraté, se retrouve comme constituant de plusieurs roches métamorphiques et ignées sédimentaires. Il colore la plupart de ces roches en vert, d'où le nom de serpentine, et la majorité des pierres vertes possèdent probablement une certaine quantité de serpentine (Sorrell et al., 1981). Cette roche est en fait un nom générique qui s'applique à plusieurs membres d'un groupe polymorphique dont seul le chrysotile est fibreux. Ces minéraux ont essentiellement la même chimie mais possèdent différentes structures issues du métamorphisme de la serpentine. Voici une liste de ces minéraux, leur formule ainsi que leur classe de symétrie (Amethyst Galleries Inc., 1995, 1996) :

- Antigorite; $(\text{Mg, Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; monocline;
- Lizardite; $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; trigonale and hexagonale;
- Clinochrysotile; $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; monocline;
- Orthochrysotile; $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; orthorhombique;
- Parachrysotile; $(\text{Mg, Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$; orthorhombique.

La formule chimique de l'amiante chrysotile est donc : $3 \text{ MgO} \bullet 2 \text{ SiO}_2 \bullet 2 \text{ H}_2\text{O}$ qui se rapproche fortement de celle du talc : $3 \text{ MgO} \bullet 4 \text{ SiO}_2 \bullet \text{ H}_2\text{O}$ (Sorrell et al., 1981). La matrice de serpentine non-tubulaire a pratiquement la même composition chimique, on y retrouve cependant une quantité non négligeable de magnétite (Fe_3O_4) et de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Il importe de noter que la brucite affecte physiquement et chimiquement les fibres. Des procédés furent développés (Benson, 1982) afin de récupérer la brucite des fibres ce qui augmente leur qualité du même coup. Le chrysotile est constitué de couches de tétraèdres de silice SiO_4 en alternance avec des couches de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Figure 5) (Roggli, 1992). Ces dernières établissent une structure en feuillets qui s'enroulent alors sur eux-mêmes formant ainsi des fibrilles d'aspect tubulaire. Les fibrilles ont habituellement un diamètre variant entre 150 à 1000 Å et présentent un vide partiel en leur centre (Sorrell et al., 1981).

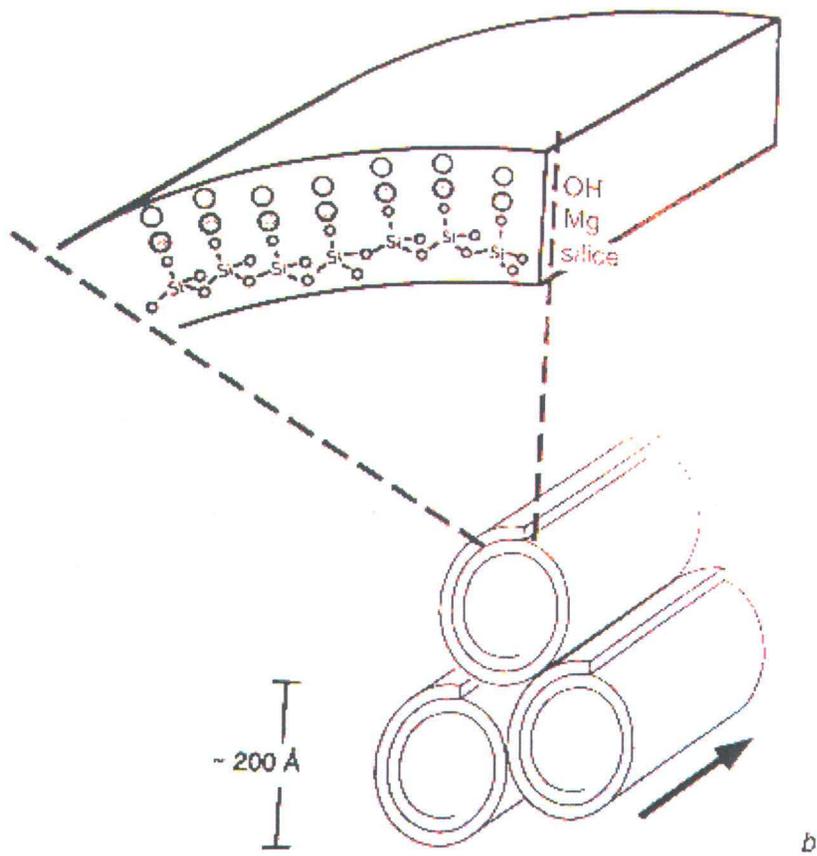


Figure 5 Représentation schématique de la structure cristalline des fibres chrysotile (Rogli, 1992)

Il importe aussi de mentionner que la serpentine compte deux espèces non-fibreuses qui sont l'antigorite et la lizardite (Hodgson, 1965). Ces derniers peuvent se retrouver côte à côte avec le chrysotile qui à la même composition chimique mais qui diffère par son arrangement structural (The Columbia Encyclopedia, 1994, 1995). Ainsi, d'un point de vue minéralogique on classe les amiantes en deux grandes familles ; celle de la serpentine dont la seule espèce fibreuse est le chrysotile et celle des amphiboles dont les principales espèces rencontrées sont : le crocidolite, la trémolite, la riebeckite, l'anthophyllite, l'actinolite, etc. (Aïtcin, 1978).

Le Tableau 1 compare la composition chimique de la serpentine ($3 \text{ MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) à celle de la magnésite (MgCO_3) provenant toutes deux du Québec (Canada). Au Tableau 2, l'analyse chimique du chrysotile permet de comparer sa composition chimique en fonction de son pays d'origine (Canada, Russie, Zimbabwe et Suisse).

La teneur en oxyde de magnésium (MgO) qui est de 38 à 41% s'accorde avec les analyses que l'on retrouve dans plusieurs ouvrages dont Deer et al. (1962, 1963). On remarque que la teneur en éléments chimiques du chrysotile (particulièrement en Mg) demeure essentiellement la même indépendamment de son pays d'origine (Tab.2). Il devient donc intéressant de proposer des méthodes qui rendront possible et lucrative la récupération du magnésium contenu dans les résidus de chrysotile (REC).

Tableau 1 Composition chimique (en %) d'une magnésite et d'une serpentine toutes deux de faible qualité et provenant de la province de Québec (Nagamori et al., 1991)

Éléments	Magnésite	Serpentine
Al	0,29	0,86
B	< 0,01	< 0,01
Ba	0,0002	0,0044
Ca	0,44	0,41
Cd	< 0,0002	< 0,0002
Ce	< 0,0003	0,0005
Co	0,0123	0,0108
Cr	0,026	0,024
Cu	0,0028	0,0011
Fe	6,2	5,1
K	< 0,01	0,26
Li	< 0,0001	0,0008
Mg	24,3	21,9
Mn	0,09	0,07
Mo	< 0,0004	< 0,0004
Na	0,13	0,30
Ni	0,24	0,22
P	0,01	0,01
Pb	0,0024	0,0115
S	0,08	0,08
Sc	0,0009	0,0006
Si	18,6	18,1
Sn	0,0002	0,0005
Ti	< 0,01	< 0,02
V	0,0011	0,0005
Zn	0,0053	0,0056
CO ₂	12,9	n.d.

Tableau 2 Analyse chimique (en %) des variétés de chrysotile provenant des quatre principaux pays producteurs. La proportion de chaque élément est donnée en pourcentage (Skinner, 1988)

Composition	Pays			
	Canada	Russie	Zimbabwe	Suisse
SiO ₂	38,75	39,00	39,70	39,93
Al ₂ O ₃	3,09	4,66	3,17	3,92
Fe ₂ O ₃	1,59	0,54	0,27	0,10
FeO	2,03	1,53	0,70	0,45
MnO	0,08	0,11	0,26	0,05
MgO	39,78	38,22	40,30	40,25
CaO	0,89	2,03	1,08	1,02
K ₂ O	0,18	0,07	0,05	0,09
Na ₂ O	0,10	0,07	0,04	0,09
H ₂ O ⁺	12,22	11,37	12,17	12,36
H ₂ O ⁻	0,60	0,77	0,64	0,92
CO ₂	0,48	1,83	2,13	1,04
Total	99,79	100,20	100,51	100,22

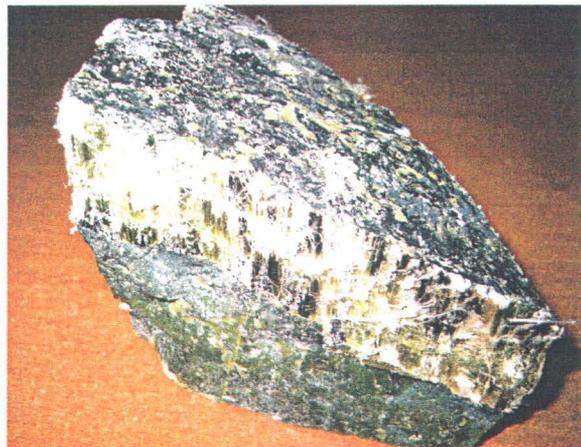
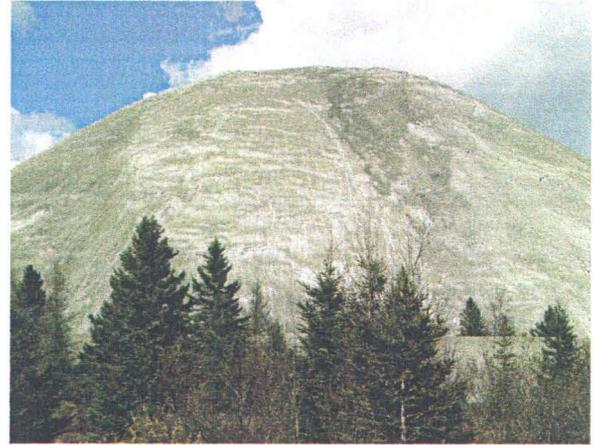


Figure 6 Résidus d'extraction du chrysotile (REC) (photos du haut) et chrysotile sur sa base de serpentine (photo du bas) provenant de la mine *La Nationale* (Québec, Canada)

1.2.2 Amiante et santé humaine

L'amiante fut utilisé pendant plusieurs années comme isolant thermique et électrique dans les matériaux de construction et entrainé aussi dans la fabrication des freins d'automobiles et d'amiante-ciment (USGS, 2003). Toutefois, toutes les formes d'amiante ont été classées « cancérogène certain pour l'homme » (groupe 1) par le Centre international de recherche sur le cancer en 1976 (IARC, 1977). Cela a donc favorisé la création de matériaux alternatifs, même si l'amiante de type chrysotile ne semble pas aussi menaçant que ceux de type amphibole (Figure 7). Par contre, l'amiante est toujours utilisé dans certains domaines où il n'existe pas de substitut fiable présentant un risque moindre (Ameille et al., 2000). Ces mesures de prévention diffèrent évidemment d'un pays à l'autre dépendamment de la législation en vigueur.

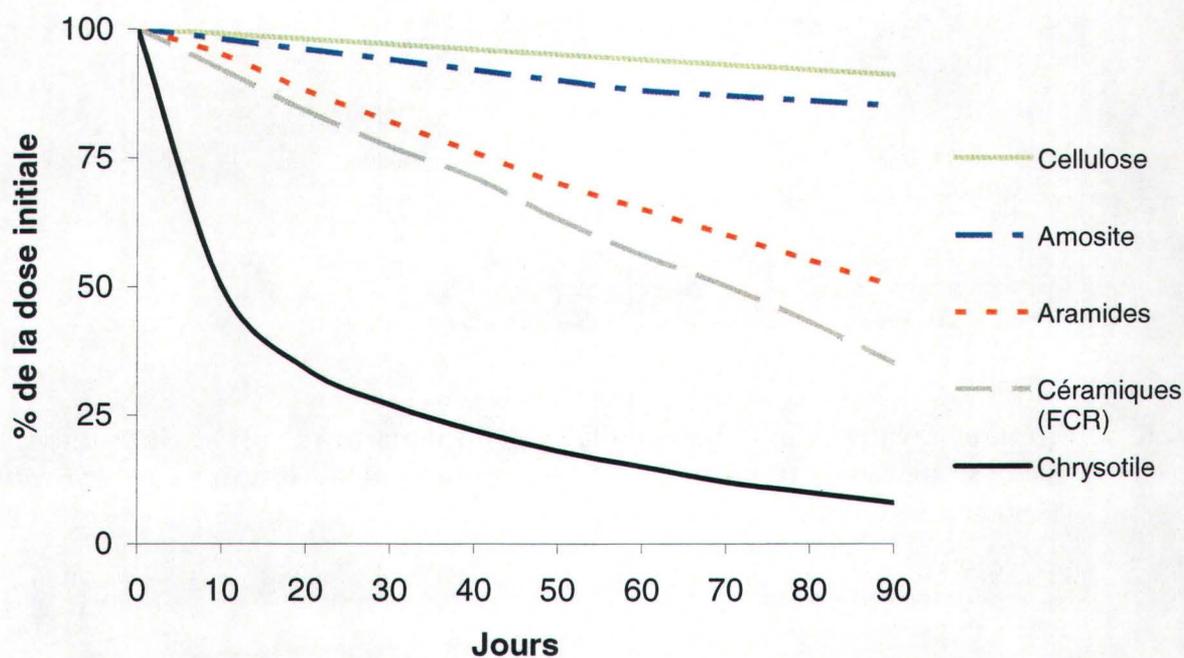


Figure 7 Biopersistance de différentes fibres dans les poumons (Courrier Frontenac, 2003)

Les tests de la Figure 7 ont été réalisés sur des rats qui furent exposés, sur une période de 6 jours, aux fibres de type 3 (les plus longues) provenant des mines LAB Chrysotile et Jeffrey (Québec, Canada). L'étude fut supervisée par un spécialiste et toxicologue D. M. Bernstein originaire de Suisse. Il importe de noter que l'amosite est un amiante de type amphibole non-commerciale et que le chrysotile est de type serpentine. Si après 10 jours il reste moins de 50% des fibres initiales dans les poumons, on considère ce type de fibre non cancérigène (Courrier Frontenac, 2003). Ainsi, les décès professionnels causés par les fibres minérales de type serpentine seraient principalement attribuables aux mauvaises conditions qui régnaient auparavant dans les moulins d'exploitation (Camus et al., 1998).

Toutefois, la hausse enregistrée des cancers broncho-pulmonaires et des mésothéliomes dans les pays industrialisés ne doit pas nous laisser indifférents face à ce problème (Ameille et al., 2000; World Health Org., 1986). Il serait donc important d'enseigner aux ouvriers les méthodes d'hygiène élémentaires concernant la manipulation et l'utilisation du chrysotile (Hery et al., 1997). De plus, l'emploi de matériaux purs en chrysotile dans tous les domaines pertinents devrait être privilégié au détriment des amphiboles qui détiennent un risque de mésothéliome plus élevé (Iwatsubo et al., 1998). Malheureusement, cette distinction entre les types d'amiante est bien souvent négligée dans les ouvrages de référence. Les risques associés à l'amiante sont à prendre au sérieux mais le débat scientifique concernant cet aspect est à suivre et ne peut être résolu dans ce mémoire. D'autre part, nous visons la production de produits industriels à partir des REC ce qui revient à les éliminer graduellement de façon intéressante, c'est à dire en les valorisant.

Le Tableau 3 expose les risques associés à certains événements de la vie moderne pour une personne ayant une espérance de vie de 70 ans dans un bassin de populations de 100 000 individus (Commins, non-daté). Il importe de discerner le risque du danger qui sont deux concepts subtilement différents. En effet, le risque associé à un événement se base essentiellement sur le taux de probabilité qu'il se produise tandis que le danger se base sur une résultante souvent unilatérale suivant son exposition (Larousse, 2002). À titre d'exemple, il est dangereux de fumer en présence d'essence tandis qu'il est risqué, à long terme, de s'exposer à ses émanations.

Tableau 3 Risques de décès associés à l'exposition à certains événements pour une personne vivant 70 ans dans une population de 100 000 individus (Commins, 1985)

Sélection d'activités (États-Unis)	Évaluation du risque sur 100 000 personnes
Très grand risque	
Consommation de tabac (toutes causes de décès)	21 900
Consommation de tabac (cancer seulement)	8 800
Grand risque	
Véhicules motorisés (É.-U.), 1975 (décès)	1 600
Risque élevé	
Voyages fréquents en avion (décès)	730
Consommation modérée d'alcool, cirrhose du foie (décès)	290
Ski, 40 heures par an (décès)	220
Risque modéré	
Faible consommation d'alcool : 1 bière/jour (cancer)	150
Pollution de l'air, par Benzopyrène	110
Radiation naturelle de l'environnement, niveau de la mer (cancer)	110
Exposition aux rayons cosmiques, voyages fréquents en avion (cancer)	110
Faible risque	
Accidents à la maison (É.-U.) (décès)	88
Bicyclette (décès)	75
Partager une chambre avec un fumeur (cancer)	75
Exposition aux rayons-X par radiographie (É.-U.) (cancer)	75
Très faible risque	
Habiter dans un immeuble de brique avec radiation naturelle (cancer)	35
Vaccin antivariolique, chaque fois (décès)	22
Risque extrêmement faible, cas isolés	
Foudre (décès)	3
Steak sur charbon de bois, 1 par semaine (cancer)	3
Amiante dans l'environnement [excluant la consommation de tabac] (cancer)	1

Le gouvernement français (2005) a récemment établi une équation permettant d'estimer le risque (R) associé à l'exposition aux fibres d'amiante :

$$R = (Km) \times (f) \times \{(t - t^0)b - (t - t^0 - d)b\}$$

R: Risque (arbitraire)

t: Années écoulées depuis le début de l'exposition

t⁰: Durée depuis la fin de l'exposition

d: Durée de l'exposition

f: Niveau d'exposition (fibres/ml)

Km: Type d'exposition

- 3 : Amosite

- 1,5 : Amosite + Chrysotile

- 1x10⁻⁸ : Chrysotile

Pour le calcul du risque (R), on considère tout d'abord le facteur temps (t et d) qui comprend le temps de latence (pouvant aller de 20 à 30 ans avant le développement de la maladie), le temps d'exposition aux fibres et le temps depuis le début de l'exposition. Par la suite, on considère le niveau d'exposition aux fibres d'amiante (f) en fibres par ml. Toutefois, ce facteur ne considère pas le diamètre et la longueur des fibres inhalées qui ont une incidence majeure sur leur pouvoir pathogène. Enfin, le facteur (Km) considère le type d'exposition aux fibres d'amiante. On remarque que ce facteur est posé à 3 pour une exposition simple à l'amosite qui est un amphibole. Ce même facteur chute de moitié (1,5) pour une exposition mixte aux fibres d'amphibole et de serpentine (chrysotile) et régresse considérablement à 1x10⁻⁸ pour une exposition simple au chrysotile. Ce qu'il faut retenir de cette étude c'est que l'exposition au chrysotile présente un risque 300 000 000 de fois moins élevé qu'une même exposition aux amphiboles.

1.2.3 Utilisation et commercialisation du magnésium

Le magnésium est le huitième élément le plus abondant de la croûte terrestre, constituant plus de 2% de l'ensemble de cette dernière (Deer, 1963). Sa concentration en solution dans l'eau de mer atteint en moyenne 0,14% en poids, lui conférant ainsi la troisième place en abondance (Habashi, 1999). Au niveau de l'agriculture, il entre dans la catégorie des macronutriments et constitue environ 0,2% du tissu végétal sec (Moore et al., 1998). Le magnésium absorbé sert principalement à l'élaboration de la chlorophylle, à l'activation d'enzymes (co-enzyme) et participe aussi à la synthèse protéique (Alberts et al., 1994). Son rôle chez les animaux est essentiellement le même sauf qu'il ne participe pas à l'élaboration de la chlorophylle qui est évidemment propre aux êtres photosynthétiques. Se combinant plutôt avec environ 60 minéraux différents, le magnésium pur n'existe pas à l'état naturel. On le retrouve donc principalement sous forme de carbonate dans la dolomite et la magnésite et sous forme de silicate dans l'olivine (Sorrell et al., 1981). La serpentine, qui regroupe le chrysotile, est un silicate hydraté. Par contre, dans l'eau de mer, les saumures naturelles, les évaporites ainsi que les dépôts de sel, le magnésium est lié sous forme de chlorure (Habashi, 1999).

Le magnésium métal constitue un matériel de choix puisqu'il est un tiers plus léger que l'aluminium en plus d'avoir un ratio résistance/poids le plus élevé des métaux couramment utilisés (Ogasawara, 1992). Sa densité est approximativement un quart de celle de l'acier et du zinc (Perry, 2001). De plus, sa résistance aux impacts et aux vibrations sont des caractéristiques avantageuses et recherchés dans divers domaines comme celui de l'automobile par exemple (Wrigley et al., 2001).

Le magnésium métal est actuellement produit à partir du chlorure de magnésium obtenu de l'eau de mer et de divers minéraux riches en magnésium (magnésite, dolomite, olivine et brucite) (USGS, 2003). Toutefois, l'entrée de la Chine sur le marché mondial du magnésium affecta plusieurs entreprises occidentales comme Alcoa, Magnola, Renco Metals Co et Norsk Hydro malgré les lois « *antidumping* » adoptées par l'ITA.

L'Amérique du Nord avec 42% et l'Europe avec 34% du marché mondial sont les principaux consommateurs de magnésium métal (IMA, 2002). Les alliages d'aluminium, avec 43% au total, demeure la principale utilisation du magnésium à travers le monde (IMA, 2002). Les procédés de moulage sous pression avec 34%, et la désulfuration du fer et de l'acier, avec 13%, sont les

autres applications principales du magnésium (USGS, 2003). Aux États-Unis, l'utilisation du magnésium dans des procédés de moulage compte pour plus de 45% de la consommation primaire. Cela est dû, entre autres, à l'industrie automobile qui consomme en moyenne 4,1 kg de magnésium métal pour la fabrication d'un véhicule (Wrigley et al., 2001). En 2001, le Canada et la Chine comptaient pour plus du trois-quarts des importations en alliages de magnésium aux États-Unis, tandis que la Russie fournissait plus de la moitié du magnésium pur (USGS, 2001). La consommation mondiale de magnésium métal est d'environ 400 000 t.m./an, alors que la production mondiale de tous les produits de magnésium se situe à environ 12 000 000 t.m./an. La plus grande production des produits de magnésium sert comme réfractaire dans les aciéries en utilisant l'olivine ou les oxydes de magnésium plus ou moins purs.

Les composés de magnésium sous forme de carbonate, de sulfate, de chlorure, d'oxyde ou d'hydroxyde ont plusieurs utilisations commerciales et industrielles. Les plus grands producteurs de magnésite (MgCO_3) dans le monde sont la Chine, la Corée du Nord et la Russie. Ensemble, ces trois pays représentent le deux-tiers de la capacité mondiale en production de magnésite. Le Japon et les États-Unis comptent pour plus de la moitié de la production mondiale en composés de magnésium à partir de l'eau de mer ou des saumures (USGS, 2001). La magnésie (MgO) et la brucite (Mg(OH)_2) sont produites en Australie, au Brésil, au Canada, en Chine, en Israël, au Japon, dans la République de la Corée, au Mexique, en Russie, au Royaume-Uni et aux États-Unis. La production mondiale est estimée à 650 000 t.m./an incluant 500 000 t.m./an de capacité en Chine (Pearson, 2000). La Norvège est le principal producteur et fournisseur d'olivine¹. Les autres producteurs incluent l'Australie, l'Italie, le Japon, le Mexique, le Pakistan, l'Espagne et les États-Unis. Rudi (2001) estima que la production totale d'olivine était d'environ 4 M t.m./an, avec environ 3,3 M t.m./an consommées en Europe.

Aux États-Unis, environ 66% de la consommation totale en composés de magnésium est destinée à des applications comme agent réfractaire (USGS, 2003). Ainsi, la magnésie qui a un point de fusion situé autour de 2 500°C est principalement utilisée comme revêtement interne des fournaies en acier ou en fer des fonderies (Habashi, 2002). La magnésie peut aussi servir dans des domaines environnementaux comme le traitement des eaux ou comme agent chimique

¹ Péridot dont l'altération engendre la serpentine.

intermédiaire (Marietta, 2005). Les autres domaines d'utilisation de la magnésie sont : l'agriculture, la construction, la manufacture, le pharmaceutique et la nutrition (USGS, 2001).

Le carbonate de magnésium est utilisé essentiellement comme agent chimique intermédiaire et entre aussi dans la fabrication de certains cosmétiques (USGS, 2002). L'hydroxyde de magnésium est utilisé en industries comme agent chimique et il est aussi employé pour le traitement de l'eau (Marietta, 2005). Le sulfate de magnésium sert dans la production de nourritures animales, de pâtes et papiers et est exploité comme agent chimique ainsi que dans le domaine pharmaceutique. Enfin, le chlorure de magnésium est surtout utilisé pour le contrôle de la glace et comme agent chimique intermédiaire servant essentiellement à la production de magnésium métal par électrochimie (Donskikh, 2001).

Le tableau à la page suivante (Tab.4) permet de visualiser l'évolution des prix, de l'année 2000 à 2003, pour différents composants en magnésium.

Tableau 4 Prix en dollars américains par tonne de différents composés de magnésium pour les années 2000, 2001 et 2003. De légères différences de prix pourraient exister avec ceux actuels (USGS, 2003)*

Matériel	2000	2001	2003
Magnésie, naturelle, <i>technical, lourd</i> , 85% (Nevada)	232-265	n.d.	n.d.
Magnésie, naturelle, <i>technical, heavy</i> , 90% (Nevada)	265	n.d.	n.d.
Magnésie calcinée (<i>dead burn</i>)	350	388	363
Magnésie, synthétique, <i>technical</i>	385	n.d.	488
Chlorure de magnésium, hydraté, 99%, flocons	290	290	320
Hydroxyde de magnésium liquide, <i>technical</i>	n.d.	210	220
Carbonate de magnésium, léger, <i>technical</i>	1 606-1 716	n.d.	n.d.
Chlorure de magnésium, anhydre., 92%, flocons/galets	n.d.	286-330	352
Hydroxyde de magnésium, poudre, <i>technical</i>	990	990	990
Sulfate de magnésium, <i>technical, epsom salts</i>	396-440	396-440	418-440
Olivine, agrégats, (usine, mine)	50-78	50-78	n.d.
Olivine, grade de fonderie, (usine, mine)	60-110	60-110	n.d.
Magnésium métal	1 800-2 000	1 700-1 900	n.d.

* Sources : *Chemical Market Reporter et Industrial Minerals.*

1.3 Méthodes conventionnelles pour la production de sels de magnésium

La recherche en technologie appliquée implique évidemment l'élaboration de brevets servant à privatiser la propriété intellectuelle. La revue de la littérature présente donc différents brevets pertinents en plus des publications et des livres d'hydrométallurgie disponibles.

L'usage d'acide sulfurique par exemple, prévient la formation des gels de silice inhérente à la lixiviation en présence de chlorures. Le gel s'enduit autour des particules empêchant ainsi la pénétration de l'acide et diminuant du même coup l'efficacité d'extraction et de filtration. Toutefois, certaines méthodes furent élaborées afin de prévenir la formation des gels (Harris et al., 1992). La haute température de réaction, la faible volatilité de l'acide sulfurique et le haut degré de stabilité chimique des sulfates de métaux sont à l'origine de la prévention des gels (Harris et al., 1992).

Cependant, l'utilisation d'acide sulfurique pour la lixiviation des REC semble marginale bien que du SO_2 sous forme gazeux fut utilisé par Lalancette en 1978 (No. brevet : US 4,124,683). Cependant, plus de 70% du magnésium produit se retrouve sous forme chlorure puisque ce composé permet la production de magnésium métal (USGS, 2003).

Les techniques conduisant à la formation de sels de magnésium sont nombreuses (Tableau 5). Sont proposés ici, quelques procédés utilisés à l'échelle industrielle et d'autres ayant fait l'objet de recherche ou de dépôt de brevet mais non industrialisés. Les procédés de type évaporatif (saumure à partir d'un lac ou de l'eau de mer) ne sont pas détaillés puisque ces technologies sont non pertinentes à notre sujet. Cette section sera suivie par une description sommaire des techniques utilisées pour la production de magnésium métal.

Tableau 5 Synthèse des divers procédés révélés par les inventeurs et/ou les compagnies

Titre de l'invention	Récupération du Mg contenu dans les boues de fonderies	Préparation de MgCl₂ anhydre*	Production de MgCl₂ anhydre
Brevet	US 6,409,980	US 6,423,292	US 6,042,794
Référence	White et al. (2002)	Sharma Ram (2002)	Schmidt et al. (2000)
Type de procédé	Lixiviation et précipitation	Chloruration avec CeCl ₃	Utilisation d'un solvant polaire
Matière première	Boues de fonderies de Mg	Chlorure de Mg hexahydrate (Magnésite, eau de mer)	MgO par calcination de dolomite, brucite, magnésite
Réactifs et conditions d'extraction (lixiviation)	HCl 34-37% p/p; 25-105°C ; 120 min; Pression atm.	Cl ₂ , CeCl ₃ , CeOCl; 800°C	NH ₄ Cl dans un solvant organique (éthylène, glycol); Temp. ambiante; Pression atm.
Réactifs et conditions de purification (neutralisation)	MgO, SO ₂ ; pH 5-9; 15 min; Pression atm.	Ne s'applique pas	Précipitation du chlorure d'hexammoniate de Mg; ammoniacque; 350-900°C; Pression atm.
Récupération Mg (produit final et pureté)	Solution de MgCl ₂ (pureté n.d.)	MgCl ₂ anhydre (pureté n.d.)	MgCl ₂ anhydre
Particularité	MgCl ₂ : contient 290 à 295 g/L de MgCl ₂	Utilisation du procédé DOW	Calcination à 350-900°C

* *Ce procédé ne sera pas détaillé dans les pages suivantes.*

Tableau 5 Synthèse des divers procédés révélés par les inventeurs et/ou les compagnies (suite)

Titre de l'invention	Production d'un concentré pur d'une solution de MgCl₂	Séparation de Mg de la dolomitique phosphate par lixiviation à l'acide sulfurique	Production d'une solution de MgCl₂ pure à partir de silicates de Mg
Brevet	US 5,980,854	US 5,362,460	US 5, 091,161
Référence	White et Bérubé (1999)	Laird et Hanson (1994)	Harris et Peacey (1992)
Type de procédé	Lixiviation et neutralisation	Lixiviation et neutralisation	Lixiviation et neutralisation
Matière première	Silicates (serpentine), magnésite, dolomite	Dolomitique phosphate	Silicates de magnésium (serpentine)
Réactifs et conditions d'extraction (lixiviation)	HCl 20-36% p/p; 80-100°C ; 60 min; Pression atm.	H ₂ SO ₄ ; pH 3,5-4,5; 40-90°C; Pression atm.	HCl 20-25% p/p; 80-90°C; Pression atm.
Réactifs et conditions de purification (neutralisation)	HClO, Mg(ClO ₃) ₂ et Mg(ClO) ₂ ; pH 3,5-5,5; Temp. ambiante; 60 min; Pression atm.;	Dolomie et anions sous forme nitrate, formate ou acétate; pH 6,0-9,5; Temp. ambiante; Pression atm.	Magnésie, soude caustique, gaz chloreux; pH 6,0-7,0; Temp. ambiante; Pression atm.
Récupération de Mg (produit final et pureté)	Solution MgCl ₂ (99% pur)	Solide Mg(OH) ₂ (75-98% pur)	Solution MgCl ₂ (> 95% pur)
Particularité	Lixiviation en 2 phases et neutralisation en 3 phases	Récupération de CO ₂ et récupération de l'acide phosphorique	Opération à température > 50°C et pH > 1,5 : prévention de gel de silice

Tableau 5 Synthèse des divers procédés révélés par les inventeurs et/ou les compagnies (suite)

Titre de l'invention	Méthode pour la production de MgCl₂	Purification du sel de Mg en solution avec du sel ferreux et du Mg(OH)₂	Solubilisation du Mg contenu dans l'hydroxyde de Mg
Brevet	US 5,112,584	n.d.	US 4,335,083
Référence	Mejdell et al. (1992)	Nagamori et al. (1991)	Benson (1982)
Type de procédé	Lixiviation et neutralisation	Lixiviation	Lixiviation sélective
Matière première	Magnésite	Serpentine, magnésite	Brucite, chrysotile, magnésite
Réactifs et conditions d'extraction (lixiviation)	HCl 28-34% p/p; 40-90°C; Pression atm.	HCl 28% p/p + H ₂ O ₂ ; 80-100°C; 2 h; Pression atm.	Sel d'ammonium (chlorure, sulfate, nitrate); pH 6,5-7,5 ; 100-110°C; 0,5-4 h; Pression atm.
Réactifs et conditions de purification (neutralisation)	MgO ou Mg(OH) ₂ calciné; Temp. ambiante; Pression atm.	Sel ferreux, hydroxyde de magnésium; pH 5,5; 50-80°C; Pression atm.	pH > 9; Temp. ambiante; Pression atm.
Récupération de Mg (produit final et pureté)	Solution MgCl ₂ (pureté : n.d.)	Ajout de brucite et formation de Mg(OH) ₂ (pureté n.d.)	Ajout d'ammoniaque ou de dioxyde de carbone; Sel de Mg (pureté n.d.)
Particularité	Procédé opéré à contre-courant	Possibilité de remplacer H ₂ O ₂ par l'air	Calcination : résidu atteint 95% > MgO

Tableau 5 Synthèse des divers procédés révélés par les inventeurs et/ou les compagnies (suite)

Titre de l'invention	Récupération de Mg contenu dans les silicates de Mg	Procédé industriel pour la préparation de magnésie à haute pureté	Production de Mg et autres chlorures de métal à partir de silicates de Mg
Brevet	US 4,124,683	US 3,980,753	GB 1,018,013
Référence	Lalancette (1978)	Grill et Bouvier (1969)	Twin Sisters Magnesia & Chemic (1966)
Type de procédé	Lixiviation	Lixiviation	Lixiviation à haute température
Matière première	Serpentine, talc, chrysolite, biotite	Magnésite, dolomite, brucite, serpentine	Serpentine, olivine, garniérine, magnésite, brucite
Réactifs et conditions d'extraction (lixiviation)	SO ₂ ; pH 0,1-2,0; 25-50°C; 3,5 h; Pression atm.	HCl 15-32% p/p; 25-70°C; Pression atm.	HCl 25-38% p/p; > 750-1000°C ; 60 min; Très haute pression
Réactifs et conditions de purification (neutralisation)	Mg(OH) ₂ ; pH 8,6; Temp. ambiante; Pression atm.	Ca(OH) ₂ ; pH 4-9; 50°C	Ne s'applique pas
Récupération de Mg (produit final et pureté)	Ajout de NaOH (pH 9,9); Mg(OH) ₂ (99,1% pur)	Élévation de la temp. (900°C) de la solution MgCl ₂ ; formation de MgO (98-99% pur)	Solution de MgCl ₂ (faible pureté)
Particularité	Injection d'air (150 mL/min) lors de la neutralisation	85-99% du Mg sous forme de précipité	Grande consommation d'énergie thermique; Solution MgCl ₂ contaminée

1.3.1 Récupération du Mg contenu dans les boues de fonderies

- Numéro de brevet : US 6,409,980 ; White et al. (2002)

La présente invention relate un nouveau procédé hydrométallurgique ainsi que l'équipement nécessaire à la récupération du magnésium sous forme d'une solution de chlorure ($MgCl_2$) tout en retirant le calcium et le sodium présents. Le matériel de départ peut être de la boue provenant de différentes fonderies, ou encore, un électrolyte résiduel (*cell bleed electrolyte*). Premièrement, le matériel de départ est mélangé à de l'eau afin de dissoudre les chlorures solubles dans la solution. L'eau est par la suite acidifiée par ajout d'HCl (35-37% p/p) à un pH variant entre 4 et 6 ce qui permet de maintenir le POR de la solution au-dessus de -850 mV. L'acidification au HCl est poursuivie jusqu'à l'obtention d'un POR positif où le pH varie entre 1 et 6.

À noter que la consommation en acide dépend de deux facteurs relatifs au matériel de départ qui sont : la quantité d'oxyde présent (MgO , CaO , etc.) et la quantité de magnésium présent.

La neutralisation de la solution riche en $MgCl_2$ se fait par addition de MgO jusqu'à ce qu'un pH de 5-6 soit atteint. Après filtration, l'addition de SO_2 gazeux et de HCl supplémentaire permet d'ajuster le pH entre 0 et 3 ce qui permet de précipiter le sodium sous forme chlorure ($NaCl$).

Tableau 6 Composition chimique de la solution finale obtenue pour le brevet US6,409,980

Composition	Valeurs	Unités
$MgCl_2$	290 à 295	g/L
$NaCl$	45 à 50	g/L
$CaCl_2$	0,5	g/L
Mn et K	0,6	g/L
Al et Fe	0,2 à 2	mg/L
Sulfite	4,25	g/L

1.3.2 Production de MgCl_2 anhydre

- Numéro de brevet : US 6,042,794 ; Schmidt et al. (2000)

La présente invention concerne un procédé servant à produire du chlorure de magnésium (MgCl_2) anhydre utilisé pour la production de magnésium métal dans des cellules électrolytiques. Plus précisément, il s'agit d'un procédé pour la lixiviation sélective du magnésium provenant de minerais à teneur en magnésium qui, une fois calcinés, est utilisée avec des solvants sans eau. Afin de s'assurer un procédé électrolytique efficace, il importe que le MgCl_2 alimenté dans la cellule soit en grande partie anhydre et libre de toutes impuretés. Ces dernières peuvent avoir un effet de détérioration sur le procédé électrolytique, ou encore, sur la qualité du magnésium métal obtenu.

Comme mentionné précédemment, les procédés existants servant à produire du MgCl_2 anhydre à partir de résidus ou matériaux à teneur en magnésium sont presque tous basés sur la dissolution du matériel brut dans l'acide chlorhydrique. Par exemple, en accord avec le brevet Australien No. 8,933,283, la dissolution de la magnésite est réalisée dans une série de réacteurs agités, dans lesquels on augmente graduellement le pH résultant en la précipitation de différentes impuretés de métaux lourds (hydroxydes). Le précipité résultant est séparé de la solution aqueuse de MgCl_2 . Toutefois, les contaminants solubles comme le calcium demeurent en solution sous forme de CaCl_2 .

En accord avec le présent brevet, la saumure partiellement purifiée est mélangée avec de l'éthylèneglycol où une série de colonnes à distillation et un cristalliseur ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$) résulte à la formation de MgCl_2 anhydre après calcination. Or, la différence fondamentale entre ce procédé et ceux décrits antérieurement est l'utilisation d'un acide faible sous forme d'une solution de NH_4Cl placée dans un solvant organique polaire comme agent de lixiviation sur la matière brute² calcinée³.

