

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

**Valorisation et décontamination des métaux présents dans les poussières  
de four à arc électrique (EAF) issues de la fabrication de l'acier**

Par  
Tengfei Xu

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

**Jury d'évaluation**

Président du jury et  
examineur interne

Mario Bergeron  
INRS Centre Eau Terre Environnement

Examineur externe

Carmen Néculita  
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Directeur de recherche

Guy Mercier  
INRS Centre Eau Terre Environnement

Codirecteur de recherche

Jean-François Blais  
INRS Centre Eau Terre Environnement



## REMERCIEMENTS

Je tiens sincèrement à remercier et à témoigner toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour cette expérience de recherche enrichissante et pleine d'intérêts qu'elles m'ont fait vivre au sein de la famille Assainissement du Centre ETE à l'INRS.

Je tiens à remercier, en tout premier lieu, mon directeur de recherche Guy Mercier, pour m'avoir acceptée en maîtrise, pour son aide et la confiance qu'il m'a accordée économiquement et psychologiquement durant mon projet, et pour son encadrement efficace, inspirant, encourageant, infaillible et valorisant.

La seconde personne que je souhaite remercier, est mon co-directeur de recherche Jean-François Blais, qui m'a accompagnée tout au long du projet, pour son aide précieuse et ses conseils ingénieux, et plus particulièrement pour le travail qu'il a réalisé sur le modèle économique et l'utilisation du logiciel des plans d'expériences malgré son emploi du temps très chargé.

Je remercie également Luc Chabot, Chef de Service Environnement à Arcelor Mittal Montréal Inc., de m'avoir accueillie et intégrée chaleureusement au sein de l'équipe Environnement lors de mon stage Mitacs Accélération, et mon encadrant de stage Jean-Pierre Bernier, pour son accueil avec plein d'égards et son aide dans la recherche de documentation.

Ensuite, j'adresse mes remerciements à Myriam Chartier qui a consacré un temps énorme sur mon projet, qui m'a aidée dans les moindres détails de mes manipulations au laboratoire, pour sa disponibilité, son enthousiasme éternel et ses précieux conseils. Je remercie aussi l'ensemble de l'équipe du Labo Lourd, Sabrine Metahni, Vincent Taillard, Karima Guemiza, Catherine Gauthier-Dion, Philippe Jobin et Malika Bendouz, pour leur accompagnement joyeux et leurs conseils valorisants.

Il m'est évidemment impossible de poursuivre ces remerciements sans mentionner Julien Mocellin, étudiant en doctorat sur le même projet, avec qui j'ai travaillé étroitement et avec qui j'ai partagé toutes mes moments de réussite et d'échec ainsi que Lucie Coudert qui m'a supportée et soutenue moralement et académiquement tout au long de ma période de

rédaction et Nassima Kemache, qui m'a beaucoup accompagnée et aidée durant la rédaction. Je tiens à remercier aussi tout le personnel du centre-ville, Alia Ben Ghachem, Leila Ghorbel, Kulchaya Tanong, Ikbel Mouedhen, Emmanuelle Cecchi, Lan Huong Tran et Louis-César Pasquier. Je remercie également ma stagiaire, Mélanie Pagès, pour sa contribution de haute qualité dans les manipulations portant sur le traitement des effluents par précipitation.

Je souhaite également remercier tous mes collègues de stage et mes collègues de l'INRS qui m'ont apportée de l'aide durant cette maîtrise, Evelyne Desaulniers, Gabrièle Girouard, François-Michel Ouellet, Jolanda Tremblay et Anna Vrontakis à Arcelor Mittal , Suzanne Dussault et Johanne Desrosiers au niveau administratif et Stéfane Prémont, René Rodrigue, Jean-François Dutil, Anissa Bensadoune et Arnaud De Coninck au niveau analytique, sans qui ne je n'aurais pu accomplir mon projet de maîtrise jusqu'au bout.

Un grand merci à toute ma famille et tous mes amis, particulièrement à mes parents et à mon chum pour leur soutien et leur patience dans les périodes difficiles.

Si toutefois j'avais omis de citer une personne, qu'elle reçoive en plus de mes remerciements, mes plus sincères excuses.

## RÉSUMÉ

Au cours des dernières décennies, le recyclage des ferrailles dans la fabrication de l'acier s'est généralisé avec la prolifération des fours à arc électriques (EAF). Bien que ce soit un outil puissant dans la production de l'acier, cette technologie produit également des émissions polluantes parmi lesquelles des poussières, composées principalement d'oxydes métalliques. Les poussières d'aciérie (PA) ont été classées dans la catégorie des déchets dangereux par différents organismes gouvernementaux au Canada et à l'international comme l'Agence de Protection de l'Environnement des États-Unis (United States Environmental Protection Agency - USEPA), en raison du potentiel risque de lixiviation des métaux toxiques présents dans les résidus tels que le Cd, le Cr et le Pb. Cependant, la présence de Zn en fortes concentrations dans ces poussières fait de ce résidu un déchet potentiellement valorisable. Plus de 3,7 Mt de PA sont produites chaque année à travers le monde. Les procédés hydrométallurgiques sont plus souvent utilisés que les procédés pyrométallurgiques pour la décontamination et la valorisation des PA car ils génèrent moins de pollution et possèdent des coûts d'opération moins élevés. Dans ce projet de maîtrise, de nombreux essais ont été menés afin de développer un procédé hydrométallurgique permettant de récupérer le Zn présent dans les PA sous une forme valorisable (Zn métallique,  $Zn(OH)_2$ , etc.), tout en traitant les autres métaux lourds toxiques présents initialement dans les poussières, dans le but de générer un résidu final non dangereux pour l'environnement.

La première partie de ce projet a consisté à réaliser une étude bibliographique approfondie sur les différents procédés hydrométallurgiques existants permettant de récupérer les métaux présents dans les cendres de sidérurgie. Une caractérisation chimique et morphologique des échantillons de PA fournies par Arcelor Mittal Montréal Inc. a ensuite été réalisée. Des analyses par ICP-AES, DRX et MEB ont été réalisées afin d'étudier les propriétés chimiques, minéralogiques et morphologiques de ces résidus.

Pour les essais de lixiviation, l'acide sulfurique a été appliqué dans un premier temps comme agent de lixiviation en raison de son faible coût. Une étude cinétique de la réaction de lixiviation en milieu acide, ainsi que deux séries d'expérimentations d'optimisation des conditions opératoires ont été réalisées. La méthodologie des plans d'expériences Box Behnken a été utilisée afin d'identifier les paramètres opératoires ayant une influence sur la solubilisation des métaux et d'évaluer les conditions optimales des procédés de lixiviation en milieu acide et basique. La lixiviation basique a été abandonnée en raison des faibles rendements de solubilisation obtenus pour le Pb et le Zn sur l'ensemble du domaine expérimental testé. Un taux d'extraction du Zn de 70% a été atteint dans les conditions optimales du procédé de lixiviation en milieu acide ( $[H_2SO_4] = 1\text{ M}$ , S/L ratio = 15% (p/p),  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Le Pb, quant à lui, reste toujours insoluble dans les conditions de lixiviation acide.

Par la suite, un procédé de lixiviation combinant des étapes de lixiviation acide et basique a été testé dans le but d'améliorer la solubilisation du Zn et du Pb présents initialement dans les poussières d'aciérie. Malheureusement, malgré toutes les conditions testées, le résidu sortant du procédé n'atteint pas le critère défini dans la réglementation québécoise pour le Pb lors du test TCLP (Toxicity characteristic leaching procedure). Par conséquent, la méthode a été abandonnée. Par la suite, un inertage du Pb en présence d'acide phosphorique a été réalisé suite aux étapes de lixiviation acide. Les critères du test TCLP ont été atteints pour le Pb après les premiers essais d'inertage. Cependant, une optimisation des paramètres opératoires du procédé d'inertage devra être étudiée.

De grandes quantités d'effluents acides contenant des teneurs élevées en Zn et en Fe ont été produites au cours du procédé de lixiviation acide optimisé. Différents modes de récupération du Zn, basés principalement sur la précipitation sélective et/ou l'électrodéposition, ont été étudiés dans le but de valoriser le Zn présent dans les effluents acides. Les essais de précipitation sélective ont été menés sur 1 kg de lixiviat avec une étape préalable d'enlèvement du Fe par oxydation des ions ferreux en ions ferriques. Différentes conditions opératoires (agents d'oxydation, agents de précipitation, pH) ont été testées afin de précipiter le Zn sous forme d'hydroxydes ou de sulfures purs. Les résultats ont permis de montrer l'efficacité de la

précipitation sélective du Zn avec une pureté de  $\text{Zn(OH)}_2$  de plus de 70% après l'enlèvement des impuretés par oxydation et précipitation sélective du fer. Le traitement des effluents issus des étapes de lixiviation par électrodéposition a permis de déposer une poudre de zinc ayant une pureté de plus de 95% sur la cathode en acier. Les essais d'optimisation des paramètres opératoires (durée de l'électrodéposition, intensité de courant appliquée) ont été réalisés sur des solutions synthétiques, puis ont été testées sur les lixiviats générés lors du procédé de décontamination et de valorisation du Zn présent dans les PA. Pour les essais réalisés sur le lixiviat, plus de 75% du Zn présent en solution a été déposé sur la cathode après 150 min avec une intensité de courant fixée à 10 A (densité de courant =  $11,4 \text{ mA/cm}^2$ ).

Ces résultats obtenus lors du développement de ce procédé de lixiviation et de valorisation du Zn présent dans les effluents générés s'avèrent encourageants d'un point de vue efficacité et faisabilité économique, permettant d'envisager une application industrielle du procédé et une application plus vaste aux autres résidus ayant des compositions chimiques comparables.

**Mots-clés:** Poussières d'aciérie (PA), Lixiviation acide, Plan d'expériences, Précipitation sélective, Électrodéposition



## ABSTRACT

Over the recent decades, the recycling of scrap in steel production is becoming more and more important with the proliferation of electric arc furnace plants (EAF). Although this technology is considered as a powerful tool in steel production, it produces emissions including dusts, mainly composed of metallic oxides. The steel dusts were classified as hazardous wastes by several governmental agencies in Canada and across the world (United States Environmental Protection Agency in the USA) due to the potential risks of toxic metals leaching such as Cd, Cr and Pb from the residues. However, the presence of high concentrations of Zn in steel dusts converts these wastes into attractive recoverable residual wastes. Across the world, more than 3.7 Mt of steel dusts are produced annually. Usually, hydrometallurgical processes are more commonly used than pyro-metallurgical processes for the decontamination and the recovery of steel dusts due to their low operating costs and their smaller impacts on the environment.

In the present research project, several assays were conducted in order to develop an efficient and economically viable hydrometallurgical process able to remove toxic metals initially present in the dusts in order to produce a non-hazardous residue and to recover Zn from EAF dusts in a marketable form (metal Zn, Zn (OH)<sub>2</sub>, etc.). The first part of this project was to conduct a literature review on the different existing hydrometallurgical processes allowing the removal of metals from EAF dusts. A chemical and morphological characterization of EAF dusts samples provided by ArcelorMittal Montreal Inc. was then performed. Indeed, a characterization based on ICP-AES, XRD and SEM analysis was conducted to study the chemical, the mineralogical and the morphological aspects of these residues.

Sulfuric acid was used as a leaching agent during the leaching tests because of its low cost and its high efficiency to solubilize metals from solid matrix. Kinetic studies of the solubilization of metals in an acidic medium followed by two series of optimization experiments of the operating conditions were performed. The Box Behnken methodology was used to identify the influence of different operating parameters on the solubilization of metals and to determine the optimal conditions of both leaching processes in acidic and alkaline media. The alkaline leaching process

was abandoned because of its low performances of Pb and Zn solubilization obtained on the entire experimental region. Under optimal conditions ( $[H_2SO_4] = 1\text{ M}$ , S/L ratio = 15% (w/w),  $T = 20^\circ\text{C}$ ), more than 70% of Zn was solubilized whereas Pb still remains insoluble in acidic leaching conditions.

Then, a combination of acidic and alkaline leaching steps was tested in order to improve the solubilization of Zn and Pb initially present in the EAF dusts. Unfortunately, despite all the conditions tested, the final EAF residue does not reach the criterion defined in the TCLP test (Toxicity characteristic leaching procedure) for the Pb. Therefore, the performances of the immobilization of Pb in the presence of phosphoric acid were studied on the residues coming out of the acidic leaching steps. After the Pb immobilization step, the residues meet the TCLP criteria defined for Pb. However, an optimization of the operating parameters of the immobilization process should be done.