² On donne ici comme exemple la dolomite ; $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, la magnésite MgCO_3 ou la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

³ La calcination convertit le MgCO_3 et le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en MgO tout en laissant le CaCO_3 en carbonate.

1.3.3 Production d'un concentré pur d'une solution de $MgCl_2$

- Numéro de brevet : US 5,980,854 ; White et Bérubé (1999)

En accord avec la présente invention, une méthode est suggérée afin d'extraire le magnésium d'une matière brute dans lequel on le retrouve, comme la magnésite, la dolomite et les matériaux siliceux comme les résidus de serpentine produit par le groupe des pyroxènes ou des amphiboles. La production d'une solution de chlorure de magnésium ayant moins de 1 mg/L de contaminant sera obtenue suite aux étapes de lixiviation / neutralisation / filtration tout en évitant la formation de gels de silice.

Tout d'abord, la matière première broyée est alimentée dans un réacteur contenant constamment un excédant d'acide chlorhydrique ajouté sous forme liquide ou gazeux, afin de produire une boue dans laquelle le magnésium est solubilisé sous forme de chlorure. Si le HCl est introduit sous forme liquide, la concentration de la solution doit être préférablement maintenue entre 20 et 36% p/p. Si toutefois le HCl est introduit sous forme gazeux, la matière contenant le magnésium doit être mélangée avec de l'eau avant l'addition du HCl dans le réacteur à lixiviation. Typiquement, la température doit être maintenue au-dessus de 65°C et, préférablement, entre 80 et 100°C. Si la température se situe sous 65°C, un chauffage préalable sera nécessaire afin d'amorcer un équilibre thermique maintenu par la réaction exothermique de la solution. Cette première étape de lixiviation permet l'extraction d'environ 65-85% du magnésium. Dans le but de maximiser cette extraction, la boue est transférée par gravité dans un second bassin de lixiviation où la réaction peut se poursuivre. Une rétention d'environ 1 h par bassin est suffisante afin d'obtenir tout le magnésium extractible. Cependant, un temps plus long ou plus court ainsi que l'utilisation d'autres bassins de lixiviation pourrait être ajoutée en fonction de la matière première utilisée. Les étapes de neutralisation⁴ servent à enlever les impuretés par précipitation⁵ sélective comme le nickel, le manganèse, le chrome, le cuivre, le cobalt et le fer qui peuvent être présents dans la boue obtenue par lixiviation. La boue en question est donc transférée dans un premier bassin de neutralisation dans lequel le pH est augmenté graduellement de 0,5 à 3,5 sous

⁴ Conditions optimales pour la serpentine.

⁵ Sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes.

un POR positif maintenu entre 0 et +250 mV par ajout d'un oxydant. Ce dernier peut être de l'hypochlorite, du chlorite ou chlorate de sodium, du magnésium ou du calcium, du peroxyde d'hydrogène, du chlore sous forme gazeux, de l'ozone ou un mélange de ceux-ci. Le deuxième bassin de neutralisation contient la boue provenant du premier bassin de neutralisation et un pH entre 4,0 et 5,5 sous un potentiel se situant entre -300 et +300 mV est maintenu par ajout d'un oxydant proposé. Enfin, la boue est transférée dans un troisième bassin de neutralisation où un potentiel de plus de 450 mV est maintenu avant de procéder à une séparation liquide/solide⁶ produisant une solution de chlorure de magnésium contenant moins de 1 mg/L de contaminant. Encore une fois, l'utilisation de trois bassins de neutralisation ainsi qu'un temps de rétention suggéré de 1 h n'est pas obligatoire, mais il fut déterminé pour des raisons pratiques et économiques que ce nombre est optimal. De plus, une seule étape de filtration est utilisée au cours du procédé afin de réduire les coûts de traitement, ce qui produit un seul précipité riche en silice, fer, manganèse, etc. Le transfert d'un bassin à l'autre peut se faire de différentes manières toutefois, la méthode par gravité de façon continue est suggérée. Il importe de mentionner que l'acide chlorhydrique utilisé au cours de la lixiviation est constamment recyclé afin de réduire les coûts de production.

La valeur du chlorure de magnésium (solide) sur le marché en 2001 est d'environ 290 \$U.S./t.m. à 99% de pureté. Toutefois, la solution de chlorure de magnésium peut aussi être utilisée dans un procédé d'électrolyse, après avoir été séchée, afin de produire du magnésium métal. Finalement, le Mn, Ni et B résiduel peut être enlevé par des colonnes échangeuses d'ions, même si leur utilisation n'est pas techniquement et économiquement optimale.

⁶ Filtration forcée ou par gravité et décantation.

1.3.4 Séparation de Mg de la dolomitique phosphate par lixiviation à l'acide sulfurique

- Numéro de brevet : US 5,362,460 ; Laird et Hanson (1994)

Les brevets sur les lixiviations à l'acide sulfurique étant plutôt rares, celui-ci fera l'objet d'une description approfondie en plus d'aborder la flottation, la séparation par densité et la résine échangeuse d'ions.

Le brevet US 5,362,460 concerne un procédé utilisé afin de dissoudre le magnésium non-désiré des minéraux phosphates par lixiviation à l'acide sulfurique dilué à pH contrôlé. Ce traitement permet la production d'acide phosphorique de bonne qualité utilisé en chimie des fertilisants. Elle permet aussi la récupération de magnésium, sous forme d'hydroxyde, à une pureté de 75%. Du même fait, il est possible de séparer le dioxyde de carbone pur (CO₂) comme sous-produit de production.

Les efforts afin de retirer le magnésium de la dolomite ont été dirigés vers la flottation (Brevets américains No. 4,636,303, No. 4,648,966, No. 4,804,462; Moudgil 1988, Moudgil et Vasudevan 1988, Hanna et Anazia 1990). Malheureusement, le comportement de flottation des carbonates ressemble de près à celui des phosphates. Malgré plusieurs combinaisons de conditionnement, surfactants, température, force ionique etc. qui furent tentées, aucune méthode commercialement attirante fut trouvée. La séparation du magnésium par flottation n'a pas vraiment évolué au-delà des échelles expérimentales malgré les efforts encourus à l'Université de la Floride et ailleurs. De plus, la flottation dépend grandement de la chimie et des caractéristiques de surface des minéraux qui changent d'un dépôt de phosphate à l'autre et même entre les différentes strates du même dépôt. Ainsi, plusieurs combinaisons et expérimentations sont envisageables. Si une méthode de flottation très efficace est découverte, son application sera limitée à un type de minerais muni d'une caractéristique de surface particulière.

La séparation par densité a progressé à la démonstration expérimentale commerciale à un centre appartenant à « *International Minerals and Chemicals* » en Floride. Cette méthode est utile seulement avec des particules relativement larges qui se déplacent directement au travers de la boue de ferrosilicium. Les particules fines qui résultent inévitablement du minerai miné et broyé sont exclues causant ainsi une perte en matière exploitable. Les larges particules utilisées sont typiquement composées des minéraux phosphate et carbonate agrégés ensemble en morceaux de densité intermédiaire, ce qui interfère avec la qualité de la séparation. La flottation et le procédé

au ferrosilicium séparent le magnésium par des méthodes physiques, réduisant ainsi les besoins en acide sulfurique. Toutefois, la résine échangeuse d'ions et la lixiviation séparent le magnésium par des méthodes chimiques.

La résine échangeuse d'ions est appliquée à l'acide phosphorique après qu'il a été produit par la digestion du minerai phosphate avec de l'acide sulfurique concentré. Le magnésium est absorbé sur la résine et séparé de l'acide phosphorique pour ensuite être traité avec de l'acide sulfurique additionnel afin de récupérer le magnésium sous forme sulfate. Ce procédé est connu depuis de nombreuses années, mais il comporte certains désavantages; faible valeur du sous-produit de sulfate de magnésium, acide supplémentaire requis afin de régénérer la résine et, enfin, la filtration difficile du mélange résiduel d'acide phosphorique et de magnésium n'est pas évitée.

La lixiviation acide retire presque tout le magnésium présent facilitant ainsi la filtration de l'acide phosphorique. La lixiviation dépend des propriétés chimiques du minerai et ne dépend pas des caractéristiques de surface de celui-ci. Ce procédé est alors moins sensible que la flottation quant aux variations de la matière première utilisée. Avec cette méthode, la séparation est plus complète qu'avec toute autre alternative connue.

Plusieurs concepts furent explorés pour la lixiviation de la dolomite utilisant des acides faibles ou de force intermédiaire comme le dioxyde de soufre, l'acide hydroxysulfonique, l'acide acétique, l'acide maléique ou d'autres acides carboxyliques (McClellan et al., 1980; Orlov et Treushchenko 1975). La lixiviation à l'acide faible n'a jamais produit d'excellentes séparations car le contrôle du pH est imprécis en plus du problème causé par l'inefficacité à retirer le dioxyde de carbone provenant des produits de réaction. Par exemple, Hansen et al. (1985) ont testé la lixiviation au dioxyde de soufre aqueux dans un système fermé. Douze variations ont été effectuées et les meilleurs résultats furent l'enlèvement de 65% du minerai de magnésium avec 3,9% de pertes en phosphate. De façon similaire, Abu Elshah et al. (1991) ont testé la lixiviation à l'acide acétique. Leurs résultats typiques furent l'enlèvement de 60% du carbonate avec une perte de 25 à 30% en phosphate. Lorsque l'hydroxyde de magnésium est précipité de ce genre de réacteur, ce dernier forme du phosphate de magnésium avec le phosphate conjointement dissout. Un fort pourcentage du phosphate de magnésium forme de la magnésie indésirable pour la production de magnésium métal. Le magnésium d'ammonium phosphate ainsi formé cristallise lentement et tend à boucher les filtres et à se déposer dans les tuyaux et réservoirs. Ce problème est l'une des principales motivations qui exige le retrait du magnésium du phosphate. De plus,

les fertilisants contenant du magnésium ont tendance à changer de poids, suivant une variation de l'humidité, et forment des gâteaux qui deviennent durs à manipuler.

La lixiviation du minerai à l'acide sulfurique se fait en présence d'un anions (qui servira à la purification) qui est introduit afin d'éviter la coprécipitation du magnésium avec le sulfate de calcium de l'étape subséquente. De la dolomite calcinée ou de l'hydroxyde de calcium est ajouté jusqu'à l'obtention d'un pH situé entre 6,0 et 9,5, ce qui provoque la précipitation du magnésium qui est alors récupéré sous forme de $Mg(OH)_2$. Sa pureté peut atteindre plus de 98% par l'utilisation efficace du procédé. De l'acide phosphorique et du CO_2 est aussi récupéré au cours du procédé.

1.3.5 Production d'une solution pure de chlorure de Mg à partir de silicates de Mg

- Numéro de brevet : US 5,091,161 ; Harris et Peacey (1992)

La présente invention permet d'obtenir une solution pure en chlorure de magnésium tout en évitant la formation du gel de silice inhérent à la lixiviation à l'acide chlorhydrique. Pour ce faire, la lixiviation qui se fait en présence de HCl (20-25% p/p) s'effectue au-dessus de 50°C (mais en-dessous du point d'ébullition) et le pH est maintenu sous 1,5. Par la suite, le lixiviat est filtré et un ajout de magnésie permet d'augmenter le pH entre 4,0-4,5 ce qui élimine une bonne quantité des impuretés présentes en solution. Une seconde filtration est pratiquée et le pH est par la suite amené entre 6,0 et 7,0 afin de retirer pratiquement toutes les impuretés tout en minimisant la coprécipitation du magnésium. Du gaz chloreux peut être utilisé plutôt que le soude caustique afin d'oxyder le fer (état ferrique) et le manganèse (dioxyde de manganèse) qui peuvent alors être éliminés par filtration. La liqueur de chlorure de magnésium est alors acheminée à des colonnes échangeuses d'ions qui permettent de retirer le B et le Ni résiduels. La pureté du $MgCl_2$ en solution peut alors dépasser les 95%.

1.3.6 Méthode pour la production de $MgCl_2$

- Numéro de brevet : US 5,112,584 ; Mejdell et al. (1992)

La présente invention concerne un procédé servant à la production de chlorure de magnésium, par lixiviation de la magnésite ($MgCO_3$) dans l'acide chlorhydrique, pouvant ainsi être utilisé pour la production de magnésium métal. Par contre, la solution brute obtenue par lixiviation doit d'abord subir une série d'étapes de purification par précipitation avant de l'envoyer dans la cellule électrolytique.

Le minerai de magnésite brute diffère en qualité et en réactivité selon la place d'origine où il est extrait. Les particules de magnésite peuvent avoir des diamètres relatifs variant de 5 à 0,01 mm. Ainsi, il existe une forte différence de réactivité entre les différentes particules du matériel. Il est bien connu que la magnésite fut utilisée pour la production de chlorure de magnésium. Hans Jedlicka (1968), a conçu une méthode pour la production d'oxyde de magnésium basée sur la lixiviation de la magnésite avec de l'acide chlorhydrique. Le magnésium tout comme le fer, l'aluminium, le chrome, le manganèse, le calcium présents dans le matériel brut sont dissous suite à la formation de chlorures. Dans ce procédé, de la magnésite finement broyée est utilisée avec des grains d'un diamètre inférieur à 0,3 mm. En plus de comprendre une étape de broyage onéreuse, des problèmes de formation de mousses surviennent suite à l'utilisation de ces grains finement broyés. En effet, les grains fins ont tendance à coller à la surface des bulles et ainsi former une mousse stable qui rend difficile la séparation du gaz et du fluide. Ceci a donc comme conséquence de diminuer le volume de production du réacteur. En accord avec le procédé de Hans, l'acide chlorhydrique résiduel est neutralisé par ajout d'un réactif très basique jusqu'à l'atteinte d'un pH se situant entre 4 et 6. Il est formulé qu'à cette valeur de pH, les hydroxydes de toutes les impuretés trivalentes sont complètement précipités. Toutefois, en accord avec l'expérience technique de la présente invention (US 5,112,584), ces valeurs de pH (4-6) ne sont pas suffisantes pour faire précipiter les métaux lourds divalents comme le nickel par exemple (Grill et al., 1976).

Par le biais de cette invention, une méthode utilisant de la magnésite de réactivité et de pureté variable a été développée afin d'obtenir du chlorure de magnésium d'assez bonne qualité pour être utilisé en cellule électrolytique. Afin de dissoudre la magnésite, un procédé comportant deux étapes est utilisé. Les morceaux de magnésite, dont 60% ont un diamètre relatif se situant entre 5

et 400 mm, sont dissous dans l'acide chlorhydrique préchauffé entre 40 et 90°C de concentration se situant entre 28 et 34%. L'acide est alimenté par le bas tandis que la solution de chlorure de magnésium est drainée vers le haut tout en laissant un jeu entre le fluide et le haut du réacteur, de manière à ce que les morceaux de magnésite soient au-dessus du niveau du fluide en question. De nouveaux morceaux sont alimentés par le haut du réacteur. La formation de mousses est prévenue par l'utilisation de morceaux en plus d'obtenir une meilleure séparation du mélange gaz/fluide. Une partie de la chaleur sensible libérée par le CO₂ au cours du processus de lixiviation sert à réchauffer les morceaux de magnésite situés dans le haut du réacteur. Dépendamment du type de matériel de départ utilisé, un excès ou un déficit d'acide chlorhydrique s'observera dans le second réacteur. La proportion entre les ions de chlore et de magnésium est alors ajustée dans le second réacteur par ajout de magnésite finement broyée ou d'un concentré d'acide chlorhydrique de manière à ce qu'une équivalence, ou un léger excès d'acide, soit obtenu. Au cours du procédé, la réaction suivante a lieu :



Dans le procédé de purification, les impuretés (phosphates et métaux lourds) sont retirées de la solution en augmentant le pH par ajout d'un excès de MgO ou de Mg(OH)₂ légèrement calciné. Par la suite, on combine à cette réaction une oxydation des ions à l'aide d'un agent approprié qui peut être l'hypochlorite de sodium, le peroxyde d'hydrogène, etc. Les impuretés qui précipitent de la solution alcaline suite à l'ajout du MgO sont retirées par simple filtration. Le produit obtenu est un filtrat de chlorure de magnésium alcalin avec une concentration en rapport avec la force de l'acide chlorhydrique utilisé. Finalement, le pH de la solution est abaissé à la valeur désirée par ajout d'acide chlorhydrique afin d'éviter la précipitation suite au refroidissement inhérent à l'entreposage.

1.3.7 Purification du sel de Mg en solution avec du sel ferreux et du $Mg(OH)_2$

- Nagamori et al. (1991)

Le chlorure de magnésium peut être produit par lixiviation de la serpentine (ou magnésite) avec de l'acide chlorhydrique (28%) chauffée entre 80°C et 100°C sur une période totale de 120 min. Le type de roche utilisée est d'abord réduit à 90% en-dessous de 0,074 mm de diamètre. La lixiviation se fait sous des conditions oxydantes (ajout d' H_2O_2 (10%)) afin de convertir la majorité du fer à l'état ferrique. Dans ces conditions, les impuretés en métaux comme le Cr, le manganèse et le fer peuvent être transformées en complexes d'ions solubles. Le pH de la solution se situe alors entre 3,5 et 4,0.

Une méthode de purification en deux étapes utilisant de la magnésie fut testée. La première étape consistait donc à précipiter certains hydroxydes sous des conditions réductrices en présence d'un excès de sel ferreux. Pour ce faire, quelques gouttes d'acide chlorhydrique⁷ furent ajoutées afin d'obtenir un pH se situant en-dessous de 2. Par la suite, une quantité de $FeCl_2$ est incorporée à la liqueur maintenue à une température de 50°C et du $Mg(OH)_2$ est alors graduellement introduit jusqu'à l'obtention d'un pH autour de 5,5. Enfin, la filtration de la pulpe complète cette première étape où une solution riche en $MgCl_2$ et un précipité riche en Fe, Mn, Cr, Ni, Al, etc., sont obtenus.

La seconde phase sert à précipiter davantage de métaux lourds sous forme d'hydroxydes oxydés afin d'obtenir une solution pure en $MgCl_2$. Ainsi, le filtrat obtenu est chauffé à nouveau à 80°C. L'ajout d'une quantité de $Mg(OH)_2$ ainsi que de H_2O_2 (ou d'air) permet alors d'obtenir un précipité constitué principalement de $Mg(OH)_2$ qui est finalement filtré. Dans la purification du sulfate de magnésium, de l'acide sulfurique (H_2SO_4) et du sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3$) ont été utilisés pour les opérations. Pour les solutions contenant du nitrate de magnésium, l'acidification s'est faite avec du HNO_3 tandis que l'ajout de fer a été effectué avec une solution de nitrate ferreux. Cette dernière a été obtenue en dissolvant un excès de poudre de fer métallique dans de l'acide nitrique chaud et concentré.

⁷ L'acide utilisé doit être le même que celui employé pour la lixiviation.

La méthode présentée est avantageuse dans le fait qu'elle n'introduit pas de nouveaux éléments outre le fer et le magnésium qui sont déjà présents dans la serpentine (ou magnésite). Dans la solution aqueuse purifiée contenant 30% $MgCl_2$, les concentrations de Co, Cr, Mo, Ni et Pb étaient inférieures à 0,01 mg/L, tandis que celles de Al, Cu, Mn, Ti, V, Zn et Fe se situaient en-dessous de 1 mg/L. Toutefois, le cadmium et l'étain ont été faiblement éliminés. De plus, le bore, les métaux alcalis et alcalino-terreux ne furent pas affectés par ce traitement.

1.3.8 Solubilisation du Mg contenu dans l'hydroxyde de Mg

- Numéro de brevet : US 4,335,083 ; Benson (1982)

L'invention relate l'extraction chimique du magnésium à partir de minéraux contenant de la brucite. En particulier, l'invention concerne l'extraction sélective de la brucite présente dans le chrysotile et l'obtention d'un concentré de sel de magnésium.

La brucite est un minéral de magnésium ayant la formule chimique $Mg(OH)_2$. Sa forte concentration en magnésite (69% MgO) lui confère une grande réactivité qui le rend avantageux comme source de magnésium. Il est fréquemment retrouvé en association avec d'autres minéraux comme la magnésite et le chrysotile. Toutefois, la brucite est une impureté indésirable au sein des fibres de chrysotile qui affecte ses caractéristiques physiques et chimiques⁸. De plus, sa présence dans les dépôts augmente l'effort nécessaire à l'extraction de la fibre chrysotile et réduit sa qualité. Le brevet US 4,335,083 permet donc de récupérer le magnésium contenu dans la brucite tout en augmentant la qualité des fibres chrysotile. Pour ce faire, la brucite est extraite des fibres de chrysotile en soumettant ces dernières à un concentré de sel d'ammonium (surtout NH_4Cl , 393 g/L) en solution à une température variant de 25 à 110°C, mais préférentiellement à 100°C sur une période se situant entre 0,5 et 4 h. Par la suite, le lixiviat est filtré et un concentré de sel de magnésium sous forme soluble est récupéré. L'ajout supplémentaire de brucite et la rétention de l'ammoniaque augmentent la valeur du pH jusqu'à 9 où les impuretés sont éliminées laissant une solution contenant entre 70 et 100g de MgO/L . La récupération du magnésium sous forme d'hydroxyde est alors possible en augmentant le pH de la solution au-dessus de 9. La

⁸ La brucite étant plus réactive que le chrysotile, les fibres de chrysotile seront donc moins stables dans un environnement acide.

précipitation du magnésium permet aussi de régénérer la solution de chlorure d'ammonium qui peut alors être réutilisée dans le procédé.

1.3.9 Récupération de Mg contenu dans les silicates de Mg

- Numéro de brevet : US 4,124,683 ; Lalancette (1978)

La présente invention réfère à un procédé utilisé pour récupérer du magnésium, sous forme d'hydroxyde ou de carbonate, de minéraux naturelles de silicates de magnésium. La possibilité de la réaction des silicates de magnésium avec le dioxyde de soufre en présence d'eau est bien connue comme le révèle certains brevets (US 690,513, 7 janvier 1902). Cette réaction est possible parce que le SO_2 dans l'eau est un acide plus fort que l'acide silicique. Dépendamment de la quantité du SO_2 et du silicate de magnésium, un sulfite ou un bisulfite⁹ peut être obtenu.

Les résidus d'exploitation du chrysotile (REC) $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont contaminés par 6% p/p de fer avec des traces de nickel, de chrome, etc. En pratique, plusieurs des silicates de magnésium sont des roches métamorphiques, ce qui implique qu'il y a toujours une certaine quantité de magnésium qui est substituée par un autre métal comme le fer, le calcium ou l'aluminium. Ainsi, la lixiviation au SO_2 entraînera inévitablement la présence d'impuretés dans le lixiviat qui devront être retirées par la suite. Certains ont déjà tentées la technique au SO_2 (Trubey et al., 1963) mais des problèmes de contamination en fer, en calcium et en aluminium eurent lieu.

En accord avec la présente invention, les particules de silicate de magnésium qui ont une taille située entre 200 et 325 mesh (75 à 45 μm) sont introduites dans l'eau. L'atmosphère au-dessus de la suspension est maintenue saturée en SO_2 et la phase liquide est fortement agitée à la température ambiante. Après un contact de 3,5 h, la suspension est filtrée et le filtrat est ensuite traité avec de l'hydroxyde de sodium¹⁰ afin d'amener le pH à 8,6. Par la suite, la solution est aérée par un jet d'air (150 mL/min) pendant 1,5 h de façon à oxyder le bisulfite en sulfate. Enfin, une filtration est effectuée et le pH de la solution de MgSO_4 est augmenté entre 9,5 et 10,5 par

⁹ Lorsque le SO_2 est en excès, le bisulfite se forme préférentiellement.

¹⁰ Tout autre hydroxyde (potassium, ammonium) peut aussi servir.

ajout de NaOH. Suite à cette dernière filtration, de l'hydroxyde de magnésium d'une pureté atteignant plus de 99% est obtenu. Si du carbonate de magnésium est plutôt désiré, la précipitation se fera par ajout de carbonate de sodium. Finalement, 82% du sodium est récupéré sous forme de $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ après évaporation du liquide final.

1.3.10 Procédé industriel pour la préparation de magnésie à haute pureté

- Numéro de brevet : US 3,980,753 ; Grill et Bouvier (1969)

La présente invention décrit une méthode pour la production de magnésie ayant une grande pureté (98-99%). La saumure doit tout d'abord avoir une concentration faible en calcium et métaux alcalis. La magnésie est produite à partir de résidus de magnésite qui peuvent être soit la brucite, la dolomite ou tout autres minéraux à teneur en magnésium. Le matériau est ainsi dissout dans l'acide chlorhydrique concentré entre 15 et 32%. Les impuretés sont précipitées en ajustant le pH entre 4 et 9 et la solution de chlorure de magnésium est décomposée thermiquement en magnésie et en chlore gazeux.

Afin de retirer les impuretés comme les phosphates et les métaux lourds, la solution maintenue à 50°C est oxydée et le pH est augmenté entre 4 et 9 (6 à 8 préférablement) de manière à précipiter les contaminants sous forme d'hydroxydes. L'agent précipitant utilisé est sous forme MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaO ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Toutefois, la valeur du pH atteint (6 à 8) n'est pas suffisante pour éliminer le nickel laissant une concentration résiduelle située entre 2 et 3 mg Ni /kg de liquide, ce qui est trop pour la production de magnésium métal de haute qualité. De plus, puisque certains résidus contiennent beaucoup de calcium, le procédé nécessite l'addition de sulfates lors de l'étape de purification afin de retirer le calcium sous forme sulfate. Cependant, cette procédure rend la solution trop concentrée en sulfure, pour qu'elle soit acceptable dans la production de magnésium métal. Par contre, la décomposition thermique à 900°C de la solution de chlorure de magnésium permet la formation de MgO (98-99%) et de chlore gazeux, qui peut être réutilisé. L'ajout d'eau à la magnésie engendrera la formation de brucite contenant 30 à 40% d'eau.

La technologie décrite dans ce présent brevet (US 3,980,753) est opérée en mode continu dans des réacteurs munis d'agitateurs où la lixiviation se déroule. L'utilisation de particules variant entre 0,3 et 3,0 mm limite la capacité des réacteurs par son aptitude à retirer les bulles de gaz présents dans la phase liquide. Il est évident que le réacteur débordera si la vitesse des gaz

superficiels dépasse la vitesse des bulles émergent de la phase liquide. Ainsi, le taux de production doit être maintenu bien en-deçà de cette limite. En accord avec (Perry, 2001) la vitesse d'échappement des bulles dans un réacteur agité sera de l'ordre de 0,06 m/s ce qui limite la production.

1.3.11 Production de Mg et autres chlorures de métal à partir de silicates de Mg

- Numéro de brevet : GB 1,018,013 ; Twin Sisters Magnesia & Chemic (1966)

La présente invention relate l'innovation dans la production de chlorure de magnésium et d'autres chlorures métalliques. Cela se fait par lixiviation à l'acide chlorhydrique de minéraux siliceux de magnésium comme les résidus de serpentine ou d'olivine par exemple. Cette méthode permet d'éviter la formation de gels de silice¹¹ assurant ainsi une extraction et filtration de la boue obtenue.

Tout d'abord, la matière première doit être broyée en fines particules de 850 µm et moins. Ces dernières sont ensuite introduites dans un réacteur muni d'un système d'agitation et de chauffage spécifique. L'ajout d'acide chlorhydrique en excès pour une concentration de 25 à 38% p/p est agité continuellement dans la cuve. Le mélange se fait à température et à pression ambiante. Par la suite, la réaction exothermique ainsi qu'un chauffage extérieur permet d'atteindre une température d'environ 750°C où le chauffage externe est coupé et seule la réaction de l'acide avec la matière première permet d'atteindre environ 1000°C à haute pression suite à la fermeture de la cuve. Lorsque cette température est atteinte, on laisse écouler environ 5 min jusqu'à ce qu'elle redescende et que la solution cesse de bouillir ce qui indique qu'on approche de la fin de la réaction. À ce stade, le chauffage externe est repris afin de maintenir une température proche du point d'ébullition pendant environ 10 min supplémentaire dans le but d'assurer une réactivité maximale. Le tout est ensuite refroidit en cessant le chauffage extérieur et en relâchant la pression pour qu'elle se stabilise avec celle ambiante.

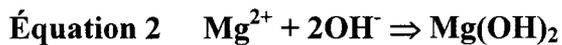
Enfin, le mélange encore chaud est filtré et lavé avec de l'eau, afin de séparer le MgCl₂ et les autres chlorures de métaux de la silice insoluble.

¹¹ Inhérent à la lixiviation au HCl. Le gel de silice et l'acide silicique colloïdale rendent inefficace la lixiviation ainsi que la filtration.

1.3.12 Production de MgO ou de magnésium métal par utilisation d'eau de mer

Conventionnellement, l'oxyde de magnésium est produit à partir d'eau de mer. Toutefois, même si l'eau de mer contient environ 1,3 g Mg/L (récupéré par précipitation sous forme d'hydroxyde) sa production est très coûteuse.

Voici un bref résumé du procédé :



L'eau de mer est acheminée dans des bassins où un agent précipitant qui peut être de la chaux préparée par calcination de coquilles d'huîtres ou par calcination de la dolomite (i.e., CaO·MgO) est introduit dans le réacteur. La suspension est par la suite acheminée dans des cuves de décantation où l'hydroxyde de magnésium précipite et est évacué sous forme de boue contenant environ 12% Mg(OH)₂. Par la suite, la boue est filtrée et le gâteau, contenant environ 25% Mg(OH)₂, est soit séché et calciné sous la forme MgO pour utilisation comme agent réfractaire, ou neutralisé avec HCl pour ainsi obtenir une solution de MgCl₂; la production de magnésium métal se fait par électrolyse du MgCl₂ anhydre en sels fondus.

À noter que l'évaporation de lacs salés peut aussi être employé pour la récupération du magnésium sous forme d'hydroxyde.

1.4 Méthodes conventionnelles pour la production de magnésium métal

La production commerciale du magnésium se fait principalement à l'aide de deux méthodes qui sont : la méthode par réduction thermique où l'oxyde de magnésium (MgO) est réduit à l'aide de ferro-silicium (procédé *Pidgeon* et *Magnetherm*) et la méthode électrolytique (Philibert et al., 2001). De nos jours, plus de 70% du magnésium métal est produit par une méthode électrolytique (USGS, 2003).

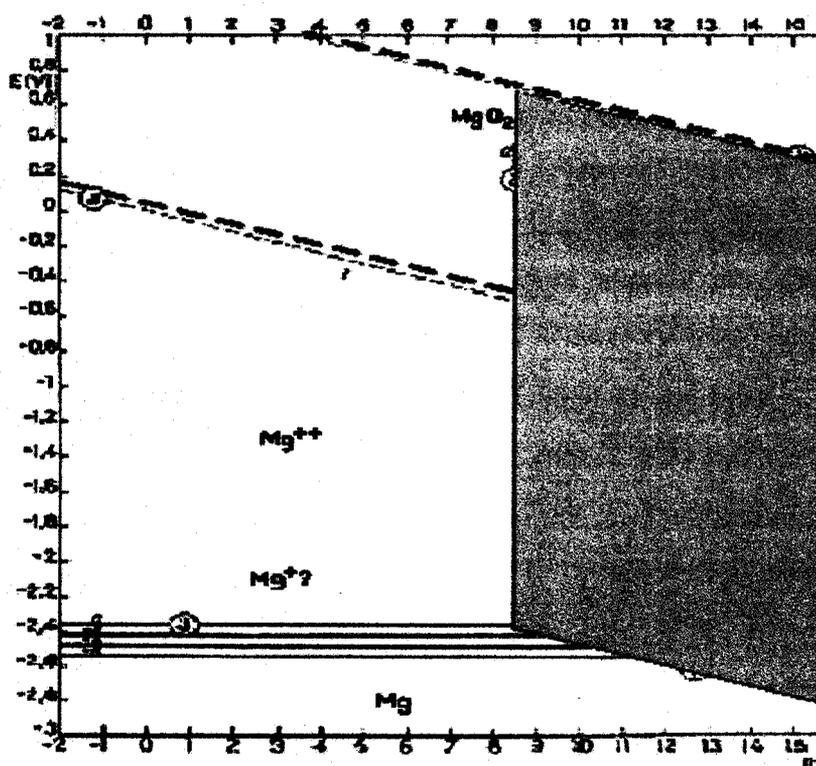


Figure 8 Diagramme de Pourbaix (tensio-pH) qui démontre le comportement du magnésium en solution en fonction du potentiel d'électronégativité atteint $E(V)$ et du pH (abscisse) (Lecture, 2019 A-Magnesium28 Complete29 Mmat 380, light metals Magnesium, auteur inconnu, document PDF)

Les diagrammes de Pourbaix (Eh vs pH) (Figure 8) sont très utiles pour prédire le comportement d'un métal, en particulier pour définir les domaines dans lesquels il sera passif, dans des conditions données de potentiel et de pH (Wendt et al., 2001). Ainsi, l'atteinte de Mg^0 (-2,38 V) ne peut pas être réalisée dans des conditions aqueuses et ce, peu importe le pH de la solution. Même en variant les électrodes, le courant induit ou le temps de réaction, le magnésium n'adhérera jamais à la cathode. Seul le médium (normalement en sels fondus) dans lequel baigne le magnésium peut vraiment permettre cette réaction.

L'art de la production électrolytique du magnésium métal se fait conventionnellement à partir du chlorure de magnésium (procédé *Dow*) dissout dans un électrolyte de sels fondus (Hartmut et al., 2001). Le procédé, qui a lieu en cellule électrolytique entre 700-740°C, résulte en la formation de magnésium à la cathode (acier) et de chlore gazeux à l'anode (graphite). L'électrolyte de sels fondus comprend typiquement un (ou plusieurs) métal alcali ou des chlorures de métal alcalino-terreux ($CaCl_2$, $NaCl$) dans lequel le chlorure de magnésium est dissout (Gezinus, 2002). La production de chlore gazeux comme sous-produit à l'obtention du magnésium métal, peut être récupéré grâce à un équipement auxiliaire où le chlore réagit avec de l'hydrogène afin de former de l'acide chlorhydrique (Donskikh, 2001). Les méthodes électrolytiques pour la production du magnésium sont décrites dans les brevets américains No. 4,073,703, No. 4,192,724 et No. 5,665,220. Quelques autres procédés sont exposés au Tableau 7. Les brevets présentés dans ce tableau ne feront toutefois pas l'objet d'une description approfondie puisqu'ils ne sont pas très pertinents à la méthode développée dans le cadre de ce mémoire.

Tableau 7 Matrice des technologies présentant les principaux brevets portant sur la production de magnésium métal

Titre de l'invention	Production électrolytique du magnésium	Procédé pour la production de magnésium et de chlore par électrolyse en sels fondus	Méthode pour la production de magnésium métal à partir d'oxyde de magnésium
Brevet	US 2,002,014,416	RU 2,169,211	US 5,279,716
Référence	Gezinus (2002)	Donskikh et al. (2001)	Sharma Ram (1994)
Propriétaire (assigné)	n.d.	Agnievy J.K., Avisma Titano M.A.	General Motors Corp.
Date d'obtention	2002-02-07	2001-06-20	1994-01-18
Matériel de départ	MgCl ₂	MgCl ₂	MgO
Type de procédé	Électrolyse sels fondus	Électrolyse sels fondus	Électrolyse sels fondus
Produit final	Mg ⁰	Mg ⁰	Mg ⁰
Valeur du produit fini selon USGS	≈ 2000 \$US/t.m.	≈ 2000 \$US/t.m.	≈ 2000 \$US/t.m.
Placage du Mg			
Cathode	n.d.	n.d.	À base de fer
Anode	Graphite, carbure ou nitrure de silicone	n.d.	À base de carbone
Énergie requise	12,5 MW/h par tonne	n.d.	n.d.
Température	700-740°C	700-740°C	700-900°C
Particularité	L'introduction d'hydrogène à l'anode permet de réduire le voltage imposé	Récupération subséquente du chlore sous forme HCl	Utilisation en cellule d'un sel rare de néodymium oxychlorure (NdOCl) qui réagit avec MgO pour former du MgCl ₂
Notes spéciales	Formation in situ de HCl à l'anode		Réduit les coûts (50%) associés à la production du MgCl ₂ normalement utilisé

Tableau 7 Matrice des technologies présentant les principaux brevets portant sur la production de magnésium métal (suite)

Titre	Procédé pour la production électrolytique du magnésium	Méthode pour la production de magnésium
Brevet	US 5,089,094	US 4,613,414
Référence	Ogasawara et al. (1992)	Sivilotti et Iseki (1986)
Propriétaire (assigné)	Osaka Titanium	Alcan Int. Ltd.
Date d'obtention	1992-02-18	1986-09-23
Matériel de départ (résidus, minerais)	Oxyde ou carbonate de magnésium	MgCl ₂
Type de procédé	Électrolyse sels fondus (15% MgCl ₂ , 50% NaCl et 35% CaCl ₂)	Électrolyse sels fondus
Produit final	Mg ⁰	Mg ⁰
Valeur du produit fini selon USGS	≈ 2000 \$US/t.m.	≈ 2000 \$US/t.m.
Placage du Mg		
Cathode	Fer doux	Fer doux
Anode	Graphite	Graphite
Énergie requise	3 à 5 Volts	0,3-1,5 A/cm ²
Température	600-900°C ⇒ <i>cell in silica-alumina</i>	655-695°C
Particularité	Injection de chlore gazeux dans le bain de sels chauffé afin de former du MgCl ₂ (36,5% MgCl ₂)	Utilisation d'électrodes bipolaires munies de petites cavités
Notes spéciales	Compartmentation des électrodes par un mur de zircon	Réduit la reconversion du Mg ⁰ en MgCl ₂

1.5 Diagramme récapitulatif des traitements de minerais par voie humide

La Figure 9 montre les principales étapes pouvant être utilisées pour le traitement des minerais par voie humide. Le triage se fait par flottation séparant ainsi les particules par densité relative. Toutefois, un simple tamisage peut suffire dans la plupart des cas.

La lixiviation se fait en présence d'un acide ayant une bonne réactivité avec le minerai utilisé. Par contre, l'acide chlorhydrique semble être employé plus fréquemment dans les procédés industriels. On remarque aussi que la concentration-purification et l'extraction comportent plusieurs possibilités pouvant servir à l'obtention d'un hydroxyde, d'un sel ou d'un métal relativement pur. Cependant, seul l'affinage électrolytique peut réellement produire un métal pur.

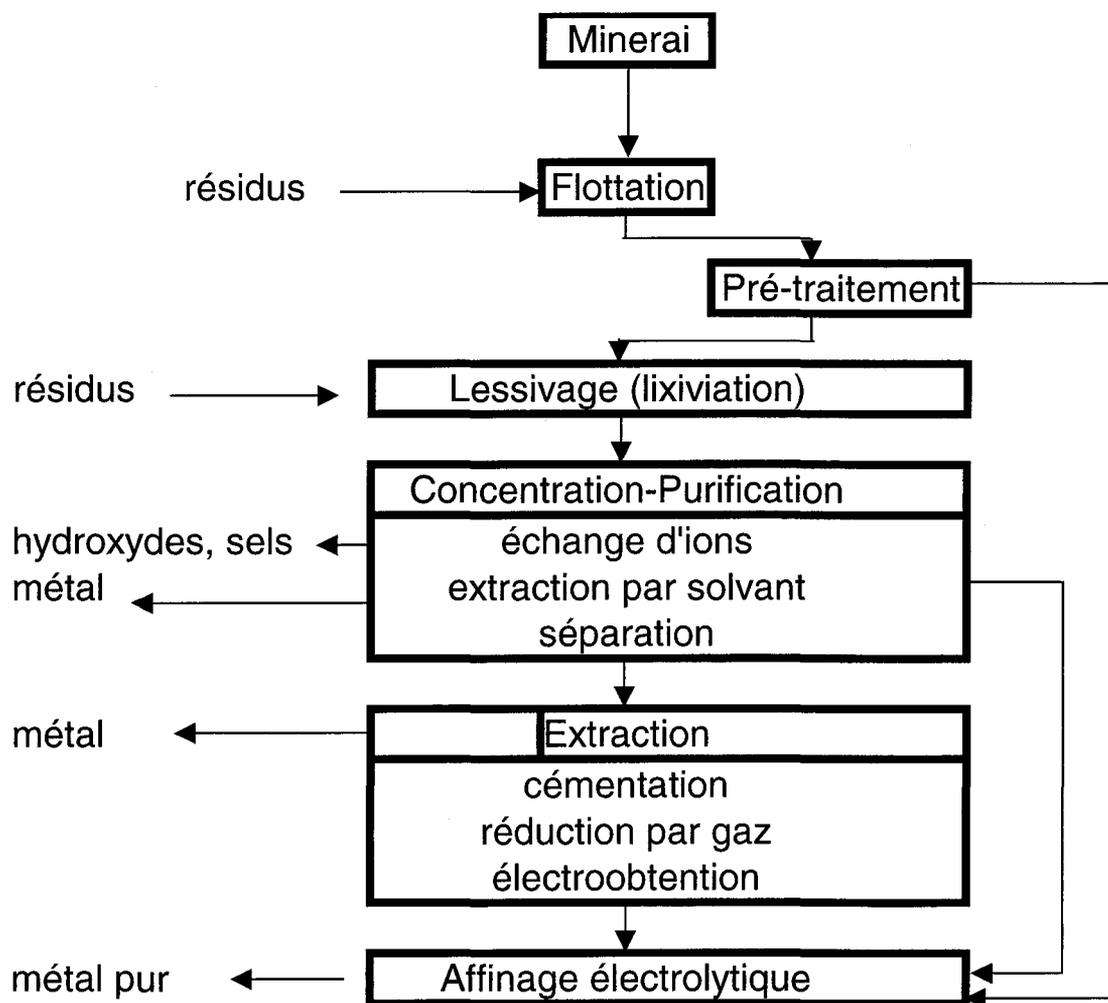


Figure 9 Étapes principales pour le traitement des minerais par voie humide (Fouletier et al., 1980)

1.6 Stratégie de purification basée sur la neutralisation et sur les Kps

La précipitation figure comme un des moyens les plus efficaces pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles (Cherry, 1982; Patterson, 1975; Patterson et al., 1977). La précipitation par hydroxydes, notamment en présence de concentrations faibles d'agents liants comme l'EDTA (*ethylene diamine tetra acetic acid*), s'avère une technique facile, potentiellement économique, pour concentrer et récupérer des métaux en solution comme le nickel où il y a présence de contaminants comme le fer et l'aluminium (Brooks, 1991). La chaux hydratée et la soude sont les deux bases les plus couramment utilisées pour augmenter et contrôler le pH d'une solution. L'hydroxyde de magnésium peut aussi s'avérer un agent neutralisant efficace qui génère des volumes moindres de boues que la chaux et la soude caustique (Marietta, 2005). Dans certains cas, le recours aux sulfures comme le Na_2S permet d'atteindre des concentrations résiduelles beaucoup plus faibles qu'avec les hydroxydes (Robinson, 1978). La chaux hydratée demeure souvent le moyen le plus facile et économique pour traiter les lixiviats. Cependant, l'utilisation de plusieurs produits chimiques représente des coûts additionnels d'immobilisation et de systèmes de contrôle ce qui constitue un paramètre important dans le choix d'une technologie. La fiabilité, le contrôle facile à l'aide d'un automate et la simplicité, figurent également comme des éléments importants afin de mettre en œuvre un procédé de traitement.

La neutralisation, ou précipitation, est un procédé de purification basée sur les principes de thermodynamiques des métaux en solution. En effet, l'ajout d'une base forte dans une solution acide provoque la précipitation séquentielle des métaux en fonction du pH (Robinson, 1978). Ainsi, en connaissant le comportement des métaux en solution, il est possible de les isoler et même de les récupérer sous forme d'hydroxydes. Il est donc possible de neutraliser (pH 7) une tonne d'acide sulfurique (93,19%) par ajout d'un des réactifs suivants : 454 kg $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 576 kg $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 620 kg NaOH , 826 kg Na_2CO_3 et 1270 kg NaHCO_3 (Marietta, 2005). Évidemment, la présence d'éléments dans l'acide viendront modifiées les quantités requises pour la neutralisation.

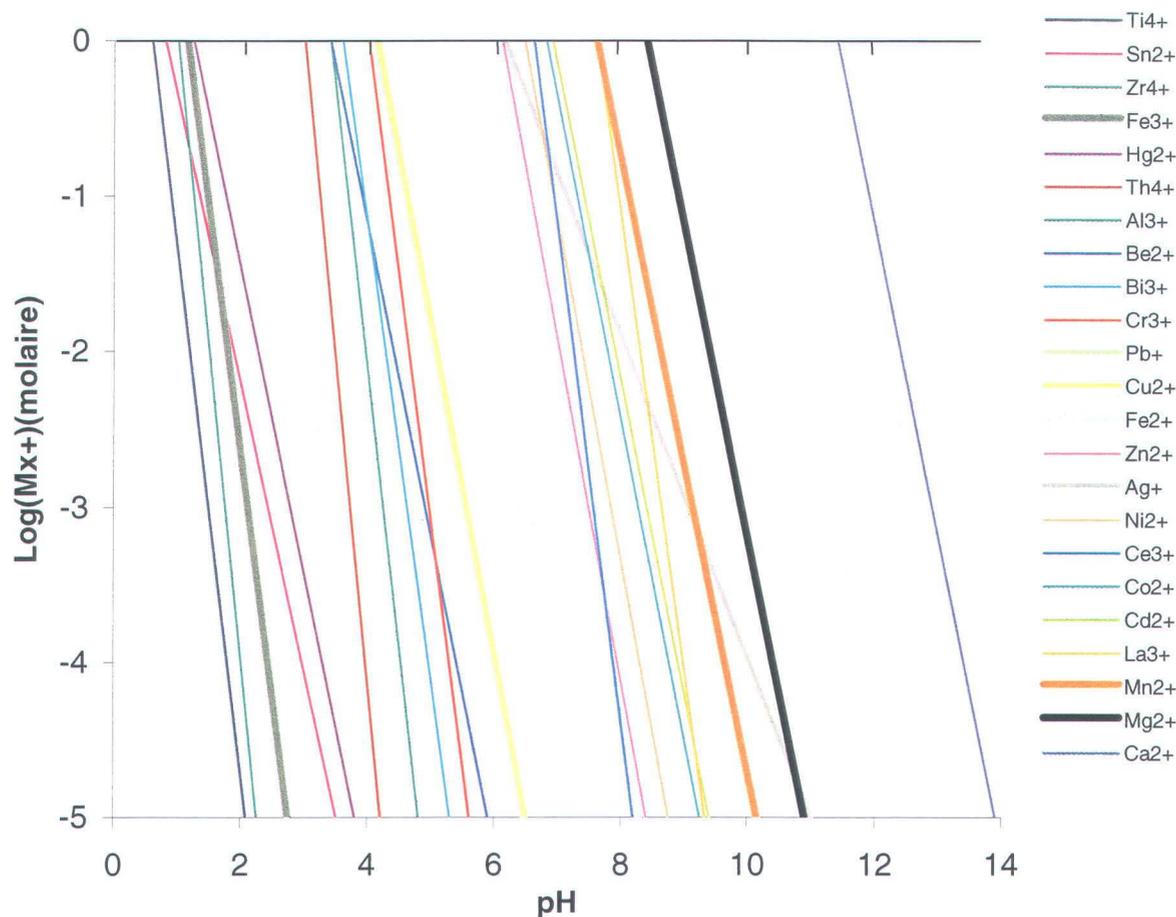


Figure 10 Données thermodynamiques pour la précipitation des hydroxydes, présents dans une solution à 25°C, en fonction du pH (Monhemius, 2002),

Afin de faciliter la consultation du diagramme précédent (Figure 10), il importe de noter que les métaux présents sur la légende du graphique sont placés en ordre d'apparition sur le tracé (de gauche à droite sur l'ordonnée $y = 0$). Ces données peuvent servir à estimer les solubilités théoriques des ions en équilibre avec leurs hydroxydes respectifs pour différents pH à une température de 25°C (Monhemius, 2002). Dans le cas du magnésium par exemple, à pH 8 sa solubilité dans la solution est d'environ 1 mole; changer le pH à 11 résulte en la précipitation massive de l'hydroxyde de magnésium ne laissant que 10^{-5} mole d'ions de Mg^{2+} en solution.

En 1860, deux Norvégiens dénommés Guldberg et Waage avaient observé que lorsque les réaction ne sont pas complètes, il semble s'établir entre les réactifs et les produits un équilibre qui dépend de la température. Ils découvrirent aussi qu'on obtient le même équilibre en

commençant la réaction avec des réactifs ou des produits. La description du comportement de la masse des substances lors des réactions d'équilibre donna naissance à la loi d'action de masse. On attribue la paternité de cette loi à Guldberg et Waage.

Aujourd'hui, le comportement des substances en équilibre étant plutôt décrit en fonction des concentrations des réactifs et des produits, l'expression «loi d'action de masse» est de moins en moins employée ; on préfère dire «expression de la constante d'équilibre» ou «loi de l'équilibre».

Appliquée à l'équation générale $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$, l'expression mathématique de la constante d'équilibre prend la forme de :

Équation 3 $K = ([C]^c \cdot [D]^d) / ([A]^a \cdot [B]^b)$

La valeur de K dépend seulement de la nature de la réaction et de la température à laquelle s'effectue cette réaction (Perry, 2001). Les changements de concentration, de volume ou de pression n'affectent pas la valeur de K. De plus, son calcul s'effectue en utilisant seulement les concentrations des gaz et des substances en solution puisque les concentrations de ces derniers peuvent varier. Toutefois, le concept d'équilibre ne nous renseigne aucunement sur la vitesse à laquelle l'état d'équilibre est atteint. Les expressions les plus souvent utilisées pour préciser le genre de la réaction dans laquelle on retrouve un équilibre sont :

- K_i , constante d'ionisation générale;
- K_{eau} , constante de dissociation ionique de l'eau ($1,0 \cdot 10^{-14}$);
- K_a , constante d'acidité;
- K_{ps} , constante du produit de solubilité.

Les facteurs qui influencent la position de l'équilibre chimique sont ; la concentration, les catalyseurs, la pression et la température (enthalpie). *L'énergie libre de Gibbs* permet de prévoir

en termes thermodynamiques si une réaction spontanée et irréversible se produira afin que le système atteigne l'état d'équilibre.

On peut donc se servir du K_{ps} pour connaître les propriétés de solubilisation de divers produits en solution et exploiter leurs différences afin de les concentrer séparément. Le Tableau 8 présente quelques valeurs connues de K_{ps} .

Tableau 8 Constante d'équilibre du produit de solubilité (K_{ps}) pour certaines molécules contenant du magnésium à 25°C et I = 0 (Smith et al., 1974)

Formule chimique	Nom commun	K_{ps}
Na ₂ SO ₄	Thenardite	$1,0 \cdot 10^{0,322}$
Na ₂ SO ₄ • 10 H ₂ O	Mirabilite	$1,0 \cdot 10^{-1,114}$
MgSO ₄	sel d'Epsom	1 g / 0,8 mL (solubilité)
MgCO ₃	n.d.	$6,82 \cdot 10^{-6}$
MgCO ₃ • 5 H ₂ O	n.d.	$3,79 \cdot 10^{-6}$
MgCO ₃ • 3 H ₂ O	n.d.	$2,38 \cdot 10^{-6}$
MgF ₂	n.d.	$7,42 \cdot 10^{-11}$
Mg(OH) ₂	Brucite	$5,61 \cdot 10^{-12}$

À noter que les solubilités relatives des éléments sont placées en ordre décroissant, c'est-à-dire du plus soluble au moins soluble.

On remarque, selon les données du Tableau 8, que la thenardite (Na₂SO₄, $K_{ps} = 1,0 \cdot 10^{0,322}$) est beaucoup plus soluble que la brucite (Mg(OH)₂, $K_{ps} = 5,61 \cdot 10^{-12}$) à 25°C et I = 0. Ainsi, la brucite aura tendance à précipiter beaucoup plus rapidement que le sel d'Epsom par exemple.

La formation de composé insoluble de Mg(OH)₂ est régie par la loi d'action de masse qui prend dans ce cas particulier la forme de l'équation suivante :

$$K_{ps} = [Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \quad (E-1)$$

Où K_{ps} représente le produit de solubilité des composés Mg²⁺ et OH⁻. Toutefois, ces données supposent une solubilité infinie (force ionique I → 0) alors qu'en réalité un précipité se forme lorsque la solution atteint son point de saturation. Pour distinguer entre la « concentration effective » d'un soluté et sa concentration analytique (déterminée par exemple par titrimétrie), on définit le terme d'activité qui représente la « concentration effective » (Campbell et al, 1986). Les

coefficients d'activité ionique (γ_i) moyens des électrolytes peuvent être mesurés à l'aide de mesures potentiométriques ou à partir des propriétés colligatives des solutions.

La théorie de Debye-Huckel et son extension permettent de calculer « γ_i » dans les solutions diluées ($I < 0,1$ M). Pour $I < 0,5$ M, des équations empiriques comme celle de *Guntelberg* et de *Davies* sont proposées (Campbell et al., 1986). Ces équations permettent de calculer les coefficients d'activité pour la plupart des eaux douces, étant donné les faibles forces ioniques qu'on y rencontre. Ainsi, dans le cas de solutions réelles, il convient de tenir compte des coefficients d'activité γ_{Mg} et γ_{OH} des composés Mg^{2+} et OH^- . La loi d'action de masse prend alors la forme :

$$K_{ps} = \gamma_{Mg} \cdot [Mg^{2+}] \cdot \gamma_{OH} \cdot [OH^-]^2 \quad (E-2)$$

En considérant une solution infiniment diluée, la concentration de l'ion magnésium exprimée en gramme par litre (g/L) peut être obtenue à partir de l'équation (E-1) suivant la relation suivante :

$$[Mg^{2+}]_{(g/L)} = (K_{ps} / [OH^-]^2) \cdot M_{(Mg)} \quad (E-3)$$

Dans l'équation (E-3), $M_{(Mg)}$ représente la masse molaire du magnésium. La concentration d'ion (OH^-) peut être déterminée à partir de la constante de dissociation ionique de l'eau ($K_e = 10^{-14}$) :

$$[OH^-] = K_e / [H^+] = (K_e / 10^{-pH}) \quad (E-4)$$

En remplaçant la concentration d'ion (OH^-) par sa valeur dans l'équation (E-3), on obtient l'expression permettant de déterminer directement la concentration d'ion magnésium en fonction du pH de la solution :

$$[Mg^{2+}]_{(g/L)} = (K_{ps} / K_e^2) \cdot (10^{-pH})^2 \cdot M_{(Mg)} \quad (E-5)$$

Ainsi, $[Mg^{2+}] = 13.6$ mg/L pour un pH de 10.0

1.7 Hypothèses et objectifs de recherche

L'hypothèse de départ concerne la possibilité de solubiliser, de purifier et de récupérer le magnésium contenu dans les REC. Le procédé doit être innovateur en plus de favoriser une approche technico-économique favorable. Ainsi, l'utilisation d'énergies externes et l'emploi de réactifs devront être minimaux. Plus spécifiquement, les objectifs visés par le présent projet sont :

- Mettre au point une technique innovatrice de lixiviation des résidus d'exploitation du chrysotile (REC) capable d'extraire plus de 80% de magnésium afin d'assurer la rentabilité du procédé. La lixiviation doit se faire sans apport externe de chaleur et sans l'utilisation de l'acide chlorhydrique conventionnellement utilisée pour l'extraction du magnésium contenu dans les résidus de serpentine;
- Mettre au point un système de purification du lixiviat (généralisé suite à la lixiviation) permettant d'éliminer de façon sélective les impuretés (Fe, Mn, Ni, Al, Cr, etc.) tout en maintenant le maximum de magnésium en solution;
- Récupérer subséquemment le magnésium sous forme solide tout en minimisant la formation de précipités secondaires en vue de la valorisation du sel de magnésium dans l'industrie chimique.

L'innovation technologique qui est présentée au cours de ces travaux réside dans la méthodologie de l'étape de lixiviation qui se fait sans apport de chauffage externe. L'énergie thermique provient de la décomposition de la silice et du contact de l'acide sulfurique concentré avec l'eau de procédé dans lequel repose les REC. Cependant, les méthodes de purification et de récupération utilisées se retrouvent dans la littérature (voir Lalancette, 1978) et n'apportent que très peu d'innovation. Il importe de mentionner que les essais de purification par électrochimie semblent très prometteur sans toutefois apparaître dans le procédé final de récupération du magnésium contenu dans les REC.

CHAPITRE 2

2 MÉTHODOLOGIE

2.1 Échantillonnage et préparation des Résidus d'Exploitation du Chrysotile (REC)

2.1.1 Échantillonnage

Les résidus d'exploitation du chrysotile (REC), qui sont essentiellement composés de serpentine, provenaient de *La Nationale*, un site minier situé à Thetford-Mines (Québec, Canada). Ces résidus sont issus d'un procédé d'extraction des fibres de chrysotile utilisées par la compagnie *Lab Chrysotile* à des fins commerciales. Les résidus ont été récoltés à l'aide de deux chaudières en polyéthylène de 20 L de capacité, lesquelles furent par la suite entreposées à température ambiante au laboratoire et ce, jusqu'à leur utilisation.

2.1.2 Préparation des résidus

Une analyse granulométrique a premièrement été effectuée afin d'obtenir plusieurs fractions de particules de diamètres différents. Tout d'abord, un séchage à l'étuve à 105°C sur une période de 24 h de 1,5 à 2,0 kg de résidus fut nécessaire. Par la suite, un tamiseur à secousses horizontales et composé de tamis de diamètres de mailles différentes (diamètre de maille variant entre 3,18 et 0,045 mm) imbriqués les uns sur les autres a été utilisé. Une fois le tamisage terminé, chaque fraction de particules fut pesée et identifiée selon la largeur des mailles sur laquelle elle était récoltée. Cette séparation a permis de déterminer la distribution massique du magnésium dans les différentes fractions composants les REC.

Par la suite, un broyage des gros fragments a été réalisé à l'aide d'un broyeur à mâchoire (*Sturtevant Mill Co., Hanover, Ma, USA*) suivi d'une pulvérisation complète au broyeur à disque (*Sturtevant Mill Co., Hanover, Ma, USA*) (Figure 11). Enfin, un tamisage effectué à l'aide d'un tamis munis de mailles à 1 mm de diamètre a permis d'obtenir les résidus nécessaires aux analyses et aux essais subséquents de lixiviation.

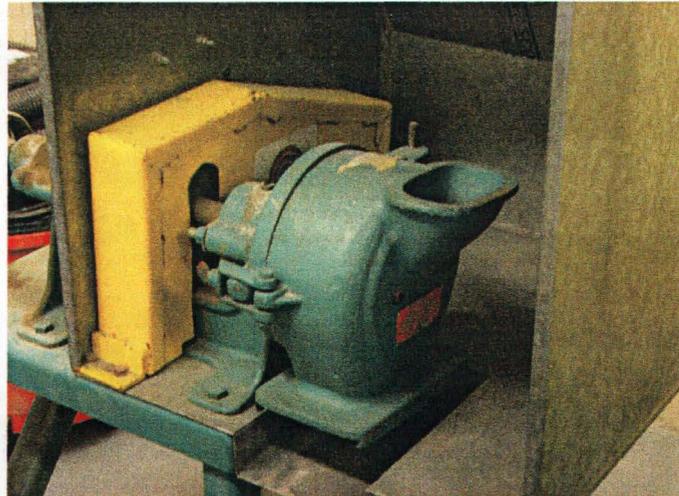
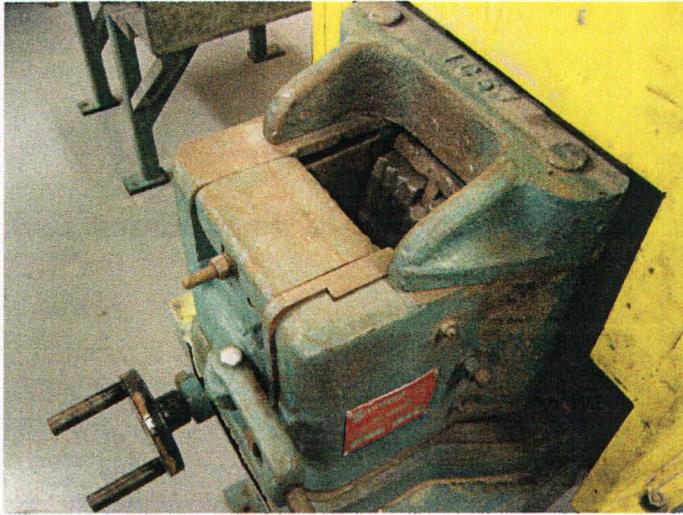


Figure 11 La photo du haut montre un broyeur à mâchoire (broyage grossier) tandis que sur celle du bas on aperçoit un broyeur à disque (broyage fin) (*Sturtevant Mill Co., Hanover, Ma, USA*)

2.2 Technique expérimentale

2.2.1 Lixiviation des REC

Les essais de lixiviation ont été réalisés dans des fioles d'Erlenmeyer de 1 et 4 L, ou dans un réservoir en verre de 20 L contenant de 48 à 1 000 g de REC constitués uniquement de particules de diamètre inférieur à 1 mm. Une quantité variable (80 à 1 750 mL) d'acide sulfurique (36N) ou d'acide chlorhydrique (12N) concentrée a été utilisée en présence d'une quantité variable d'eau distillée (120 et 3 250 mL). Au total, des volumes variant entre 200 et 5 000 mL ont été traités lors de ces essais. La lixiviation a été effectuée en milieu très acide (pH négatif) en présence ou non de chlorure de sodium (93,75 g NaCl/L lixiviat) en vue de faciliter éventuellement la mise en solution de certains éléments inorganiques, notamment le magnésium.

Les essais ont été effectués en mode cuve agitée. L'agitation a été réalisée à l'aide d'une plaque agitatrice chauffante¹². Un apport externe de chaleur (100 à 105°C) a été employé dans certains cas afin d'améliorer l'efficacité de la lixiviation. Le traitement a été appliqué durant une période variant de 10 à 360 min. Au cours de ce traitement, des échantillons de 5 à 10 mL ont été prélevés à différents temps (10 à 60 min) afin de suivre l'évolution de la concentration d'éléments minéraux (Mg, Mn, Fe, Ni, etc.) en solution. Les échantillons furent prélevés à l'aide d'une pipette et filtrés sous vide sur des membranes Whatman 934-AH (porosité de 1,5 µm) avant d'être analysés.

À la fin des essais, les suspensions ont été soumises à une filtration sous vide pendant une période variant entre 15 et 20 min. Une unité de déshydratation comprenant une pompe vacuum, un Buchner et des membranes Whatman 934-AH en fibre de verre a été utilisée lors de la filtration. La réaction de lixiviation étant exothermique, la filtration a été effectuée à chaud à des températures comprises entre 120 et 80°C. Une fois la déshydratation terminée, la fraction solide retenue sur les filtres a été soumise à plusieurs lavages¹³ successifs avec de l'eau distillée de façon à extraire l'eau résiduelle (ou interstitielle) riche en éléments inorganiques. Ainsi, suite à la filtration, deux fractions ont été recueillies : une fraction liquide et une fraction solide. La

¹² Pour les grands volumes, l'agitation a été effectuée manuellement par agitation giratoire de la fiole.

¹³ Le volume des lavages fut mesuré afin de connaître la dilution totale des REC.

fraction solide, riche en silice, fut séchée à l'étuve à 105°C pendant 24 h avant d'être digérée et analysée par ICP-AES afin de connaître sa teneur résiduelle en éléments minéraux (Mg, Mn, Fe, Ni, Al, etc.). La fraction liquide, riche en éléments inorganiques (notamment le Mg), a été soumise à une purification par neutralisation et précipitation sélective des métaux indésirables (Fe, Mn, Ni, Al, Cr, etc.).

2.2.2 Purification du lixiviat des REC

Diverses techniques peuvent être utilisées pour purifier le lixiviat des REC. Toutefois, leur efficacité ainsi que leur avantage économique sont à considérer. La neutralisation à la soude, à la brucite, à la chaux, l'oxydation chimique et l'électrochimie ont été étudiées lors de cette étude.

2.2.2.1 Neutralisation et précipitation sélective en présence de NaOH

La neutralisation du lixiviat et la précipitation sélective d'éléments indésirables (notamment le fer et le manganèse) ont été effectuées à l'aide d'une solution concentrée de soude (NaOH 20N, 800 g/L) (97% réactif ACS, ACP Chemical, Montréal, Canada). Des essais de neutralisation de lixiviat ont été réalisés afin de déterminer le pH optimal pour lequel une quantité maximale d'impuretés (Mn, Fe, Ni, etc.) précipitent tout en maintenant le magnésium en solution. Différentes valeurs de pH variant entre 2,0 et 10,0 ont été testées. Les essais ont été réalisés dans des fioles d'Erlenmeyer de 2 L de capacité contenant 100 à 500 mL de lixiviat et placés sur une plaque agitatrice. Des échantillons de 1 à 5 mL ont été prélevés et filtrés sous vide avec Buchner (26 cm de diamètre) sur des membranes Whatman 934-AH. Ces derniers ont ensuite été acidifiés avec HCl (0,2% v/v) pour les mesures subséquentes par ICP-AES.

Une fois le pH optimal défini, le processus complet de purification du lixiviat des REC a été effectué. Pour ce faire, 2 L de lixiviat ont été introduits dans une fiole d'Erlenmeyer de 4 L et placés sur une plaque agitatrice. L'hydroxyde de sodium (NaOH, 20N) a été graduellement ajouté au lixiviat jusqu'à l'obtention du pH optimal de précipitation préalablement déterminé. Des quantités de NaOH (20N) variant entre 800 et 900 mL ont été requises.

Par la suite, le mélange ayant une température d'environ 80°C¹⁴ a été filtré sous vide à une pression de 525 mm Hg sur une période de 20 à 25 min. La filtration sous vide fut effectuée à l'aide de deux unités de déshydratation comprenant chacune : une pompe vacuum, un Buchner (26 cm de diamètre) et des membranes Whatman 934-AH. La fraction solide retenue sur le filtre a subi un lavage subséquent avec 200 mL d'eau distillée. La fraction solide de couleur rouge-brun (riche en fer) a été recueillie et séchée à l'étuve à 100°C pendant 24 h. En ce qui concerne la fraction liquide, elle fut placée au bain marie pour y subir un refroidissement jusqu'à environ 23°C¹⁵. Cela fut suivi par une filtration sous vide sur des membranes Whatman 934-AH pour une période de 10 min. Suite à cette deuxième filtration, une fraction solide de couleur blanche (majoritairement constituée de Na₂SO₄•10H₂O) a été recueillie et séchée à température ambiante.

Concernant le filtrat issu de cette deuxième filtration, un ajustement du pH (à l'aide du NaOH) a été nécessaire pour ainsi maintenir le pH à la valeur optimale préalablement déterminée. Il importe de noter qu'une agitation vigoureuse durant 10 min était nécessaire à la mise en solution des agglomérats formés par le faible ajout de NaOH. Par la suite, la solution fut filtrée à nouveau sur Buchner muni de membranes Whatman 934-AH. Les résidus humides issus de la filtration furent séchés à l'air ambiant.

Cette dernière étape a été répétée tout en prenant soin de laisser un temps de repos entre les filtrations ce qui permet aux hydroxydes (de fer et de manganèse) de s'agglomérer et d'être davantage éliminée de la solution. Enfin, le filtrat final a été analysé par spectrophotométrie à émission de plasma induit ICP-AES afin de connaître la concentration résiduelle des métaux pertinents (Mg, Mn, Fe). Les résidus solides furent aussi analysés par ICP-AES après avoir subi une digestion totale.

2.2.2.2 Neutralisation et précipitation sélective en présence de Mg(OH)₂

La purification du lixiviat de REC a également été effectuée à l'aide d'une solution concentrée de brucite (Mg(OH)₂ (≈210¹⁶ g/L) (97% réactif ACS, ACP Chemical, Montréal, Canada). Pour

¹⁴ L'ajout de NaOH au lixiviat provoque une réaction exothermique.

¹⁵ Un brassage est nécessaire afin d'amorcer la cristallisation de la mirabillite.

¹⁶ La phase non-dissoute est retirée par tamisage avant d'introduire la solution dans le lixiviat.

ce faire, 2 L de lixiviat ont été introduits dans une fiole d'Erlenmeyer de 4 L et placés sur une plaque agitatrice. La brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (≈ 210 g/L) est graduellement ajoutée au lixiviat jusqu'à l'obtention du pH optimal de précipitation préalablement déterminé. Des quantités de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ variant entre 420 et 480 mL ont été requises. Le reste des manipulations est semblable à celles utilisées pour la neutralisation à la soude de la section précédente.

2.2.2.3 Neutralisation et précipitation sélective au $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La chaux hydratée ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, 97% réactif ACS, ACP Chemical, Montréal, Canada) a également été testée pour la purification du lixiviat de REC. Les essais ont été effectués dans une fiole de 4 L contenant 2 L de lixiviat des REC et placée sur une plaque agitatrice. Une quantité de 725 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous forme solide fut nécessaire à l'obtention d'un pH de 8,1. Aucune filtration ne fut pratiquée pour ces essais en raison de la faible solubilité du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui demeure sous forme solide. Une dilution excessive aurait été nécessaire à la mise en solution du $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

2.2.2.4 Oxydation chimique

L'élimination des éléments indésirables (Fe et Mn) du lixiviat des REC a également été effectuée par oxydation chimique à l'air ou au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Les essais ont été effectués dans des fioles d'Erlenmeyer de 300 mL de capacité contenant 200 mL de lixiviat REC. Des concentrations de H_2O_2 variant entre 0,001 et 0,02 M ont été testées alors qu'un débit de 0,2 vvm (volume d'air par volume de réacteur par minute) a été testé dans le cas du traitement à l'air. Des temps de traitement variant entre 24 et 36 h ont été testés.

Lors du traitement au peroxyde, le mélange dans le réacteur était effectué à l'aide d'une plaque agitatrice (vitesse de rotation 200 rpm), alors que dans le cas du traitement à l'oxygène, la seule insufflation d'air (injecté en continu) assurait le mélange dans le réacteur. Dans certains cas, à la fin des essais, le pH des échantillons traités était ajusté aux alentours de 7,0, suivi de la filtration sous vide et de l'analyse des filtrats à l'ICP-AES pour la mesure des concentrations résiduelles en métaux. Par ailleurs, d'autres essais ont été effectués en ajustant au préalable le pH (autour de 7,0) du lixiviat de RES avant toute oxydation à l'air ou au peroxyde d'hydrogène.

2.2.2.5 *Traitement électrochimique*

D'autres essais visant à oxyder les éléments indésirables ou à récupérer le magnésium par voie électrolytique ont été explorés. Pour ce faire, le lixiviat final obtenu après neutralisation a été transféré dans une cellule électrolytique. La cellule électrolytique parallélépipédique en plexiglas d'une capacité de 1,8 L était munie de 8 électrodes rectangulaires (11 x 10 cm) dont quatre électrodes anodiques et quatre électrodes cathodiques. Les quatre électrodes anodiques planes de forme rectangulaire étaient constituées de titane recouvert d'oxyde de ruthénium (RuO_2) (planes déployées) et reliées à la borne positive d'un générateur de courant (modèle Xantrex XFR 40-70). Or, les électrodes cathodiques planes et pleines de formes rectangulaire constituées d'acier (fer doux) étaient quant à elles reliées à la borne négative du générateur. Les huit électrodes, placées parallèlement, étaient maintenues en position stable grâce à un support en plexiglas situé à 4 cm par rapport au fond de la cellule. Ainsi, un agitateur magnétique recouvert de téflon pouvait être installé au fond de la cellule afin d'assurer l'homogénéité de la solution. Les électrodes étaient disposées en alternance cathode/anode à une distance inter-électrode variant entre 1,5 et 2,0 cm.

L'unité expérimentale fonctionnait en mode cuve agitée avec un temps de rétention de 90 min et des intensités de courant imposé variant entre 0,5 et 15 A. Il est important de noter que, lors de l'électrolyse, un ajout de NaCl (concentration variant entre 0,2 et 2,0 g/L) dans le lixiviat de chrysotile a été effectué. Cela permettait non-seulement d'améliorer la conductivité, mais aussi d'enrichir le lixiviat en ions chlorures nécessaires à la production de chlore actif pour l'oxydation du fer et du manganèse. Afin de suivre la cinétique de purification du lixiviat REC ou de récupération du magnésium, des échantillons de 10 mL ont été prélevés à des intervalles de temps de 10 min. Enfin, les échantillons ont été acidifiés avec 5% d'acide chlorhydrique (HCl 12N), dilués et passés à l'ICP-AES.

2.2.3 **Précipitation du sel de magnésium**

Il est possible de récupérer le magnésium en solution sous forme d'hydroxyde de magnésium (brucite) en augmentant le pH à des valeurs supérieures au point de saturation du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui est situé à 8,9.

2.2.3.1 Solution issue de la neutralisation au NaOH

Dans un premier temps, le pH du lixiviat neutre fut emmené à pH 8,5 afin de minimiser autant que possible les quantités résiduelles de fer et de manganèse en solution. Ainsi, le filtrat issu de cette neutralisation fut chauffé à 50°C sur une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique. Le pH a été ajusté progressivement à 10,5 par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) 20N, soit environ 250 mL, tout en maintenant la température autour de 50°C. Cela avait pour but d'empêcher la cristallisation du sulfate de sodium (Na_2SO_4) qui se produit en deçà de 30°C. Le tout fut placé dans deux filtres de type Buchner de 26 cm de diamètre en prenant soin de les recouvrir avec une feuille d'aluminium. En effet, il importe de garder le maximum de chaleur dans le liquide pour que la séparation du magnésium et du sodium se fasse bien.

Par la suite, l'hydroxyde de magnésium a été placé sur un montage fait d'un tamis de mailles de 250 μm munis d'un réceptacle en-dessous permettant de récupérer l'écoulement du liquide. Ce montage fut envoyé à l'étuve à 80°C pendant 24 h afin de bien sécher les résidus et de permettre une séparation maximale du mélange liquide-solide. Une fois la séparation complétée et les résidus séchés, une analyse par digestion acide fut effectuée afin de connaître leurs teneurs respectives en cations.

2.2.3.2 Solution issue de la neutralisation au $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Le filtrat issu de la neutralisation au $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fut placé dans une fiole de 4 L afin d'augmenter le pH à saturation (\approx pH 8,9) avec environ 100¹⁷g de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ supplémentaire. Par la suite, une quantité de NaOH 20N, variant de 160 à 550 mL, fut introduite dans la solution afin d'ajuster le pH entre 10,0 et 10,5. Pour certains essais, la température de la solution fut ajustée à 60°C à l'aide d'une plaque chauffante avant le passage à l'étape suivante. Cela fut suivi par une filtration sous vide sur des membranes Whatman 934-AH pendant une période de 20 min. Suite à cette filtration, une fraction solide de couleur blanche (essentiellement constituée de $\text{Mg}(\text{OH})_2$) a été recueillie et séchée à l'étuve à une température de 120°C. Les résidus solides furent aussi analysés par ICP-AES après avoir subi une digestion totale

¹⁷ Des quantités plus importantes furent toutefois testées.

2.3 Méthodes analytiques

2.3.1 Concentration en éléments inorganiques

Lors de la lixiviation des REC, les éléments en solution ont été analysés par ICP-AES (spectromètre d'émission atomique au plasma à couplage inductif, marque Varian, modèle Vista AX) selon une méthode standardisée par l'INRS-ETE. Une matrice de 5% en HCl a été employée pour la préservation des échantillons solubles et une dilution subséquente dans une matrice d'acide nitrique (HNO_3) fut nécessaire avant les analyses.

2.3.2 Analyse granulochimique

La teneur en éléments minéraux (Mg, Mn, Fe, Al, Ni, Na, Cr, etc.) a été déterminée après digestion totale en milieu très acide d'une quantité d'environ 0,5 g de REC pulvérisés à 1 mm de diamètre et moins. La méthode standardisée (méthode 3030I, APHA et al., 1989) se fait en présence d'acide nitrique (HNO_3), fluorhydrique (HF) et perchlorique (HClO_4) de grade ACS.

Les échantillons solubles issus de la digestion ont été par la suite analysés par ICP-AES. La teneur (mg/kg) d'un élément dans les résidus s'obtient par le rapport entre sa concentration en solution (mg/L) mesurée après digestion et la concentration de résidus secs digérés (g/L).

2.3.3 Analyse au DRX

Des analyses par diffraction aux rayons X (DRX) ont été effectuées par le Centre de Microscopie de l'Université Laval sur les résidus provenant de la mine *La Nationale*. Le but de cette analyse consiste à définir le portrait minéralogique de la matière première mais aussi des éléments obtenus lors du procédé. Contrairement aux digestions qui libèrent complètement les éléments en solution, l'analyse par DRX permet de connaître l'arrangement des atomes entre-eux. L'appareil utilisé est de type *Siemens D5000* à rayonnement au cobalt de 1,79 Å. Les angles 2θ utilisés variaient entre 10 et 70°.