Large amounts of effluents containing high concentrations of Zn and Fe were produced during the acidic leaching process. Different methods of zinc recovery, mainly based on the selective precipitation and/or electrodeposition, have been studied in order to remove the Zn from the acidic effluent and to recover it in its purest form; increasing its potential of valorization. The selective precipitation experiments were conducted on 1 kg of leachate. In order to allow a selective recovery of Zn, a preliminary oxidation of ferrous ions into ferric ions followed by the precipitation of iron at pH 3-4 was performed. Different operating conditions (oxidizing agents, neutralizing agents and pH values) were tested to precipitate Zn under hydroxides or sulfides precipitates. The results showed that after impurities removals by oxidation and selective precipitation of Fe at pH = 4, a precipitate of  $Zn(OH)_2$  with a purity higher than 70% was obtained at pH = 7. The electrodeposition of Zn, carried out on steel cathodes, allowed a recovery of Zn with a purity of 95%. The optimization of the operating parameters (duration of electroplating, applied intensity) were first performed on synthetic solutions and were then tested on the leachates produced during the decontamination process. For the experiments conducted on the leachate coming from the decontamination process, more than 75% of Zn

present in the leachate was deposited on the cathode after 150 min with a current density set at 10 A (current density = 11.4 mA/cm<sup>2</sup>).

The different results obtained during the development of this leaching process and the recovery of Zn present in the generated effluents were very promising in terms of performances and operational costs; allowing us to consider an industrial application of this process to respond to the actual problematic of EAF dusts disposal.

**Key words:** EAF dusts, Acid leaching, Box Behnken methodology, Selective precipitation, Electrodeposition.



# TABLE DES MATIÈRES

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>III</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IX</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>XVII</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>XXI</b>
<b>LISTE DES ÉQUATIONS</b> .....	<b>XXVII</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b> .....	<b>XXIX</b>
<b>1 INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
1.1 CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE.....	2
1.2 OBJECTIF DU PROJET DE RECHERCHE.....	4
1.3 ORIGINALITÉ DU PROJET.....	6
<b>2 REVUE DE LITTÉRATURE</b> .....	<b>7</b>
2.1 GÉNÉRALITÉS SUR LA PRODUCTION DE L'ACIER .....	7
2.1.1 <i>Fabrication de l'acier dans un convertisseur à oxygène (BOF)</i> .....	9
2.1.2 <i>Fabrication de l'acier dans un four à arc électrique (EAF)</i> .....	11
2.1.3 <i>Poussières de four à arc électrique</i> .....	13
2.2 GÉNÉRALITÉS ET TOXICITÉS DES COMPOSÉS INORGANIQUES PRÉSENTS DANS LES POUSSIÈRES D'EAF .....	15
2.2.1 <i>Fer</i> .....	15
2.2.2 <i>Zinc</i> .....	16
2.2.3 <i>Plomb</i> .....	17
2.3 RÈGLEMENTS ACTUELS DE GESTION DES POUSSIÈRES.....	19
2.4 RECYCLAGE ET VALORISATION DES POUSSIÈRES D'ACIÉRIE.....	21
2.4.1 <i>Filière pyrométallurgique</i> .....	21
2.4.2 <i>Filière hydrométallurgique</i> .....	23
2.4.3 <i>Inertage du plomb</i> .....	32
2.5 PROCÉDÉS DE VALORISATION DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES EFFLUENTS.....	35
2.5.1 <i>Précipitation et coagulation-floculation</i> .....	35
2.5.2 <i>Cémentation</i> .....	37
2.5.3 <i>Électrodéposition</i> .....	39
2.6 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	40
<b>3 MATÉRIEL ET MÉTHODES</b> .....	<b>43</b>

3.1	DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE .....	43
3.1.1	<i>Caractérisation physique, chimique et morphologique des poussières d'aciérie étudiées</i> .....	44
3.1.2	<i>Élaboration d'un procédé de solubilisation des métaux présents dans ces résidus</i> .....	45
3.1.3	<i>Optimisation du procédé de solubilisation et de décontamination à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences</i> .....	45
3.1.4	<i>Élaboration d'un procédé d'inertage des métaux toxiques</i> .....	46
3.1.5	<i>Récupération des métaux valorisables par précipitation-coagulation et/ou électrodéposition</i> .....	46
3.1.6	<i>Étude technico-économique</i> .....	48
3.2	MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE .....	49
3.2.1	<i>Caractérisation des échantillons de poussières d'aciérie</i> .....	49
3.2.2	<i>Décontamination des poussières d'EAF</i> .....	55
3.2.3	<i>Traitement des effluents</i> .....	66
3.2.4	<i>Mesures analytiques</i> .....	73
<b>4</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION</b> .....	<b>77</b>
4.1	CARACTÉRISATION DES POUSSIÈRES D'ACIÉRIE.....	77
4.1.1	<i>Propriétés physiques des PA</i> .....	77
4.1.2	<i>Caractérisation chimique des PA</i> .....	79
4.1.3	<i>Caractérisation minéralogique et morphologique des PA</i> .....	82
4.1.4	<i>Évaluation de la disponibilité des métaux</i> .....	86
4.2	PERFORMANCES DU PROCÉDÉ DE LIXIVIATION DES PA.....	88
4.2.1	<i>Solubilisation des éléments inorganiques présents dans les PA en milieu acide</i> .....	88
4.2.2	<i>Solubilisation des éléments inorganiques présents dans les PA en milieu basique</i> .....	107
4.2.3	<i>Couplage de la lixiviation acide et basique</i> .....	122
4.3	INERTAGE DU PLOMB .....	124
4.4	CARACTÉRISATION ET TRAITEMENT DES EFFLUENTS .....	128
4.4.1	<i>Caractérisation des effluents</i> .....	128
4.4.2	<i>Traitement des effluents par précipitation-coagulation</i> .....	130
4.4.3	<i>Traitement des effluents et valorisation de Zn par électrodéposition</i> .....	157
4.4.4	<i>Comparaison des différentes méthodes de traitement et de valorisation des effluents</i> .....	171
<b>5</b>	<b>ÉTUDE TECHNICO-ECONOMIQUE</b> .....	<b>173</b>
5.1	SCHÉMA DE PROCÉDÉ.....	173
5.2	DÉFINITION DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES ET D'EXPLOITATION .....	173
5.3	BILANS MASSIQUE ET VOLUMIQUE .....	181

5.4	DIMENSIONNEMENT DES EQUIPEMENTS.....	186
5.5	COUTS D'INVESTISSEMENT EN CAPITAUX .....	186
5.6	REVENUS .....	189
5.7	BILAN DES COUTS ET REVENUS TOTAUX D'EXPLOITATION DU PROCEDE.....	189
<b>6</b>	<b>CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....</b>	<b>195</b>
<b>7</b>	<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>199</b>
<b>ANNEXE 1</b>	<b>.....</b>	<b>207</b>
<b>ANNEXE 2</b>	<b>.....</b>	<b>209</b>
<b>ANNEXE 3</b>	<b>.....</b>	<b>211</b>



## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 2-1	COMPOSITION (%) DES POUSSIÈRES D'ACIÉRIE RENCONTRÉES EN FONCTION DE LA QUANTITÉ DE FERRAILLE UTILISÉE LORS DE LA PRODUCTION DE L'ACIER PAR LE PROCÉDÉ EAF .....	14
TABLEAU 2-2	QUELQUES PROCÉDÉS PYROMÉTALLURGIQUES MIS EN PLACE POUR LE RECYCLAGE DES POUSSIÈRES D'EAF .....	23
TABLEAU 2-3	EFFICACITÉ DE SOLUBILISATION DU ZN ET DU FE PRÉSENTS DANS LES POUSSIÈRES D'EAF PAR LIXIVIATION EN MILIEU ACIDE .....	31
TABLEAU 3-1	DEFINITION DES DONNEES POUR L'OPTIMISATION DES CONDITIONS DE LIXIVIATION: ETENDUE DU DOMAINE EXPERIMENTAL ET DEFINITION DES NIVEAUX POUR CHAQUE PARAMETRE .....	62
TABLEAU 3-2	RÉCAPITULATIF DES 17 EXPÉRIENCES ATTRIBUÉES POUR CHAQUE NIVEAU DU FACTEUR CATÉGORIQUE (1 REPRÉSENTE LE NIVEAU MAXIMUM DU DOMAINE D'EXPÉRIENCES, -1 REPRÉSENTE LE NIVEAU MINIMUM DU DOMAINE D'EXPÉRIENCES ET 0 REPRÉSENTE LA VALEUR CENTRALE).....	64
TABLEAU 4-1	TAUX D'HUMIDITÉ (%) DES PA ÉTUDIÉES MESURÉS EN TRIPLICATAS .....	78
TABLEAU 4-2	DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES PRÉSENTES DANS LES PA ÉTUDIÉES .....	79
TABLEAU 4-3	TENEURS EN MÉTAUX (EN MG/KG) MESURÉES DANS LES ÉCHANTILLONS DE PA ÉTUDIÉES ET RÉPARTITION DES ÉLÉMENTS PRINCIPAUX PRÉSENTS DANS LES POUSSIÈRES.....	80
TABLEAU 4-4	COMPOSITION (%) EN OXYDES MÉTALLIQUES ET PERTE AU FEU DES PA (PA) SÉCHÉES PUIS CONVERTIE EN BASE HUMIDE.....	81
TABLEAU 4-5	TENEURS EN MÉTAUX (MG/L) MESURÉES DANS LES LIXIVIATS ISSUS DU TEST TCLP RÉALISÉ SUR LES PA ÉTUDIÉES .....	87
TABLEAU 4-6	MATRICE EXPÉRIMENTALE ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX (RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU ZN ET MN, EXPRIMÉS EN %) OBTENUS AU COURS DES 51 ESSAIS RECOMMANDÉS PAR LE LOGICIEL <i>EXPERT DESIGN 8.0</i> ( $[Zn]_i = 123\ 000$ MG/KG ET $[Mn]_i = 14\ 300$ MG/KG) .....	93
TABLEAU 4-7	SIGNIFICATIVITÉ DES MODÈLES QUADRATIQUES ÉTABLIS POUR DÉCRIRE LA SOLUBILISATION DU ZN ET DU MN PRÉSENTS DANS LES PA (A: TEMPÉRATURE, B: $[H_2SO_4]$ , C: DENSITÉ DE PULPE ET D: NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION) .....	95
TABLEAU 4-8	RÉCAPITULATIF DES INDICATEURS BASÉS SUR LA RÉGRESSION LINÉAIRE POUR LES MODÈLES ÉTABLIS DE SOLUBILISATION DU ZN ET DU MN.....	96
TABLEAU 4-9	SIGNIFICATIVITÉ DES FACTEURS ET DE LEURS INTERACTIONS POUR LES MODÈLES MATHÉMATIQUES DÉFINIS PAR LE LOGICIEL <i>DESIGN EXPERT 8.0</i> POUR LA SOLUBILISATION DU ZN ET DU MN .....	99
TABLEAU 4-10	SOLUTIONS PROPOSÉES PAR LE LOGICIEL <i>EXPERT DESIGN 8.0</i> POUR MAXIMISER LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU ZN ET DU MN ET MINIMISER LES COÛTS DE DÉCONTAMINATION ET DE VALORISATION DES POUSSIÈRES D'EAF .....	106

TABLEAU 4-11	COMPARAISON DES RENDEMENTS D'EXTRACTION DU ZN ET DU MN PRÉSENTS DANS LES POUSSIÈRES D'EAF PRÉDITS ET OBTENUS EXPÉRIMENTALEMENT DANS LES CONDITIONS OPÉRATOIRES OPTIMISÉES À L'AIDE DU LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0.....	107
TABLEAU 4-12	PLAN D'EXPÉRIMENTATIONS ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX (RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU ZN ET Pb, EXPRIMÉS EN %) ([Zn] <sub>i</sub> = 123 000 MG/KG, [Pb] <sub>i</sub> = 9 990 MG/KG).....	108
TABLEAU 4-13	SIGNIFICATIVITÉ DES MODÈLES QUADRATIQUES ÉTABLIS POUR DÉCRIRE LA SOLUBILISATION DU ZN ET DU Pb (A: TEMPÉRATURE, B: [NAOH], C: RATIO S/L ET D: NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION).....	110
TABLEAU 4-14	TABLEAU DES INDICATEURS BASÉS SUR LA RÉGRESSION LINÉAIRE POUR LES MODÈLES DE SOLUBILISATION DU ZN ET DU Pb ÉTABLIS.....	112
TABLEAU 4-15	SIGNIFICATIVITÉ DES FACTEURS ET DE LEURS INTERACTIONS POUR LES MODÈLES MATHÉMATIQUES DÉFINIS PAR LE LOGICIEL DESIGN EXPERT 8.0 POUR LA SOLUBILISATION DU ZN ET DU Pb.....	114
TABLEAU 4-16	SOLUTIONS PROPOSÉES PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR MAXIMISER LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU ZN ET DU Pb PRÉSENTS DANS LES PA ÉTUDIÉES PAR LIXIVIATION EN MILIEU BASIQUE.....	121
TABLEAU 4-17	TENEURS EN Cr ET EN Pb MESURÉES DANS LES TESTS DE TCLP RÉALISÉS EN TRIPLICATA SUR LES ÉCHANTILLONS DE POUSSIÈRES OBTENUS APRÈS COUPLAGE DES PROCÉDÉS DE LIXIVIATION A+B ET B+A.....	123
TABLEAU 4-18	TENEUR EN Pb LIXIVIÉ AU COURS DU TEST DE TCLP RÉALISÉ EN DUPLICATA SUR LES RÉSIDUS OBTENUS APRÈS UNE ÉTAPE D'INERTAGE DU Pb EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTES QUANTITÉS EN ACIDE PHOSPHORIQUE (RATIO S/L = 15%, TEMPS = 10 MIN, T = 20°C).....	125
TABLEAU 4-19	RÉSULTATS DES TESTS TCLP RÉALISÉS SUR LES RÉSIDUS FINAUX OBTENUS EN FONCTION DES DIFFÉRENTES SÉQUENCES DE TRAITEMENT UTILISÉES.....	126
TABLEAU 4-20	RÉSULTATS DU TEST TCLP RÉALISÉS EN DUPLICATAS SUR LES ÉCHANTILLONS OBTENUS APRÈS L'INERTAGE DU Pb ([H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ]= 8ML/L) RÉALISÉS E TRIPLICATAS.....	128
TABLEAU 4-21	TENEURS MOYENNES EN MÉTAUX (MG/L) MESURÉES DANS LES EFFLUENTS ACIDES ISSUS DU PROCÉDÉ DE LIXIVIATION ACIDE APPLIQUÉ AUX PA.....	129
TABLEAU 4-22	ÉVOLUTION DES PARAMÈTRES ET DE LA TENEUR RÉSIDUELLE EN MÉTAUX PRÉSENTS DANS LE SURNAGENT LORS DE L'OXYDATION À L'AIR RÉALISÉE APRÈS PRÉCIPITATION TOTALE À pH = 7,0 EN FONCTION DU TEMPS D'AÉRATION.....	135
TABLEAU 4-23	TAUX D'ENLÈVEMENT DU Fe ET DE RE-SOLUBILISATION DU ZN OBTENUS APRÈS 21 H D'OXYDATION À L'AIR ET AJUSTEMENT DU pH DU SURNAGEANT À 3,5 ([Fe] <sub>i</sub> = 9 000 MG/L, [Zn] <sub>i</sub> = 10 400 MG/L).....	137
TABLEAU 4-24	RÉPARTITIONS DES DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS LES PRÉCIPITÉS DE Zn(OH) <sub>2</sub> OBTENUS PAR PRÉCIPITATION À pH = 7,0 DU SURNAGEANT 1 EN PRÉSENCE DE NAOH ET EN FONCTION DU FACTEUR DE DILUTION UTILISÉ.....	150
TABLEAU 4-25	PROPORTION DE MÉTAUX PRÉSENTS PRINCIPALEMENT DANS LE PRÉCIPITÉ DE ZNS ISSU DE LA PRÉCIPITATION À pH = 7 EN PRÉSENCE DE Na <sub>2</sub> S DU ZN PRÉSENT DANS LE SURNAGEANT 1.....	155

TABLEAU 4-26	PROPORTION (%) DES ÉLÉMENTS PRINCIPALEMENT PRÉSENTS DANS LE PRÉCIPITÉ DE $Zn(OH)_2$ ISSU DE LA PRÉCIPITATION À $pH = 7$ EN PRÉSENCE DE $Ca(OH)_2/NaOH$ DU $Zn$ PRÉSENT DANS LE SURNAGEANT 1 .....	156
TABLEAU 4-27	COMPARAISON DE DIFFÉRENTS MÉTHODES DE PRÉCIPITATION DU $Zn$ APRÈS OXYDATION PAR $H_2O_2$ À $pH 7,0$ .....	157
TABLEAU 4-28	COMPARAISON DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS DE LIXIVIATION ISSUS DE LA LIXIVIATION DES PA EN FONCTION DU NOMBRE D'ÉTAPES, DE LA FACILITÉ DE MISE EN ŒUVRE, DE LA PRODUCTION DE DÉCHETS ET DU TYPE DE PRODUIT FINAL DE $Zn$ .....	171
TABLEAU 5-1	PARAMÈTRES D'EXPLOITATION DÉFINIS POUR LE DÉVELOPPEMENT DE L'ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES POUSSIÈRES D'EAF .....	176
TABLEAU 5-2	PARAMÈTRES DE CAPITAUX DÉFINIS POUR LE DÉVELOPPEMENT DE L'ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES POUSSIÈRES D'EAF .....	177
TABLEAU 5-3	PARAMÈTRES OPÉRATOIRES DU PROCÉDÉ DE RÉMÉDIATION DÉFINIS LORS DE L'ÉTAPE DE LIXIVIATION BASÉE SUR LES ESSAIS RÉALISÉS À L'ÉCHELLE LABORATOIRE .....	178
TABLEAU 5-4	PARAMÈTRES OPÉRATOIRES DU PROCÉDÉ DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS BASÉ SUR LES ESSAIS RÉALISÉS À L'ÉCHELLE LABORATOIRE .....	179
TABLEAU 5-5	BILAN MASSIQUE ET VOLUMIQUE POUR ÉTAPE DE LIXIVIATION DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES POUSSIÈRES D'EAF DÉVELOPPÉ .....	183
TABLEAU 5-6	BILAN MASSIQUE ET VOLUMIQUE POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR PRÉCIPITATION .....	184
TABLEAU 5-7	BILAN MASSIQUE ET VOLUMIQUE POUR LE TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR ÉLECTRODÉPOSITION .....	185
TABLEAU 5-8	RÉCAPITULATIF DES COÛTS TOTAUX D'INVESTISSEMENT POUR LE PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES PA ET DE VALORISATION DU $Zn$ PAR PRÉCIPITATION .....	187
TABLEAU 5-9	RÉCAPITULATIF DES COÛTS TOTAUX D'INVESTISSEMENT PAR LE PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES PA ET DE VALORISATION DU $Zn$ PAR ÉLECTRODÉPOSITION .....	188
TABLEAU 5-10	BILAN DES COÛTS ET REVENUS TOTAUX D'EXPLOITATION DU PROCÉDÉ PAR LIXIVIATION ACIDE DES POUSSIÈRES D'EAF ET TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR PRÉCIPITATION (PROCÉDÉ 1) EN FONCTION DE LA CAPACITÉ DE TRAITEMENT DE L'USINE (REVENUS DE $Zn(OH)_2$ EST ESTIMÉ À 1,2 \$/kg) .....	191
TABLEAU 5-11	BILAN DES COÛTS ET REVENUS TOTAUX D'EXPLOITATION DU PROCÉDÉ PAR LIXIVIATION ACIDE DES POUSSIÈRES D'EAF ET TRAITEMENT DES EFFLUENTS PAR PRÉCIPITATION/ÉLECTRODÉPOSITION (PROCÉDÉ 2) EN FONCTION DE LA CAPACITÉ DE TRAITEMENT DE L'USINE (REVENUS DE $Zn$ MÉTALLIQUE EST ESTIMÉ À 5 \$/kg) .....	192



## LISTE DES FIGURES

FIGURE 2-1	LOCALISATION DES ACIÉRIES INTÉGRÉES ET NON INTÉGRÉES PRÉSENTES AU CANADA (TIRÉ DE ENVIRONNEMENT CANADA, 2014) .....	7
FIGURE 2-2	PHOTOGRAPHIE DE LA FERRAILLE PRÉSENTE DANS LES SITES D'ENFOUISSEMENT ET POUVANT ÊTRE RECYCLÉE (TIRÉ DE ARCELOR MITTAL MONTRÉAL INC., 2015) .....	8
FIGURE 2-3	SCHEMA REPRESENTATIF DU PROCÉDÉ BOF DE FABRICATION DE L'ACIER (AISE, 1998).....	10
FIGURE 2-4	REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DU FOUR À ARC ÉLECTRIQUE (ADAPTÉ DE TREMPLETON, 2012) .....	12
FIGURE 2-5	PRINCIPAUX USAGES DU ZN (ADAPTÉ DE INTERNATIONAL ZINC ASSOCIATION, 2010) .....	17
FIGURE 2-6	SCHEMA DE TRAITEMENT DU PROCÉDÉ REZEDA (CHARPENTIER <i>ET AL.</i> , 2008).....	26
FIGURE 2-7	ÉTAPES DE PRÉCIPITATION-COAGULATION-FLOCCULATION DU FE DISSOUS SOUS FORME D'HYDROXYDES (HAMBURG, 2005) .....	35
FIGURE 2-8	PRINCIPAUX POTENTIELS D'OXYDO-RÉDUCTION DE COUPLES DE MÉTAUX DANS DES CONDITIONS STANDARDS (DONNÉE FOURNIES PAR CHARPENTIER <i>ET AL.</i> (2008)).....	38
FIGURE 3-1	PYCNUMÈTRE À HÉLIUM (FOLIO INSTRUMENTS INC. ACCUPYC 1330).....	50
FIGURE 3-2	MONTAGE DU SYSTÈME D'AGITATION (ROUE DE LIXIVIATION) UTILISÉ LORS DES TESTS TCLP .....	53
FIGURE 3-3	ÉCHANTILLONS LAISSÉS À CHAUFFER DANS LE FOUR PENDANT 12 H PUIS À REFROIDIR PENDANT UNE NUIT .....	54
FIGURE 3-4	SCHEMA GÉNÉRAL DES DIFFÉRENTES ÉTAPES D'UN PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DE DÉCHETS SOLIDES PAR VOIE HYDROMÉTALLURGIQUE .....	56
FIGURE 3-5	ÉQUIPEMENTS DE DÉCONTAMINATION DES POUSSIÈRES D'EAF UTILISÉS À L'ÉCHELLE LABORATOIRE: A. ERLNMEYER À CHICANES D'UNE CAPACITÉ DE 500 ML, B. TABLE OSCILLANTE AVEC BAIN-MARIE, C. SÉPARATION S/L PAR CENTRIFUGATION.....	57
FIGURE 3-6	PHOTOGRAPHIE DES ÉQUIPEMENTS UTILISÉS POUR LA DÉCONTAMINATION DES POUSSIÈRES À L'ÉCHELLE INTERMÉDIAIRE: A. CUVE DE LIXIVIATION COMPORTANT TROIS CHICANES, B. MONTAGE DE LIXIVIATION AVEC UNE HÉLICE D'AGITATION C. SÉPARATION S/L PAR CENTRIFUGATION .....	58
FIGURE 3-7	REPRÉSENTATION GÉOMÉTRIQUE DU DOMAINE EXPÉRIMENTAL D'UN PLAN BOX BEHNKEN (JUN <i>ET AL.</i> , 2003) .....	63
FIGURE 3-8	SCHEMA DU PROCÉDÉ DE PRÉCIPITATION-COAGULATION APPLIQUÉ SUR LE LIXIVIAT 1 AFIN DE VALORISER LE ZN SOLUBILISÉ LORS DES ÉTAPES DE LIXIVIATION EN MILIEU ACIDE .....	67
FIGURE 3-9	PHOTOGRAPHIE DU SYSTÈME D'ÉLECTRODÉPOSITION (A.) COMPOSÉ DE CATHODES EN Ti/IR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ET D'ANODES EN ACIER OU EN ALUMINIUM (DE GAUCHE À DROITE) (B.) .....	73
FIGURE 4-1	PHOTOGRAPHIE DES ÉCHANTILLONS FOURNIS PAR ARCELOR MITTAL INC. ....	77
FIGURE 4-2	RÉPARTITION GRANULOMÉTRIQUE DES PARTICULES DE PA ÉTUDIÉES .....	78
FIGURE 4-3	SPECTRE DRX DES PA ÉTUDIÉES.....	83
FIGURE 4-4	IMAGE GLOBALE EN ÉLECTRON SECONDAIRE (x 100) (À GAUCHE) ET EN EDS (À DROITE) DES PA ÉTUDIÉES.....	84