2.3.4 Test de TCLP

Le test de TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) développé par le USEPA permet d'évaluer le caractère toxique ou non des résidus solides obtenus lors du procédé (méthode 1311, USEPA). Pour ce faire, des échantillons de 50 g de résidus ont été soumis au contact d'un fluide d'extraction (1 L) composé d'une solution d'acide acétique maintenue à pH 4,93 ou pH 2,88 (selon un pré-test de pH) dans des contenants étanches en plastique (HDPE). Ces contenants ont été soumis à une vitesse de rotation de 30 rpm pendant une période de 18 h. Par la suite, les suspensions ont été filtrées sur des membranes Whatman GF/F (porosité 0,7 µm) et une portion des filtrats (20 mL) a été recueillie et acidifiée avec HNO₃ concentré à pH < 1 pour les mesures analytiques.

2.3.5 Mesure du pH et du POR

Les lectures du pH et du POR des solutions ont été réalisées grâce à un pH mètre, double canal, de marque Fisher, modèle AR25 (Fisher Scientific, Co, Ontario, Canada). Celui-ci était muni d'une électrode de Ag/AgCl de marque Cole Parmer et d'une électrode de POR de Hg/Hg₂Cl₂.

2.3.6 Réactifs et évaluation des coûts du procédé à la soude et la brucite

La lixiviation des éléments inorganiques du résidu de chrysotile (REC) a été effectuée par un apport d'acide sulfurique ou chlorhydrique. Un prix budgétaire de 86 \$CAN/t.m H₂SO₄ 100% pur (solution utilisée : 96% p/p ; d : 1,83 kg/L) a été utilisé pour l'évaluation des coûts. Un prix budgétaire de 438 \$CAN/t.m. HCl 100% (solution utilisée : 36,5% p/p; d : 1,19 kg/L) a été considéré pour l'évaluation des coûts.

La neutralisation du lixiviat de chrysotile et la précipitation d'éléments inorganiques ont été effectuées soit par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH, 20N) ou encore d'hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂). La récupération du magnésium sous forme solide a été effectuée par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Un prix budgétaire de 500 \$CAN/t.m. NaOH a été retenu pour l'évaluation des coûts de traitement comparativement à un prix de 900\$CAN/t.m. Mg(OH)₂.

CHAPITRE 3

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation des REC

3.1.1 Distribution massique des REC

Le Tableau 9 présente le pourcentage massique (% p/p) des particules, provenant de la mine *La Nationale* (Québec, Canada), en fonction de leur taille. Les particules de diamètre supérieur à 3,18 mm présentent le pourcentage massique le plus élevé (52 % p/p), viennent ensuite les particules de diamètre compris entre 3,18 et 1,70 mm (16% p/p), suivies de celles dont le diamètre est compris entre 1,70 et 0,85 mm (14% p/p) et celles dont le diamètre est compris entre 0,85 et 0,30 mm (12%). Les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,3 mm représentent moins de 6% (p/p) de la masse totale d'un échantillon donné de résidus. La Figure 12, à la page suivante, montre quelques exemples des fractions que l'on retrouve dans les REC.

Tableau 9 Distribution massique (% p/p) des différentes fractions granulométriques des REC provenant de la mine *La Nationale* (Thetford-Mines, Québec, Canada)

Échantillons	Fractions granulométriques (mm)					
	> 3,18	3,18 à 1,7	1,7 à 0,85	0,85 à 0,3	0,3 à 0,15	≤ 0,15
No. 1	53,06	15,98	14,39	11,74	3,00	1,84
No. 2	50,00	16,72	14,62	13,49	3,21	1,95



Figure 12 Photos montrant différentes fractions composant les REC. Noter que des fragments encore plus volumineux peuvent s'y retrouver

Le Figure 13 présente la moyenne des différentes fractions (% p/p) comprises dans les REC provenant de la mine *La Nationale* située à Thetford-Mines (Québec, Canada).

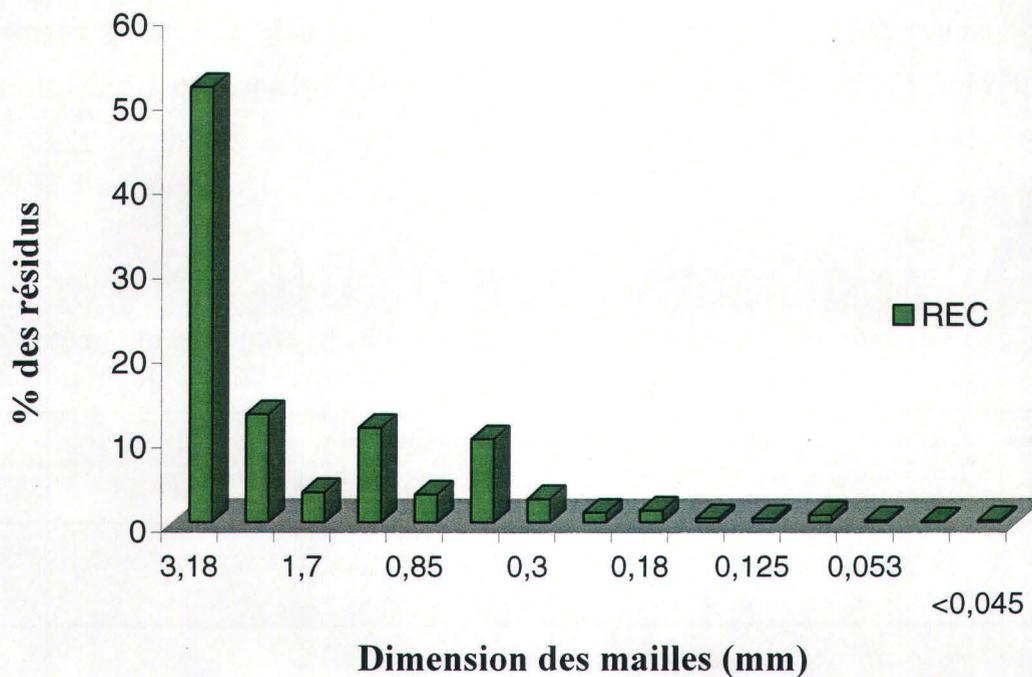


Figure 13 Répartition des fragments de REC provenant de la mine *La Nationale* tels que retrouvés sur les haldes d'entreposage. Les valeurs sont exprimées en pourcentage afin de mieux illustrer leur distribution

3.1.2 Composition chimique des REC

Les analyses ont été réalisées afin de connaître la teneur en magnésium des différentes fractions et ainsi, empêcher que les fractions ne contenant pas ou peu de magnésium soient incluses inutilement dans le procédé de lixiviation. Le Tableau 10 présente les teneurs (mg/kg.m.s) en éléments inorganiques (Mg, Fe, Mn, Ni et Al) des REC en fonction de la taille des particules.

Tableau 10 Concentration (mg/kg m.s.) des cations majeurs (exception faite du silicium) composants les REC provenant de la mine *La Nationale* en fonction des fractions tamisées

Éléments	Fractions granulométriques (mm)					
	> 3,18	3,18 à 1,7	1,7 à 0,85	0,85 à 0,3	0,3 à 0,15	≤ 0,15
Magnésium	234 000	244 000	273 000	262 100	227 000	201 000
Fer	41 800	65 800	89 600	96 500	48 000	109 000
Manganèse	729	768	896	879	680	771
Nickel	2 110	2 220	2 610	2 590	2 010	2 360
Chrome	1 570	1 670	1 600	1 370	1 070	1 340
Aluminium	2 130	2 920	3 470	3 410	6 500	10 400

Le magnésium (Mg) est de loin l'élément le plus abondant dans les résidus (avec des teneurs variant entre 201 et 272 g/kg m.s.), vient ensuite le fer (Fe) dont les plus fortes teneurs (90 à 109 g/kg m.s.) se retrouvent dans la fraction de particules de diamètres compris 0,30 et 1,7 mm et celles dont le diamètre est inférieur 0,15 mm. Les REC provenant de la mine *La Nationale* ont en moyenne une concentration en magnésium de 240 g/kg m.s ou 24%.

Ainsi, toutes les fractions issues du procédé d'extraction de la fibre chrysotile sont relativement homogènes et contiennent entre 200 et 270 g Mg/kg. Or, l'incorporation de toutes les fractions des REC dans le procédé de récupération du magnésium est souhaitable. De fait, aucune perte de rendement ne sera associée à l'utilisation de toutes les fractions constituant les résidus, si ce n'est que des coûts associés au broyage requis pour l'étape de lixiviation.

Le rapport surface/volume des particules utilisées pour la lixiviation doit être le plus élevé possible afin d'augmenter l'efficacité de l'acide (Segal, 1989). Cependant, la majorité des particules provenant de *La Nationale* ont un diamètre de 3,18 mm et plus, ce qui nécessita un broyage, suivi d'un tamisage des résidus afin d'obtenir des REC qui étaient inférieurs à 1 mm de diamètre.

Une autre forme de résidus de serpentine (REC) provenant de la mine *La Bell* (Québec, Canada) sont caractérisés en Annexe. Ces derniers pourraient permettre de réduire, ou même d'éviter, l'étape de broyage qui précède la lixiviation. Toutefois, les travaux sur les étapes subséquentes de récupération du magnésium portent uniquement sur les REC provenant de la mine *La Nationale*. D'autres travaux pourront permettre de déterminer le comportement¹⁸ des REC de la mine *La Bell*.

¹⁸ Puisque les REC de *La Bell* et de *La Nationale* ont la même composition chimique, leur comportement en solution devrait être le même.

3.2 Détermination des conditions optimales de lixiviation des REC

Différents paramètres de lixiviation comme le type d'acide utilisé, la concentration en acide, le temps de réaction, l'apport d'une source externe de chaleur, la mise en solution de NaCl ont été étudiés. Ces derniers sont présentés seuls, ou en groupe, dépendamment des essais effectués et/ou des résultats obtenus.

3.2.1 Effet du type d'acide et de la température sur les REC

La littérature démontre que la lixiviation des résidus d'amiante s'est principalement faite dans des solutions d'acide chlorhydrique (Grill, 1976; Harris et al., 1992; White et al., 1999). En effet, le $MgCl_2$ obtenu permet de produire du magnésium métal par des méthodes électrolytiques en sels fondus (Donskikh et al., 2001; Gezinus, 2002). Ainsi, l'utilisation de l'acide sulfurique liquide concentré ne semble pas avoir fait l'objet d'un dépôt de brevet bien que Lalancette (1978) utilise du SO_2 qui se solubilise afin de former du H_2SO_4 . La comparaison entre le HCl et le H_2SO_4 liquide et concentré s'avère nécessaire afin de mieux saisir le comportement de ces deux types d'acides en présence des REC.

Ainsi, Les REC ont été soumis à la lixiviation par H_2SO_4 (essais A-1, A-2, A-5 et A-6) et par HCl (essais A-3 et A-4) avec, ou non, un apport externe de chaleur ($100^\circ C$) (Tableau 11). La consommation des réactifs utilisés est exprimée en kilogramme de produit (à 100% pur) par kilogramme de résidus secs (kg r.s.). Les coûts de réactifs consommés lors du traitement sont donnés en dollars canadiens par kilogramme de résidus secs. Lors des essais, une quantité de 3,51 kg H_2SO_4 /kg r.s a été employée, alors qu'une concentration de 0,87 kg HCl/kg r.s. a été utilisée. Dans certains cas, un ajout de NaCl (0,47 kg NaCl/kg r.s.) a été effectué (essais A-1 et A-2) dans l'optique d'améliorer l'efficacité de dissolution des REC et d'extraction du magnésium. Les coûts totaux de réactifs consommés lors de la lixiviation par H_2SO_4 (0,30 à 0,34 \$CAN/kg r.s) et par HCl (0,38 \$CAN/kg r.s.) étaient plus ou moins similaires.

Tableau 11 Effet du type d'acide utilisé, en présence ou non d'une source externe de chaleur, lors des essais de lixiviation des résidus de serpentine

Paramètres	Essais					
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6
Résidus (g)	40	40	40	40	40	40
Eau (mL)	120	120	120	120	120	120
H ₂ SO ₄ (36N) (mL)	80	80	0,0	0,0	80	80
HCl (12N) (mL)	0,0	0,0	80	80	0,0	0,0
NaCl (g)	18,75	18,75	0,0	0,0	0,0	0,0
Volume utile (mL)	200	200	200	200	200	200
Température (°C)	-	100	-	100	-	100
Temps (min)	90	90	90	90	90	90
Concentrations des métaux en solution (g/L)						
Mg*	15,7	32,8	8,20	41,8	36,8	34,8
Fe	7,41	9,03	1,05	11,5	7,38	7,85
Mn	0,01	0,08	0,04	0,12	0,09	0,07
Consommations des réactifs (kg/kg r.s.)						
H ₂ SO ₄	3,51	3,51	0,00	0,00	3,51	3,51
HCl	0,00	0,00	0,87	0,87	0,00	0,00
NaCl	0,47	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00
Coût des réactifs (\$/kg r.s.)						
H ₂ SO ₄	0,302	0,302	0,000	0,000	0,302	0,302
HCl	0,000	0,000	0,381	0,381	0,000	0,000
NaCl	0,041	0,041	0,00	0,00	0,000	0,000

* Notez que 100% d'extraction du magnésium équivaut à une concentration de 48,0 g Mg/L.

La lixiviation des résidus permet d'obtenir une concentration de magnésium (en solution) variant entre 15,7 et 41,8 g Mg/L. La concentration de fer variait entre 1,05 et 7,85 g Fe/L alors que celle du manganèse se situait entre 0,01 et 0,09 g Mn/L. La plus forte concentration en magnésium (41,8 g/L, soit un taux d'extraction de 87% de Mg) a été enregistrée au cours de l'essai A-4, utilisant l'acide chlorhydrique comme agent de lixiviation en présence d'un apport externe de chaleur pendant une période de traitement de 90 min. Par ailleurs, la comparaison des résultats de solubilisation du magnésium obtenus lors des essais A-2 et A-6 (lixiviation par H₂SO₄)

indique que l'ajout de NaCl n'a pas d'effet notable sur la mise en solution du magnésium et ce, en présence d'un apport externe de chaleur (100°C).

En revanche, lorsque les essais sont effectués sans apport externe de chaleur (comparaison des essais A-1 et A-5), l'ajout de NaCl semble limiter la réaction de solubilisation du magnésium. D'autre part, la comparaison des essais A-3 (lixiviation par HCl) et A-5 (lixiviation par H₂SO₄) effectués sans apport externe de chaleur et sans ajout initial de NaCl, indique un taux d'extraction du magnésium de 77 % en présence de H₂SO₄, soit un rendement environ 4,5 fois supérieur à celui utilisant HCl (17% de magnésium solubilisé). L'inefficacité de la lixiviation à l'acide chlorhydrique en l'absence d'une source externe de chaleur est en effet attribuée à la formation d'un gel de silice qui empêche l'acide d'atteindre les particules de REC revêtues de silice (Harris et al., 1992). En comparaison, lors de la lixiviation par H₂SO₄, la réaction étant elle-même exothermique (température augmentant spontanément et rapidement de 30 à 80°C) permet d'éviter la formation de ce gel et de favoriser ainsi la mise en solution efficace du magnésium. Finalement, sur le plan pratique et en terme d'efficacité, l'essai A-5 serait l'essai optimal pour la mise en solution de magnésium à partir des REC. En outre, dans une opération de type industriel, il est économiquement plus avantageux d'utiliser l'acide sulfurique (86\$ CAN/t.m. H₂SO₄), lequel est cinq fois moins coûteux que l'acide chlorhydrique (440 \$CAN/t.m. HCl).

L'acide sulfurique permet donc d'extraire une grande partie du magnésium contenu dans les REC et ce, sans avoir recours à une source de chaleur externe. En effet, l'ajout d'acide 36N directement dans la saumure d'eau et de REC engendre une réaction exothermique qui est par la suite soutenue et augmentée par la décomposition de la silice (Rosenquist, 1983). Il fut observé au cours de ce mémoire qu'en moyenne plus de 85% du magnésium contenu dans les REC peut être extrait de cette manière.

3.2.2 Effet du temps sur les essais de lixiviation des REC

Le choix de l'essai optimal A-5 a été basé d'une part, sur l'obtention d'une concentration en magnésium relativement élevée suite à la lixiviation, un coût minimal associé à la consommation de réactifs et, d'autre part, sur la facilité d'opération (pas d'apport externe de chaleur). Lors de cet essai, un temps de traitement de 90 min a été imposé.

Des essais visant à étudier l'influence du temps de traitement sur la mise en solution de magnésium ont ensuite été effectués. La Figure 14 présente l'évolution de la concentration de la concentration de magnésium en solution en fonction du temps de lixiviation variant entre 0,5 à 6 h. Les essais A-3 et A-4 permettront de mieux comparer la dynamique d'extraction du magnésium sur une longue période.

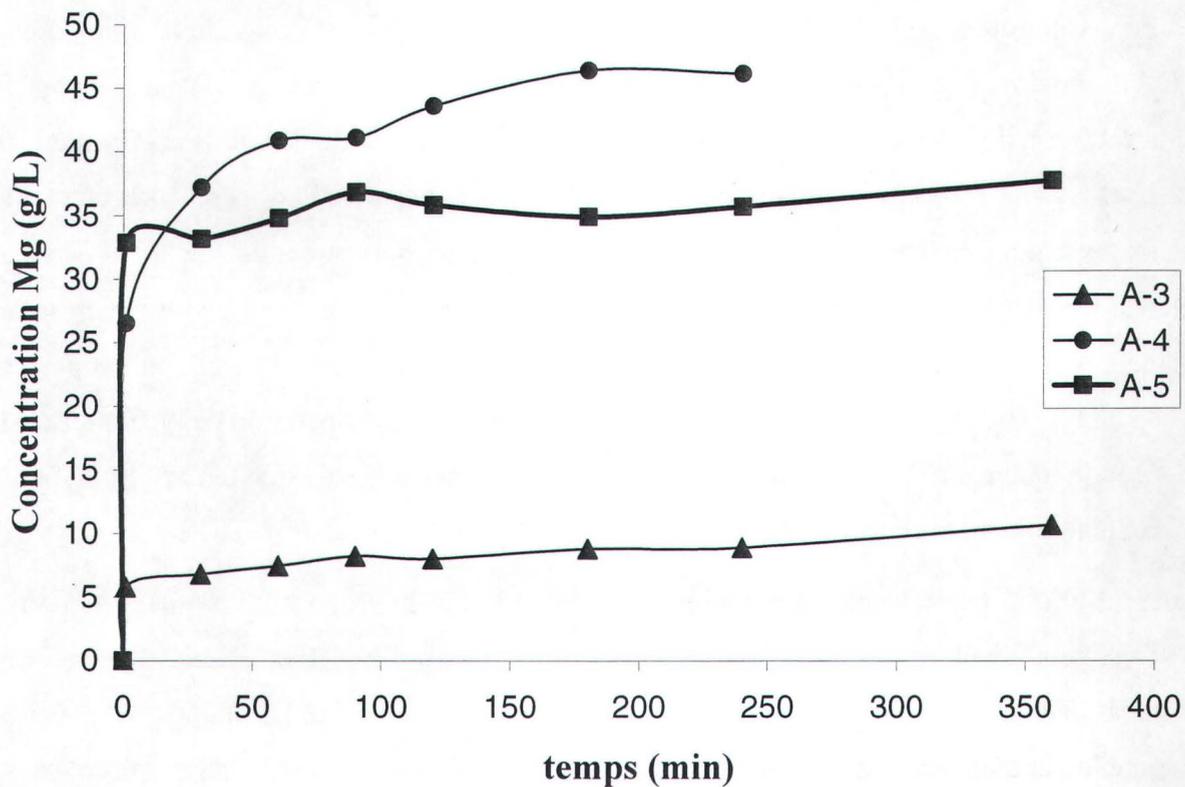


Figure 14 Lixiviation acide des REC en fonction du temps. L'agitation magnétique fut pratiquée tout au long de la réaction. Notez sur le graphique que seul A-4 a bénéficié d'un apport externe de chaleur (105°C) pendant les 4 h de réaction

La seule différence existant entre les lixiviats A-3 et A-4 générés avec de l'acide chlorhydrique est l'apport externe de chaleur qui maintient la solution A-4 à une température de 105°C. On remarque ainsi que l'acide chlorhydrique (12N) ne génère pas de réactions exothermiques aussi fortes que celles obtenues avec l'acide sulfurique (essai A-5). Toutefois, lorsque l'acide chlorhydrique est activé¹⁹ (Harris et al., 1992), son pouvoir lixiviant devient très efficace dépassant les 95% d'extraction de magnésium présent dans les REC. Cependant, ce taux de libération n'est atteint qu'en 3 h, alors que près de 70% du magnésium est libéré pratiquement instantanément avec l'acide sulfurique et ce, sans apport externe de chaleur. En fait, lors de la lixiviation à l'acide sulfurique, la mise en solution du magnésium est très rapide et il est inutile de poursuivre une lixiviation de ce genre au-delà de 90 min. Évidemment, l'ajout d'une source externe de chaleur ne changerait pratiquement rien à la libération rapide du magnésium. En effet, après seulement une minute de réaction, la chaleur engendrée par l'addition acide et la décomposition du silicate, catalyse le travail d'extraction. Ainsi, l'exploitation de cette caractéristique devrait permettre une meilleure récupération du magnésium présent dans les résidus.

3.2.3 Effet de la concentration d'acide sulfurique 36N sur les REC

Dans l'optique de réduire davantage les coûts associés au traitement, des essais complémentaires d'optimisation (basés sur l'essai A-5) ont été entrepris. Au cours de ces essais (A-6 à A-10), différentes concentrations de H₂SO₄ (3,5, 3,1, 2,6 et 2,2 kg/kg r.s.) ont été testées afin de déterminer la concentration optimale pour laquelle une meilleure solubilisation du magnésium est obtenue. Un essai contrôle (résidu agité en présence d'eau mais sans ajout d'acide) a également été réalisé. Cet essai sert comme base de comparaison avec les résidus traités en présence d'acide. Le Tableau 12 présente l'effet de la concentration en acide sulfurique sur la lixiviation des REC.

¹⁹ Au-dessus de 50°C et à un pH sous 1,5, on prévient la formation du gel de silice.

Tableau 12 Effet de la concentration en acide sulfurique 36N sur les résidus de serpentine au cours d'une lixiviation de 30 min. La réaction est suivie d'une filtration de 10 à 15 min au cours de laquelle les résidus sont lavés à l'eau distillée

Paramètres	Essais				
	A-7	A-8	A-9	A-10	Contrôle
Résidus (g)	40	40	40	40	40
Eau (mL)	120	130	140	150	200
H ₂ SO ₄ (36N) (mL)	80	70	60	50	0
H ₂ SO ₄ (% v/v)	40	35	30	25	0
H ₂ SO ₄ (kg/kg r.s.)	3,51	3,10	2,64	2,20	0
Volume utile (mL)	200	200	200	200	200
Eau de lavage	150	150	150	150	0
Temps (min)	30	30	30	30	30
Concentration des métaux en solution (mg/L)					
Mg	39 300	38 900	34 700	27 700	98,1
Fe	8 110	6 700	3 730	1 980	1,5
Mn	104	101	88,4	76,4	0,0
Coût H ₂ SO ₄ (\$/kg.r.s.)	0,35	0,30	0,26	0,23	0,00

Le traitement des résidus en milieu acide permet d'accroître considérablement la concentration de magnésium entre 27,6 et 39,3 g/L comparativement aux résidus non traités (0,098 g/L). Les coûts en acide employés variaient entre 226 à 302 \$CAN/t.m. r.s.. La mise en solution des éléments inorganiques (notamment le magnésium) est d'autant plus importante que la concentration en acide sulfurique augmente (Figure 15).

Ainsi, une concentration de 39,3 g Mg/L a été enregistrée lors de l'essai A-7 (3,5 kg H₂SO₄/kg r.s.), alors qu'une concentration de 27,7 g Mg/L a été mesurée lors de l'essai A-10 utilisant 2,2 kg H₂SO₄/kg r.s. En particulier, la comparaison des essais A-7 (39,3 g Mg/L) et A-8 (38,9 g Mg/L) indique une diminution de la concentration de seulement 1% de magnésium lorsque la concentration en acide imposée passe de 3,5 à 3,1 kg H₂SO₄/kg r.s. Ainsi, la concentration de 3,1 kg H₂SO₄/kg r.s. a été retenue comme concentration optimale pour la mise en solution de magnésium à partir des REC.

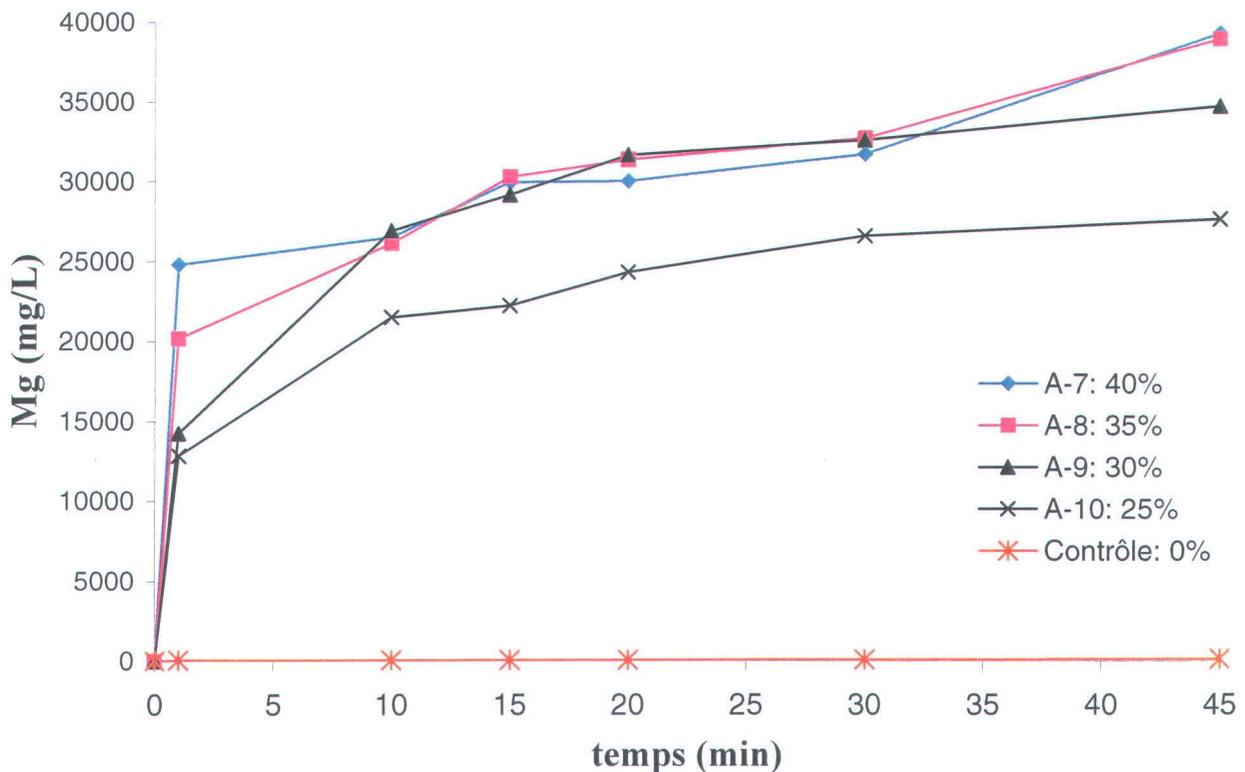


Figure 15 Mise en solution du magnésium contenu dans les REC en fonction du temps. La lixiviation d'une durée totale de 45 min, sans apport externe de chaleur, fut testée à différentes concentrations d'acide sulfurique 36N (40, 35, 30, 25 et 0%)

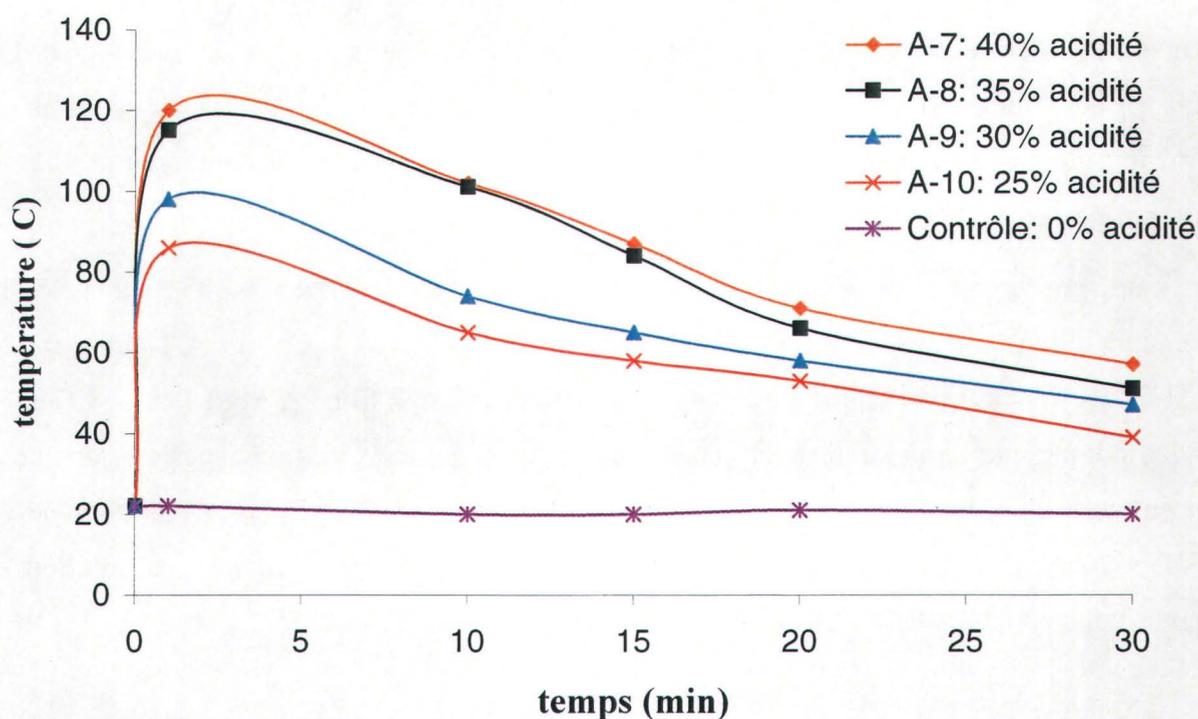


Figure 16 Profil de température exothermique produit par l'acide sulfurique lors de la lixiviation de 40 g de résidus de chrysotile dans un volume total de 200 mL

La Figure 16 permet de mieux apprécier la dynamique de la réaction au cours du temps. L'amplitude de la réaction exothermique varie en fonction de la concentration en acide sulfurique 36N ajoutée en solution. Ainsi, en augmentant la teneur en acide (% v/v) on augmente du même coup le choc thermique initiale qui est proportionnelle à la libération instantanée ($t = 1$ min) du magnésium contenu dans les REC. On considère ici l'ajout de l'acide sulfurique 36N à $t = 1$ min afin de bien démontrer l'effet exothermique de la réaction. Les pourcentages de la légende représentent la concentration en H_2SO_4 utilisée pour les différents essais. Il aurait été intéressant de vérifier le comportement du contrôle ($H_2O + REC$) soumis à une température d'environ $120^\circ C$. Toutefois, selon la littérature il semble peu probable qu'un tel essai ait donné des résultats d'extraction comparables à ceux effectués en présence d'acide sulfurique.

3.2.4 Sélection des paramètres pour la lixiviation des REC

À la lumière des résultats présentés précédemment, les différents essais permirent de démontrer que l'avantage de l'acide sulfurique réside dans sa capacité à extraire rapidement le magnésium présent dans la serpentine broyée. De fait, la forte réaction exothermique engendrée par le mélange de l'acide avec ce silicate provoque une augmentation de la température avoisinant les 120°C, tandis qu'elle n'est que de 75°C en utilisant l'acide chlorhydrique (12N). De plus, l'utilisation du sulfate comme anion n'engendrera pas la formation de sous-produits potentiellement dangereux, comme c'est le cas pour le chlorure (Santé et Bien-être social Canada et Environnement Canada, 1998). Les problèmes reliés à la formation de gels de silice (Harris et al., 1992) ne s'observent pas lors de la lixiviation des REC à l'acide sulfurique concentré comme c'est le cas ici. Il fut aussi observé qu'une concentration en acide sulfurique de 35% v/v permet d'extraire une bonne quantité de magnésium contenu dans les REC, tout en conservant un ratio efficacité/coût maximal. En-deçà de 35% v/v, l'amplitude de la réaction exothermique n'était plus aussi élevée et l'extraction du magnésium s'en ressentait (Figures 16 et 17). Le temps de réaction se devait aussi d'être au minimum afin de réduire le coût d'opération sans toutefois affecter l'efficacité de la réaction.

En résumé, une lixiviation des REC à l'acide sulfurique (35% v/v) de 10 min, suivie d'une filtration de 15 à 20 min (où la réaction se poursuit) semble idéale pour libérer plus de 80% du magnésium. Il importe de noter que le rapport de la masse de REC sur le volume de solution acide (35%) demeure toujours de 1/5 [1 g de REC/5 mL H₂SO₄ (35%)] lors de la lixiviation pour une densité de pulpe d'environ 20%²⁰. Le lixiviat obtenu contient alors le magnésium sous forme soluble, ainsi que plusieurs autres métaux présents dans les REC (Fe, Mn, Al, Cr, Ni, etc.). La purification est donc la prochaine étape à suivre afin d'isoler le magnésium en solution avant de le récupérer sous forme d'hydroxyde.

Le Tableau 13 résume les différents essais de lixiviation qui ont été effectués au cours des travaux. Un bilan plus détaillé est présenté en Annexe. Les pertes en magnésium sous forme solides (résidus de lixiviation) sont connues grâce à une digestion totale des résidus.

²⁰ Aucun test d'optimisation n'a été fait pour la densité de pulpe. 20% est la densité proposée dans la littérature.

Tableau 13a Rendement de récupération du magnésium lors de la lixivation à l'acide sulfurique 36N (35% v/v) en absence de chauffage

	Essais					
	1	2	3	4	5	6
Masse de Mg initiale (g)	48,0	48,0	48,0	192	192	240
Masse de Mg extraite (sous forme dissoute) (g)	33,3	38,8	37,8	156	150	190
Masse de Mg résiduelle (sous forme solide) (g)	4,1	3,3	3,7	35,5	39,9	49,6
Ratio Extrants / Intrants	0,78	0,90	0,86	1,00	0,99	1,00
Solubilisation du Mg contenu dans les REC (%)	69,3	80,8	78,7	81,1	78,3	79,2

Tableau 13b Rendement de récupération du magnésium lors de la lixivation à l'acide sulfurique 36N (35% v/v) en absence de chauffage (suite)

	Essais					
	7	8	9	10	11	12
Masse de Mg initiale (g)	± 240	± 240	± 240	± 240	± 240	± 240
Masse de Mg extraite (sous forme dissoute) (g)	181	203	196	184	202	191
Masse de Mg résiduelle (sous forme solide) (g)	68,3	43,1	39,2	59,5	41,5	50,6
Ratio Extrants / Intrants	1,04	1,03	0,98	1,01	1,02	1,01
Solubilisation du Mg contenu dans les REC (%)	75,4	84,6	81,5	76,6	84,3	79,4

Tableau 13c Rendement de récupération du magnésium lors de la lixivation à l'acide sulfurique 36N (35% v/v) en absence de chauffage (suite)

	Essais				
	13	14	15	16	17
Masse de Mg initiale (g)	240	240	240	240	240
Masse de Mg extraite (sous forme dissoute) (g)	202	186	211	205	202
Masse de Mg résiduelle (sous forme solide) (g)	30,6	46,0	21,0	38,9	30,1
Ratio Extrants / Intrants	0,97	0,97	0,97	1,02	0,97
Solubilisation du Mg contenu dans les REC (%)	84,2	77,4	88,1	85,5	84,2

3.3 Purification du lixiviat par neutralisation

3.3.1 Dynamique de la précipitation sélective d'éléments indésirables

Le comportement des métaux en solution en fonction du pH doit d'abord être examiné avant d'entreprendre l'optimisation de la purification. La Figure 17 montre la sensibilité de la réaction lors de la neutralisation du lixiviat des REC.

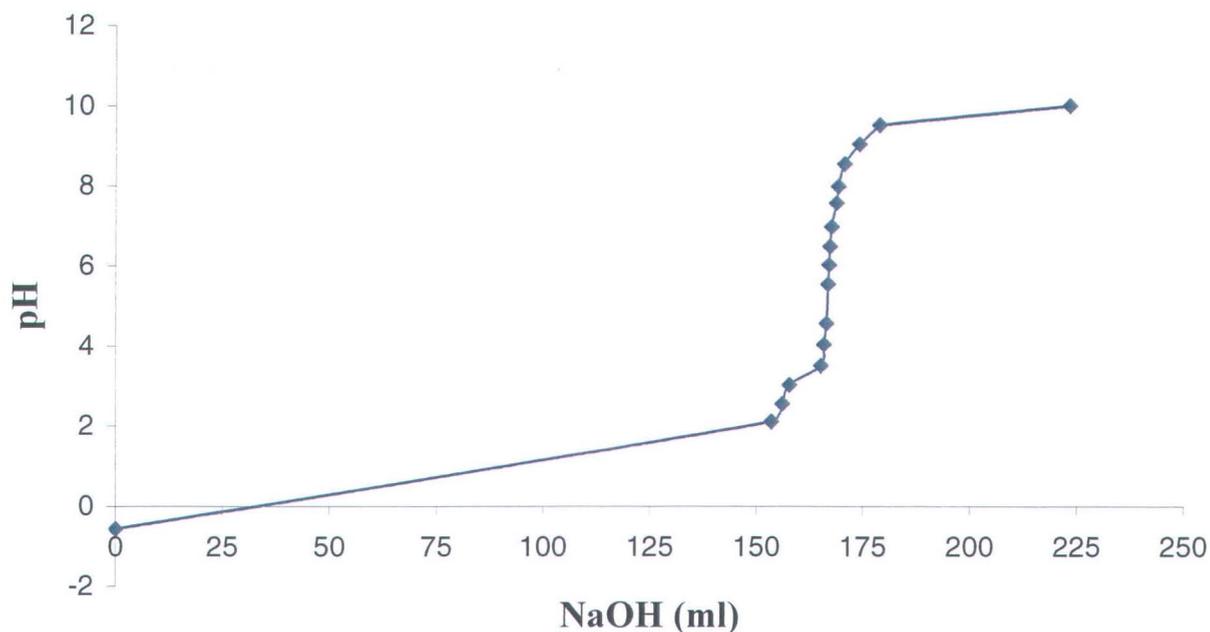


Figure 17 Comportement du pH lors de la neutralisation (courbe de titration) de 250 mL de lixiviat de REC

On remarque que le pH est très sensible entre 2 et 9. Ainsi, un faible ajout de NaOH (20N) dans la plage sensible résulte à une augmentation de pH qui peut alors être très élevée. Donc, le contrôle du pH est un facteur crucial qui peut devenir complexe à maîtriser et à rendre constant d'un essai à l'autre. Évidemment, la plage de sensibilité deviendra moins critique plus le volume de lixiviat neutralisé sera important ou plus le NaOH (20N) sera dilué. Graphiquement, cela résulterait en une diminution de la pente entre les deux points d'inflexion. Toutefois, lors de la

dilution possible du NaOH avec de l'eau distillé, il importe de considérer la dilution subséquente du magnésium dans la solution finale.