FIGURE 4-5	OXYDE DE MANGANÈSE EN ÉLECTRON SECONDAIRE (x 3 000) (À GAUCHE) ET EN EDS (À DROITE) D'UNE PARTICULE DE PA ÉTUDIÉES .....	85
FIGURE 4-6	IMAGE EN ÉLECTRONS RÉTRODIFFUSÉS (x 20 000) (À GAUCHE) ET EN EDS (À DROITE) D'UN GRAIN DE Pb CONTENU DANS LES PA ÉTUDIÉES.....	85
FIGURE 4-7	POIRE DE DIFFUSION DES ÉLECTRONS DANS L'ÉCHANTILLON (TIRÉ DE FERNANDEZ, 2003) .....	86
FIGURE 4-8	RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES PA EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE (0,5 M) EN FONCTION DU TEMPS DE RÉTENTION (S/L = 10% (p/v), T = 20°C).....	90
FIGURE 4-9	TENEURS EN ZN MESURÉES DANS LE LIXIVIAT EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE ET DU TEMPS DE RÉTENTION (S/L = 10% (p/v), T = 20°C) .....	91
FIGURE 4-10	VARIATION ENTRE LES RENDEMENTS MESURÉS EXPÉRIMENTALEMENT ET CEUX PRÉDITS PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU ZN .....	97
FIGURE 4-11	VARIATION ENTRE LES RENDEMENTS MESURÉS EXPÉRIMENTALEMENT ET CEUX PRÉDITS PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU Mn .....	97
FIGURE 4-12	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU ZN EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE ET DE LA TEMPÉRATURE (CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX = 10%, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2) .....	100
FIGURE 4-13	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU ZN EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX ET DE LA TEMPÉRATURE ([H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=0,50 M, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 1) .....	100
FIGURE 4-14	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU ZN EN FONCTION DE LA CONCENTRATION SOLIDES TOTAUX ET DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE (TEMPÉRATURE = 50°C, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2) .....	101
FIGURE 4-15	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU Mn EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ET DE LA TEMPÉRATURE (CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX = 10%, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2) .....	101
FIGURE 4-16	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU Mn EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX ET DE LA TEMPÉRATURE ([H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]=0,50 M, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2) .....	102
FIGURE 4-17	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU Mn EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX ET DE LA CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE (T = 50°C, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2) .....	102
FIGURE 4-18	COEFFICIENTS DES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS AYANT UNE INFLUENCE SIGNIFICATIVE SUR LES PERFORMANCES DE SOLUBILISATION DU ZN ET DU Mn PAR LIXIVIATION EN MILIEU ACIDE.....	104
FIGURE 4-19	VARIATION ENTRE LES RENDEMENTS MESURÉS EXPÉRIMENTALEMENT ET CEUX PRÉDITS PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU ZN EN MILIEU BASIQUE .....	113

FIGURE 4-20	VARIATION ENTRE LES RENDEMENTS MESURÉS EXPÉRIMENTALEMENT ET CEUX PRÉDITS PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU Pb EN MILIEU BASIQUE .....	113
FIGURE 4-21	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU Zn EN FONCTION DE LA CONCENTRATION BASIQUE ET DE LA TEMPÉRATURE (CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX = 10%, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2).....	116
FIGURE 4-22	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU Zn EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX ET DE LA TEMPÉRATURE ([NaOH]=0,50 M, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2).....	116
FIGURE 4-23	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU Zn EN FONCTION DE LA CONCENTRATION SOLIDES TOTAUX ET DE LA CONCENTRATION EN NaOH (TEMPÉRATURE = 50 °C, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2).....	117
FIGURE 4-24	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU Pb EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN NaOH ET DE LA TEMPÉRATURE (CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX = 10%, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2).....	117
FIGURE 4-25	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU Pb EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX ET DE LA TEMPÉRATURE ([NaOH]=0,50 M, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2).....	118
FIGURE 4-26	SURFACE DE RÉPONSES DU RENDEMENT DE SOLUBILISATION DU Pb EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SOLIDES TOTAUX ET DE LA CONCENTRATION EN NaOH (TEMPÉRATURE = 50 °C, NOMBRE D'ÉTAPES DE LIXIVIATION = 2).....	118
FIGURE 4-27	COEFFICIENTS DES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS SUR LES PERFORMANCES DE SOLUBILISATION DU Zn ET DU Pb PRÉSENTS DANS LES PA .....	120
FIGURE 4-28	ÉVOLUTION DES TENEURS RÉSIDUELLES EN Pb EN FONCTION DU pH LORS DE LA PRÉCIPITATION, EN PRÉSENCE DE NaOH, DU Pb PRÉSENT DANS LES EFFLUENTS ISSUS DE LA PREMIÈRE ÉTAPE DE LIXIVIATION DES POUSSIÈRES D'EAF ....	127
FIGURE 4-29	ÉVOLUTION DES TENEURS RÉSIDUELLES EN Fe, EN Mg ET EN Zn MESURÉES DANS LE SURNAGEANT EN FONCTION DU pH LORS DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION EN PRÉSENCE DE NaOH DES EFFLUENTS ACIDES ISSUS DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES POUSSIÈRES D'EAF .....	131
FIGURE 4-30	ÉVOLUTION DES TENEURS RÉSIDUELLES EN Mn ET EN Pb MESURÉES DANS LE SURNAGEANT EN FONCTION DU pH LORS DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION EN PRÉSENCE DE NaOH DES EFFLUENTS ACIDES ISSUS DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES POUSSIÈRES D'EAF .....	132
FIGURE 4-31	ÉVOLUTION DES TENEURS RÉSIDUELLES EN Fe, EN Mg ET EN Zn MESURÉES DANS LE SURNAGEANT EN FONCTION DU pH LORS DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION EN PRÉSENCE DE Mg(OH) <sub>2</sub> DES EFFLUENTS ACIDES ISSUS DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES POUSSIÈRES D'EAF .....	132
FIGURE 4-32	ÉVOLUTION DES TENEURS RÉSIDUELLES DU Mn ET DU Pb MESURÉES DANS LE SURNAGEANT EN FONCTION DU pH LORS DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION EN PRÉSENCE DE Mg(OH) <sub>2</sub> DES EFFLUENTS ACIDES ISSUS DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DES POUSSIÈRES D'EAF .....	133
FIGURE 4-33	CONCENTRATION DU Fe ET DU Zn DANS LE SURNAGEANT ISSU DE LA RE-SOLUBILISATION EN DIMINUANT LE pH DE 7,0 À 3,5 LORS DE L'ESSAI DE PRÉCIPITATION TOTALE APRÈS OXYDATION À L'AIR PENDANT 21 H .....	136
FIGURE 4-34	CONCENTRATION RÉSIDUELLE EN Fe MESURÉE DANS LE SURNAGEANT APRÈS OXYDATION DES IONS FERREUX EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ([Fe] <sub>i</sub> = 9 380 mg/L).....	139

FIGURE 4-35	CONCENTRATION RÉSIDUELLE EN ZN MESURÉE DANS LE SURNAGEANT APRÈS OXYDATION DES IONS FERREUX EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ([Zn] <sub>i</sub> = 13 600 MG/L).....	141
FIGURE 4-36	CONCENTRATIONS RÉSIDUELLES EN FE ET EN ZN MESURÉES DANS LE SURNAGEANT APRÈS OXYDATION EN PRÉSENCE DE 0,105 M DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ET PRÉCIPITATION SOUS FORME D'HYDROXYDES EN FONCTION DU PH DE PRÉCIPITATION .....	143
FIGURE 4-37	PHOTOGRAPHIE DE LA FORMATION DES FLOCS D'HYDROXYDES DE FE PRÉSENTS DANS LE SURNAGEANT DE PRÉCIPITATION À PH = 4,5 APRÈS OXYDATION DES IONS FERREUX EN PRÉSENCE DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	144
FIGURE 4-38	PHOTOGRAPHIE DE DÉCANTATION DE 50 ML DE BOUE APRÈS AJOUT DE 3 ML (À GAUCHE) ET DE 4 ML (À DROITE) D'UNE SOLUTION DE MAGNAFLOC E10 À 1 G/L APRÈS UNE HEURE DE DÉCANTATION.....	145
FIGURE 4-39	SCHÉMA REPRÉSENTANT L'ENCHAÎNEMENT DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION DU FE PRÉSENT DANS L'EFFLUENT ISSU DE LA PREMIÈRE ÉTAPE DE LIXIVIATION RÉALISÉE SUR LES POUSSIÈRES D'EAF .....	146
FIGURE 4-40	CONCENTRATION RÉSIDUELLE EN FE MESURÉE DANS LE SURNAGEANT APRÈS UNE SÉPARATION S/L PAR CENTRIFUGATION SUIVIE PAR L'AJOUT D'UN POLYMÈRE (MAGNAFLOC E10) EN FONCTION DE LA QUANTITÉ AJOUTÉE ..	147
FIGURE 4-41	PHOTOGRAPHIE D'UN PRÉCIPITÉ D'HYDROXYDE DE ZINC OBTENU APRÈS PRÉCIPITATION À PH 7,0 SUIVIE PAR UNE SÉPARATION S/L PAR CENTRIFUGATION DU SURNAGEANT 1 (FACTEUR DE DILUTION = 1) .....	149
FIGURE 4-42	SCHÉMA REPRÉSENTANT L'ENCHAÎNEMENT DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION DU ZN PRÉSENT DANS L'EFFLUENT ISSU DE LA PREMIÈRE ÉTAPE DE LIXIVIATION RÉALISÉE SUR LES POUSSIÈRES D'EAF .....	151
FIGURE 4-43	SCHÉMA REPRÉSENTANT L'ENCHAÎNEMENT DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION DU ZN PRÉSENT DANS L'EFFLUENT ISSU DE LA PREMIÈRE ÉTAPE DE LIXIVIATION RÉALISÉE SUR LES POUSSIÈRES D'EAF EN PRÉSENCE DE NaOH ET Na <sub>2</sub> S.....	153
FIGURE 4-44	SCHÉMA REPRÉSENTANT L'ENCHAÎNEMENT DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DU TRAITEMENT PAR PRÉCIPITATION-COAGULATION DU ZN PRÉSENT DANS L'EFFLUENT ISSU DE LA PREMIÈRE ÉTAPE DE LIXIVIATION RÉALISÉE SUR LES POUSSIÈRES D'EAF EN PRÉSENCE DE Ca(OH) <sub>2</sub> ET NaOH.....	153
FIGURE 4-45	CONCENTRATIONS EN FE ET EN ZN DANS LE SURNAGEANT APRÈS PRÉCIPITATION DU FE À PH 4,0-5,0 EN FONCTION DES AGENTS DE PRÉCIPITATION .....	154
FIGURE 4-46	INFLUENCE DE L'INTENSITÉ IMPOSÉE (A) ET DU TEMPS D'ÉLECTRODÉPOSITION (MIN) SUR LA RÉCUPÉRATION DU ZN PRÉSENT DANS LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE SIMULANT LA COMPOSITION DU SURNAGEANT 1 ([Zn] <sub>i</sub> = 11 600 MG/L) SUR UNE CATHODE EN ACIER INOXYDABLE .....	159
FIGURE 4-47	INFLUENCE DE L'INTENSITÉ IMPOSÉE (A) ET DU TEMPS D'ÉLECTRODÉPOSITION (MIN) SUR LE RENDEMENT D'EXTRACTION (R <sub>e</sub> ) DU ZN PRÉSENT DANS LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE SIMULANT LA COMPOSITION DU SURNAGEANT 1 ([Zn] <sub>i</sub> = 11 600 MG/L) ET ÉLECTRODÉPOSÉ SUR UNE CATHODE EN ACIER INOXYDABLE .....	160
FIGURE 4-48	INFLUENCE DU TYPE D'ÉLECTRODE ET DU TEMPS D'ÉLECTRODÉPOSITION SUR LA RÉCUPÉRATION DU ZN PRÉSENT DANS LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE ISSU DES PA ÉTUDIÉES (CONCENTRATION INITIALE DE ZN = 11 600 MG/L) .....	161