Voyons maintenant le comportement des éléments en solution, présents en grande quantité dans les REC, en fonction d'un volume croissant de NaOH 20N. La plage d'intérêt couvre la partie comprise entre le pH 2 et 10 du lixiviat des REC.

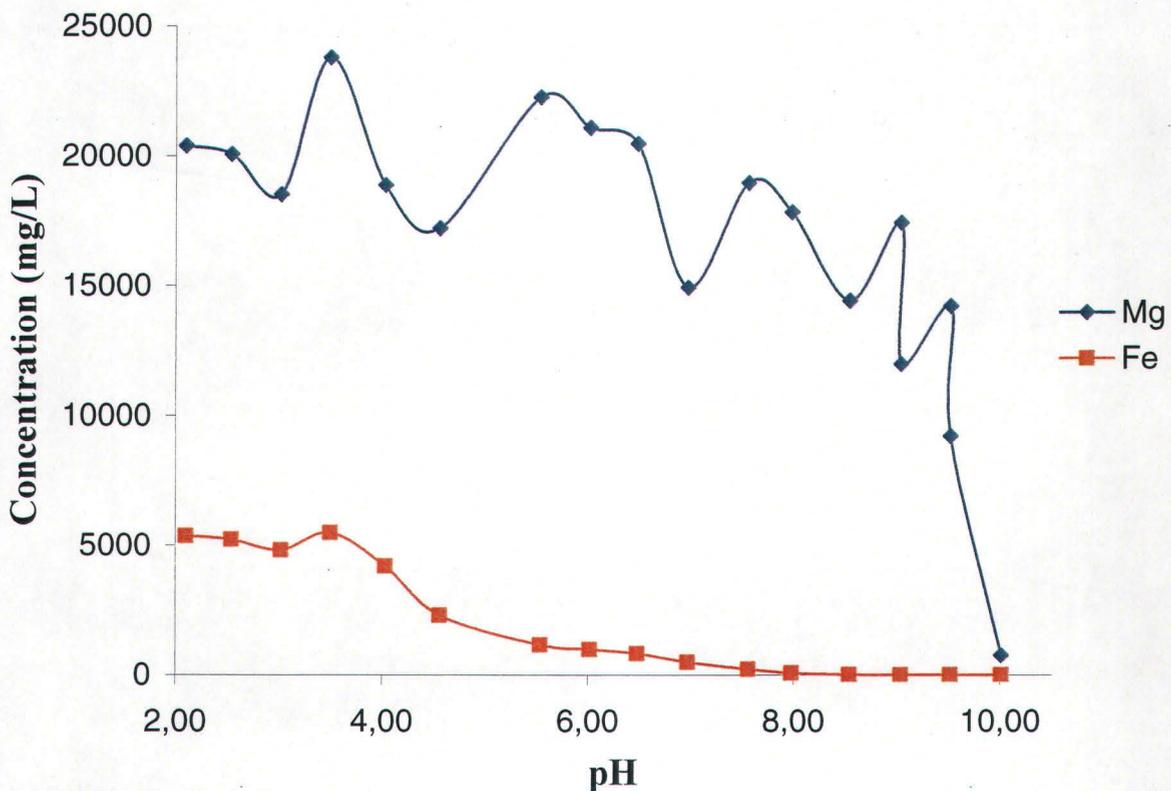


Figure 18 Concentration du magnésium et du fer, présent en grande quantité dans le lixiviat des REC en fonction du pH. L'augmentation du pH est obtenue par ajout de NaOH 20N

La Figure 18 montre que le magnésium commence à précipiter aux alentours de pH 8 comme l'avait prédit le diagramme des données thermodynamiques (Figure 10). On constate alors qu'il est possible de précipiter les différents contaminants présents dans le lixiviat des REC en augmentant le pH de la solution. De plus, la totalité du magnésium peut être récupéré sous forme solide lorsque le pH est amené à des valeurs supérieures à pH 10. Ainsi, en séparant l'étape

d'enlèvement des contaminants à celle de récupération du magnésium, il est possible d'obtenir un précipité riche en magnésium. À noter que le fer présent vers pH 8 est sous forme Fe^{2+} (voir Figure 10).

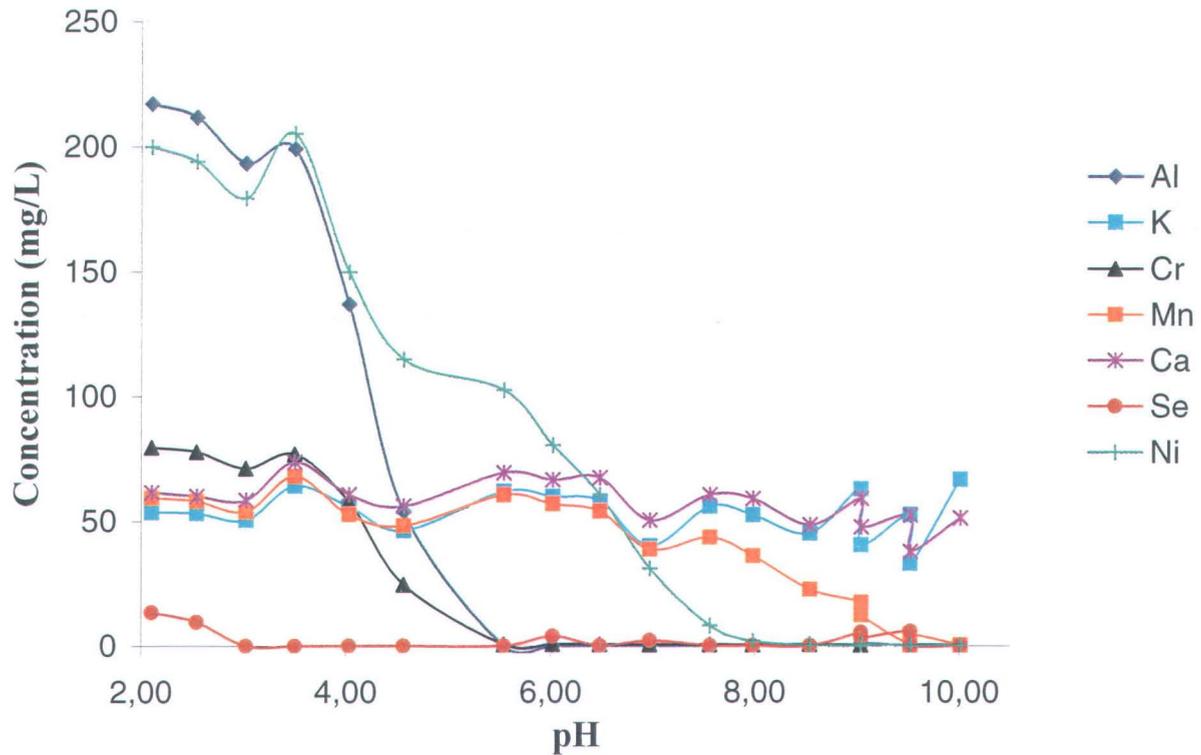


Figure 19 Concentration de divers cations, présents en faible quantité dans le lixiviat des REC en fonction du pH. L'augmentation du pH est obtenue par ajout de NaOH 20N

La Figure 19 présente graphiquement le comportement d'éléments présents en faible quantité (0 à 250 mg/L) dans le lixiviat des REC en fonction du pH qui varie entre 2 et 10. La majorité des métaux présents précipitent complètement avant pH 8. Toutefois, on remarque que le potassium et le calcium ne sont pas affectés par l'augmentation du pH, puisque ces derniers précipitent à $pH > 10$.

De plus, le manganèse et le fer sous forme Fe^{2+} (Figures 18 et 19) demeurent en concentrations non négligeables au-delà de pH 8, là où le magnésium commence à précipiter. Cela devient un obstacle à l'obtention d'une solution de magnésium pure. Ainsi, un compromis s'installe entre l'enlèvement des contaminants et la perte, par précipitation, du magnésium.

La Figure 20 montre le comportement en fonction du pH du baryum et du zinc, présents en infimes concentrations, dans le lixiviat des REC.

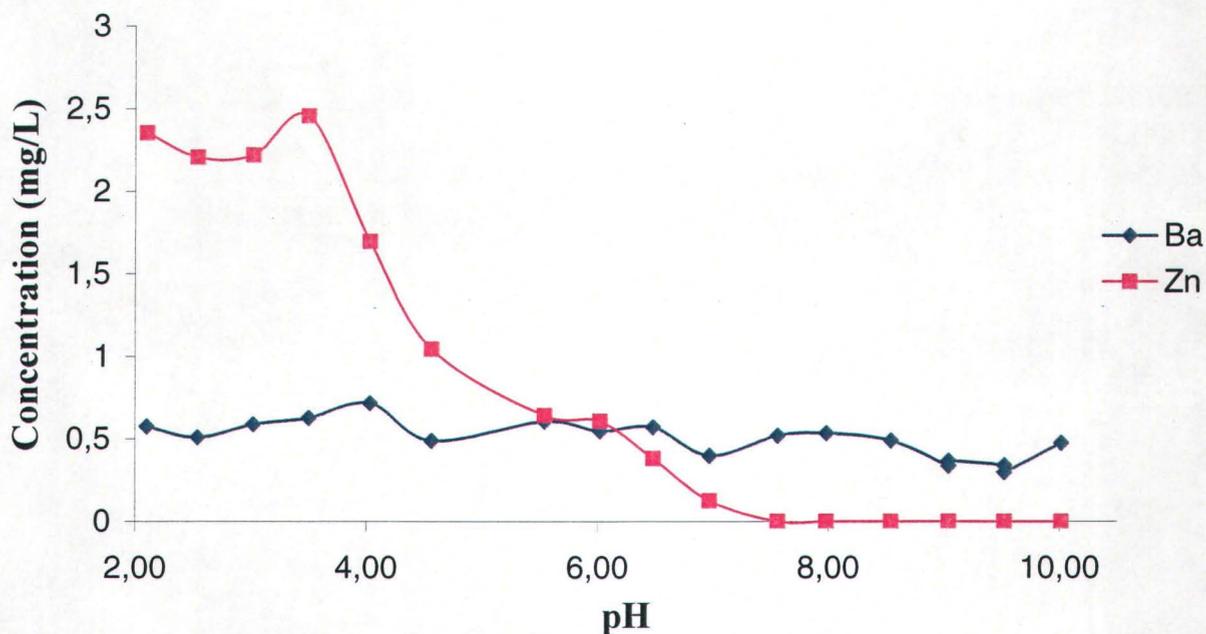


Figure 20 Concentration du Ba et du Zn, présents en infime quantité dans le lixiviat des REC en fonction du pH. L'augmentation du pH est obtenue par ajout de NaOH 20N

Bien que les deux éléments de la Figure 20 soient présents en très faible concentration en solution (0,5 mg Ba/L et 2,5 mg Zn/L), il est quand même intéressant de noter que le Zn précipite graduellement jusqu'à sa disparition complète à pH 8. Le baryum se comporte comme les autres éléments du groupe I et II du tableau périodique en précipitant à des valeurs supérieures à pH 10. Ainsi, l'atteinte du pH 8 semble un point de virage intéressant à considérer pour l'épuration du magnésium sans avoir à subir de pertes de ce dernier. Ce principe deviendra important pour les étapes ultérieures où l'enlèvement des impuretés deviendra un compromis avec la précipitation conjointe du magnésium.

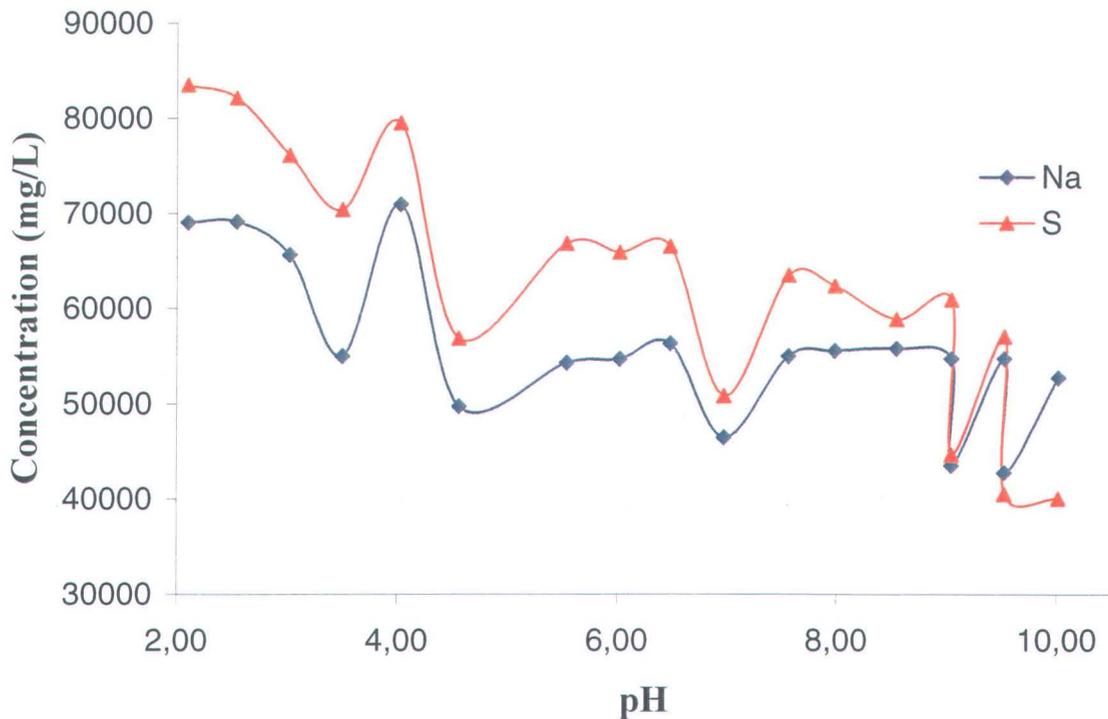


Figure 21 Relation entre le soufre et le sodium démontrant la liaison intrinsèque existant entre les deux atomes sous forme de Na_2SO_4

L'acide sulfurique utilisé pour la lixiviation et la soude qui sert à la neutralisation explique la présence de ces deux éléments (S et Na) en grande concentration dans le lixiviat des REC. La relation intrinsèque existant entre le sodium et le soufre montre leur rapport de sédimentation lors de la récupération du sodium sous forme de thenardite (Na_2SO_4 et mirabillite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). La Figure 21 révèle une baisse progressive du soufre (sulfate) et du sodium relativement à l'augmentation du pH. On peut fortement présumer que la cristallisation sous forme de mirabillite et/ou thenardite au cours du procédé soit responsable de cette diminution.

Le Tableau 14 fait état de différents essais de neutralisation qui permettent de suivre l'évolution des éléments d'intérêts, contenu dans les REC, en fonction du pH du lixiviat. On remarque globalement qu'un pH situé entre 8,0 et 8,5 semble très intéressant pour la purification du magnésium.

Tableau 14 Essais de précipitation sélective d'éléments indésirables pour le groupe de lixiviation P-0 à P-11. La densité de pulpe des lixiviats variait entre 12 et 16%. L'augmentation du pH a été effectuée par ajout de NaOH (20N) jusqu'à la valeur désirée

Paramètres	Essais											
	P-0	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10	P-11
Lixiviat REC (mL)	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500
pH	0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
NaOH (20N) (mL)	0	158	166	167	167	168	169	169	171	174	179	223
NaOH (g/L)	0	126	133	133	134	134	135	135	137	139	143	179
Concentrations résiduelles de métaux en solution après précipitation* (g/L)												
Mn	0,07	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,02	0,01	< 1	< 1
Fe	6,84	4,80	4,19	1,20	0,99	0,49	0,22	0,08	0,01	< 1	< 1	< 1
Ni	0,27	0,20	0,12	0,11	0,07	0,02	0,001	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Al	0,26	0,19	0,14	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	0,10	0,08	0,004	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mg**	22,2	22,1	22,1	21,9	22,0	19,4	19,4	19,1	19,0	17,4	8,9	0,8

* Noter que l'ajout de NaOH vient diluer les métaux en solution ce qui abaisse évidemment les concentrations mesurées lors de la neutralisation.

** 100% de solubilisation du magnésium en solution équivaut à une concentration de 25,5 g Mg/L. Les pertes en magnésium furent réduites par une amélioration du procédé au cours des travaux.

3.3.2 Résultats relatifs à la neutralisation optimisé portant sur des essais à grands volumes

Tout comme l'étape de lixiviation, la neutralisation a été développée par un processus itératif. En conséquence, différents essais à faible volume ont tout d'abord permis d'explorer la réaction des métaux en solution (notamment Mg, Fe, Mn, Ni et Cr) en présence d'une concentration croissante d'hydroxyde de sodium (NaOH 20N). Par la suite, des essais à grand volume et portant sur une quantité beaucoup plus importante de résidus (800 à 1000 g) ont été finalement pratiqués afin de sélectionner la méthode de neutralisation. Il fut toutefois observé que la quantité de NaOH (20N) nécessaire à l'obtention d'un pH déterminé n'est pas toujours proportionnelle au volume de lixiviat traité. En effet, les rendements des différentes lixiviations et des filtrations, ainsi que le temps de neutralisation, la force d'agitation et la température du filtrat sont autant de facteurs influant le comportement de la soude en solution. Une tendance doit donc être observée sur la quantité de soude requise plutôt que de tenter d'établir une relation de proportionnalité. Toutefois, un ordre de grandeur peut tout de même être déduit des résultats obtenus relativement au volume de NaOH utilisé pour purifier la solution des REC.

Les concentrations initiales de Fe, Mn, Ni et Cr dans le lixiviat étaient respectivement de 7,50 g/L, 0,09 g/L, 0,30 g/L et 0,12 g/L, alors que celle du magnésium était estimée à 32,0 g/L (Tableau 15). L'essai P-15 fut le plus efficace si on tient compte de l'enlèvement du fer et du manganèse en fonction de la quantité de magnésium résiduel. Ainsi, une concentration de 720 g/L de NaOH 20N permet d'obtenir une teneur en fer inférieure à 1 mg/L et une teneur en manganèse de l'ordre de 35 à 45 mg/L. Ainsi, un pH situé entre 8,0 et 8,5 permet d'éliminer pratiquement toutes les impuretés en solution à l'exception du fer et du manganèse qui demeurent en très faible concentration dans le filtrat neutralisé. De fait, l'obtention d'un résidu riche en magnésium et exempt de tous contaminants (99,9%) s'avère difficile sans le recours à d'autres techniques que la neutralisation.

Tableau 15 Essais de précipitation sélective d'éléments indésirables pour les groupes de lixiviation P-12 à P-19*. Les lixiviats neutralisés ont une densité de pulpe d'environ 17% et le pH fut augmenté par ajout de NaOH (20N)

Paramètres	Essais							
	P-12	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19
Volume de lixiviats (mL)	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
pH préliminaire	6,98	7	8	8	8	8	8,06	8
pH final	6,48	6,64	8,14	8,27	8,11	8,16	8,14	8,15
NaOH (20N) (mL)	872	870	897	913	890	900	900	900
NaOH (g/L)	698	696	718	730	712	720	720	720
Volume final** (mL)	2 070	2 120	2 410	1 430	2 230	1 620	1 670	1 730
Temps de traitement (min)	30	30	30	30	30	30	30	30
Concentrations résiduelles de métaux en solution après précipitation (g/L)								
Fe	0,47	0,32	0,02	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mn	0,06	0,05	0,04	0,05	0,04	0,05	0,04	0,03
Mg	25,0	24,5	22,5	30,0	25,3	26,3	28,1	24,5
Al	0,003	0,002	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cr	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Ni	0,02	0,01	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Coût (NaOH) (\$/kg r.s.)	1,16	1,16	1,19	1,21	1,18	1,20	1,20	1,20

* Les concentrations changent en fonction de l'efficacité du procédé.

** Volume recueilli après filtration du lixiviats à froid.

3.3.3 Comportement du Na_2SO_4 dans le lixiviat neutralisé

Les faibles volumes récupérés lors de la neutralisation (Tableau 15) sont principalement dus au Na_2SO_4 qui est fortement hydraté en-deçà de 35°C . De plus, la récupération du cristal engendre la perte en magnésium qui se trouve séquestré dans le liquide interstitiel inhérent à la récupération de ce précipité. La Figure 22 démontre le comportement du Na_2SO_4 en solution.

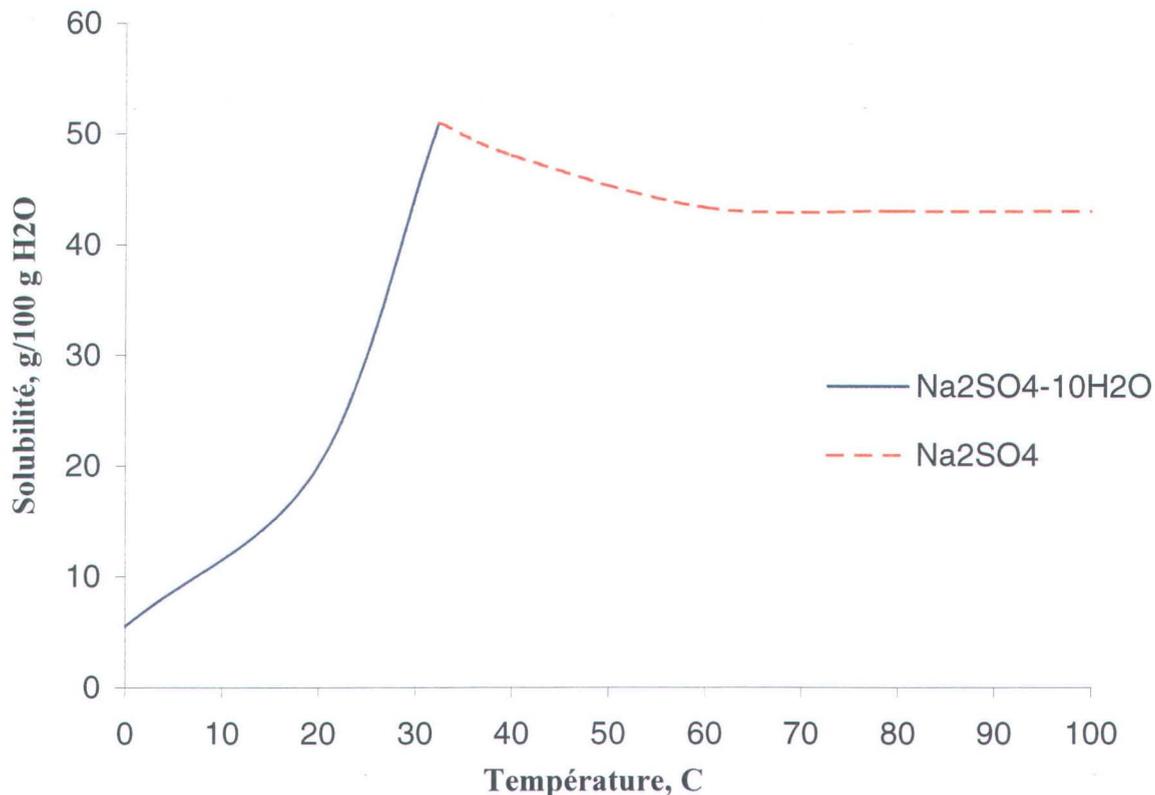


Figure 22 Solubilité (g/100 g H_2O) de la thenardite (Na_2SO_4) et de la mirabillite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) en fonction de la température (tiré de Habashi, 1986)

Ainsi, si une solution chaude concentrée en sulfate de sodium est refroidie à 50°C et maintenue à cette température durant un certain temps, elle formera un sel anhydre de Na_2SO_4 . Toutefois, lorsque la solution est refroidie à 30°C et maintenue à cette température, celle-ci formera le sel décahydrate $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Habashi, 1986). Or, puisque le résidu de Na_2SO_4 est récupéré aux alentours de 23°C , la formation de mirabillite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sera favorisée au détriment de la thenardite. Puisque le complexe sodium-sulfate semble atteindre sa solubilité maximale au-

dessus de 30°C, le retrait de ce cristal dans le résidu final (riche en brucite) devra se faire idéalement avec une eau de lavage ayant une température d'au moins 30°C.

3.3.4 Neutralisation et précipitation sélective au $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Les essais à la chaux hydratée $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (97%, réactif ACS) furent peu convaincants. En effet, la faible dissolution de la chaux ne permet pas une dissolution totale et rapide dans le lixiviat des REC. Un ajout d'eau ou de chaleur aurait pu contribuer à la mise en solution de la chaux car la densité de pulpe lors de la réaction était beaucoup trop grande pour permettre une neutralisation totale. Toutefois, une grande utilisation d'eau de procédé n'est peut-être pas souhaitable car elle dilue le magnésium en solution ce qui augmente les coûts de traitement relatifs au volume des réacteurs.

3.3.5 Neutralisation et précipitation sélective au $\text{Mg}(\text{OH})_2$

La neutralisation au $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (95%, réactif ACS) permet d'éliminer les impuretés du lixiviat des REC en évitant toutefois l'introduction d'une nouvelle source de contaminants (ex : Na pour le traitement à la soude). Ainsi, si la totalité du magnésium introduit dans le procédé peut être récupéré dans le résidu final, l'utilisation de la brucite devient très avantageuse. Par contre, 100% de la brucite utilisée pour la purification doit être récupérée à la fin du procédé afin d'assurer une rentabilité. En effet, puisque le coût de la brucite se situe autour de 1 000\$Can/t.m., une trop grande perte de ce réactif affectera le bilan économique.

De plus, la précipitation totale du magnésium en solution devra se faire en utilisant une base forte comme le NaOH par exemple. De fait, seule une sursaturation de Mg pourra être atteinte avec le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mis en solution (Habashi, 1986) où le pH de saturation se situe autour de 8,9. Le réel avantage que confère ce procédé est la coupure des coûts relatifs à l'usage de soude pour la neutralisation dont la majorité se perd sous forme de mirabillite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) (voir analyses au DRX, section suivante) au cours de la filtration à froid.

3.4 Purification du lixiviat par oxydation

3.4.1 Élimination du fer et du manganèse par oxydation chimique

Suite à des rendements de précipitation de fer et manganèse insuffisants enregistrés lors de la neutralisation par NaOH, une série d'essais a été entreprise afin de réduire davantage les concentrations résiduelles de ces métaux dans le lixiviat REC. L'oxydation au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et à l'air ambiant (O_2) ont été retenues pour ces essais.

Tableau 16 Comparaison de l'efficacité de l'oxydation chimique au peroxyde d'hydrogène et à l'air ambiant sur la concentration résiduelle en fer et en manganèse. À noter que les traitements n'ont aucune incidence sur le magnésium

Paramètres	Oxydation à l'air			Oxydation H_2O_2 *		
	Concentration air (vvm)			Concentration H_2O_2 (mol/L)		
	0	0,5	0	0,001	0,005	0,02
Volume traité (mL)	2 000	1 730	200	200	200	200
Temps (min)	60	60	60	60	60	60
pH final	6,9	6,4	6,33	4,52	4,40	4,27
POR final (mV)	-262	-156	-247	130	150	164
Concentrations initiales de métaux dans l'effluent issu de la précipitation						
Fe (mg/L)	50,5	50,5	75	75	75	75
Mn (mg/L)	41,1	41,1	57	57	57	57
Concentrations résiduelles de métaux après oxydation						
Fe (mg/L)	50,0	48,3	68	84	70	43
Mn (mg/L)	44,5	44,0	56	56	53	55

* H_2O_2 : 0,005 M → 1,05 mL de peroxyde à 3,13 (% v/v).

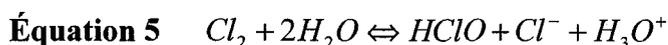
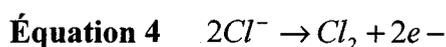
À la lumière des résultats du Tableau 16, le traitement à l'air pressurisé ne semble pas efficace pour l'enlèvement du manganèse ou du fer, si on le compare avec son contrôle (0 vvm). Ainsi, l'oxydation à l'air pressurisé a été jugée comme étant inefficace ou insuffisante pour l'enlèvement des impuretés résiduelles. Les tests au peroxyde d'hydrogène H_2O_2 (3,13% v/v) à diverses concentrations ne démontrent pas non plus une baisse à la fois significative et efficace

du fer ou du manganèse. Même si à 0,02M le fer résiduel est de 43 mg/L après 60 min de réaction, cette baisse d'environ 40% ne semble pas une voie à exploiter. En effet, les coûts relatifs à l'usage de peroxyde, ainsi que le temps de réaction requis diminuerait le rendement du procédé pour un apport négligeable du H₂O₂, comparativement à celui du NaOH, dans l'abattement de la concentration des métaux indésirables. Puisque les sels de sulfate ont une plus grande stabilité en solution que les sels de chlorure (Laird et al., 1994), l'ajout d'agents oxydants doit être plus drastique pour être efficace et devient non intéressant au niveau économique.

3.4.2 Élimination du fer et du manganèse par oxydation électrochimique

Suite à des rendements d'oxydation chimique de métaux (en l'occurrence Fe et Mn) insuffisants, une autre série d'essais basés sur une oxydation électrochimique a été entreprise. Pour ce faire, le lixiviat final obtenu après neutralisation à la soude a été transféré dans une cellule électrolytique constituée d'électrodes insolubles et fonctionnant à une intensité imposée de 4,0 à 10,0 A. Les conditions expérimentales et les résultats relatifs à l'oxydation électrochimique de fer et manganèse sont indiqués au Tableau 17. Lors des essais P-11 à P-14, le réactif NaCl a été ajouté au lixiviat REC. L'ajout de ce réactif permet d'enrichir le lixiviat en ion chlorure, lequel est favorable à la production de HClO nécessaire à l'oxydation des éléments indésirables. En comparaison, les essais P-10 et P-15 ont été effectués sans ajout initial de NaCl.

Le taux d'enlèvement de fer variait entre 1,3 et 48%, alors que celui de manganèse se situait entre 26 et 84%, les meilleurs taux d'enlèvement simultané de ces deux métaux étant obtenus lors de l'essai P-14 caractérisé par une intensité imposée de 10 A et un apport de 2,0 g NaCl/L. Le fer et le manganèse sont éliminés par réduction cathodique et/ou par oxydation indirecte induite par la formation de HClO en solution. En fait, lors de l'électrolyse, les ions chlorures en solution sont oxydés en chlore suivant la réaction (4), suivie de l'hydrolyse du chlore (réaction 5) qui conduit à la formation de l'acide hypochloreux (HClO), lequel composé est susceptible de réagir avec des agents réducteurs en solution tels que Fe²⁺ et Mn²⁺.



Le fer et le manganèse sont par la suite oxydés suivant les réactions (6) et (7) :

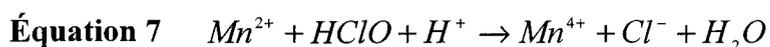
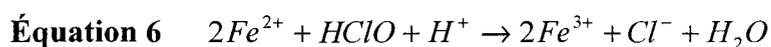


Tableau 17 Élimination du fer et du manganèse contenu dans les REC par voie électrochimique

Paramètres	Essais					
	P-10	P-11	P-12	P-13	P-14	P-15
Volume traité (L)	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
NaCl (g/L)	0,0	0,2	0,5	1,0	2,0	0,0
Anode	Ti/RuO ₂					
Cathode	Fe	Fe	Fe	Fe	Fe	Inox
Tension (V)	4,0	4,2	4,3	4,1	4,3	3,7
Intensité (A)	10	10	10	10	10	4,0
Temps (min)	90	90	90	90	90	90
Énergie (kWh/m ³)	33,3	35,0	35,8	34,2	35,8	12,3
pH initial	6,19	5,80	6,60	6,00	6,42	6,64
pH final*	2,96	2,78	2,89	2,92	2,99	3,03
POR initial (mV)	12	157	15	128	130	3,0
POR final (mV)	353	487	646	450	1095	390
Fe initial (mg/L)	117	236	63,2	188	58,3	51,2
Fe final (mg/L)	101	233	59,2	152	30,1	47,1
Extraction Fe (%)	13,4	1,30	6,30	19,1	48,4	8,0
Mn initial (mg/L)	45,0	41,2	35,9	42,1	40,7	30,1
Mn final (mg/L)	27,2	30,5	18	24,5	6,73	12,7
Extraction Mn (%)	39,6	26,0	49,9	41,8	83,5	57,8

* Une neutralisation subséquente de la solution traitée permet de réduire davantage la concentration de fer et de manganèse en solution.

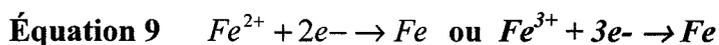
Au cours de l'électrolyse, l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} a pu être visuellement observée par le passage de la coloration jaunâtre du lixiviat REC à la coloration orangée. Les ions Fe^{3+} et Mn^{4+} formés, sont par la suite susceptibles de réagir avec des molécules d'eau pour former des composés insolubles ($Fe(OH)_3$ et MnO_2) qui sont éliminés suite à la filtration. Comme le fait remarquer Wong (1984), sur le plan cinétique, la vitesse d'oxydation de Fe^{2+} et Mn^{2+} et de précipitation subséquente (sous forme $Fe(OH)_3$ et MnO_2) augmente avec le pH dans un intervalle de 7 à 10. Or, lors des essais, une baisse du pH a été observée. Une diminution du pH initial (5,80 à 6,64) à des valeurs finales respectives comprises entre 2,78 et 3,03 a été obtenue, laquelle limitait notamment la réaction de précipitation des éléments oxydés et entraînait parfois des taux d'enlèvement relativement faibles. Ainsi, des essais ont démontrés que la neutralisation, à l'aide d'une base forte, de la solution traitée par électrochimie permet de réduire davantage la quantité de fer et de manganèse en solution. En effet, une concentration finale en fer et en manganèse de 15 et 5 mg/L respectivement a pu être observée pour des essais contenant initialement 60 mg Fe/L et 45 mg Mn/L.

La diminution du pH est probablement due aux processus d'hydrolyse de Cl_2 (réaction 2) et d'oxydation anodique de l'eau (réaction 8), lesquels induisent la formation de proton H^+ qui contribuent ainsi à la baisse du pH.



Aussi, l'augmentation du POR observée lors de l'électrolyse est principalement attribuée à la présence de $HClO$. Ainsi, une augmentation du POR initial (3 à 157 mV) à des valeurs finales comprises entre 353 et 1 095 mV a été obtenue.

D'autre part, lors de l'électrolyse, les ions Fe^{2+} et Mn^{2+} pouvaient également être réduits à la cathode (formation et dépôt de métal sur les électrodes cathodiques) suivant les réactions (9) et (10).



Par ailleurs, l'analyse des taux d'enlèvement enregistrés, indique que le manganèse s'élimine plus facilement que le fer, lequel possède un potentiel redox nettement plus élevé (-0,44 V) que celui du manganèse (-1,05 V) (Wendt et al., 2001). Aussi, les concentrations initiales de fer en solution étant plus élevées que celles de Mn, les taux d'enlèvement du fer devraient à priori être plus élevés que ceux du manganèse. Il est bien connu que, lors d'un traitement électrochimique, l'efficacité épuratoire est d'autant plus importante que la concentration initiale du polluant augmente (Persin et Rumeau, 1989).

En fait, la forte diminution du pH (de 6,0 à 3,0) pourrait être à l'origine d'une dissolution chimique des électrode cathodiques de fer (mise en solution du fer), ou encore à la cinétique de précipitation du manganèse, laquelle serait relativement plus élevée que celle du fer dans nos conditions expérimentales. La deuxième hypothèse semble la plus probable, le taux d'enlèvement du fer étant resté inférieur à celui du manganèse en présence d'électrodes cathodique d'acier inoxydable (essai P-15), lesquelles électrodes sont à même de résister à la dissolution chimique en milieu relativement acide.

Ainsi, le manganèse résiduel présent dans le lixiviat des REC neutralisé pourrait être enlevé par électroplacage avant la récupération du magnésium. En effet, les résultats démontrent que cette quantité de manganèse pourrait subir un abattement de plus de 80% avec l'ajout de NaCl en cellule. Toutefois, la littérature suggère l'utilisation d'électrodes en alliage de plomb lors des procédés de récupération électrolytique des métaux en milieu sulfurique. Plus spécifiquement, 1% d'argent devrait être ajouté au plomb lors de la récupération du zinc, du cadmium ou du manganèse en milieu sulfate (Fouletier et al., 1980).

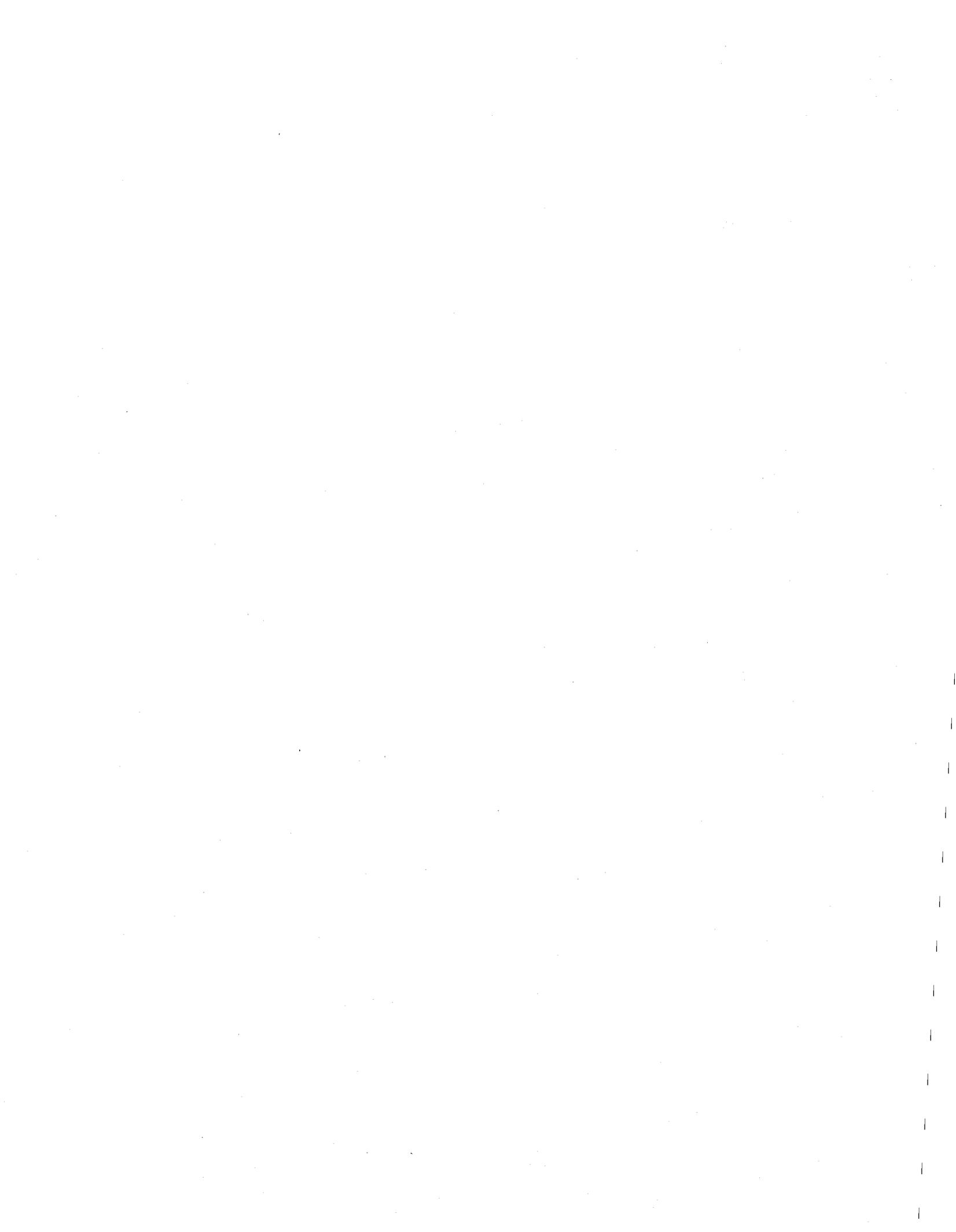
Le rendement d'extraction du manganèse, lors des essais faits en présence de NaCl, pourrait s'expliquer par notre mauvaise utilisation des électrodes. De fait, la littérature suggère l'utilisation d'anodes en graphite et de cathodes en titane revêtu d'oxyde de ruthénium (Ti-Ru) en milieu chlorhydrique. Or, les essais au NaCl, qui génèrent des ions chlorures, évoluent progressivement vers un milieu chlorhydrique ce qui favorise l'utilisation des électrodes employées au cours des travaux qui sont des anodes de graphite et des cathodes de Ti-Ru. D'autres essais permettraient donc de savoir si les électrodes en plomb favoriseraient une meilleure extraction du manganèse présent dans le lixiviat des REC menant ainsi à une très grande pureté de la solution finale.

D'autre part, des essais visant à évaluer la capacité d'élimination ou de réduction simultanée du magnésium (à la cathode) ont été effectués. Pour ce type d'essais, des électrodes cathodiques de cuivre ont été utilisées, parce que moins coûteuses que des électrodes d'acier inoxydable (Inox) et plus à même de permettre d'apprécier visuellement et facilement le dépôt de métal à la cathode comparativement aux électrodes de fer. Les concentrations initiales de fer et de manganèse dans le lixiviat des REC étaient respectivement de 47,3 mg/L et 16,5 mg/L, alors que celle du magnésium était estimée à 18,7 g/L. Après 60 min d'électrolyse (intensité imposée de 30 A), la concentration résiduelle de magnésium était de 17,9 g/L, soit seulement 3,9% d'élimination ou de réduction de Mg, alors que 50% et 1,3% de manganèse et fer étaient respectivement éliminés. L'électrolyse avait très peu d'effluence sur le magnésium, alors que le manganèse demeurait l'élément le plus facilement éliminé.

Finalement, le traitement électrochimique permet d'obtenir une réduction des métaux en solution mais son apport reste négligeable comparativement à l'abattement obtenu par la neutralisation. De plus, l'utilisation du NaCl n'est pas souhaitable, bien qu'efficace, puisque la formation subséquente possible d'organochlorés complique la gestion des déchets. Ainsi, la mise en œuvre d'un procédé comprenant une phase électrochimique reste discutable au niveau du rendement par rapport aux coûts.

3.5 Précipitation du magnésium et production de sels de magnésium

Compte tenu des résultats insatisfaisants obtenus lors des essais électrochimiques, une autre méthode visant à récupérer le magnésium sous forme de précipités a été envisagée. En effet l'analyse du Tableau 14 résumant les résultats relatifs à la précipitation des éléments indésirables montre que le magnésium peut être récupéré sous forme solide par précipitation à pH 10,0. Ainsi, dans le lixiviat de REC, une réduction de la concentration initiale de magnésium (25,5 g/L) à une valeur finale de 0,75 g/L a été observée, soit une récupération de plus de 99,8% du magnésium (sous forme de précipités). En définitive, cette technique de précipitation a été retenue et appliquée lors des essais complets de production de sel de magnésium (incluant l'étape d'extraction, purification et de récupération du sel de magnésium). Deux types d'agents précipitants (NaOH et $Mg(OH)_2$) ont principalement été utilisés, lesquels ont permis d'élaborer deux filières de production de sels de magnésium à partir des REC.



CHAPITRE 4

4 PROCÉDÉ COMPLET DE PRODUCTION DE SELS DE MAGNÉSIUM À PARTIR DE RÉSIDUS D'EXPLOITATION DU CHRYSOTILE (REC)

4.1 Procédé utilisant la soude comme agent précipitant

4.1.1 Description du procédé

Le procédé de production de sel de magnésium à partir des REC utilisant la soude comme agent précipitant comprend trois grandes étapes successives : la lixiviation, la purification et la récupération. Le schéma descriptif de ce procédé est présenté à la Figure 23. Après une étape préalable de concassage ou broyage (diamètre de particules inférieur à 1 mm), 1 kg de résidus des REC est soumis à la lixiviation par H_2SO_4 (A_1) pendant 10 min en présence d'eau distillée (E_0) (eau de procédé) de façon à obtenir une densité de pulpe de REC d'environ 16,7% p/p (soit une concentration de 200 g REC/L). Une fois la lixiviation terminée, la suspension est soumise à une filtration (incluant l'étape de rinçage du gâteau à l'aide d'une quantité (E_1) d'eau distillée), laquelle permet d'obtenir deux fractions : une fraction solide (R_1) riche en silice et une fraction liquide (L_1) (lixiviat) riche en magnésium. Le lixiviat (L_1) contient également quelques éléments indésirables, tels que le fer et le manganèse.

Seulement une fraction (L_2) du lixiviat (L_1) est recueillie et soumise à une étape de purification par ajout de NaOH (S_1) entre pH 8,0 et 8,5 afin de précipiter de façon sélective un maximum d'éléments indésirables tout en maintenant en solution le magnésium. Par la suite, la suspension ayant une température d'environ $80^\circ C$ ²¹ est filtrée sous vide pendant une période de 25 min, laquelle filtration (incluant l'étape de rinçage du gâteau à l'aide d'une quantité d'eau (E_2)) permet d'obtenir deux fractions : une fraction solide (R_2) riche en fer et une fraction liquide (L_3)

²¹ Engendrée par la réaction exothermique de la neutralisation.

contenant une concentration importante de magnésium. Le filtrat (L₃) ayant donc une température initiale d'environ 80°C est soumis à un refroidissement jusqu'à environ 22°C, suivi d'une autre filtration (à froid) qui permet d'obtenir le filtrat (L₄) et le résidu (R₃) majoritairement constitué de thenardite (Na₂SO₄) et de mirabilite (Na₂SO₄·10H₂O). Un ajustement du pH (autour de 8,5) de (L₄) à l'aide de NaOH (S₂) est requise afin de réduire davantage les quantités résiduelles de fer et de manganèse en solution. Suite à la filtration, un résidu (R₄) contenant principalement du fer et du manganèse est obtenu ainsi qu'un filtrat (L₅) riche en magnésium. Le filtrat (L₅) est soumis à une étape subséquente de précipitation pour la récupération de sel de magnésium.

L'étape de récupération du magnésium sous forme solide consiste à la neutralisation du filtrat (L₅) à pH 10,5 par ajout de NaOH (S₃). Afin de maximiser la séparation du sodium et du magnésium, la solution (L₅) est chauffée à une température d'environ 65°C, ce qui assure une solubilité maximale du sulfate de sodium (Figure 22), avant d'être filtrée. Le filtrat (L₆), riche en sodium et dont une partie cristallise en mirabilite et en thenardite (inclus dans la fraction R₆), représente l'effluent final du procédé. La partie solide issue de la filtration est placée sur un tamis²² et rangée à l'étuve à 60°C pour une période de 24 à 36 h. Cette technique permet d'optimiser la séparation du sodium et du magnésium où un précipité (R₅) riche en magnésium (Mg(OH)₂) est retenu sur le tamis, tandis qu'un autre (R₆) riche en thenardite/mirabilite se forme, après l'évaporation de l'eau, à la base du montage.

La Figure 23 et le Tableau 18 permettent de visualiser schématiquement le procédé tout en exploitant un suivi des éléments d'intérêts au cours du procédé. Notez que certains éléments (Ca, P, Pb, B, K, etc.) ne seront pas présentés dans le bilan qui suit. Malgré que tous ces éléments peuvent se retrouver dans le résidu final riche en magnésium, une fois combiné ils représentent moins de 1% de la masse totale du résidu final, ce qui affecte très peu la pureté obtenue. Le bilan est aussi présenté sous une autre forme en Annexe.

²² Ouverture des mailles de 250 µm.

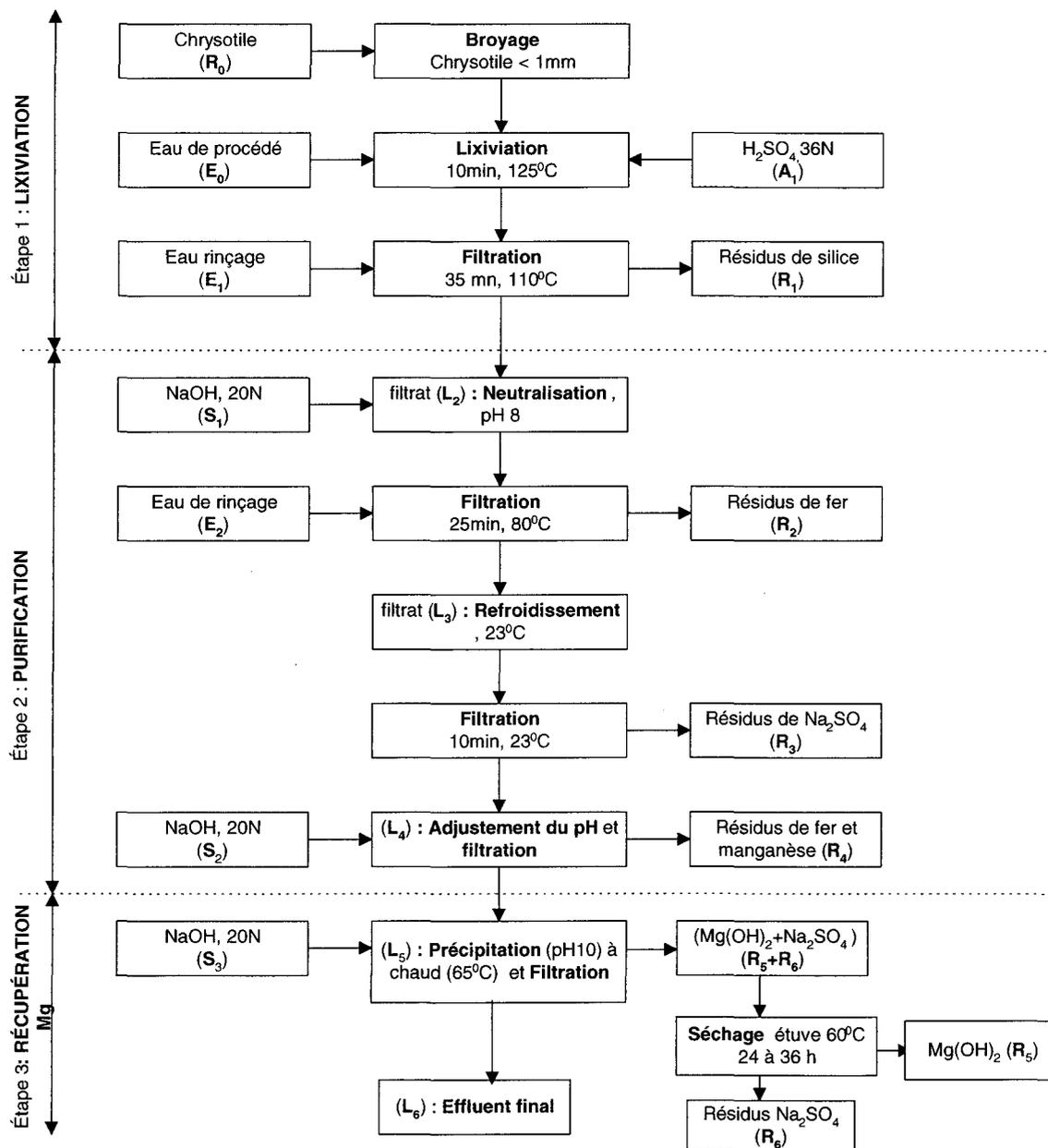


Figure 23 Procédé complet de production de sels de magnésium à partir des REC utilisant la soude comme agent précipitant

Tableau 18a Bilan volumique et massique des éléments majeurs du procédé de production de sels de magnésium à partir de 1 kg de résidus d'exploitation de la chrysotile (REC)

Paramètres	Volume (mL)	Mg (g)	Fe (g)	Mn (g)	Ni (g)	Cr (g)	Al (g)	Na (g)	Sulfate (g)
Étape 1 : lixiviation du REC									
A ₁	1 750	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3 133
E ₀	3 250	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
E ₁	2 500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
L ₁	6 570	203	47,63	0,56	1,97	0,76	1,97	0,10	3 056
R ₁	445	42,6	23,19	0,28	0,54	0,71	1,35	0,23	309
R ₀ *	**	242	70,8	0,77	2,25	1,47	6,70	2,61	0,55
Étapes 2 et 3 : Purification du lixiviat REC et récupération de sel de magnésium									
E ₂	200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
L ₂	2 000	62,0	14,5	0,17	0,60	0,23	0,57	0,03	930
L ₃	2 700	53,2	0,03	0,09	0,00	0,00	0,00	287	851
L ₄	1 678	45,0	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	74,6	132
L ₅	1 678	45,0	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	74,6	132
L ₆	577	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	38,0	75,2
R ₂	303	11,7	13,6	0,08	0,58	0,17	0,55	21,7	86,3
R ₃	442	4,10	0,02	n.d.	0,00	0,02	0,02	238	658
R ₄	0,00	n.d.							
R ₅	500	46,3	0,01	0,11	0,00	0,00	0,00	66,6	127
R ₆	500	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	62,0	79,0
S ₁	900	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	414	0,00
S ₂	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,00
S ₃	220	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	101	0,00

* Issu d'une moyenne d'une quinzaine d'essais

** Masse de 1 kg de REC

Tableau 18b Bilan des étapes 1, 2 et 3 du procédé de production de sels de magnésium à partir de 1 kg de résidus d'exploitation de la chrysotile (REC)

Bilan : étape 1									
Total (intrants)	7 500	242	70,8	0,77	2,25	1,47	6,70	2,61	3 133
Total (extrants)	7 034	246	70,8	0,84	2,50	1,47	3,32	0,33	3 355
Ratio (E/I)	0,94	1,02	1,00	1,09	1,11	1,00	0,49	0,13	1,07
Bilan : étapes 2-3									
Total (intrants)	3 320	62,00	14,54	0,17	0,60	0,23	0,57	515,3	930
Total (extrants)	3 533	62,29	13,66	0,19	0,58	0,20	0,57	426,0	1 025
Ratio (E/I)	1,06	1,00	0,94	1,13	0,97	0,84	1,00	0,83	1,10

4.1.2 Bilans massique et volumique du procédé

Deux bilans distincts ont été établis: un premier bilan établi suite à la lixiviation (étape 1) et un autre bilan obtenu suite aux étapes successives de purification et de récupération de sel de magnésium (étapes 2 et 3). Un bilan global ou général (incluant les trois étapes successives 1, 2 et 3) n'a pu être établi compte tenu du fait que la totalité du lixiviat (L_1) récupéré suite à lixiviation (étape 1) n'a pas été utilisé lors des étapes de purification et de récupération subséquente de magnésium. Seulement un tiers du lixiviat (L_1) a été utilisé divisant ainsi le bilan en deux parties, comportant un essai pour la lixiviation, mais une moyenne de trois essais pour les étapes 2 et 3.

4.1.2.1 Bilan volumique

Le bilan d'eau établi au cours de l'étape de lixiviation (étape 1) a été effectué pour 1 kg de REC secs. Un kilogramme de REC requiert un volume total d'eau de 7,5 L (total des intrants). Cette quantité inclue le volume d'acide (A_1) nécessaire à l'acidification du REC, le volume d'eau (E_0) nécessaire pour atteindre une densité de pulpe de 16,7% et le volume d'eau (E_1) utilisé pour le rinçage du gâteau lors de la filtration de la suspension. En comparaison, le volume total d'eau récupéré suite à la lixiviation est d'un peu plus de 7,0 L (total des extrants). Il est important de noter que ce volume total d'eau des extrants tient compte de la quantité d'eau interstitielle du résidu (R_1), laquelle a été calculée en soustrayant la masse humide de ce résidu par sa masse sèche. Le ratio extrants/intrants indique que 94% d'eau a été récupérée. Ce résultat est satisfaisant dans la mesure où une perte d'eau de seulement 6 % a été enregistrée à cause probablement de l'évaporation lors de la lixiviation (réaction exothermique), des erreurs de manipulation, ou encore, à cause du séchage incomplet de R_1 .

En ce qui concerne la deuxième partie du bilan (étape 2 et 3) du procédé, un gain de 6% est a été mesuré suite visiblement à des erreurs de manipulations et d'analyses. En effet, l'ajout d'eau de lavage (E_2) et de soude (S_1 , S_2 et S_3) au lixiviat L_2 de la deuxième partie du bilan devrait donner un total de 3,32 L ,alors qu'environ 3,44 L furent plutôt récupérés pour un ratio (E/I) de 1,04.

4.1.2.2 *Bilan du magnésium (Mg)*

Par rapport au 240 g de magnésium présents dans les REC, environ 20% a été perdu (R_1) lors de la lixiviation. Ainsi, un peu plus de 200 g de magnésium se retrouvent en solution dans le lixiviat (L_1) et environ 40 g demeurent sous forme solide dans le résidu R_1 . Toutefois, les étapes 2 et 3 de purification et de récupération utilisent seulement une fraction de L_1 . Ainsi, environ 62 g (L_2) de magnésium contenus dans 2 L de lixiviat sont purifiés par ajout de soude (S_1) où approximativement 10 g de magnésium ($\approx 15\%$) sont perdus par coprécipitation avec les impuretés en solution. De plus, la filtration à froid retire à son tour un peu moins de 10 g ($\approx 20\%$) de magnésium à la solution. Par contre, la totalité du magnésium contenu dans le filtrat L_4 est ensuite récupérée lors de la précipitation à la soude (S_3). Ainsi, il serait possible de recueillir environ 70% du magnésium présent initialement dans le lixiviat (L_2). Par extrapolation on peut déduire qu'environ 60% de la quantité présente dans les REC (R_0) pourrait être récupérée dans le résidu R_5 sous forme de $Mg(OH)_2$. À noter que la masse de magnésium récupérée dans le résidu final (R_5), qui est d'environ 45 g s'accorde avec l'analyse extérieure (laboratoire du COREM) qui estimait à 21% la concentration en MgO dans ce résidu.

4.1.2.3 *Bilan du fer (Fe) et du manganèse (Mn)*

Le fer et le manganèse sont les éléments causant le plus de difficultés lors de la purification à la soude. En effet, le fer qui est facilement solubilisé lors de la lixiviation est présent en forte concentration dans les REC (R_0) comparativement aux autres métaux, en excluant le magnésium. Ainsi, sur les 70 g de fer qui se retrouvent dans 1 kg de REC lixivié, environ 45 g se solubilisent (L_1), alors que 25 g demeurent sous forme solide dans le résidu R_1 . La fraction L_2 du lixiviat L_1 , qui est utilisée pour la deuxième partie du bilan, contient 15 g de fer qui s'éliminent relativement bien lors de la purification à la soude (S_3). Cependant, environ 10 mg de fer demeurent tout de même dans le résidu final R_5 riche en $Mg(OH)_2$.

En ce qui concerne le manganèse, environ 0,85 g/kg se retrouvent dans les REC (R_0) et moins du deux tiers se solubilise dans le filtrat L_1 au cours de l'étape 1. Toutefois, même si un peu moins de 0,20 g de manganèse se retrouve dans la fraction L_2 servant aux étapes 2 et 3, cette faible quantité semble très persistante en solution malgré l'augmentation du pH de la solution par ajout

de soude. En effet, un pH d'environ 8,5 est nécessaire lors de la filtration à chaud (L₃) afin d'éliminer environ la moitié de manganèse initialement présent dans les REC (R₀).

Une faible quantité est aussi éliminée lors de la filtration à froid (L₄) et une quantité pratiquement négligeable est vraisemblablement retirée lors de l'ajustement du pH (L₅). Cette étape d'ajustement du pH semble inefficace si l'on se base sur les données du Tableau 22. Toutefois, en laboratoire il fut possible d'observer un dépôt brunâtre sur les filtres démontrant une efficacité potentielle sur le retrait de fer et de manganèse supplémentaire. Il fut cependant difficile d'analyser une si faible quantité de résidus qui contenait vraisemblablement du fer et du manganèse et peut-être même d'autres éléments traces contribuant d'avantage à l'épuration du magnésium.

Cependant, le bilan ne semble plus tenir lors de l'analyse du résidu final (R₅) qui contient une quantité plus importante de manganèse ($0,11 \pm 0,02$ g) qu'il y en avait initialement dans le filtrat (L₅) ($0,07 \pm 0,01$ g) qui précède l'étape de récupération. Cela est dû à des erreurs de mesures basées essentiellement sur la divergence (liquides vs solides) des méthodes employées dans l'analyse des produits obtenus.

4.1.2.4 Bilan du nickel (Ni), du chrome (Cr) et de l'aluminium (Al)

Le suivi du nickel, du chrome et de l'aluminium démontre que ces éléments ne présentent aucun problème lors de la purification à la soude. En effet, ces derniers sont entièrement récupérés lors de la filtration de L₁ qui produit un gâteau (R₂) contenant les 0,60 g de Ni, les 0,23 g de Cr et les 0,57 g de Al. Ainsi, l'obtention du produit solide final (R₅), riche en Mg(OH)₂, est dépourvu (ou en quantité négligeable) de toutes contaminations en nickel, chrome et aluminium. Il importe de noter que tous les autres métaux pouvant être présents en faible quantité dans les REC (Cu, Zn, Pb, etc.) sont totalement éliminés lors de l'étape de purification²³. Le Tableau 19 indique la composition du résidu R₅.

²³ À noter qu'une faible quantité de calcium et de potassium peut toutefois se retrouver dans le produit final (R₅).

Tableau 19 Composition (%) du résidu (R₅) analysée au COREM

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
0,04	< 0,06	< 0,01	21,0	0,03	17,2	0,02
TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	PAF	S total	
< 0,01	0,02	< 0,02	< 0,01	55,9	8,57	

D'autres analyses par titrage au phénolphtaléine des ions OH⁻ avec SO₄⁻² du résidu de Mg(OH)₂ obtenu expérimentalement permirent d'établir la concentration en brucite à 22,75%. Toutefois, la forte teneur en sodium demeure problématique.

4.1.2.5 Bilan de sodium (Na) et du sulfate (SO₄)

Les REC (R₀) servant à la lixiviation contiennent du sodium (2,6 g) et du sulfate (0,6 g) en faible quantité. Toutefois, l'utilisation d'acide sulfurique lors de l'étape 1 injecte environ 3 130 g de sulfate, alors que la purification et la récupération introduisent un peu plus de 415 g de sodium nécessaire à l'étape 2 et 3. Ainsi, ce milieu est propice à la formation de Na₂SO₄ d'où l'utilité de la filtration à froid qui retire plus de 220 g de sodium et plus de 700 g de sulfate²⁴. La quantité et la forme du résidu obtenu (R₃) sont relatives à la température de la solution avant la filtration. Cette dernière ayant lieu à 23°C, la formation de mirabillite (Na₂SO₄•10H₂O) devrait normalement être favorisée à celle de la thenardite (Na₂SO₄) qui se forme lorsque la cristallisation a lieu au-dessus de 30°C (Habashi, 1986). La mirabillite est très insoluble à de faibles températures (Figure 22) si bien qu'à 4°C, la solution cristallise complètement emprisonnant ainsi le magnésium dans les zones interstitielles du cristal.

Le résidu final (R₅) contient donc une quantité assez importante de sodium (61,3 ± 10,1 g) et de sulfate (105,4 ± 44,9 g) sous forme de thenardite (Na₂SO₄) et de mirabillite (Na₂SO₄•10H₂O) bien que la cristallisation eut lieu dans une solution à 60-65°C. La perte au feu (PAF) de plus de 50% du résidu final s'explique en partie par la mirabillite qui est fortement hydratée.

²⁴ L'analyse des fortes concentrations en sodium et en sulfate rend les données plus sensibles aux erreurs donc ces dernières doivent être vues comme des ordres de grandeur plutôt que des mesures exactes.

Ce bilan a donc conduit à chercher une méthode permettant de réduire la quantité de sodium utilisée et éliminer du même coup les pertes de magnésium associées à la filtration à froid.

4.2 Procédé utilisant l'action combinée de brucite et soude comme agents précipitants

4.2.1 Description du procédé

Le procédé de production de sel magnésium nécessite l'ajout d'une base forte pour ainsi permettre la précipitation du magnésium. Toutefois, la persistance du sodium dans le résidu final (R_3) ainsi que les pertes en magnésium associées à la formation de la mirabilite sont des problématiques pouvant être évitées. De fait, l'hydroxyde de magnésium, ou brucite, utilisé comme base forte permet de purifier le lixiviat des REC tout en maintenant le magnésium en solution. L'avantage que confère le $Mg(OH)_2$ est qu'il n'introduit pas une source de contaminants contrairement à tous autres agents neutralisants qui pourraient être utilisés. Le magnésium ainsi ajouté peut être récupéré à la fin du procédé éliminant ainsi une partie des coûts associés à la consommation de NaOH qui est très onéreuse (500 \$Can/t.m.). Le résidu final R_3 ($Mg(OH)_2$) peut aussi bien être récupéré, ou encore, réutilisé dans le procédé de neutralisation.

La lixiviation comporte les mêmes étapes que celles employées dans le procédé précédent. Après l'étape de lixiviation, seulement une fraction (L_2) du lixiviat L_1 est recueillie et soumise à l'étape de purification par ajout de $Mg(OH)_2$ (M_1). La purification est effectuée à un pH variant entre 8,0 et 8,5 où les éléments indésirables (Fe, Mn, Al, Cr, Ni, etc.) précipitent tout en maintenant le magnésium en solution. Par la suite, la suspension ayant une température d'environ 50°C (réaction exothermique) est filtrée sous vide pendant une période de 25 min, laquelle filtration (incluant l'étape de rinçage du gâteau à l'aide d'une quantité d'eau (E_2)) permet d'obtenir deux fractions : une fraction solide (R_2) riche en fer et une fraction liquide (L_3) contenant une concentration importante de magnésium. Le filtrat (L_3) est ensuite emmené à un pH de 8,9 par un ajout de $Mg(OH)_2$ (M_2) afin de réduire au maximum l'utilisation de soude pour l'étape suivante.

La récupération de magnésium est effectuée à un pH variant entre 10,0 et 10,5 pour permettre une précipitation maximale du magnésium. L'utilisation de NaOH (S_1) devient alors

indispensable pour augmenter la valeur du pH du filtrat (L_3) au-delà de 8,9 qui est le point de saturation de la solution. Afin de maximiser la séparation du sodium et du magnésium, la solution (L_3) est chauffée à une température d'environ 65°C avant d'être envoyée à la filtration où un lavage à l'eau chaude (60°C) est effectué. Le filtrat (L_4) riche en sodium et dont une partie cristallise²⁵ en thenardite/mirabillite (R_4), représente l'effluent final du procédé. La fraction solide (R_3) issue de la filtration est placée sur un tamis et envoyée à l'étuve (60°C) pour une période variant entre 24 et 36 h. Le tamis permet d'optimiser la séparation du sodium et du magnésium (solubilité du $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{MgSO}_4$) qui se poursuit tout au long du séchage de R_3 . Un résidu de Na_2SO_4 (inclus dans le R_4) se forme, après l'évaporation de l'eau, à la base du montage.

Deux bilans distincts ont été établis lors du processus complets de production de sels de magnésium à partir des résidus REC : un premier bilan établi suite à la lixiviation (étape 1) et un autre bilan obtenu suite aux étapes successives de purification et de récupération de sel de magnésium (étapes 2 et 3). Un bilan global ou général (incluant les trois étapes 1, 2 et 3 successives) n'a pu être établi pour les mêmes raisons que celles indiquées précédemment lors de l'application du procédé à la soude. De fait, seulement un tiers du lixiviat (L_1) a été utilisé divisant ainsi le bilan en deux parties comportant un essai pour la lixiviation mais une moyenne de trois essais pour les étapes 2 et 3.

La Figure 24 et le Tableau 20 permettent de visualiser schématiquement le procédé de production de sel de magnésium utilisant l'action combinée de brucite et soude comme agents précipitants. Les éléments d'intérêts sont suivis au cours du procédé et notez que certains (Ca, P, Pb, B, K, etc.) ne seront pas présentés dans le bilan qui suit. Malgré que tous ces éléments peuvent se retrouver dans le résidu final riche en magnésium, une fois combiné ils représentent moins de 1% de la masse totale du résidu final ce qui affecte très peu la pureté obtenue.

²⁵ Directement proportionnel à la température de L_4 . \uparrow refroidissement = \uparrow cristallisation.

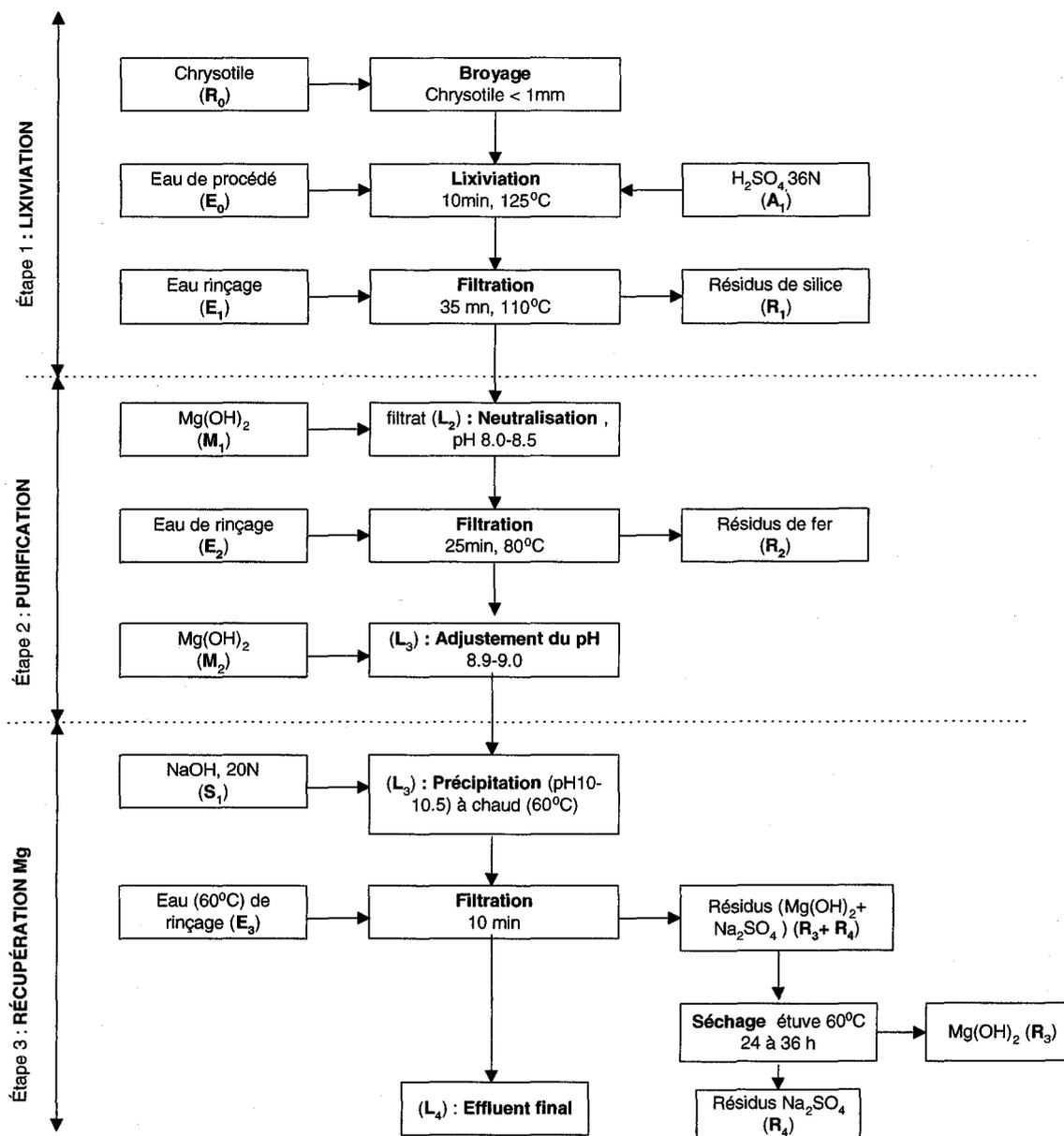


Figure 24 Procédé complet de production de sels de magnésium à partir des REC utilisant l'action combinée de soude et de brucite comme agents précipitants

Tableau 20a Bilan massique et volumique des éléments majeurs du procédé complet de récupération du magnésium contenu dans les REC par purification à la brucite et purification à la soude

Paramètres	Volume (mL)	Mg (g)	Fe (g)	Mn (g)	Ni (g)	Cr (g)	Al (g)	Na (g)	Sulfate (g)
Étape 1 : lixiviation du REC									
A ₁	1 750	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3 133
R ₀ *	**	242	70,8	0,77	2,25	1,47	6,70	2,61	0,55
E ₀	3 250	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
E ₁	2 500	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
L ₁	6 890	212,8	47,6	0,56	1,96	0,76	2,14	2,45	2 894
R ₁	463	30,1	23,2	0,27	0,40	0,53	0,89	0,25	840
Étapes 2 et 3 : Purification du lixiviat REC et récupération de sel de magnésium									
E ₂	2 000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
E ₃	25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
L ₂	2 000	61,8	11,2	0,16	0,57	0,22	0,64	0,71	840
L ₃	3 300 ± 2 300	179,6 ± 4,7	0,03 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,01 ± 0	0,03 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,02 ± 0,01	637 ± 37
L ₄	2 456 ± 1237	13,1 ± 6,8	0,00	0,00 ± ,01	0,00	0,00	0,00	180,8 ± 91,6	305 ± 140
R ₂	690 ± 131	27,8 ± 0,5	10,9 ± ,3	0,05 ± ,01	0,55 ± ,02	0,14 ± 0,0	0,55 ± 0,02	0,64 ± 0,02	85,0 ± 13,2
R ₃	1 495 ± 1 139	317,9 ± 5,8	0,02 ± ,01	0,10 ± ,02	0,01 ±	0,02 ± ,01	0,05 ± 0,03	69,7 ± 38,8	345 ± 39
R ₄	86 ± 49	12,5 ± 15,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	53,8 ± 23,5	70,7 ± 15,5
M ₁	n.d. †	154,3 ± 0,6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
M ₂	n.d. †	171,7 ± 13,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
S ₁	750 ± 386	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	345 ± 177	0,00

* Issu d'une moyenne d'une quinzaine d'essais

** Masse de 1 kg de REC

† L'ajout de la brucite (Mg(OH)₂) s'est fait sous forme solide

Tableau 20b Bilan des étapes 1, 2 et 3 du procédé complet de récupération du magnésium contenu dans les REC par purification à la brucite et purification à la soude

Bilan : étape 1									
Total (intrants)	7 500	241,6 ± 12,6	70,8 ± 19,2	0,77 ± 0,1	2,25 ± 0,15	1,47 ± 0,6	6,70 ± 1,77	2,61 ± 1,02	3 133 ± 0
Total (extrants)	7 353	242,8 ± 0	59,8 ± 0	0,84 ± 0	2,37	1,29	3,02	2,69	2 928
Ratio (E/I)	0,98	1,01	0,85	1,09	1,05	0,88	0,45	1,03	0,93
Bilan : étapes 2-3									
Total (intrants)	2 330	387,8 ± 13,1	11,2 ± 0	0,16 ± 0	0,57 ± 0	0,22 ± 0	0,64 ± 0,01	346 ± 177	840 ± 5,2
Total (extrants)	2 366	371,3 ± 24,4	10,9 ± 2,8	0,15 ± 0,01	0,56 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,60 ± 0,4	305 ± 52	805 ± 36
Ratio (E/I)	1,02	0,96 ± 0,04	0,98 ± 0,03	0,93 ± 0,03	0,99 ± 0,04	0,76 ± 0,04	0,93 ± 0,06	0,91 ± 0,15	0,96 ± 0,16

4.2.2 Bilan massique et volumique du procédé

Deux bilans distincts ont été établis lors du processus complet de production de sel de magnésium à partir des REC : un premier bilan établi suite à la lixiviation (étape 1) et un autre bilan obtenu suite aux étapes successives de purification et de récupération de sel de magnésium (étapes 2 et 3). Un bilan global ou général (incluant les trois étapes 1, 2 et 3 successives) n'a pu être établi pour les mêmes raisons que celles indiquées précédemment lors de l'application du procédé à la soude. De fait, seulement un tiers du lixiviat (L_1) a été utilisé divisant ainsi le bilan en deux parties comportant un essai pour la lixiviation mais une moyenne de trois essais pour les étapes 2 et 3.