FIGURE 4-49	INFLUENCE DE TYPE D'ÉLECTRODE ET DU TEMPS D'ÉLECTRODÉPOSITION (MIN) SUR LE RENDEMENT D'EXTRACTION ( $R_e$ ) DU ZN (INTENSITÉ DE COURANT = 10 A) .....	162
FIGURE 4-50	INFLUENCE DU TEMPS D'ÉLECTRODÉPOSITION (MIN) SUR LA TENEUR RÉSIDUELLE EN ZN PRÉSENT DANS LE SURNAGEANT 1 ISSU DES PA ( $[Zn]_i = 11\ 600\ \text{MG/L}$ , $I = 10\ \text{A}$ , CATHODE EN ACIER INOXYDABLE) .....	164
FIGURE 4-51	INFLUENCE DU TEMPS D'ÉLECTRODÉPOSITION (MIN) SUR LE RENDEMENT D'EXTRACTION ( $R_e$ ) DU ZN (INTENSITÉ DE COURANT 10 A, CATHODE EN ACIER INOXYDABLE) .....	164
FIGURE 4-52	IMAGE GLOBALE EN ÉLECTRONS SECONDAIRES DU DÉPÔT DE ZN PROVENANT DES ESSAIS D'ÉLECTRODÉPOSITION MENÉS SUR LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE ( $I = 10\ \text{A}$ , $T = 150\ \text{MIN}$ , CATHODE EN ACIER) .....	167
FIGURE 4-53	IMAGE GLOBALE EN ÉLECTRONS RÉTODIFFUSÉS (À GAUCHE) ET EN EDS (À DROITE) DU DÉPÔT DE ZN PROVENANT DES ESSAIS D'ÉLECTRODÉPOSITION MENÉS SUR LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE ( $I = 10\ \text{A}$ , $T = 150\ \text{MIN}$ , CATHODE EN ACIER) .....	168
FIGURE 4-54	IMAGE GLOBALE EN ÉLECTRONS SECONDAIRES DU DÉPÔT DE ZN PROVENANT DU LIXIVIAT 1 RÉEL (10 A, 150 MIN, CATHODE EN INOX) .....	168
FIGURE 4-55	SURFACE EN ÉLECTRONS RÉTODIFFUSÉS D'UNE PASTILLE DE ZN PRÉSENTE DANS LE DÉPÔT DE ZN PROVENANT DU TRAITEMENT DU SURNAGEANT 1 ( $I = 10\ \text{A}$ , $T = 150\ \text{MIN}$ , CATHODE EN ACIER INOXYDABLE) .....	169
FIGURE 4-56	IMAGE EN ÉLECTRONS SECONDAIRES DES FRAGMENTS INCONNUS OBSERVÉS À LA SURFACE DES PASTILLES DE DÉPÔT DE ZN PROVENANT DU TRAITEMENT DU SURNAGEANT 1 ( $I = 10\ \text{A}$ , $T = 150\ \text{MIN}$ , CATHODE EN ACIER INOXYDABLE) ...	170
FIGURE 4-57	SURFACE EN ÉLECTRONS RÉTODIFFUSÉS DES FRAGMENTS INCONNUS OBSERVÉS À LA SURFACE D'UNE PASTILLE DE ZN PRÉSENTE DANS LE DÉPÔT DE ZN PROVENANT DU TRAITEMENT DU SURNAGEANT 1 ( $I = 10\ \text{A}$ , $T = 150\ \text{MIN}$ , CATHODE EN ACIER INOXYDABLE) .....	170
FIGURE 5-1	SCHÉMA DU PROCÉDÉ COMPLET DE REMÉDIATION DES PA .....	175



## LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 2-1	$ZnO + 2 OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + H_2O$ .....	25
ÉQUATION 2-2	$PbO + OH^- \rightarrow HPbO_2^-$ .....	25
ÉQUATION 2-3	$ZnO + 2 NH_4Cl \leftrightarrow Zn(NH_3)Cl_2 + H_2O$ .....	28
ÉQUATION 2-4	$PbCl_2 + NH_4Cl \leftrightarrow (NH_4)PbCl_3$ .....	28
ÉQUATION 2-5	$5 Pb^{2+} + 3 H_2PO_4^- + Cl^- \rightarrow Pb_5(PO_4)_3Cl_{(s)} + 6 H^+$ (LOG $K_f = -25,5$ ) .....	33
ÉQUATION 2-6	$M^{z+} + z OH^- \leftrightarrow M(OH)_z \downarrow$ .....	36
ÉQUATION 2-7	$M^{2+} + S^{2-} \leftrightarrow MS \downarrow$ .....	37
ÉQUATION 2-8	$Zn_{(s)} + HPbO_{2(AO)} + OH^-_{(AO)} \rightarrow Pb_{(s)} + ZnO_{2^{2-}(AO)} + H_2O_{(l)}$ .....	38
ÉQUATION 2-9	$Zn_{(s)} + CuO_{2^{2-}(AO)} \rightarrow Cu_{(s)} + ZnO_{2^{2-}(AO)}$ .....	38
ÉQUATION 2-10	$2 H_2O_{(l)} \rightarrow O_{2(g)} + 4 H^+_{(AO)} + 2 e^-$ .....	40
ÉQUATION 2-11	$Zn^{2+}_{(AO)} + 2 e^- \rightarrow Zn_{(s)}$ .....	40
ÉQUATION 2-12	$2 H_2O_{(l)} + 2 e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2 OH^-_{(AO)}$ .....	40
ÉQUATION 3-1	DÉTERMINATION DE LA PERTE AU FEU .....	55
ÉQUATION 3-2	$Y = X_0 + X_1 A + X_2 B + X_3 C + X_4 AB + X_5 AC + X_6 BC + X_7 A^2 + X_8 B^2 + X_9 C^2$ .....	61
ÉQUATION 3-3	DÉTERMINATION DU NOMBRE D'ESSAIS EXPERIMENTAUX (N) EN FONCTION DU NOMBRE DE FACTEUR NUMERIQUE DEFINI ET DU NOMBRE DE REPLICATS ( $C_0$ ) .....	62
ÉQUATION 3-4	DÉTERMINATION DU TAUX D'HUMIDITÉ (%) .....	74
ÉQUATION 4-1	ÉQUATION QUADRATIQUE EN TERMES DE FACTEURS CODÉS ÉTABLIE PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 PERMETTANT DE DÉTERMINER LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU ZN .....	103
ÉQUATION 4-2	ÉQUATION QUADRATIQUE EN TERMES DE FACTEURS CODÉS ÉTABLIE PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 PERMETTANT DE DÉTERMINER LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU MN .....	103
ÉQUATION 4-3	ÉQUATION QUADRATIQUE EN TERMES DE FACTEURS CODÉS ÉTABLIE PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 PERMETTANT DE DÉTERMINER LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU ZN .....	119
ÉQUATION 4-4	ÉQUATION QUADRATIQUE EN TERMES DE FACTEURS CODÉS ÉTABLIE PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 PERMETTANT DE DÉTERMINER LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DU Pb .....	119
ÉQUATION 4-5	RÉACTION D'OXYDATION DES IONS FERREUX EN IONS FERRIQUES EN PRÉSENCE DE PEROXYDE D'HYDROGÈNE .....	138



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

A + B	Lixiviation acide suivie par une lixiviation basique
ACPA	Association canadienne des producteurs d'acier
ACS	American chemical society
AI	Acier inoxydable
AISE	Association of iron and steel engineers
AISI	Association of iron and steel institute
ANOVA	Analyse de la variance
APHA	American public health association
ATSDR	Agency for toxic substances and disease registry
B + A	Lixiviation basique suivie par une lixiviation acide
BOF	Basic oxygen furnace
BOS	Basic oxygen steelmaking
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CREUST	Centre de recherche en environnement UQAM / Sorel –Tracy
CV	Coefficient de variation
DRX	Diffractomètre à rayons X
DW	Dry weight
EAF	Electric arc furnace – Four à arc électrique
EDS	Energy dispersive spectrometry
EI	Échange ionique
ESDEP	European Steel Design Education Programme
ICP-AES	Inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy
INPL	Institut national polytechnique de Lorraine de Nancy
INRS-ETE	Institut national de la recherche scientifique – Centre Eau, Terre et Environnement
L1, L2, L3	Lixiviation 1, Lixiviation 2, Lixiviation 3
LCPE	Loi canadienne sur la protection de l'environnement
LD	Limite de détection
LDD	Lieu de dépôt définitif
LOI	Loss of ignition

LQE	Loi sur la qualité de l'environnement
MDDELCC	Ministère du développement durable, de l'environnement et de la lutte contre les changements climatiques
MEB	Microscope à balayage électronique
MES	Matières en suspension
MRD	Matière résiduelle dangereuse
MSR	Méthodologie en surface de réponses
OCDE	Organisation de coopération et de développement économique
ON	Ontario
PA	Poussières d'aciérie
PAF	Perte au feu
pH	Potentiel d'hydrogène
pKs	Potentiel de constante de solubilité
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
PT	Précipitation totale
R1, R2, R3	Rinçage 1, Rinçage 2, Rinçage 3
REZEDA	Recyclage du zinc par électrolyse des déchets d'aciérie
RHF	Rotatory heath furnace
rpm	Rotation par minute
S/L	Solide/liquide
SRI	Steel recycling institute
ST	Solides totaux
TCLP	Toxic characteristic leaching procedure
TM	Tonne métrique
USEPA	United States environmental protection agency
USGS	United States geological survey
WGNHS	Wisconsin geological and natural history survey

# 1 INTRODUCTION

Au cours des dernières décennies, le recyclage des ferrailles dans la fabrication de l'acier s'est généralisé en raison de la prolifération des fours à arc électriques (EAF). Ce procédé de fabrication de l'acier est dominant au Québec et, plus particulièrement, chez Arcelor Mittal Inc. à Contrecoeur. Les EAF sont des outils puissants et efficaces dans la production de l'acier. Cependant, ces systèmes possèdent un inconvénient commun à la plupart des procédés industriels métallurgiques, ils produisent des émissions polluantes, parmi lesquelles des poussières composées principalement d'oxydes métalliques. Plus de 3,7 Mt de poussières d'aciérie sont produites chaque année à travers le monde. Dans le cas de l'usine Arcelor Mittal Inc. située à Contrecoeur, ces poussières sont enfouies à proximité des sites de sidérurgie avec une autorisation temporaire du ministre de l'Environnement du Québec. Cependant, ce mode de gestion temporaire ne s'avère pas idéal en raison du risque de contamination environnementale lié à la lixiviation des métaux toxiques présents dans les résidus, tels que le Cd, le Cr et le Pb. Ces poussières d'aciérie ont été classées dans la catégorie des déchets dangereux par différents organismes gouvernementaux au Canada et à l'international comme l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis (United States Environmental Protection Agency – USEPA) (Donald *et al.*, 1996, Havlik *et al.*, 2012). Néanmoins, la présence de Zn, en fortes concentrations, dans ces poussières (13% en masse), rend ce résidu intéressant d'un point de vue économique pour le développement d'un procédé de solubilisation et de valorisation du Zn, étant donné l'importante valeur ajoutée en Zn présent dans ces déchets.

De nos jours, les poussières d'EAF sont souvent traitées par des méthodes pyrométallurgiques ou hydrométallurgiques. Les procédés hydrométallurgiques, basés sur la mise en solution des métaux, sont de plus en plus répandus dans l'industrie, principalement en raison de leurs émissions polluantes moins importantes et de leurs coûts d'investissement moins élevés. Plusieurs procédés, utilisant différents réactifs acides ou alcalins, ont déjà été testés et semblent techniquement intéressants (Havlik *et al.*, 2012, Hoang Trung, 2007). Cependant, à

notre connaissance, aucun de ces procédés n'a été développé à l'échelle industrielle en raison de la toxicité résiduelle associée à ces poussières et de leurs coûts élevés qui restreignent leurs applications au niveau industriel.

En raison de la gestion actuelle inadéquate de ces résidus (risque de lixiviation des métaux toxiques dont le Pb) et du potentiel de valorisation du Zn présent dans ces poussières, l'objectif de ce projet est de concevoir un procédé efficace et économiquement viable permettant de réduire la toxicité des poussières liée à la présence de Pb et de solubiliser et de récupérer le Zn sous une forme pure afin de le valoriser.

## **1.1 Contexte et problématique**

En 2012, plus de 1,54 milliards de tonnes d'acier brut ont été fabriquées à l'échelle internationale. Les principaux producteurs d'acier sont la Chine (46%), le Japon (6,9%), les États-Unis (5,7%), l'Inde (5,0%) et la Russie (4,6%). Au Canada, plus de 13 Mt d'acier ont été produites au cours de la même année (Worldsteel Association, 2013). De nos jours, deux principaux types de fours sont utilisés pour la production de l'acier brut à savoir, le four à oxygène de base (BOF: Basic Oxygen Furnace) et le four à arc électrique (EAF: Electric Arc Furnace). Des estimations indiquent que 70% de la production mondiale d'acier provient de BOF, tandis que 30% de l'acier est fabriqué dans des EAF. Au Canada, la production de l'acier dans les EAF occupe une proportion beaucoup plus importante (42%) comparativement à l'échelle mondiale, le reste (58%) provient de BOF (Worldsteel Association, 2013).

Au cours des dernières décennies, l'utilisation des EAF a proliféré suite au recyclage de la ferraille dans la fabrication de l'acier. Ce réacteur sidérurgique est considéré comme un outil puissant pour produire de l'acier. Cependant, ce système possède un inconvénient commun à la plupart des procédés industriels métallurgiques, il produit des émissions polluantes telles que des poussières, composées principalement d'oxydes métalliques et de résidus réfractaires (matériel résistant à l'agression thermique qui protège l'acier du réacteur). Ces poussières sont générées en quantités importantes et ce, à diverses étapes du procédé de fabrication. Les poussières d'aciérie sont majoritairement issues de la condensation des gaz émis et de la

volatilisation des métaux lors de la fusion, mais une partie est produite lors de la coulée de l'acier en fusion et lors de l'ajout d'additifs (CREUST, 1993). La quantité moyenne de poussières générées est de l'ordre de 15 à 25 kg de poussières par tonne d'acier fusionné (Oustadakis *et al.*, 2010). Les PA sont constituées principalement de Fe et de différents métaux lourds tels que le Cd, le Cr, le Mn, le Ni, le Pb et le Zn. D'autres composés, tels que la silice ( $\text{SiO}_2$ ) et la chaux ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), sont également associés à ces poussières.

En vertu du *Règlement sur les déchets dangereux*, ces résidus sont considérés comme des *Matières résiduelles dangereuses (MRD)* par les différents organismes gouvernementaux comme le USEPA (Donald *et al.*, 1996, Gouvernement du Québec, 2015, Havlik *et al.*, 2012). En effet, les PA sont des résidus lixiviables dont les concentrations en métaux lourds, majoritairement le Pb, sont supérieures aux normes établies par les tests TCLP en Amérique du Nord et dans le monde entier. De nos jours, il n'existe pas de technologie efficace et économiquement viable permettant de gérer adéquatement ce type de déchets. Par conséquent, les PA sont, en général, entreposées directement sur le site de production de l'acier de manière sécuritaire en attendant le développement d'une technologie permettant de les gérer efficacement et à moindres coûts.

Ce projet de maîtrise s'inscrit dans le contexte d'une collaboration entre l'INRS-ETE et l'Institut National Polytechnique de Lorraine de Nancy (INPL). L'entreprise Arcelor Mittal Montréal Inc., basée à Contrecoeur, est également associée à ce projet. Cette entreprise est l'un des plus importants fabricants canadiens d'acier. Sa production annuelle est estimée à 1,9 Mt, ce qui représentait près de 14,6% de la production annuelle du Canada en 2012. Les quantités de poussières générées par Arcelor Mittal Montréal Inc. lors de la production de l'acier ont été estimées à près de 32 000 t par an, ce qui représente la quasi-totalité des PA produites au Québec en 2012, selon une communication interne. Les travaux de caractérisation réalisés au cours de ce projet de recherche ont montré que les poussières générées présentent des caractéristiques chimiques très différentes d'une entreprise à l'autre, d'un cycle de fusion à l'autre, etc. Ces différences de composition proviennent notamment du fait que la matière première de Fe chargée dans le four de fusion peut être très variable. De manière générale, les

PA possèdent des teneurs élevées en Zn (entre 14% et 28%) (Guezennec, 2004, Havlik *et al.*, 2006), ce qui offre un fort potentiel de valorisation de cet élément métallique. L'augmentation des quantités de PA, considérées comme *MRD*, produites chaque année ainsi que les teneurs élevées en Zn (métal valorisable) et en Pb (métal toxique) favorisent le développement de nouvelles stratégies de gestion de ces poussières, orientées surtout vers le recyclage et la valorisation des métaux présents dans ces déchets.

## **1.2 Objectif du projet de recherche**

Les PA peuvent être considérées comme des déchets recyclables et valorisables étant donné les teneurs en métaux présentes dans ces types de déchets et les valeurs sur le marché de certains métaux (Zn). Cependant, il n'existe pas, à ce jour, de technologie de décontamination et/ou de valorisation applicable à l'échelle industrielle pour ce type de déchets. De nombreux procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques ont été développés afin de valoriser le Zn présent dans les PA, mais aucun d'entre eux n'a été développé à l'échelle industrielle en raison de la toxicité résiduelle associée à ces poussières. De plus, l'application de ces procédés de décontamination à une échelle industrielle est limitée en raison de leur manque d'efficacité ou de leurs coûts opératoires très élevés. Dans ce contexte, il semble nécessaire de développer une technologie innovatrice et économique de décontamination et de valorisation du Zn applicable à l'ensemble des poussières d'aciérie produites et ce, malgré des teneurs initiales en métaux variables.

De ce fait, l'objectif de ce mémoire est de concevoir un procédé de remédiation chimique approprié permettant de décontaminer de manière efficace, reproductible et économique, les poussières provenant des fours à arc électrique, en vue d'une valorisation du Zn et d'une diminution de leur toxicité liée à la présence de Pb, afin de répondre à la problématique actuelle de gestion des déchets issus de la production d'acier par EAF.

Les **objectifs spécifiques** de ce projet de maîtrise sont:

- De concevoir un procédé de décontamination chimique approprié permettant de solubiliser de façon efficace, reproductible et économique, les métaux présents dans les PA en passant par l'étude de la cinétique de lixiviation en présence de plusieurs agents de lixiviation;
- D'évaluer les performances de ce procédé (efficacité, reproductibilité et robustesse) de solubilisation et d'optimiser les conditions opératoires pour l'enlèvement du Zn et du Pb;
- De stabiliser les métaux lourds problématiques (Pb, Cd) après l'étape de solubilisation afin de garantir que les produits sortants du procédé seront conformes aux normes établies en Amérique du Nord concernant les déchets dangereux;
- D'évaluer la performance de traitement des lixiviats générés par précipitation et d'évaluer les conditions optimales (oxydation du fer, nécessité d'ajouter des coagulants) afin de récupérer sélectivement les métaux présents en solution dans le but de les valoriser;
- D'étudier l'applicabilité d'une autre méthode de récupération du Zn présent dans les lixiviats par électrodéposition et d'optimiser les paramètres opératoires (intensité, temps de rétention);
- De réaliser une analyse technico-économique du procédé de décontamination des poussières issues des fours à arc électrique en vue d'une pré-industrialisation du procédé.

### 1.3 Originalité du projet

La gestion des poussières issues de la fabrication de l'acier par le procédé EAF est une problématique environnementale, politique et mondiale. Des technologies de décontamination pyrométallurgiques, puis hydrométallurgiques, ont été développées au cours de ces dernières années pour permettre le recyclage des déchets et la valorisation des métaux présents dans les poussières générées, mais aucune d'entre elles n'a été amenée à l'échelle industrielle à ce jour.

Présentement, aucune étude regroupant la valorisation (Zn) et la décontamination (Pb) des métaux présents dans les PA n'a été réalisée. À notre connaissance, aucun procédé hydrométallurgique de décontamination ayant des conditions opératoires applicables facilement à une échelle industrielle (concentration en agent de lixiviation et température faibles) n'a été élaboré à ce jour. De plus, l'étude de récupération et de purification du Zn présent dans les effluents issus du recyclage de ces résidus par précipitation ou par électrodéposition n'a jamais été réalisée.

L'originalité de ce projet de maîtrise réside donc dans l'étude et l'optimisation (nature de l'agent de lixiviation et de sa concentration, temps de rétention, etc.) d'un procédé de lixiviation des métaux valorisables (Zn) et d'un procédé d'inertage des métaux toxiques (Pb) afin de réduire la toxicité des PA et de valoriser les métaux présents dans ces déchets. Un autre point original de ce projet de maîtrise est l'étude de la récupération et de la purification du Zn présent dans les effluents de lixiviation en milieu acide par précipitation ou électrodéposition. De plus, une étude concernant la simulation de la composition de l'effluent à l'aide du logiciel MINEQL a été réalisée permettant de mettre en évidence les comportements observés lors de la solubilisation et de la précipitation des métaux et de vérifier les résultats expérimentaux.

## 2 REVUE DE LITTÉRATURE

### 2.1 Généralités sur la production de l'acier

La production d'acier à travers le monde est estimée à plus de 1,54 milliards de tonnes métriques en 2012. Au Canada, plus de 13 Mt d'acier ont été produites au cours de cette même année. La production canadienne d'acier est composée de deux filières différentes: la filière classique représentée par le processus du haut fourneau (BOF) et la filière électrique du four à arc électrique (EAF). Au Canada, près de 42% de la production d'acier provient de la filière EAF et le reste (58%) provient de la filière BOF (Worldsteel Association, 2013). Au Canada, les 4 aciéries intégrées (type BOF) se trouvent toutes en Ontario (Figure 2-1 - aciéries n° 4 – 5 – 6 et 7), tandis que les dix aciéries non intégrées (type EAF) sont plus dispersées à travers le Canada: une aciérie est située en Alberta (Figure 2-1 - aciérie n°1), une en Saskatchewan (Figure 2-1 - aciérie n°2), une au Manitoba (Figure 2-1 - aciérie n°3), cinq en Ontario (Figure 2-1 - aciéries n°8 – 9 – 10 – 11 et 12) et deux au Québec (Figure 2-1 - aciérie n° 13 et 14).



Figure 2-1 Localisation des aciéries intégrées et non intégrées présentes au Canada (tiré de Environnement Canada, 2014)

Les deux aciéries de type EAF situées au Québec sont « Arcelor Mittal Contrecoeur » et « Arcelor Mittal Contrecoeur-Ouest ». La compagnie Arcelor Mittal Montréal Inc. fabrique chaque année près de 15% de la production canadienne d'acier (Environnement Canada, 2014).

De nos jours, plus de 70% des produits fabriqués contiennent de l'acier. Selon le Steel Recycling Institute (SRI), l'acier est le matériau le plus recyclé en Amérique du Nord. Le « Cycle de vie » de l'acier est un cercle à l'infini qui offre des avantages économiques, environnementaux et énergétiques. En plus de réduire la quantité d'énergie nécessaire pour produire de l'acier, l'utilisation de ferraille recyclée permet de réduire la quantité de déchets qui aboutit dans des sites d'enfouissement (Figure 2-2). La quantité d'acier recyclée chaque année peut dépasser la quantité de toutes catégories de déchets recyclés confondus comme le papier, le plastique, l'aluminium et le verre (SRI, 2013).



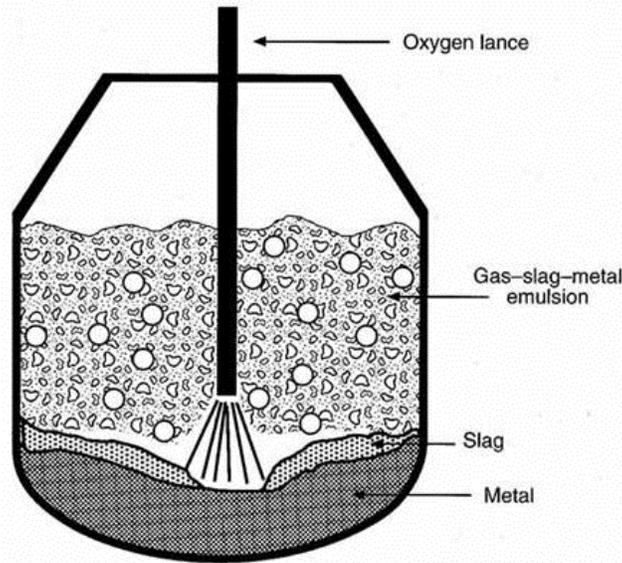
**Figure 2-2** Photographie de la ferraille présente dans les sites d'enfouissement et pouvant être recyclée (tiré de Arcelor Mittal Montréal Inc., 2015)

### 2.1.1 Fabrication de l'acier dans un convertisseur à oxygène (BOF)

La filière classique de fabrication de l'acier dans un convertisseur à oxygène (BOF) est, de nos jours, le plus souvent exploitée dans les usines intégrées. Ces usines ont une capacité moyenne de fabrication de 2 à 4 Mt d'acier par an. Aujourd'hui, cette filière représente près de 70% de la production mondiale d'acier; indiquant que cette technologie est prédominante dans la production de l'acier (Worldsteel Association, 2013). Afin de répondre à une forte demande en acier, cette technologie a connu un essor à la fin de la Seconde Guerre Mondiale; période pendant laquelle elle a progressivement remplacé les techniques basées sur le four Bessemer ou le four Martin (AISI, 2014).

Dans la filière classique, l'acier est fabriqué à partir de minerai de Fe et de charbon après passage des matières premières dans le haut fourneau puis dans le convertisseur à oxygène (Guezennec, 2004). Ce procédé nécessite un traitement préalable du minerai. Un mélange de minerai de fer, de chaux et de coke est chargé sur un transporteur à bandes (Dwight Lloyd Process) puis est partiellement fondu afin de former un composé poreux d'oxydes de fer et de gangues prêt à être chargé dans le haut fourneau. Les minerais de Fe agglomérés sont, par la suite, chargés, chauffés et réduits en acier sauvage (fonte) dans le haut fourneau par combustion.

Le processus BOF diffère de l'EAF par sa réaction autogène en énergie. L'acier sauvage venant du haut fourneau est ensuite transformé en acier brut dans un convertisseur à oxygène (Figure 2-3). Ce convertisseur est chargé à l'aide de 70-80% de métal liquide chaud et de 20-30% de ferraille et de chaux. La présence d'oxygène pur permet d'oxyder le carbone et le silicium présents dans le mélange afin de fournir de la chaleur et d'éliminer le P, le Fe et le Mn par oxydation de ces impuretés métalliques (AISI, 2014). Le convertisseur basique à oxygène (BOF) est basé sur l'injection d'oxygène pur à 99,5% à vitesse supersonique à l'intérieur du métal liquide.