4.2.2.1 Bilan volumique

Le bilan d'eau établi au cours de l'étape de lixiviation (étape 1) a été effectué pour 1 kg de REC secs. Un kilogramme de résidus REC requiert un volume total d'eau de 7,5 L (total des intrants). Cette quantité inclue le volume d'acide (A_1) nécessaire à l'acidification du REC, le volume d'eau (E_0) nécessaire pour atteindre une densité de pulpe de 16,7% p/p et le volume d'eau (E_1) utilisée pour le rinçage du gâteau lors de la filtration de la suspension. En comparaison, le volume total d'eau récupéré suite à la lixiviation est d'un peu plus de 7,0 L (total des extrants). Il est important de noter que ce volume total d'eau des extrants tient compte de la quantité d'eau interstitielle du résidu (R_1), laquelle a été calculée en soustrayant la masse humide de ce résidu par sa masse sèche.

Le ratio extrants/intrants (7,35 L/7,50 L) indique qu'une proportion de 98% d'eau a été récupérée. Ce résultat est très satisfaisant dans la mesure où une perte d'eau de seulement 2% a été enregistrée à cause probablement de l'évaporation lors de la lixiviation (réaction exothermique), des erreurs de manipulation ou encore à cause du séchage incomplet de R_1 . En ce qui concerne la deuxième partie du bilan (étape 2 et 3) du procédé, un gain de 2% est mesuré suite visiblement à des erreurs de manipulations et d'analyses. En effet, l'ajout d'eau de lavage (E_2 et E_3) et de soude (S_1) au lixiviat L_2 de la deuxième partie du bilan devrait donner un total de 2,33 L, alors qu'environ 2,37 L furent plutôt récupérés pour un excellent ratio (E/I) de 1,02.

4.2.2.2 Bilan du magnésium (Mg)

Le Tableau 21 résume les essais de purification et de récupération effectués en triplicata sur le lixiviat des REC. Si l'on tient compte uniquement des moyennes obtenues pour les trois essais, on constate que sur les 326 g de magnésium ajoutés ($M_1 + M_2$) on retrouve uniquement 318 g de magnésium dans le résidu final R_3 . Ainsi, les 62 g initiaux du lixiviat L_2 ne sont pas récupérés et même une perte d'environ 8 g de magnésium provenant de M_1 et de M_2 est observée. Toutefois, de légères différences figurent au sein des trois essais. On remarque en effet que pour l'essai B1, 320 g de brucite ($M_1 + M_2$) est utilisée et 339 g de magnésium se retrouvent dans le résidu final R_3 .

Tableau 21 Bilan du magnésium sur trois essais de purification et de récupération du Mg contenu dans les REC par le procédé à la brucite et à la soude

Essais	B1	B2	B3	Moyenne	Écart-type
M1	154	155	154	154	0
M2	166	162	187	172	13
S 1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
L 1	213	213	213	213	0
L2	61,8	61,8	61,8	61,8	0,0
L 3	178	176	185	180	5
L4	3,34	32,6	3,49	13,1	16,8
R 1	30,1	30,1	30,1	30,1	0,0
R 2	28,3	27,6	27,4	27,8	0,5
R 3	339	255	360	318	56
R 4	4,66	30,3	2,48	12,5	15,5
Intrants	382	379	403	388	13
Extrants	375	345	393	371	24
Rapport E/I	0,98	0,91	0,98	0,96	0,04

On peut donc conclure qu'un gain d'un peu moins de 20 g fut obtenu du lixiviat L_2 . Le même cas peut être observé pour l'essai B3 où environ 340 g de brucite ont été utilisés pour la purification et environ 360 g furent récupérés dans le résidu final donnant un gain de 20 g de magnésium.

Toutefois, au cours de l'essai B2 seulement, 305 mL de NaOH (20N) ont été ajoutés au lixiviat L₂ pour atteindre un pH final de 9,6, comparativement à 10,6 pour B1 et 10,8 pour B3. Cela eut comme conséquence la perte de plus de 60 g de magnésium dans le résidu R₄ et dans l'effluent final L₄, ce qui affecte les moyennes et écart-type des données. Même si la quantité de magnésium obtenue dans L₄ et R₄ est faible (≈ 7 g) elle aurait tout de même pu être réduite davantage en maximisant la dissolution de M₁ et M₂ dans L₃. De plus, les pertes mesurées dans R₂²⁶ sont aussi attribuables à une mauvaise dissolution de la brucite utilisée pour l'étape de purification. Ainsi, un meilleur contrôle de la brucite ajoutée au lixiviat permettrait de réduire les pertes de magnésium au minimum.

4.2.2.3 *Bilan du fer (Fe) et du manganèse (Mn)*

L'élimination du fer et du manganèse reste encore problématique. La forte concentration en fer et la persistance du manganèse face à l'augmentation du pH restent encore les principales raisons expliquant leur concentration relativement élevée en solution. Sur les 70 g de fer présents dans les REC (R₀), environ 47 g se solubilisent dans le lixiviat L₁ (étape 1 du bilan), alors qu'un peu plus de 23 g ($\approx 33\%$) demeurent dans les REC sous forme solide (R₁). En ce qui concerne le manganèse, 0,77 g présent dans les REC (R₀) se solubilise à plus de 66% (0,56 g) et moins du tiers (0,27 g) reste sous forme solide dans le résidu (R₁).

Lors des étapes 2 et 3, la purification à la brucite de L₂ (fraction de L₁) entraîne la précipitation de plus de 99% du fer laissant environ $0,03 \pm 0,02$ g dans le filtrat L₃ où $0,02 \pm 0,01$ g se retrouve dans le résidu final R₃ riche en Mg(OH)₂. Le manganèse ne précipite pas aussi bien puisque 0,11 g de manganèse demeure dans le filtrat L₃, comparativement à 0,16 g de manganèse initialement présent dans L₂, ce qui représente un taux d'élimination de l'ordre de 30 à 35%. Ainsi, plus de 65% ($0,10 \pm 0,02$ g) de manganèse présent dans les REC (R₀) se retrouve dans le résidu R₃ riche en brucite (Mg(OH)₂).

²⁶ Les 28 g de magnésium présent dans R₂ constituent environ 13% du magnésium présent avant la filtration de L₂ (M₁ + L₂).

4.2.2.4 *Bilan du nickel (Ni), du chrome (Cr) et de l'aluminium (Al)*

Contrairement à ce qu'il fut observé au cours du procédé utilisant la soude pour la purification, le nickel, chrome et aluminium semblent persister en solution. Lors de l'étape 1 de la lixiviation des REC, plus de 80% de Ni se solubilise (1,96g de Ni) dans le lixiviat L_1 et environ 20% (0,40 g) demeure sous forme solide dans R_1 . En ce qui concerne le chrome, environ 60% se solubilise (0,76 g de Cr) et plus de 40% (0,53 g de Cr) est mesuré dans R_1 . En ce qui concerne l'aluminium, 3,03 g fut déduit des teneurs mesurées dans L_1 et R_1 . Toutefois, l'analyse de R_0 démontre que plus de 6,70 g devraient s'y retrouver ce qui entraîne un ratio E/I de 0,45. Des erreurs d'analyses peuvent être la cause d'un tel résultat, mais il faut aussi comprendre que les REC sont issus d'un composite d'éléments qui peuvent se retrouver en diverses concentrations dépendamment de leur point d'extraction du gisement. Ainsi, les échantillons qui ont servi à l'analyse de R_0 et ceux utilisés pour la production de L_1 et R_1 peuvent différer en concentration de manière significative. L'aluminium se solubilise donc à plus de 70% (2,14 g) et le résiduel (0,89 g) demeure sous forme solide (R_1).

Lors des étapes 2 et 3 du bilan, la purification de L_2 par ajout de brucite n'élimine pas totalement le Ni, Cr et Al qui persistent dans le résidu final (R_3) riche en brucite. De fait, $0,01 \pm 0,00$ g de Ni, $0,02 \pm 0,01$ g de Cr et $0,05 \pm 0,03$ g d'Al ne précipitent pas dans R_2 . Ces résultats remettent en cause cette technique où le pH devrait être ajusté au-delà de 8,5 plutôt que de respecter la plage précédemment établie par le procédé à la soude qui variait entre 8,0 et 8,5. Il faut toutefois considérer la précipitation du magnésium qui entraînerait une perte supplémentaire si le pH est porté à des valeurs trop élevées.

4.2.2.5 *Bilan de sodium (Na) et du sulfate (SO_4)*

Les REC (R_0) servant à la lixiviation contiennent environ $2,61 \pm 1,02$ g de sodium et environ $0,55 \pm 0,32$ g de sulfate. Toutefois, l'utilisation d'acide sulfurique lors de l'étape 1 injecte environ 3130 g de sulfate, alors que la récupération de l'étape 3 (récupération de magnésium) introduit environ 345 g de sodium supplémentaire.

L'utilisation de brucite pour la purification de L_2 (étape 2) avait pour but de réduire l'usage de soude qui forme du sulfate de sodium (thenardite/mirabillite) en plus de se retrouver en forte

concentration dans le résidu final R_3 riche en $Mg(OH)_2$. Toutefois, on constate qu'environ 70 g de sodium demeure tout de même dans R_3 , ce qui représente environ 20% de la quantité totale de sodium du procédé. Il serait plausible de croire que la concentration du sodium dans R_3 pourrait être réduite davantage en effectuant des lavages supplémentaires à l'eau chaude ($60^\circ C$) du résidu en question lors de sa filtration. L'avantage du procédé à la brucite réside surtout dans l'absence de pertes de magnésium associées à la filtration à froid au cours du procédé de purification à la soude. Pour une quantité 840 g de sulfate initialement présents dans L_2 , environ 40% (345 ± 39 g) se retrouve dans le résidu final R_3 (associé en majorité au sodium) et le reste se retrouve dans les autres résidus (R_2 et R_4) et dans l'effluent final L_4 .

La neutralisation au $Mg(OH)_2$ (95%, réactif ACS) permet d'éliminer les impuretés du lixiviat des REC sans toutefois introduire une nouvelle source de contaminants (sodium pour le traitement à la soude). Ainsi, si la totalité du magnésium introduit dans le procédé peut être récupérée dans le résidu final, l'utilisation de la brucite devient très avantageuse. Cependant, la précipitation totale du magnésium en solution devra se faire par une autre méthode que celle utilisant la soude, dont la majorité se perd sous forme de Na_2SO_4 au cours de la filtration à froid, pour qu'une rentabilité soit observée.

Le résidu final (R_3) contient une grande quantité de sodium issue de l'étape de récupération du magnésium (Tableau 22). Néanmoins, l'ajout d'eau de lavage supplémentaire lors de la filtration permet une meilleure séparation du sodium au résidu final riche en brucite. Ainsi, de l'eau légèrement chaude ($60^\circ C$) entraînera le Na_2SO_4 qui est plus soluble que le sel de magnésium au pH rencontré lors du procédé. Dans la même optique, une concentration du NaOH en-dessous de 800 g/L utilisée permettrait une meilleure élimination du sodium et une plus grande filtrabilité du résidu.

Tableau 22 Essais d'enlèvement du sodium contenu dans 50 g du résidu final riche en Mg(OH)₂. Trois lavages pratiqués avec une quantité d'eau distillée croissante et maintenue à une température de 60°C furent ainsi obtenus pour chaque essai de 50 g du résidu final

	Mg (g/kg)	Ca (g/kg)	Na (g/kg)	Sulfate (g/kg)	Perte au feu (%)	Poids final (g)
Lavage						
0 mL	378	0,88	45,4	148	51,2	50,0
50 mL	384	0,65	5,97	33,3	36,4	48,2
100 mL	389	0,47	3,99	27,8	33,3	43,7
200 mL	401	0,46	1,13	5,13	33,3	43,8

On remarque que la quantité de sodium dans le résidu final, riche en brucite, passe de 45 à 6 g/kg pour un lavage effectué avec 50 mL d'eau distillée maintenue à une température de 60°C. Pour un lavage avec 200 mL d'eau distillé (60°C), la quantité résiduelle de sodium n'est que de 1 g/kg et celle des sulfates n'est plus qu'à 5 g/kg, alors que 150 g/kg étaient présents initialement. La même observation est faite pour le calcium où 0,46 g/kg du 0,88 g/kg initial demeure dans le résidu final après un lavage avec 200 mL d'eau distillée (60°C). Une perte de masse est évidemment observée suite aux différents lavages pratiqués. Toutefois, cette perte n'affecte pratiquement pas la quantité présente de magnésium dans les résidus où une légère concentration de cet élément est même observée. De fait, la masse perdue au cours du lavage est majoritairement la mirabillite qui, fortement hydratée, affecte la perte au feu qui passe de 50 à 33%.

4.3 Caractérisation des résidus de procédé

4.3.1 Analyse au DRX

L'appareil utilisé pour les analyses suivantes est de marque Siemens modèle D5000 au rayonnement de cobalt de 1,79 Å avec des angles θ de 10 à 70°. Le principe s'appuie sur la diffraction des rayons X (DRX) qui correspond à la signature cristallographique d'un élément donné. En comparant la dite signature à une banque de données préalablement établie, il est alors possible de déterminer le type de minéral analysé. Lors du procédé de purification des REC, quatre résidus principaux sont formés :

- Résidu (REC) de lixiviation (pH 0,5-1,0);
- Résidu de purification riche en fer (pH 8,0-8,5);
- Résidu de sulfate de sodium (pH 8,0-8,5);
- Résidu final riche en brucite (pH 9,5-10,0).

Les Figures 25 à 28 présentent les résultats de la DRX pratiquée sur les quatre types de résidus obtenus. Les pH associés aux résidus sont ceux enregistrés dans la solution mère avant leur filtration. La quantité d'un minéral donné au sein d'un résidu ne se retrouve pas directement sur les graphiques présentés. Par contre, des analyses chimiques plus poussées seraient requises pour quantifier la proportion de chaque minéral puisque la DRX s'appuie principalement sur l'aspect qualitatif d'un résidu.

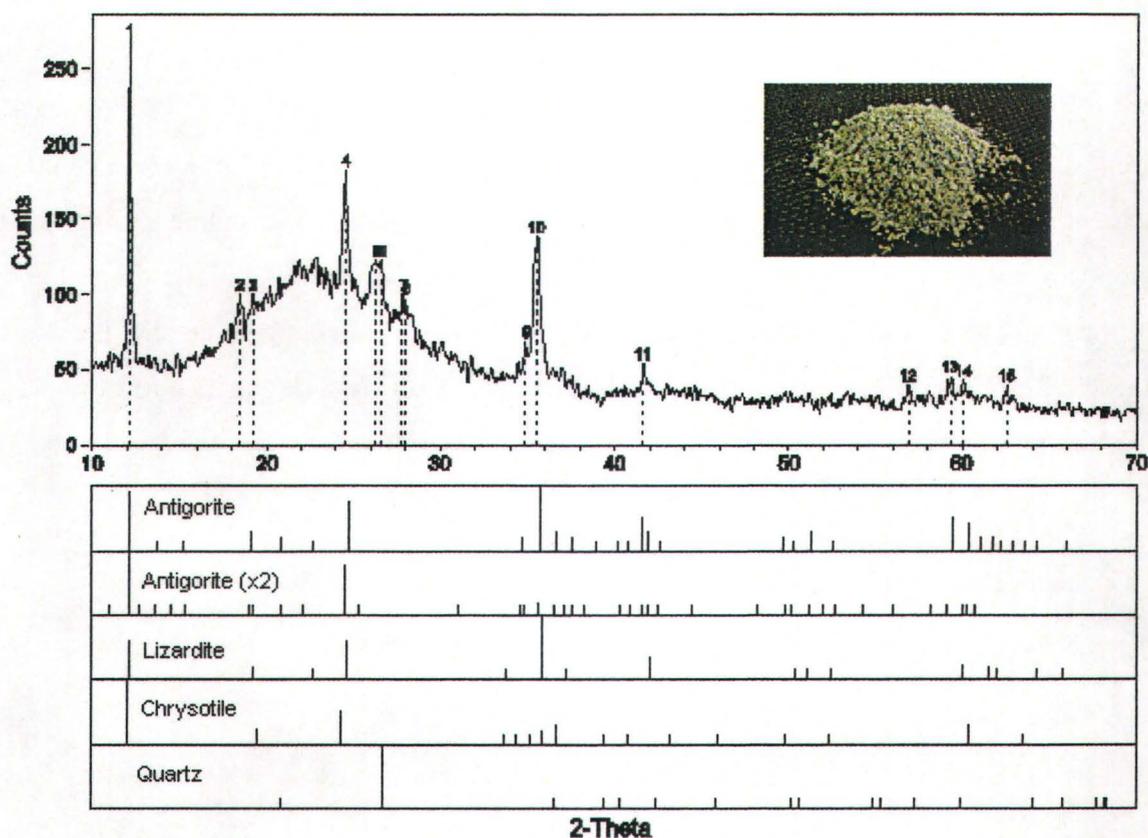


Figure 25 Analyses au DRX du résidu #1 issu de l'étape de lixiviation. L'appareil utilisé est de marque Siemens D5000 au rayonnement de cobalt de 1,79 Å avec des angles 2θ de 10 à 70°

La Figure 25 montre la constitution minéralogique du résidu issu de la lixiviation à l'acide sulfurique (résidu #1) qui est composé principalement d'antigorite $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ ou $\text{Mg}_3((\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)\text{x}2)$, de lizardite $((\text{Mg}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$, de chrysotile $(\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4)$ et de quartz (SiO_2). Ceci indique qu'une partie du magnésium ($\approx 15\%$ du magnésium total) n'a pas été solubilisée par l'acide sulfurique lors de la lixiviation.

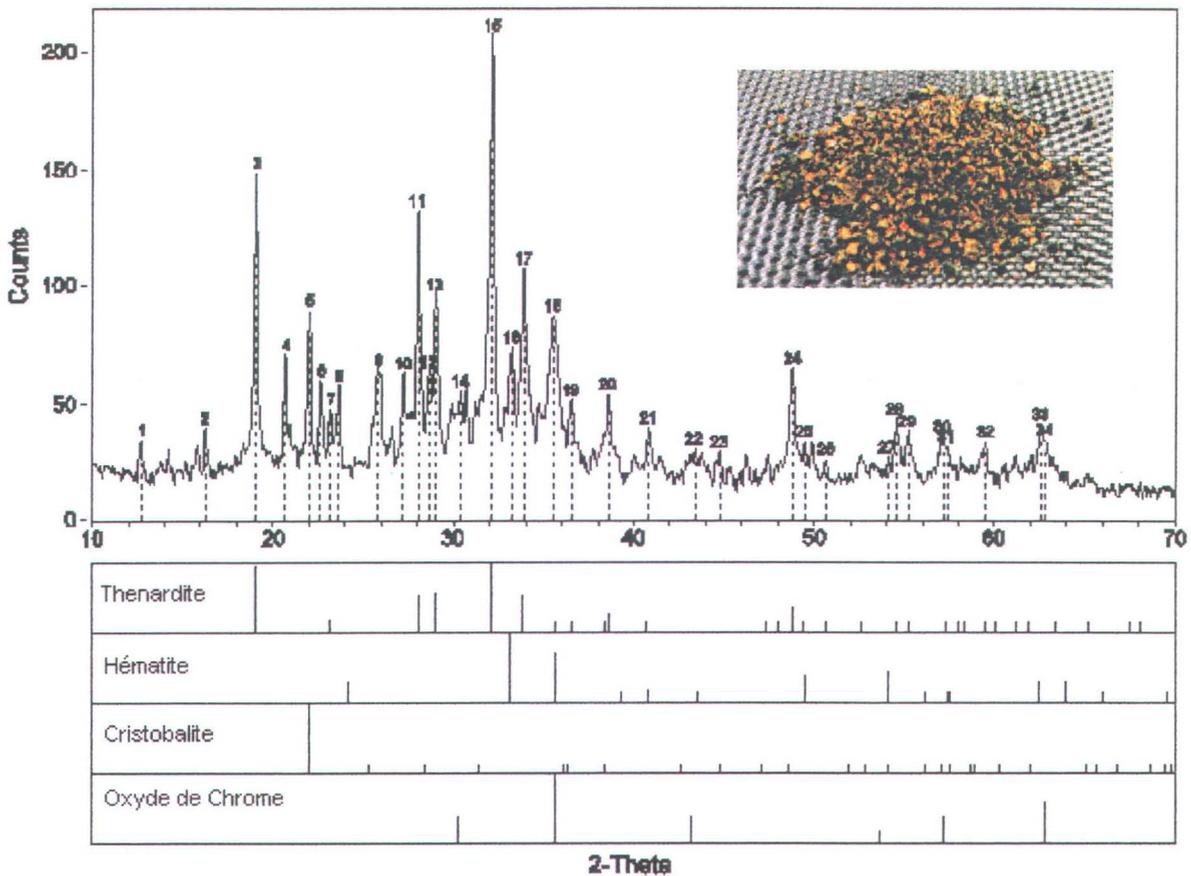


Figure 26 Analyses au DRX du résidu #2 issu de la purification du lixiviat à pH 8,0-8,5 (filtration à chaud). L'appareil utilisé est de marque Siemens D5000 au rayonnement de cobalt de 1,79 Å avec des angles 2θ de 10 à 70°

La Figure 26 représente le résidu #2 issu de la purification du lixiviat (pH 8,0-8,5) par ajout d'hydroxyde de sodium qui sont essentiellement composés d'hématite. Une certaine quantité de thenardite (Na_2SO_4), de cristobalite (SiO_2) et d'oxyde de chrome (CrO) y est aussi retrouvée.

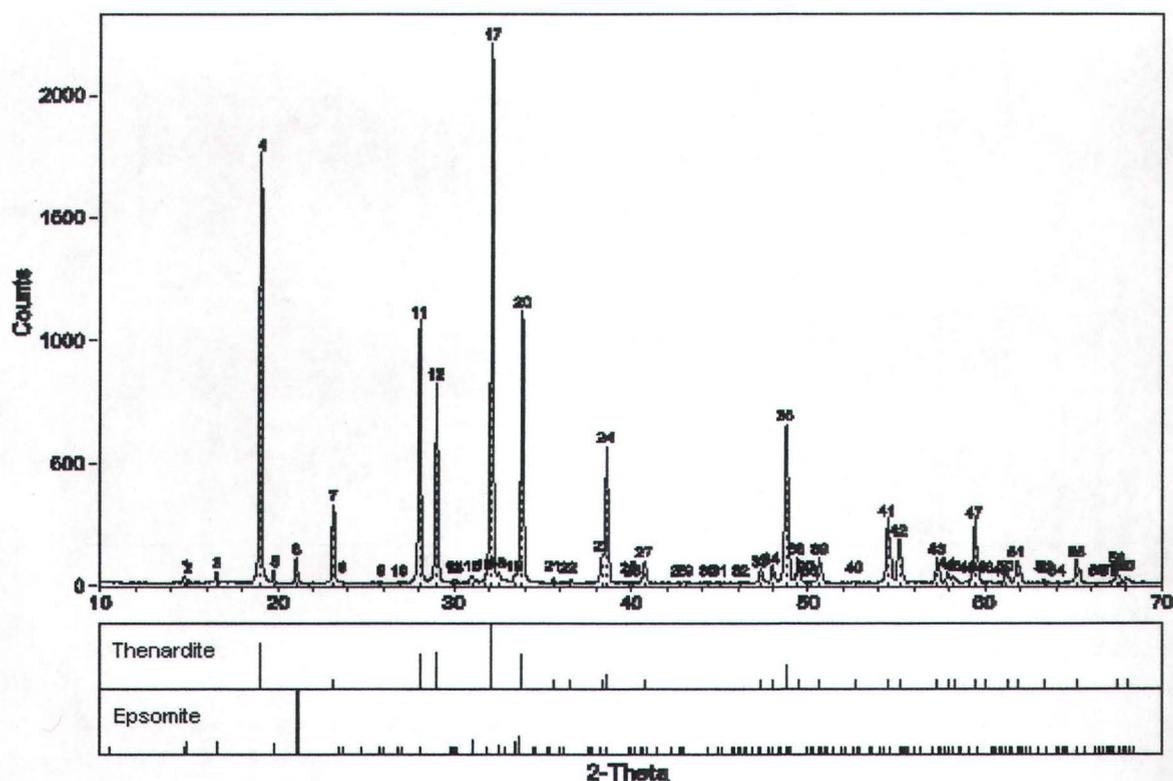


Figure 27 Analyses au DRX du résidu #3 issu de la filtration à froid (pH 8,0-8,5). L'appareil utilisé est de marque Siemens D5000 au rayonnement de cobalt de 1,79 Å avec des angles 2θ de 10 à 70°. À noter que ces résidus ne se forment pas au cours du procédé à la brucite

La Figure 27 montre que le résidu #3 issu du refroidissement (23°C) du lixiviat (pH 8,0 à 8,5) purifié et filtré est essentiellement composé de thenardite (Na₂SO₄), ainsi qu'une faible partie d'epsomite (MgSO₄(H₂O)₇). Toutefois, cela semble en contradiction avec les ouvrages de Habashi (1986, 1999) qui stipulent qu'une solution maintenue sous les 30°C favorise la formation de mirabillite (Na₂SO₄•10H₂O) plutôt que celle de la thenardite (Na₂SO₄) (Figure 22). La température de filtration de ces résidus et le séchage à l'étuve peuvent expliquer en partie ces résultats. D'autres essais auraient pu expliquer ce phénomène. Par contre, les coûts exorbitants associés à la neutralisation à la soude rendent futiles les analyses subséquentes du résidu recueilli au cours de cette phase. En effet, lors du procédé optimisé utilisant la brucite comme agent de purification, ce résidu n'est pas produit.

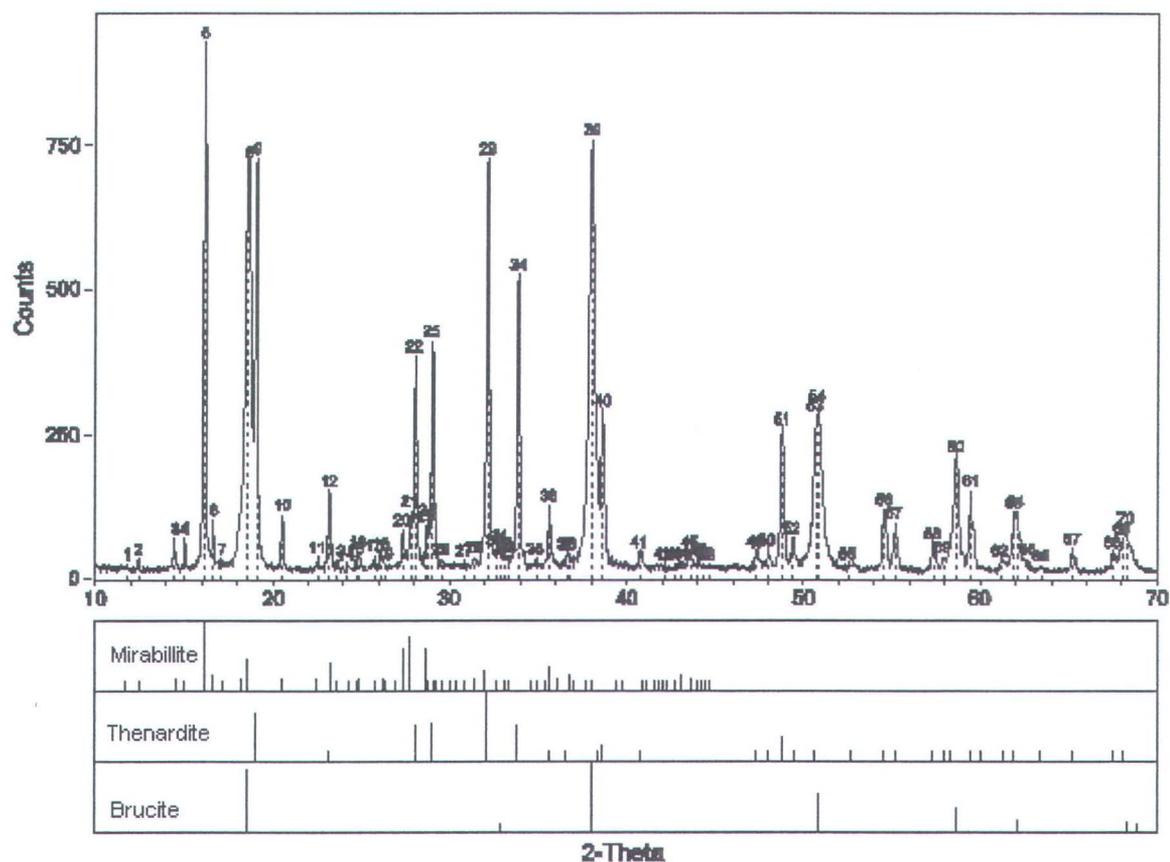


Figure 28 Analyses au DRX du résidu #4 issu de la récupération du magnésium à pH 9,5-10,0. L'appareil utilisé est de marque Siemens D5000 au rayonnement de cobalt de 1,79 Å avec des angles 2θ de 10 à 70°

La Figure 28 montre que le magnésium se trouve principalement sous forme $Mg(OH)_2 \cdot nH_2O$. Le sodium est présent sous deux formes : la thenardite (Na_2SO_4) et la mirabilite ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) qui n'est autre que la forme hydratée du sulfate de sodium.

4.3.2 Test de TCLP

Le Tableau 23 montre les résultats du test de lixiviation TCLP afin de caractériser le potentiel de relargage des métaux suite à l'enfouissement de ce type de déchet. Ainsi, il est raisonnable d'affirmer que les résidus issus du procédé ne sont pas des matières dangereuses et ne présentent pas un réel danger pour l'environnement. Bien que leur élimination nécessite une manipulation spécifique en enfouissement régulier ou en revalorisation (recherche à effectuer), les coûts qui en découlent restent dans un barème respectable.

Tableau 23 Résultats du TCLP pour l'introduction de 50 g d'un résidu donné dans un volume de 1 L

Concentration en métaux (mg/L)	Résidus de procédé			
	Résidus de lixiviation	Résidus de fer	Résidus de thenardite	Blanc
Aluminium	0,13	0,02	0,05	< 1
Barium	0,20	0,21	0,09	< 1
Chrome	0,17	< 1	< 1	< 1
Cuivre	0,04	< 1	< 1	< 1
Fer	12,8	6,28	1,14	< 1
Magnésium	650	3 207	136	< 1
Manganèse	1,72	7,00	0,28	< 1
Sodium	1 377	6 064	6 050	1 835
Nickel	5,56	0,70	0,07	< 1
Phosphore	< 1	0,30	0,22	< 1
Plomb	0,12	0,03	< 1	< 1
Soufre	1 001	7 255	4 715	< 1
Silice	45,7	0,77	< 1	< 1
Zinc	0,13	0,01	< 1	< 1

4.4 Bilan économique

Tableau 24 Bilan économique établi lors du procédé complet de production de sels de magnésium à partir des résidus d'exploitation de la chrysotile (REC). Les données sont des approximations des résultats de différents essais

Paramètres	Scénario 1	Scénario 2
Lixiviation		
Volume utile (L)	5	5
Concentration REC (g/L)	200	200
Densité de pulpe (%)	17	17
H ₂ SO ₄ consommé (kg/kg REC)	3,17	3,17
Volume lixiviat recueilli (incluant lavage) (L)	6,55	6,89
Concentration Mg (g/L) (lixiviat recueilli)	31	30
Purification		
Volume lixiviat purifié (L)	6,55	6,89
Na(OH) consommé (kg/kg REC)	2,34	-
Mg(OH) ₂ consommé (kg/kg REC)	-	2,71
Volume total recueilli (incluant lavage) (L)	5,46	11,37
Concentration Mg (g/L) (lixiviat recueilli)	26	92
Récupération Mg		
Volume traité (L)	5,46	11,37
Na(OH) consommé (kg/kg REC)	0,57	2,07
Quantité Mg(OH) ₂ récupérée (kg/kg REC)	0,36	2,64
Coûts associés aux réactifs utilisés		
H ₂ SO ₄ (\$CAN/kg REC)	0,27	0,27
Na(OH) (\$CAN/kg REC)	1,46	1,03
Mg(OH) ₂ (\$CAN/kg REC)	-	3,27
Total des dépenses (\$CAN/kg REC)	1,73	4,57
Prix de vente Mg(OH) ₂ produit (\$CAN/kg REC)*	0,44	3,20
Revenu ou perte (\$CAN/kg REC)	-1,29	-1,37

* Le prix de la brucite est fixée à 1,21 \$Can/kg.

Finalement, deux scénarios, dont les résultats sont exposés au Tableau 24, furent proposés afin de récupérer le magnésium contenu dans les REC. Le premier scénario représente le procédé à la soude et le second scénario correspond à celui combinant la brucite et la soude. Cette distinction a été nécessaire afin de permettre une extrapolation des données pour 1 kg de REC. En effet, les volumes recueillis lors des procédés ne furent pas traités entièrement puisque des 6,55 et 6,89 L obtenus après la lixiviation, un volume de 2 L a été utilisé pour l'étape de purification. Ainsi, l'extrapolation des données des étapes de purification et de récupération permet d'obtenir un bilan économique par kilogramme de REC.

Le scénario 1 utilise donc la soude pour purifier et récupérer le magnésium contenu dans les REC. Bien que le procédé soit une réussite technique, le bilan économique démontre qu'une perte de 1,29 \$CAN/kg REC est observée. La lixiviation étant une réussite technique, écologique²⁷ et économique (0,27 \$CAN/kg REC), le coût de la soude utilisée pour l'étape de purification et de récupération, qui s'élève à 500 \$CAN/t.m. NaOH 100% pur, est trop onéreux pour permettre un bilan économique positif. Malgré la valorisation possible du sodium et des sulfates sous forme de mirabilite/thenardite, les pertes encourues sont trop élevées pour tenter une quelconque optimisation.

Le scénario 2 avait pour but de réduire la quantité de soude utilisée en purifiant le lixiviat à l'aide de brucite. Toutefois, une perte de 1,37 \$CAN/kg de REC fut établie malgré une réduction du volume de soude qui permis de précipiter le magnésium sous forme de $Mg(OH)_2$. On remarque aussi que la quantité de magnésium récupérée est inférieure à la quantité de brucite utilisée pour la purification. Même si on considère une récupération totale de la brucite utilisée en plus de la quantité présente de magnésium dans le lixiviat des REC (62 g/L), une perte d'environ 0,40 \$CAN/kg de REC a tout de même été observée.

Globalement, les deux procédés ne sont pas viables économiquement. Ainsi, l'élimination complète de la soude est souhaitable afin d'obtenir un bilan économique positif. La lixiviation et la purification étant économiquement praticable, une technique de récupération du magnésium efficace et économique doit ainsi être conçue.

²⁷ Contrairement à l'utilisation du HCl, le H_2SO_4 ne génère pas de sous-produits nocifs pour l'environnement (organochlorés).

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Différentes méthodes ont été développées afin d'extraire le magnésium présent à environ 24% p/p dans les résidus de serpentine. La majorité de ces procédés sont une réussite technique mais sont économiquement peu attrayants. Le procédé ayant fait l'objet de cette étude ne fait pas exception, puisque un bilan économique négatif a été observé pour les deux filières de production qui ont été proposées. Toutefois, l'expérience acquise permet de mettre à jour une multitude d'options qui permettront sans doute un jour d'identifier des conditions de production rentables.

La préparation des REC provenant de la mine *La Nationale*, et qui font l'objet des travaux, nécessitent un broyage et un tamisage en vue d'une étape de lixiviation. Toutefois, les coûts relatifs à cette étape pourraient être réduits par l'utilisation des REC provenant de la mine *La Bell*. De plus, l'extraction magnétique des REC permettrait l'obtention de billes de ferro-nickel ayant un potentiel économique intéressant et augmenterait du même coup la concentration du magnésium au sein des REC.

La lixiviation à l'acide sulfurique concentrée est une réussite technique puisque 80 à 85% du magnésium se retrouve en solution alors que 15 à 20% demeure sous forme solide dans les REC. La valorisation des résidus de lixiviation, riche en silice, est à étudier. La fabrication de différents matériaux comme de la laine minérale par exemple serait intéressante. Bien qu'il soit inutile de poursuivre la lixiviation au delà de 10 à 15 min, l'étape de filtration peut toutefois être améliorée. Une période de 30 à 45 min fut allouée à la filtration et un volume d'eau, équivalant à 50% du volume du lixiviat, fut introduit afin de laver les REC lixiviés. Ainsi, un plus grand volume d'eau²⁸ de lavage ainsi qu'une meilleure agitation lors de la filtration pourrait augmenter la solubilisation du magnésium. La quantité d'acide sulfurique 36N utilisée pour la lixiviation peut être légèrement réduite (2 à 3%) afin de favoriser des économies substantielles tout en conservant le rendement de solubilisation du magnésium.

Le coût de la lixiviation n'est que de 265 \$Can/t.m. REC et elle génère environ 200 kg de magnésium dans une solution d'environ 6 000 L. L'utilisation de soude pour l'étape de

²⁸ Un compromis entre la perte en magnésium et la dilution de ce dernier en solution doit être considéré.

neutralisation est efficace mais n'est pas du tout rentable puisque plus de 1 000 \$Can/t.m. REC sont nécessaires à la purification du lixiviat. Cependant, aucun coût n'est associé à la purification de la brucite si 100% de cette dernière est récupérée à la fin du procédé. Les pertes en magnésium observées dans le bilan lors de la purification peuvent être éliminées par l'utilisation de $Mg(OH)_2$ sous forme liquide.

Le manganèse résiduel présent dans le lixiviat des REC neutralisé pourrait être enlevé par électro-oxydation avant la récupération du magnésium. En effet, les résultats démontrent que cette quantité de manganèse pourrait subir un abattement de plus de 80% avec l'ajout de NaCl en cellule. Toutefois, la littérature suggère l'utilisation d'électrodes en d'alliages de plomb lors des procédés de récupération électrolytique des métaux en milieu sulfurique comme c'est le cas au cours de nos travaux. Plus spécifiquement, 1% d'argent devrait être ajouté au plomb dans lors de la récupération du zinc, du cadmium ou du manganèse en milieu sulfate. Ainsi, un taux d'enlèvement égal ou supérieur aux essais avec NaCl pourrait être obtenu sans toutefois recourir à l'ajout de chlore qui complique l'élimination des sous-produits du procédé.

Malgré l'efficacité de la soude pour précipiter le magnésium sous forme $Mg(OH)_2$, les coûts associés à l'usage de NaOH rend le procédé non-rentable. Ainsi, d'autres alternatives doivent être envisagées afin d'obtenir un bilan économique positif. L'usage de $Ca(OH)_2$ pour l'étape de récupération pourrait alors être considéré comme alternative à la soude. Toutefois, il importe d'utiliser le $Ca(OH)_2$ sous forme liquide (donc dans une solution diluée) puisque sa dissolution très lente observée dans le lixiviat des REC peut être un obstacle majeur à son exploitation.