**Figure 2-3 Schéma représentatif du procédé BOF de fabrication de l'acier (AISE, 1998)**

Le produit obtenu est un acier fondu à 1 600°C. À partir de là, il peut subir un affinage ultérieur dans un processus de raffinage secondaire ou être envoyé directement à la coulée continue où il est solidifié dans des formes semi-finies: les blooms, les billettes ou les brames (AISI, 2014). Des ferro-alliages peuvent aussi être ajoutés afin d'obtenir l'analyse chimique visée de l'acier. Les capacités de charge des fours BOF sont généralement aux alentours de 250 t et les temps de coulée sont d'environ 40 min, dont 50% est " le temps de soufflage ".

Ce procédé est caractérisé par sa grande productivité ainsi que par le très faible niveau d'impuretés présentes dans l'acier produit. En revanche, il existe certaines inquiétudes liées aux déchets et aux émissions générées par le procédé BOF (ESDEP, 2002):

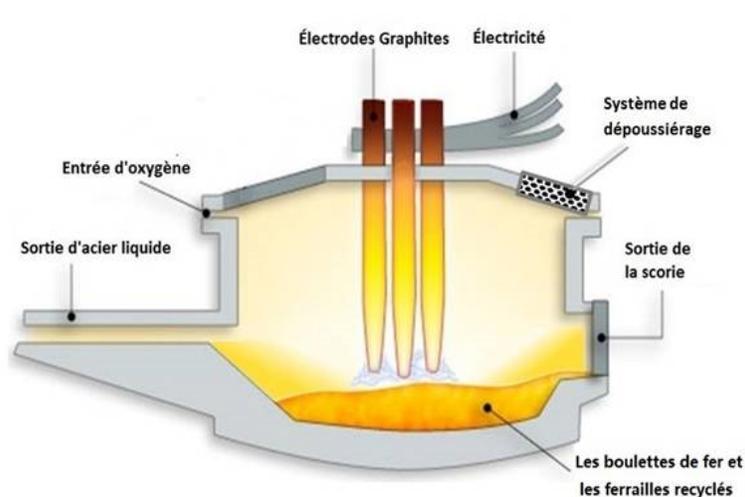
- la capture et l'élimination des contaminants dans le système principal de traitement des gaz du convertisseur;
- les émissions secondaires associées aux chargements et à la coulée du four;
- la réduction des émissions provenant des activités auxiliaires telles que le transfert du métal chaud, la désulfuration ou les opérations de métallurgie en poche;

- le recyclage et/ou l'élimination des poussières d'oxydes ou de boues collectées;
- la disposition des scories.

### **2.1.2 Fabrication de l'acier dans un four à arc électrique (EAF)**

Au cours des dernières décennies, la technique EAF de production de l'acier s'est généralisée grâce au recyclage des ferrailles dans la fabrication de l'acier au Canada et à travers le monde. Au Canada, l'EAF représente une proportion plus importante (42,2%) dans la fabrication de l'acier comparativement à l'échelle internationale et ne cesse d'augmenter (Worldsteel Association, 2013).

Dans la filière EAF, l'acier est fabriqué à partir de ferraille et de boulettes de Fe dans un four traditionnel alimenté par un gaz combustible. De manière générale, le four à arc électrique est chargé majoritairement de ferraille recyclée (Figure 2-4) et en petites quantités de boulettes de fer. Le ratio ferraille/boulettes peut être très variable. La proportion de ferraille de Fe peut atteindre jusqu'à 100% de la charge du four, mais une très forte proportion de ferraille entraîne une production plus importante de poussières en raison des impuretés qui sont très présentes dans la ferraille (Wang, 2012). Après avoir chargé la ferraille et les boulettes de Fe dans le four, un arc électrique à forte puissance est produit pour émettre la chaleur nécessaire afin de fondre le métal et de le convertir en acier de haute qualité. Une forte tension électrique est appliquée entre les trois électrodes de graphite et le métal, faisant jaillir un arc (Figure 2-4). La température engendrée par l'arc dépasse 1 800°C et peut atteindre jusqu'à 3 600°C. Une zone plus froide peut persister entre les trois électrodes. Cette zone est généralement chauffée par des brûleurs de gaz ou par un brassage électromagnétique du métal en fusion. Les câbles électriques, l'enveloppe, le toit et certains éléments sont refroidis à l'eau ou à l'aide d'un autre fluide caloporteur. À la fin de chaque cycle de production, l'acier liquide issu du four subit ensuite les mêmes étapes d'élaboration: affinage et mise en forme de l'acier par métallurgie secondaire, coulée continue et enfin laminage (Jones *et al.*, 1998).



**Figure 2-4** Représentation schématique du four à arc électrique (Adapté de Trempleton, 2012)

Dans le four à arc électrique, jusqu'à 300 t d'acier peuvent être fondus par cycle. Un cycle dure entre 30 min et 2 h. Les installations des EAF sont plus coûteuses que les infrastructures du procédé BOF. Par conséquent, le processus EAF n'est utilisé que pour la fabrication de l'acier de haute qualité. Toutefois, avec l'augmentation du volume des fours à arc électrique au cours de ces années, le processus devient de plus en plus concurrentiel (Yildirim *et al.*, 2011).

Le réacteur sidérurgique EAF est considéré comme un outil puissant pour la production de l'acier. Cependant, ce système possède un inconvénient commun à la plupart des procédés industriels métallurgiques, il produit des émissions polluantes parmi lesquelles des poussières. Ces résidus d'aciérie sont composés principalement d'oxydes métalliques et de résidus réfractaires (matériel résistant à l'agression thermique qui protège l'acier du réacteur). Ces poussières sont générées en quantités importantes et ce, au cours des diverses étapes des opérations de production de l'acier. Elles sont en grande partie issue de la condensation des gaz émis et de la volatilisation des métaux lors de la fusion; mais une partie est également produite lors de la coulée de l'acier en fusion et lors de l'ajout d'additifs (CREUST, 1993). Les poussières sont ensuite acheminées vers des unités de captage; à savoir les dépoussiéreurs. La quantité

moyenne de poussières de four générée est de l'ordre de 15 à 25 kg de poussières par tonne d'acier fusionné (Oustadakis *et al.*, 2010).

### **2.1.3 Poussières de four à arc électrique**

#### **2.1.3.1 Quantités de poussières d'EAF produites**

La production mondiale d'acier par la filière à arc électrique a augmenté de 90 Mt en 1970 à 445 Mt en 2011. Cette augmentation s'est accompagnée d'un accroissement des quantités annuelles de PA émises de 1,35 Mt en 1970 à 11,1 Mt en 2011 (Guezennec, 2004, Worldsteel Association, 2012). Selon l'étude réalisée par Laforest *et al.* (2006), les quantités de poussières d'EAF produites chaque année aux États-Unis et au Canada sont estimées à environ 70 Mt et 50 Mt, respectivement, ce qui représente un volume considérable de déchets à gérer. De plus, les coûts de gestion des poussières d'EAF ne sont pas négligeables. En effet, près de 200 M\$ sont investis chaque année pour le dépôt des poussières d'EAF aux États-Unis. Ces coûts élevés sont liés au fait que les poussières d'EAF sont classées dans la catégorie des déchets dangereux par la plupart des législations et organisations; imposant un transport et un stockage dans des conditions très strictes (Laforest *et al.*, 2006).

#### **2.1.3.2 Composition des poussières d'aciérie**

Les données du [Tableau 2-1](#) indiquent que les poussières d'EAF sont un matériau hétérogène et que le contenu de chaque échantillon varie selon la source de ferraille utilisée et selon la quantité de ferraille introduite dans le réacteur. En d'autres termes, la composition de ces résidus varie d'un lot de fabrication à l'autre et d'une usine de production d'acier à une autre. Selon le [Tableau 2-1](#), la teneur en Fe présente dans les poussières d'EAF varie entre 24 et 50% (p/p) et la concentration en Zn se situe entre 8 et 30% (p/p). D'autres éléments inorganiques sont présents en quantités moins importantes, parmi lesquels le Ca (0,9 – 10,6%), le Cd (< 0,11%), le Cr (0,10 – 0,50%), le Mn (1,10 – 4,10), le Ni (< 0,10%), le Pb (0,20 – 5,60%) et le Si (0,30 – 2,50%). Les différences de composition chimique des poussières d'EAF dépendent principalement du type de ferraille chargée, des impuretés présentes dans la ferraille d'acier

alimentant l'EAF et du ratio ferraille/boulettes chargé dans le four de fusion EAF. Le type d'acier à produire a également une influence notable sur la composition en éléments métalliques présents dans les poussières générées. La source de Zn dans les poussières d'EAF provient de la ferraille d'acier galvanisé alors que la source de Pb provient de la composition de différents alliages utilisés contre la corrosion. Les métaux tels que le Cr, le Mn, le Ni et le Ti se retrouvent dans les poussières d'EAF lors de la re-fusion de l'alliage. Les éléments Ca et Mg, quant à eux, proviennent principalement des fondants et des briques réfractaires.

**Tableau 2-1 Composition (%) des poussières d'aciérie rencontrées en fonction de la quantité de ferraille utilisée lors de la production de l'acier par le procédé EAF**

Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Si	Zn	Référence
0,90	-	0,20	0,20	26,5	2,30	0,10	2,20	-	33,0	(Havlik <i>et al.</i> , 2006)
1,70	0,07	-	0,40	36,5	2,00	0,04	4,10	1,10	28,0	(Martins <i>et al.</i> , 2008)
3,20	0,11	0,10	0,30	24,0	4,10	-	3,60	0,30	29,1	(Shawabkeh, 2010)
-	0,04	-	-	45,2	-	-	2,10	-	8,10	(Langová <i>et al.</i> , 2007)
3,90	< 0,01	0,50	0,10	45,0	1,90	0,03	0,20	0,40	18,0	(Sun <i>et al.</i> , 2008)
3,70	0,04	-	-	45,0	-	-	2,10	-	8,00	(Langova <i>et al.</i> , 2010)
3,40	0,05	0,10	0,30	32,1	1,70	0,07	2,10	2,50	19,0	(Sedlakova <i>et al.</i> , 2006)
-	0,04	0,10	-	-	-	0,02	5,60	-	20,3	(Oustadakis <i>et al.</i> , 2010)
10,6	0,02	0,10	0,10	35,5	1,10	0,01	1,50	1,80	10,0	(CREUST, 1993)

En plus des teneurs des différents métaux présents dans les poussières d'EAF, il est très important de connaître leurs formes minéralogiques. Le Zn est présent dans la plupart des poussières d'EAF sous forme de zincite (ZnO), de franklinite (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ou de franklinite avec des métaux isomorphes substitués (Zn<sub>x</sub>, Me<sub>y</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, où Me = Mn, Co, Ni, Cr, Ca, etc. Le Fe, quant à lui, est présent sous forme de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et de franklinite selon un brevet déposé en Europe (Ricardo *et al.*, 2008).

## 2.2 Généralités et toxicités des composés inorganiques présents dans les poussières d'EAF

Comme mentionné précédemment, les poussières d'EAF sont majoritairement composées de Fe et de Zn et ainsi que de Ca, de Cd, de Cr, de Mn, de Ni, de Pb et de Si. Dans le cadre de ce manuscrit, il est question principalement du Fe et du Zn en raison des fortes teneurs présentes dans les poussières et au Pb en raison de sa forte toxicité.

### 2.2.1 Fer

Le fer, de symbole chimique Fe et de numéro atomique 26, est l'élément de transition le plus abondant (6<sup>e</sup> élément le plus abondant dans l'Univers et 4<sup>e</sup> élément dans la croûte terrestre). La masse molaire du Fe est de 55,845 g/mol. Le Fe ne se trouve pas sous forme métallique (Fe<sup>0</sup>) à la surface de la Terre. La majeure partie du Fe se trouve sous forme de minerais d'oxydes de Fe, tels que l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et la goethite/limonite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.nH<sub>2</sub>O) (WGNHS, 2011). Dans l'industrie, l'extraction du Fe présent dans les minerais de Fe consiste à séparer le Fe de l'oxygène par réduction du Fe dans les hauts fourneaux selon le procédé BOF présenté en [Section 2.1.1](#).