Finalement, la mise en œuvre d'un procédé efficace et économique nécessitera le développement d'une méthode pour récupérer le magnésium en solution sous forme d'un sel relativement pur et commercialisable. D'ici là, les résidus d'amiante qui s'emparent du paysage des Cantons de l'Est garderont, encore une fois, leur richesse qui semble inaccessible.

RÉFÉRENCES

- Aïtcin P.C. et Delvaux P., 1978, *L'amiante chrysotile*. Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada, 420 p.
- Alberts B., Bray D., Lewis J., Raff M., Roberts K. et Watson J.D., 1994, *Molecular Biology of the Cell*, Third Edition, Garland Publishing Inc., New York, États-Unis, 1291p.
- Ameille J., Brochard P. et Pairon J.C., 2000, *Amiante et pathologie professionnelle*, Collection Médecine du Travail, Paris, France, 183 p.
- APHA, AWWA et WPCF, 1985, *Standard methods for the examination of water and wastewater* (16th Edition). American Public Health Association, American Water Works Association et Water Pollution Control Federation, Washington D.C., 1268 p.
- Beaudoin G., Kirkwood D. et Fiola R., 2005, Département de géologie et de génie géologique de l'Université Laval. article paru dans le Soleil (Jean Hamann) du 30 avril 2005.
- Benson R., 1982, *Méthode pour lixivier le magnésium contenu dans l'hydroxyde de magnésium*. No. brevet : US 4,335,083.
- Boyum O., Eriksen K., Solber G.P. et Tveten K., 1973, *Process for the preparation of anhydrous MgCl₂*. No. brevet : US 3,742,100.
- Braithwaite D.G. et Allain R.J., 1976, *Anhydrous magnesium chloride using ethylene glycol and ammonia*. No. brevet : US 3,966,888.
- Brooks C.S., 1991, Selective precipitations of mixed metal hydroxides. 45th Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue), Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 691-696.
- Campbell P.G.C., Jones H.G. et Tessier A., 1986, *Chimie des eaux naturelles*. Rapport, INRS-ETE, Sainte-Foy, Québec, Canada, 47 p.
- Camus M., Siemiatycki J. et Meek B., 1998, Non occupational exposure to chrysotile asbestos and the risk of lung cancer. *New England J. Med.*, 338, 1565-1571.
- Cherry K.F., 1982, *Plating waste treatment*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 324 p.
- Commins B.T., 1985, *The significance of Asbestos and other minerals fibres in environmental ambient air*, Maidenhead, Commins Associates.
- Cook, G.M., 1983, *The Direct-Electrowinning Process*. Chemical engineer (59).
- Cooper W.C. et Dreisinger D.B. (éditeurs) 1992, *Hydrometallurgy, theory and practice, Part A*, Publications Elsevier, 598 p.
- Cooper W.C. et Dreisinger D.B. (éditeurs) 1992, *Hydrometallurgy, theory and practice, Part B*, Publications Elsevier, 525 p.
- Courrier Frontenac (Thetford-Mines), MRC de l'Amiante, 4avril 2003, vol. 27, no 4, 100 pages.
- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J., 1962, *Rocks Forming Minerals*, Vol. 2, *Chain silicates*, New York, Wiley, 528 p.
- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J., 1963, *Rocks Forming Minerals*, Vol. 3, *Sheet silicates*, Longman, London, 270 p

- Desjardins R. (1990) *Le traitement des eaux*. Éditions de l'école polytechnique de Montréal, Montréal, Qc, 304 p.
- Donskikh P., Kolesnikov V. Kurnosenko V., Trifonov V. et Babin V., 2001, *Procédé pour la production de magnésium et de chlore par électrolyse en sels fondus*. No. brevet : RU 2,169,211.
- Fouletier M., Mathieu J.-B., Noual P., 1980. *Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie*, Éditions Pluralis, France, 205 p.
- Gezinus V.W, 2002, *Production électrolytique du magnésium*, no. brevet : US 2,002,014,416.
- Girault J. et Ledoux R., 1990, *Guide pratique d'identification des minéraux*. Ministère des ressources naturelles du Québec, Publications du Québec, Québec, Québec, Canada, 189 p.
- Gonzalez J.A. Cominco (Ca), Dutrizac J.E. CANMET (Ca) et Kelsall G.H. Imperial College of Science Technology and Medicine (U.K.) (éditeurs), 2001, *Electrometallurgy 2001*, 31th annual hydrometallurgy meeting, 487 p.
- Grill M. et Bouvier G., 1969, *Procédé industriel pour la préparation de magnésie à haute pureté*. No. brevet : US 3,980,753.
- Guerry H., McCullough J.F., Phillips J.F.Jr., 1980, *Chemical beneficiation of phosphatic limestone and phosphate rock with alpha -hydroxysulfonic acids*, No. brevet : US 4,238,459.
- Habashi F., 1999, *Textbook of hydrometallurgy*. Seconde édition, Département des mines, métallurgies et génie des matériaux, Université Laval, Sainte-Foy, Québec, Canada, 739 p.
- Habashi F., 2002, *Textbook of pyrometallurgy*, Département des mines, métallurgies, et génie des matériaux, Université Laval (Québec, Canada), 660 p.
- Hans J., (non-daté) *Production of Magnesia (+99% MgO) by the Ruthner-HCl-Route*, Andritz-Ruthner Industrieanlagen Aktiengesellschaft, Aichholzgasse 51-53, A-1120 Vienna, pp. 5-7.
- Harris B. et Claessens P.L. (éditeurs), 1990 21-24 Octobre, *Proceedings of the international Symposium on electrometallurgical plant practice*, Montréal, Qc, 332 p.
- Harris B., et Omelon S.J. (éditeur) 1999, *Solid/liquid separation*, 29th annual hydrometallurgical meeting, Hatch, Montreal, Quebec, 373 p.
- Harris B. et Peacey J., 1992, *Production d'une solution de MgCl₂ pure à partir de silicates de magnésium*. No. brevet : US 5,091,161.
- Hery M., Possoz C., Kauffer N., 1997, *Exposition professionnelle des travailleurs employés sur les chantiers d'enlèvement d'amiante*. Cahier de Notes Documentaires, NY, 78 p.
- Hodgson, A. A., 1965, *Fibrous silicates*, Series :The Royal Institute of chemistry, No.4. London, 435 p.
- IARC, 1977, *Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man*, Vol. 14: Asbestos. Lyon, France. IARC, 1977, 106 p.

- IMA, International Magnesium Association, 2002, Statistics (revised) 2001 year-end totals magnesium production and shipments. Site Web: <http://www.intlmag.org/news-stats.html> (dernière modification le 8 février 2002), consulté le 25 juin 2002.
- Iwatsubo Y., Pairon J.C., Boutin C., Ménard O., Massin N., Orłowski E., Galateau-Salle F., Bignon J. et Brochard P., 1998, Pleural mesothelioma : dose-response relation at low levels of asbestos exposure in a french population-based case-control study. *Am. J. Epidemiol.*, 148, 133-142.
- Laird D. et Hanson W., 1994, *Séparation du magnésium de la dolomite phosphate par lixiviation à l'acide sulfurique*. No. brevet : US 5,362,460.
- Lalancette J.M., 1978, *Récupération du magnésium contenu dans les silicates de magnésium*. No. brevet : US 4,124,683.
- Maruyama T., Hannah S.H. et Cohen J.M., 1975, Metal removal by physical and chemical treatment processes. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 47(5), 962-975.
- Mejdell G., Baumann H. et Tveten K., 1992, *Méthode pour la production de MgCl₂*. No. brevet : US 5,112,584.
- Moore R., Clark W.D., Vodopich D.S., 1998, *Botany*. 2nd Edition, WCB/McGraw-Hill, New York, New York, 920 p.
- Monhemius, A.J., 2002, Principles of Extractive Metallurgy, copyright IMM, London, 349 p.
- Nagamori M., Plumpton A.J., Panneton J.J., 1991, *Purification du sel de Mg en solution avec du sel ferreux et du Mg(OH)₂*, Centre de Recherches minérales, Gouvernement du Québec, Québec, Qc, Canada, 486 p.
- Ogasawara T., Natsume, Y., Fujita K., 1992, *Procédé pour la production électrolytique du magnésium*. No. brevet : US 5,089,094.
- Patterson J.W., 1982, Effect of carbonate ion on precipitation treatment of cadmium, copper, lead and zinc. 36th Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue), Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 579-601.
- Patterson J.W., Allen H.E. et Scala J.J. 1977, Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 49(12), 2397-2410.
- Peacey J., Kennedy M.W. et Walker T.P. 1995, *Preparation of anhydrous magnesium chloride-containing melts from hydrated magnesium chloride and production of magnesium metal*. Noranda Metallurgy Inc., No. de demande de brevet : WO95/31401.
- Pearson K., 2000, Feeling the Chinese burn. *Industrial Minerals*, 392, 21-33.
- Perkins D., 1998, *Mineralogy*, Prentice-Hall inc., Oxford University Press, États-Unis, 475 p.
- Perry P., 2001, *Chemical Engineer's Handbook*, 7th edition, McGraw-Hill Professional, 2640 p.
- Persin F. et Rumeau M., 1989, Le traitement électrochimique des eaux et des effluents. *Tribune de l'Eau*, 42, 45-56.
- Robinson A.K., 1978, *Sulfide versus hydroxide precipitation of heavy metals from industrial wastewater*, EPA/AES First Annual Conference on Advanced Pollution Control for the metal finishing industry, Houston, Texas, USA.

- Rogli V.L., 1992, *Mineralogy of Asbestos*. In : Pathology of asbestos-associated diseases. Little Brown and Company, Boston, pp. 1-18.
- Rosenquist T., 1983, *Principles of Extractive metallurgy*, Second edition, McGraw-Hill, 506 p.
- Rudi F., 2001, Olivine- A Norwegian forte. *Industrial Minerals*, 410, 45-49.
- Santé et Bien-être social Canada et Environnement Canada, 1993, *CCFP/LCPE, Groupe d'étude fédéral-provincial sur les dioxines et furanes*. Comité canadien de coordination des produits chlorés, Montréal, Qc, Canada.
- Schmidt R., Amundsen K. et Eklund H.R., 2000, *Procédé pour la production de MgCl₂ anhydre*. No. brevet : US 6,042,794.
- Segal B.G., 1989, *Chemistry: experiment and theory*. John Wiley, Toronto, Canada, 1008 p.
- Sharma Ram A., 1994, *Méthode pour la production de magnésium métal à partir d'oxyde de magnésium*. No. brevet : US 5,279,716.
- Sharma Ram A., 2002, *Procédé pour la préparation de MgCl₂ anhydre*. No. brevet : US 6,423,292.
- Sivilotti O.G. et Iseki J., 1986, *Méthode pour la production de magnésium*. No. brevet : US 4,613,414.
- Skinner H.C.W., Ross M. et Frondel C., 1988, *Asbestos and other fibrous materials*. Oxford University Press, NY.
- Smith R.M. et Martell A.E., 1974, *Critical stability constants. Vol. 4: Inorganic complexes*. Plenum Press, New-York, New York, 257 p.
- Sorrell A.C., Sandström F.G., 1981, *Guide des roches et minéraux*, édition Marcel Broquet Inc., Ottawa, Canada, 273 p.
- The Columbia Encyclopedia, 1994, 1995, Fifth Edition, Columbia University Press, NY.*
- The Columbia Encyclopedia, 2001-2004, Sixth Edition, Columbia University Press, NY.*
- Trubey P.W., Bruce I.B., 1963, *Recovery of magnesium compounds from ores*. No. brevet : US 3,085,858.
- Tveten Kjell W., Mejdell G.T. et Marcussen J.B., 1992, *Process for production of magnesium chloride*, No. brevet : US 5,120,514.
- Twin Sisters Magnesia & Chemic, 1966, *Production de Mg et autres chlorures de métal à partir de silicates de magnésium*. No. brevet : GB 1,018,013.
- U.S Geological Survey Minerals Yearbook, (USGS), 2001, 2002 et 2003, Reston VA, USA.
- Wendt H. et Kreysa G., 2001, *Génie électrochimique, principes et procédés*. Édition DUNOD, Paris, France, 380 p.
- White C. et Bérubé M., 1999, *Production d'un concentré hautement pure d'une solution de MgCl₂*. No. brevet : US 5,980,854.
- White C., Guimont J., Pinard D. et Monette S., 2002, *Procédé et équipement utilisé pour la récupération du Mg contenu dans les boues de fonderies*. No. brevet : US 6,409,980.

- Wong J.M., 1984, *Chlorination-filtration for iron and manganese removal*. *J. Am. Water Works. Assoc.*, 76(1), 76.
- World Health Organisation, 1986, *Asbestos an other natural mineral fibres*, Environmental Health Criteria N°53, Genève, Suisse, 194 p.
- World Health Organisation, 1998, *Chrysotile Asbestos*, Environmental Health Criteria N°203, Genève, Suisse, 256 p.
- Wrigley AL., 2001a, *Automakers going heavier on use of light magnesium*, *American Metal Market*, v. 109, no.149, August 2, pp. 1-12.
- Yada K., 1971, *Study of microstructure of chrysotile asbestos by high resolution electron microscopy*, *Acta crystallographica*, Vol. A27, part 6.

Sites Web consultés:

- Amethyst Galleries Inc., 1995, 1996, St. Augustine, FL, consulté le 08-10-04
<http://mineral.galleries.com/default.htm>
- Exercice de négociation, Université Laval, Qc, Canada, consulté le 10-07-05:
http://www.ift.ulaval.ca/~cliche/com-19410/exercice_negociation/nego.pdf
- Environnement Canada
<http://www.ec.gc.ca>
- Gouvernement français, 2005, *Amiante*, Paris, France, consulté le 12-09-05 :
<http://www.sante.gouv.fr/html/dossiers/amiante/sommaire.htm>
- Marietta M., 2005, *Magnesium Hydroxides Slurries for Water Treatment*, Martin Marietta Magnesia Specialties, consulté le 23-03-05: www.magspecialties.com/wtrbroch.htm

ANNEXE A

**RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION DES RÉSIDUS DE
SERPENTINE (REC) PROVENANT DE LA MINE *LA BELL***



A1. Distribution massique des REC provenant de la mine *La Bell*

Les REC de *La Bell* possèdent un portrait granulométrique tout à fait distinctif de celui des résidus provenant de la mine *La Nationale*. En effet, provenant d'un autre site et étant issus d'un autre procédé d'extraction de la fibre de chrysotile, il s'avère évident que le tamisage engendre une répartition propre à ces résidus. Il existe deux types de résidus provenant de la mine *La Bell* qui sont les *fins* et les *grossiers*. Leur appellation est à l'origine du type de transformations distinctes qu'ont subies ces dernières en usine.

Tableau 25 Distribution massique (% p/p) des différentes fractions granulométriques des REC provenant de la mine *La Bell*

Échantillons	Fractions granulométriques (mm)					
	> 3,18	3,18 à 1,7	1,7 à 0,85	0,85 à 0,3	0,3 à 0,15	≤ 0,15
No. 1*	1,13	3,63	28,33	42,63	14,68	7,45
No. 2**	0,13	3,16	25,98	43,68	15,89	8,43

* *La Bell Fins*

** *La Bell Grossiers*

Le Tableau 25 présente le pourcentage massique (% p/p) des particules provenant de la mine *La Bell*, en fonction de leur taille. On remarque que les résidus *fins* ou *grossiers* se confondent au niveau de leur granulométrie puisque la même répartition est observée au sein des deux échantillons. En effet, les particules de diamètre supérieur à 3,18 mm présentent le pourcentage massique le moins élevé (< 1% p/p), viennent ensuite les particules de diamètre compris entre 3,18 et 1,7 mm (3% p/p), suivies de celles dont le diamètre est compris entre 1,7 et 0,85 mm (26% p/p) et celles dont le diamètre est compris entre 0,85 et 0,3 mm (43%). Les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,3 mm représentent entre 21 et 24% (p/p) de la masse totale d'un échantillon donné de résidus. Il est intéressant de noter que ces résidus nécessiteraient un moins grand effort de broyage que ceux de *La Nationale* puisque plus de 60% des particules se situent en deçà de 0,85 mm de diamètre.

A2. Composition chimique des REC provenant de la mine *La Bell*

Les Tableaux 26 et 27 présentent la quantité (g/kg m.s.) des éléments majeurs (Mg, Fe, Mn, Ni et Cr) composant les REC *fins* et les REC *grossiers* (excluant le silicium) et ce, en fonction de la taille des particules.

Tableau 26 Concentration* (g/kg m.s.) des cations majeurs (exception faite du silicium) composant les REC fins provenant de la mine *La Bell* en fonction des fractions tamisées

Éléments	Fractions granulométriques (mm)					
	> 3,18	3,18 à 1,7	1,7 à 0,85	0,85 à 0,3	0,3 à 0,15	≤ 0,15
Magnésium	252	251	252	240	245	244
Fer	62,7	51,8	57,3	67,1	82,7	98,4
Manganèse	0,70	0,73	0,72	0,72	0,80	0,82
Nickel	2,27	2,19	2,20	2,19	2,17	2,29
Chrome	0,91	0,98	1,05	0,98	1,82	1,61
Aluminium	7,71	6,20	6,63	7,63	8,32	9,10

* Les résultats proviennent d'une moyenne de trois essais.

Tableau 27 Concentration* (g/kg m.s.) des cations majeurs (exception faite du silicium) composant les REC grossiers provenant de la mine *La Bell* en fonction des fractions tamisées

Éléments	Fractions granulométriques (mm)					
	> 3,18	3,18 à 1,7	1,7 à 0,85	0,85 à 0,3	0,3 à 0,15	≤ 0,15
Magnésium	252	258	261	250	236	263
Fer	29,9	56,0	58,4	72,8	80,4	109
Manganèse	0,48	0,87	0,77	0,76	0,78	0,98
Nickel	2,05	2,27	2,29	2,21	2,13	2,52
Chrome	0,87	0,91	1,21	1,65	1,29	1,74
Aluminium	5,53	5,70	6,90	7,53	7,80	9,36

* Les résultats proviennent d'une moyenne de trois essais.

Les résultats présentés démontrent l'homogénéité relative des différents éléments composants les REC fins et grossiers provenant de la mine *La Bell*. En effet, par kg de REC sec on retrouve environ : 250 g de Mg, 70 g de Fe, 0,75 g de Mn, 2,25 g de Ni, 1,40 g de Cr et 7,0 g d'Al. Toutefois, on remarque que la concentration des éléments présents a tendance à augmenter légèrement lorsque la taille des particules diminue. En effet, le cas du fer présent dans les REC grossiers (Tableau 26) est très éloquent où la concentration passe de 30 g/kg pour les particules >3,18 mm à 109 g/kg pour celles de diamètre < 0,15 mm. Ce phénomène est peut-être d'ordre naturel mais une digestion facilitée des particules ultra-fines pourrait aussi être à l'origine des résultats obtenus. La distribution totale du magnésium dans les particules varie entre 240-260 g/kg m.s. ($\approx 25\%$) ce qui est relativement uniforme en terme de pourcentage massique.

Or, l'introduction de toutes les particules composant les REC est souhaitable puisque le magnésium est présent en grande quantité dans les particules et ce, indépendamment de leur diamètre. Il est intéressant de noter que les résidus issus de la mine *La Nationale* nécessiteraient plus d'effort de broyage (ou de concassage) comparativement à ceux issus de la mine *La Bell*. En effet, plus de 60% de la masse des résidus *La Bell* ont un diamètre de particule inférieur à 0,85 mm de diamètre, alors que plus de 80% de la masse des résidus issus de *La Nationale* ont un diamètre de particules supérieur à 0,85 mm.



ANNEXE B

RÉSULTATS DES ESSAIS DE TRAITEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES LIXIVIATS DE REC

À noter que différentes concentrations en fer et en manganèse furent testées.

B1. Électro-oxydation des REC

Tableau 28 Essai (I₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de graphite. Une intensité de 0,5 A fut appliquée pendant 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	7,37	330	0,0	0,0	1,51	24,9
1	7,37	330	2,1	0,5	2,11	24,9
10	5,49	116	2,4	0,5	2,48	21,7
20	5,45	76	2,4	0,5	2,26	20,6
30	5,42	81	2,5	0,5	2,44	18,8
40	5,28	61	2,5	0,5	2,44	17,6
60	5,18	116	2,5	0,5	2,67	15,1
90	4,75	72	2,5	0,5	2,82	11,2

Tableau 29 Essai (I₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de graphite. Une intensité de 1,0 A fut appliquée pendant 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,75	35	0	0,0	16,9	27,9
1	5,10	60	2,5	1,0	17,1	26,8
10	5,95	48	2,6	1,0	16,1	24,2
20	5,48	90	2,6	1,0	16,5	22,8
30	3,77	160	2,6	1,0	16,7	21,4
40	3,76	330	2,7	1,0	16,8	19,8
60	3,76	477	2,7	1,0	16,9	17,5
90	3,75	576	2,7	1,0	16,0	14,2

Tableau 30 Essai (I₃) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO₂. Une intensité de 4,0 A fut appliquée pendant 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,64	3	0,0	0,0	51,2	30,1
1	4,62	165	3,3	4,0	51,0	29,6
10	3,83	292	3,6	4,0	50,8	28,6
20	3,49	335	3,6	4,0	50,2	26,5
30	3,32	355	3,7	4,0	49,4	24,1
40	3,17	367	3,7	4,0	50,8	21,7
60	3,10	380	3,7	4,0	48,7	17,4
90	3,03	390	3,7	4,0	47,1	12,7

Tableau 31 Essai (J₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO₂. Une intensité de 10 A fut appliquée pendant 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	5,79	56	0,0	0	132	43,6
1	3,52	368	3,8	10	137	45,0
10	3,19	363	4,0	10	131	42,0
20	3,05	398	4,0	10	n/d	n/d
30	2,94	382	4,0	10	129	37,2
40	2,93	405	4,0	10	126	33,4
60	2,92	470	4,0	10	121	27,0
90	2,85	448	4,0	10	120	21,7

Tableau 32 Essai (Q₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une intensité de 10 A fut appliquée pendant 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,51	7	0,0	0	297	53,6
1	3,87	237	4,1	10	286	52,3
10	3,21	322	4,1	10	277	49,7
20	3,08	349	4,1	10	299	55,4
30	3,04	369	4,1	10	282	50,4
40	3,00	386	4,3	10	276	48,9
60	3,04	409	4,3	10	274	44,1
90	3,01	422	4,3	10	264	37,4

Tableau 33 Essai (R₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une intensité de 10 A fut appliquée pendant 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	7,15	26	0	0	n.d.	n.d.
1	4,20	109	4,2	10	98,4	52,2
10	3,35	210	4,2	10	98,0	44,7
20	3,09	268	4,2	10	110	47,7
30	2,99	295	4,2	10	114	46,1
40	2,95	304	4,2	10	96,6	36,2
60	2,91	311	4,2	10	110	36,1
90	2,87	320	4,2	10	109	30,9

Tableau 34 Essai (R₃) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une intensité de 10 A fut appliquée pendant 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,19	12	0,0	0	117	45,0
1	4,19	98	4,5	10	110	45,3
10	3,28	255	4,4	10	115	45,4
20	3,15	297	4,4	10	107	40,4
30	3,06	315	4,3	10	104	38,0
40	3,02	330	4,4	10	104	36,0
60	3,01	346	4,3	10	104	32,1
90	2,96	353	4,3	10	102	27,2

Tableau 35 Essai (J₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO₂. Une intensité de 15 A fut appliquée pendant 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	5,91	53	0,0	0	136	42,1
1	4,23	201	4,6	15	133	41,9
10	3,14	317	4,6	15	128	41,5
20	3,04	349	4,6	15	130	41,4
30	2,99	374	4,6	15	123	37,3
40	2,94	411	4,6	15	119	33,0
60	3,03	419	4,1	15	118	28,6
90	3,01	430	4,1	15	119	23,2

B2. Essais avec ajout de NaCl

Tableau 36 Essai (L₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 0,2 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	5,80	157	0,0	0	236	41,2
1	3,91	148	4,0	10	233	42,2
10	2,90	389	4,2	10	231	43,8
20	2,78	407	4,2	10	229	43,3
30	2,75	424	4,1	10	237	43,2
40	3,19	435	4,1	10	222	40,0
60	2,77	458	4,3	10	218	36,5
90	2,78	487	4,2	10	217	30,5

Tableau 37 Essai (N₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 0,2 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	5,87	97	0,0	0	89,7	37,8
1	4,13	134	4,6	10	88,0	38,8
10	3,07	400	4,5	10	78,5	32,0
20	2,99	442	4,5	10	77,1	29,4
30	2,92	556	4,5	10	80,7	28,9
40	2,81	460	4,0	10	81,4	27,3
60	2,80	457	4,0	10	81,4	23,8
90	2,81	604	4,0	10	70,0	17,6

Tableau 38 Essai (P₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 0,2 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,31	21	0,0	0	266	56,7
1	6,11	289	4,1	10	254	57,8
10	3,14	327	4,1	10	241	56,9
20	2,90	351	4,7	10	247	59,1
30	2,94	357	4,6	10	253	59,7
40	2,85	368	4,6	10	229	54,4
60	2,89	382	4,6	10	236	54,9
90	2,92	408	4,6	10	238	50,6

Tableau 39 Essai (R₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 0,2 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,41	75	0,0	0	238	46,5
1	4,95	135	4,3	10	265	51,9
10	3,25	286	4,2	10	243	49,0
20	3,12	317	4,2	10	232	47,1
30	3,03	338	4,2	10	231	46,4
40	2,97	358	4,2	10	222	43,7
60	2,96	372	4,2	10	222	42,0
90	2,95	392	4,1	10	222	36,5

Tableau 40 Essai (N₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 0,5 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,60	15	0,0	0	63,2	35,9
1	4,71	70	4,2	10	68,1	37,2
10	3,25	393	4,3	10	59,0	32,9
20	3,02	513	4,3	10	55,9	29,7
30	3,00	618	4,3	10	56,5	27,8
40	2,91	650	4,3	10	55,3	25,4
60	2,89	634	4,3	10	54,9	20,7
90	2,89	646	4,3	10	59,2	18,0

Tableau 41 Essai (S₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 0,5 g NaCl/L de fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,00	20	0,0	0	469	55,7
1	3,80	200	4,5	10	424	54,3
15	3,04	329	4,4	10	444	59,0
30	2,97	350	4,4	10	433	58,2
45	2,96	363	4,3	10	405	53,5
60	2,96	378	4,3	10	406	51,4
90	2,96	400	4,3	10	396	44,5

Tableau 42 Essai (N₃) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 1,0 g NaCl/L de fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,00	128	0,0	0	188	42,1
1	3,41	265	4,2	10	177	41,5
10	3,10	328	4,2	10	n.d.	n.d.
20	3,05	281	4,1	10	167	38,5
30	2,83	330	4,1	10	163	35,8
40	2,94	368	4,1	10	162	32,7
60	2,87	411	4,1	10	157	30,1
90	2,92	450	3,9	10	152	24,5

Tableau 43 Essai (L₂) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 1,0 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	5,58	141	0,0	0	158	47,6
1	3,96	236	4,1	10	142	44,3
10	3,11	396	4,2	10	148	43,6
20	2,99	428	4,1	10	145	39,9
30	2,92	548	4,2	10	144	37,7
40	2,90	629	4,1	10	138	33,6
60	2,86	172	4,2	10	133	30,1
90	2,84	273	4,2	10	135	25,4

Tableau 44 Essai (L₃) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 2,0 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,20	10	0,0	0	167	48,5
1	6,17	86	4,4	10	n.d.	n.d.
10	3,41	299	4,4	10	163	48,8
20	3,16	358	4,4	10	154	45,5
30	3,10	487	4,4	10	150	43,0
40	3,06	577	4,3	10	147	39,1
60	2,99	608	4,2	10	141	33,4
90	2,97	805	4,2	10	136	24,7

Tableau 45 Essai (P₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 2,0 g NaCl/L fut ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,42	130	0,0	0	58,3	40,7
1	3,73	230	4,4	10	46,3	39,0
10	3,34	778	4,4	10	44,3	35,4
20	3,21	950	4,4	10	46,1	33,6
30	3,11	1023	4,3	10	41,2	27,9
40	3,07	1043	4,2	10	39,3	23,9
60	2,99	1078	4,3	10	36,7	15,7
90	2,99	1095	4,3	10	30,2	6,73

Tableau 46 Essai (Q₁) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une concentration de 0,04M H₂O₂ a été ajoutée à la solution. L'intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,26	55	0,0	0	344	45,1
10	3,16	352	4,2	10	388	52,0
20	2,88	373	4,2	10	405	53,4
30	2,75	388	4,2	10	407	51,5
40	2,72	404	4,2	10	396	46,0
60	2,75	419	4,2	10	381	39,0
90	2,69	445	4,2	10	376	30,2

B3. Démonstration de l'impossibilité de plaquer le magnésium en milieu aqueux

Tableau 47 Essai (N₁) de placage du magnésium sur le lixiviat des REC avec une cathode en cuivre et une anode de Ti/RuO₂. Une intensité de 30 A a été appliquée pendant une période de 60 min

Temps (min)	pH	POR (mV)	U (V)	I (A)	[Mg] (mg/L)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	8,20	n.d.	0,0	0	18700	47,3	16,5
15	2,85	382	4,8	30	17800	40,9	12,5
30	2,90	380	4,7	30	17400	37,6	10,6
45	2,81	384	4,7	30	17900	43,4	9,35
60	2,85	388	4,6	30	18000	41,0	8,18

Tableau 48 Essai (N₂) de placage du magnésium sur le lixiviat des REC avec une cathode en cuivre et une anode de Ti/RuO₂. Une intensité de 40 A a été appliquée pendant une période de 75 min

Temps (min)	pH	POR (mV)	U (V)	I (A)	[Mg] (mg/L)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	6,09	550	0,0	0	15300	20,1	6,90
30	2,23	1024	5,2	40	17000	8,57	0,61
45	2,65	1055	4,9	40	17500	8,12	1,22
60	2,64	1079	4,7	40	17700	9,16	1,71
75	2,64	1061	4,7	40	16300	7,78	1,09

Tableau 49 Essai (S₂) de placage du magnésium sur le lixiviat des REC avec une cathode en cuivre et une anode de Ti/RuO₂. Une intensité de 40 A a été appliquée pendant une période de 60 min

Temps (min)	pH	POR (mV)	U (V)	I (A)	[Mg] (mg/L)	[Fe] (mg/L)	[Mn] (mg/L)
0	8,10	-40	0	0	10400	0,51	12,1
10	6,23	236	7,1	40	10100	0,66	9,02
20	4,20	452	7,1	40	13700	0,30	3,30
30	3,88	551	7,2	40	5680	0,00	0,12
40	3,73	698	7,2	40	20500	1,67	1,20
60	3,56	780	7,1	40	22100	4,02	1,23

B4. Essais d'électro-oxydation sur des solutions synthétiques riche en fer

Tableau 50 Essai (SPAG) d'électro-oxydation sur une solution synthétique avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO₂. Une quantité de sulfate ferreux diluée dans 2% HCl a été ajoutée à la solution. Une intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 60 min

Temps (min)	pH	POR (mv)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	Enl. Fe (%)
0	2,28	478	0,0	0	11,2	100
1	2,50	281	8,1	10	8,88	79,3
15	2,60	225	8,6	10	6,99	62,4
30	2,62	228	8,8	10	4,51	40,3
45	2,60	1070	8,7	10	2,64	23,5
60	2,44	1100	8,5	10	1,41	12,5

Tableau 51 Essai (SPAH) d'électro-oxydation sur une solution synthétique avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO₂. Une quantité de sulfate ferreux et 2,0 g NaCl/L ont été ajoutées à la solution. Une intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 60 min

Temps (min)	pH	POR (mV)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	Enl. Fe (%)
0	2,31	427	0,0	0	9,0	100
1	2,40	1100	7,4	10	8,2	90,3
15	3,07	1148	8,2	10	5,8	64,3
30	6,07	930	8,1	10	0	0,0
45	6,81	888	7,9	10	0	0,0
60	6,88	882	7,6	10	0	0,0

Tableau 52 Essai (SPAA) d'électro-oxydation sur une solution synthétique avec une cathode d'acier doux et une anode de Ti/RuO₂. Une quantité de fer diluée dans 10% HCl a été ajoutée à la solution. Une intensité de 10 A a été appliquée pendant une période de 90 min

Temps (min)	pH	POR (mV)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	Enl. Fe (%)
0	2,18	500	0,0	0	111	100
1	2,39	1100	8,7	10	129	116
10	2,28	1120	9,2	10	81,2	73,2
20	2,30	1116	9,8	10	77,2	69,6
30	2,33	1080	9,9	10	73,3	66,1
40	2,42	1100	10,5	10	67,4	60,8
60	2,40	1090	11,3	10	62,7	56,5
90	2,40	1073	12,7	10	32,6	29,4

Tableau 53 Essai (SPAD) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode d'acier inoxydable et une anode de Ti/RuO₂. Une quantité de sulfate ferreux a été ajoutée à la solution. Une intensité de 2 A a été appliquée pendant une période de 60 min

Temps (min)	pH	POR (mV)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	Enl. Fe (%)
0	2,49	397	0,0	0	17,1	100
1	2,59	400	5,1	2	13,0	76,1
15	2,44	433	5,0	2	13,2	77,2
30	2,48	440	4,5	2	15,2	88,5
45	2,56	438	4,5	2	12,7	73,9
60	2,65	431	4,5	2	14,6	85,2

Tableau 54 Essai (SPAÉ) d'électro-oxydation sur le lixiviat des REC avec une cathode en aluminium et une anode de Ti/RuO₂. Une quantité de sulfate ferreux a été ajoutée à la solution. Une intensité de 2 A a été appliquée pendant une période de 60 min

Temps (min)	pH	POR (mV)	U (V)	I (A)	[Fe] (mg/L)	Enl. Fe (%)
0	2,38	400	0,0	0	11,5	100
1	2,50	397	4,7	2	9,13	79,3
15	2,93	440	4,5	2	11,6	100
30	2,49	466	4,5	2	10,1	87,3
45	2,82	468	4,5	2	8,84	76,8
60	2,57	469	4,3	2	9,38	81,4
75	2,50	480	3,0	2	9,75	84,6
90	2,40	476	6,2	2	8,94	77,7

ANNEXE C

RÉSULTATS DE DIVERS TESTS DE NEUTRALISATION DE LIXIVIATS DE REC

Tableau 55 Essais de précipitation sélective à la soude d'éléments indésirables présents dans les REC pour les groupes de lixiviation I, J et K

Paramètres	Essais						
	I ₁	I ₂	I ₃	J ₁	J ₂	J ₃	K ₁
Volume de lixiviat (mL)	2000	2000	1800	2100	2000	2000	2000
pH préliminaire	7,02	7,05	6,96	6,97	6,96	7	7
pH final	8,01	7,6	7,5	5,79	5,91	6,09	6,32
NaOH (20N) (mL)	750	770	670	890	810	805	805
NaOH (g/L)	600	616	536	712	648	644	644
Volume final* (mL)	2610	2410	2200	2380	2650	2350	2220
Temps de traitement (min)	30	30	30	30	30	30	30
Concentration résiduelle de métaux (mg/L)							
Fe	1,4	18	50	135	136	56	2,0
Mn	26	29	33	43	42	44	36
Mg	15800	16900	18900	20000	20200	24000	22700
Coût (NaOH) (\$/kg r.s.)							

* *Volume recueilli après filtration du lixiviat.*

Tableau 56 Essais de précipitation sélective à la soude d'éléments indésirables présents dans les REC pour les groupes de lixiviation L, M et N

Paramètres	Essais						
	L ₁	L ₂	L ₃	M ₁	N ₁	N ₂	N ₃
Volume de lixiviat (mL)	2000	2000	2000	2000	1800	2000	2000
pH préliminaire	7	6,96	6,99	7,01	7,02	7,3	6,95
pH final	6,02	6,2	6,2	6,03	6,95	7,32	6,92
NaOH (20N) (mL)	805	815	815	800	742	820	830
NaOH (g/L)	644	652	652	640	594	656	664
Volume final (mL)	2210	2350	2170	1640	2000	2440	2060
Temps de traitement (min)	30	30	30	30	30	30	30
Concentration résiduelle de métaux (mg/L)							
Fe	236	158	166	141	90	63	187
Mn	41	48	49	43	38	36	42
Mg	19600	24200	24400	23100	19500	18700	20500
Coût (NaOH) (\$/kg r.s.)							

Tableau 57 Essais de précipitation sélective à la soude d'éléments indésirables présents dans les REC pour les groupes de lixiviation P, Q et R

Paramètres	Essais							
	P ₁	P ₂	Q ₁	Q ₂	Q ₃	R ₁	R ₂	R ₃
Volume de lixiviât (mL)	2000	2000	2000	2000	2400	2000	2000	2000
pH préliminaire	7	7	7	7	7,12	7	7,05	6,99
pH final	6,94	6,8	6,5	6,84	7,44	7,3	7,1	6,86
NaOH (20N) (mL)	815	860	865	860	1043	860	866	855
NaOH (g/L)	652	688	692	688	834	688	693	684
Volume final (mL)	1910	1810	1780	2100	3300	1740	1760	1630
Temps de traitement (min)	30	30	30	30	30	30	30	30
Concentration résiduelle de métaux (mg/L)								
Fe	58	266	343	297	91	98	238	117
Mn	41	57	45	54	39	52	47	45
Mg	24800	26300	20100	25500	23000	26900	22900	23200
Coût (NaOH) (\$/kg r.s.)								

Tableau 58 Essais de précipitation sélective à la soude d'éléments indésirables présents dans les REC pour les groupes de lixiviation S, T et V

Paramètres	Essais							
	S ₂	S ₃	T ₁	T ₂	T ₃	V ₁	V ₂	V ₃
Volume de lixiviat (mL)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000
pH préliminaire	6,98	7	8	8	8	8	8,06	8
pH final	6,48	6,64	8,14	8,27	8,11	8,16	8,14	8,15
NaOH (20N) (mL)	872	870	897	913	890	900	900	900
NaOH (g/L)	698	696	718	730	712	720	720	720
Volume final (mL)	2070	2120	2410	1430	2230	1620	1670	1730
Temps de traitement (min)	30	30	30	30	30	30	30	30
Concentration résiduelle de métaux (mg/L)								
Fe	469	320	14	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Mn	56	52	38	48	38	47	43	34
Mg	25000	24500	22500	30000	25300	26300	28100	24500
Coût (NaOH) (\$/kg r.s.)								

Ceci termine mes travaux, merci!