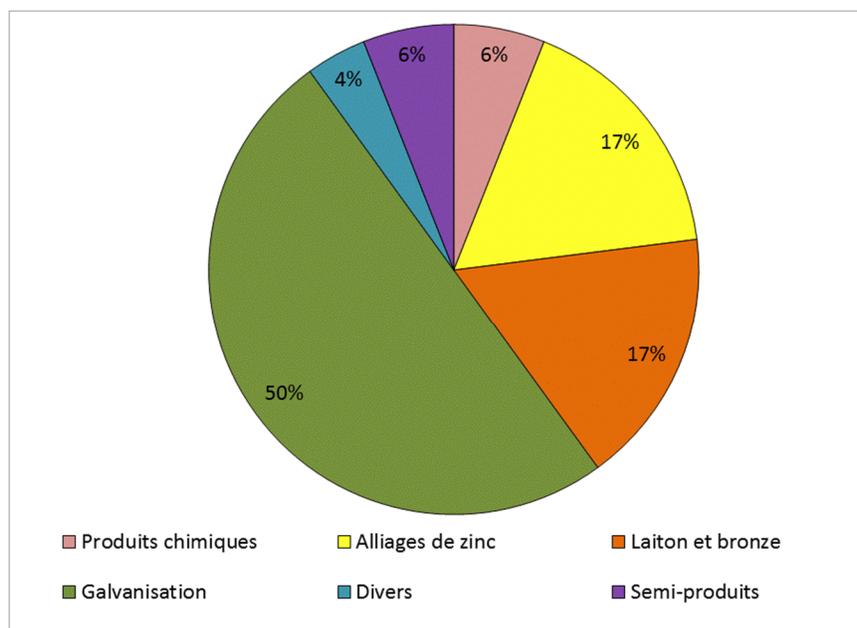
Pour les êtres humains, le Fe est un oligo-élément et fait partie des sels minéraux indispensables présents dans les aliments, mais il peut être toxique sous certaines formes. Dans les fonctions organiques, le Fe est essentiel au transport de l'oxygène et à la formation des globules rouges. Il est un composant essentiel des mitochondries et joue aussi un rôle important dans la fabrication de nouvelles cellules, d'hormones et de neurotransmetteurs (Curvat, 2013). En revanche, une surcharge en Fe (ou hypersidérose) dans l'organisme peut se révéler très toxique. L'excès de Fe peut, en effet, créer des troubles hormonaux, des douleurs abdominales, des douleurs articulaires, de l'ostéoporose, des dépressions et des maladies cardiaques diverses (Deugnier *et al.*, 2000).

### 2.2.2 Zinc

Le zinc est un métal de transition de symbole chimique Zn, de numéro atomique 30 et dont la masse molaire est de 65,409 g/mol. Ce métal de transition est un composant naturel de la croûte terrestre, il fait partie intégrante de notre environnement. Il est naturellement présent dans les roches, le sol, l'eau et l'air. À l'état naturel, le Zn est présent dans l'écorce terrestre principalement sous forme de sulfures (ZnS, sphalérite) et également sous d'autres formes telles que la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ), l'hémimorphite ( $\text{Zn}_4[(\text{OH}_2\text{Si}_2\text{O}_7)\text{H}_2\text{O}]$ ) ou l'hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ) (International Zinc Association, 2010).

Le Zn est fabriqué suivant un procédé hydrométallurgique comportant une étape d'enrichissement par flottation du minerai, une étape d'extraction du Zn soluble par fusion et lixiviation du concentrat en présence d'acide sulfurique, une étape de purification suivie d'une étape de raffinage électrolytique et d'une étape de fusion et de coulée (Fathi, 1997). Le Zn peut aussi être produit suivant un procédé pyrométallurgique dans lequel le minerai est également préalablement grillé. L'oxyde de zinc ainsi formé, combiné à du coke ou à du charbon, est chauffé à environ 1 100°C; ce qui donne naissance à du Zn métallique (Bisson *et al.*, 2005).

Chaque année, plus de 11 Mt de zinc sont produites à travers le monde. La galvanisation (Figure 2-5) en vue de protéger l'acier contre la corrosion et de réduire les coûts et l'impact environnemental du fait des besoins réduits en maintenance représente près de la moitié de la production de Zn (International Zinc Association, 2010). La production du laiton, quant à elle, représente environ 17% du Zn fabriqué et 17% sert à la production d'alliages à base de zinc, utilisés principalement en fonderie sous pression. D'autres quantités importantes de Zn sont utilisées dans des composites comme l'oxyde, le sulfate et la tôle de Zn. Ces matériaux à base de Zn servent à la fabrication de toitures, de gouttières et de descentes d'eaux pluviales. Les principales filières d'application des produits de Zn sont la construction (45%), le domaine du transport (25%), les produits de consommation et les électroménagers (23%) et la mécanique générale (7%) (International Zinc Association, 2010).



**Figure 2-5 Principaux usages du Zn (Adapté de International Zinc Association, 2010)**

Le Zn est un oligo-élément antioxydant très puissant. Il joue de nombreux rôles dans le corps humain et ses actions sur le système immunitaire, sur l'assimilation des protéines et sur la peau sont essentielles. Toute carence en Zn chez les êtres humains peut entraîner de graves problèmes tels que l'altération des fonctions du système immunitaire, un retard de croissance et de développement, etc. Elle touche des centaines de millions de personnes à travers le monde entier (Bisson *et al.*, 2005). Toute carence en Zn chez les plantes se traduit fréquemment par un mauvais rendement et une mauvaise qualité des récoltes.

### 2.2.3 Plomb

Le plomb, de symbole chimique Pb, est un métal pauvre hautement toxique qui se retrouve à l'état naturel dans la croûte terrestre. Le numéro atomique du Pb est le 82 et sa masse molaire est de 207,2 g/mol.

En raison de son point de fusion bas et de son excellente résistance à la corrosion dans l'environnement, les utilisations industrielles du Pb sont nombreuses. Ces applications

comprennent les procédés de fabrication d'accumulateurs au Pb , les écrans de protection radiologique, l'essence et la peinture (ATSDR, 2007, Santé Canada, 2013). À l'heure actuelle, la production d'accumulateurs (batteries), principalement pour l'industrie automobile, représente le plus grand marché mondial du Pb affiné (75%). En revanche, le Pb a été retiré de la composition des peintures pour usage domestique, de l'essence (comme additif) et des soudures dans les boîtes de conserve (Keating, 1995, Keating *et al.*, 1994, OCDE, 1993, Panagapko, 2009).

De nombreuses études ont porté sur les effets du Pb sur la santé. Les effets nocifs de l'exposition au Pb sont bien documentés. Cet élément inorganique a des effets nocifs sur une grande diversité de tissus, d'organes et de systèmes organiques. Les principaux organes cibles sont le système nerveux et le sang. Le Pb est l'une des premières substances à avoir été ajoutées à la Liste des substances toxiques de la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement (LCPE)* à cause de sa forte toxicité chronique.

Le Pb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies (Miquel, 2001):

- par inhalation de vapeurs de Pb ou de poussières;
- par ingestion, qu'il s'agisse du Pb d'abord inhalé par la respiration puis ingéré, ou du Pb ingéré directement avec les aliments ou avec les poussières;
- par voie cutanée (exposition plus rare).

Le Pb absorbé par l'organisme par inhalation ou par ingestion est diffusé par le sang à différents organes: les tissus mous (reins, foie, rate...) et surtout les os. Le Pb sanguin ne représente, cependant, que 1 à 2% de la quantité totale de Pb présent dans le corps, les tissus mous en contiennent 5 à 10% et plus de 90% est fixée sur les os (Miquel, 2001).

Seuls les effets chroniques du Pb sont discutés dans le cadre de ce manuscrit car les effets aigus sont rares (Miquel, 2001). Le Pb peut s'avérer dangereux pour la santé humaine même à de faibles concentrations. Des études montrent que des effets chroniques (neuro-développementaux, neurodégénératifs, cardiovasculaires, rénaux et reproductifs) se font sentir

au-dessus d'un seuil d'intervention de 100 µg/L de concentration sanguine (Santé Canada, 2013). Concernant les symptômes du saturnisme, les coliques de Pb (douleurs abdominales) sont les effets toxiques les plus connus. En cas d'intoxication massive, l'effet neurotoxique du Pb peut engendrer une encéphalopathie convulsivante mortelle. Dans les cas moins sévères, des troubles neurocomportementaux et des détériorations intellectuelles peuvent être observés. Dans le sang, le Pb peut bloquer plusieurs enzymes essentielles destinées à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie (Miquel, 2001, Santé Canada, 2013).

### **2.3 Règlements actuels de gestion des poussières**

De nombreuses organisations Nord-Américaines et internationales ont classé les poussières d'aciérie comme étant un résidu dangereux, y compris le gouvernement du Canada. Au Québec, selon la *Loi sur la qualité de l'environnement (LQE)*, les PA sont considérées comme des *Matières résiduelles dangereuses (MRD)* étant donné qu'elles contiennent des contaminants inorganiques potentiellement lixiviables (Gouvernement du Québec, 2015). En effet, la teneur en Pb lixiviable présent dans ces résidus s'avère problématique du fait qu'elle dépasse la concentration limite définie par le *Règlement sur les matières dangereuses* de la *LQE* en raison des sévères conséquences que cet élément métallique peut engendrer chez l'être humain.

Le test réglementaire TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) proposé par l'USEPA (EPA Method 1311; CEAEQ Ma. 100 – lix.com.1.1) (CEAEQ, 2012) est généralement utilisé en Amérique du Nord sur les matières résiduelles afin d'évaluer les disponibilités des substances réglementées comme le Pb (CEAEQ, 2012). Ce test standard et réglementaire est appliqué afin de mettre en évidence la disponibilité des métaux présents dans des déchets solides dans les conditions acides et réductrices des sites d'enfouissement. Selon le *Règlement sur les matières dangereuses* au sein de la *LQE*, en fonction de la quantité de métaux solubilisée au cours de ce test, il est possible de déterminer si le résidu solide (PA, boues de précipitation) doit être considéré comme déchet dangereux ou non. Ainsi, selon l'article 20 de la *LQE*, « *nul ne doit émettre, déposer, dégager ou rejeter, ni permettre l'émission, le dépôt, le dégagement ou le*

*rejet dans l'environnement d'un contaminant au-delà de la quantité ou de la concentration prévue par le règlement du gouvernement* ». Dans le cadre du test TCLP, la concentration du Pb est normée à 5 mg/L. Lorsqu'un résidu dépasse cette valeur, il est considéré comme *MRD* et doit être géré de façon sécuritaire autre qu'un enfouissement direct. Selon certaines études, la concentration en Pb mesurée dans les effluents issus des tests TCLP réalisés sur des poussières d'EAF se situe entre 6,8-29,9 mg/L; ce qui dépasse la limite réglementaire fixée par la *LQE* (Ma *et al.*, 2010, Salihoglu *et al.*, 2007).

De plus, la *LQE* définit les critères d'une *MRD* et prescrit les exigences reliées à son entreposage et à son transport. Selon l'article 70 de la *LQE*, « *une demande d'autorisation doit contenir les renseignements déterminés par le règlement et être accompagnée d'un plan de gestion, préparé conformément aux règlements de la matière dangereuse* ». Afin d'entreposer les poussières d'aciérie d'une manière sécuritaire en tant que matière résiduelle dangereuse, une autorisation délivrée par le ministre doit être requise pour la réalisation d'établissement d'un lieu de dépôt définitif. Plusieurs exigences techniques ont été prescrites dans un décret, dans le but de surveiller tout au long du projet de l'établissement d'un lieu de dépôt définitif jusqu'à sa fermeture. Le contrôle des matériaux utilisés, l'établissement d'une zone tampon, les suivis réguliers de la qualité des eaux de surface et souterraines, de l'air sont mentionnés dans le décret afin d'éviter toutes formes de fuite ou de contamination (Michel, 2014).

Toutefois, le lieu de dépôt définitif des PA ne peut pas être une solution définitive et permanente en raison de l'importante surface requise et des contaminants non éliminés présents dans ces déchets. De nos jours, un procédé de remédiation des PA est requis afin de traiter les contaminants présents dans ces déchets d'une manière radicale.

## 2.4 Recyclage et valorisation des poussières d'aciérie

Les méthodes de recyclage et de valorisation des poussières d'EAF peuvent être divisées en trois grandes catégories: les procédés pyrométallurgiques, les procédés hydrométallurgiques ou une combinaison d'un ou plusieurs de ces procédés. La forme sous laquelle le Zn est présent dans les poussières d'EAF est un excellent indicateur permettant d'identifier l'efficacité potentielle d'un traitement des poussières d'EAF. Par exemple, l'oxyde de zinc ( $ZnO$ ) est un composé qui est efficacement traité à la fois par des procédés pyrométallurgiques et des procédés hydrométallurgiques, tandis que la franklinite ( $Zn_2FeO_4$ ) est un composé très résistant à tout type de procédé, que ce soit hydrométallurgique ou pyrométallurgique.

### 2.4.1 Filière pyrométallurgique

Les procédés pyrométallurgiques sont basés sur la réduction et la volatilisation des composés métalliques contenus dans les poussières, à des températures dépassant  $1\ 000^{\circ}C$ . Jusqu'en 2004, près de 80% de la quantité totale des poussières traitées en vue d'une valorisation du zinc passaient par cette filière (Guezennec, 2004).

Le procédé Waelz est l'une des techniques brevetées les plus anciennes et les plus testées pour la valorisation des PA. À ce jour, il existe plus de 14 usines dans le monde appliquant ce processus afin de valoriser des déchets (Araújo *et al.*, 2014, Serbent *et al.*, 1980). En effet, ce procédé est exploité par des sociétés proches de l'industrie du Zn, occupant une position commerciale dominante (Havlik *et al.*, 2012, Hoang Trung, 2007). L'objectif de ce processus est de rendre les métaux, contenus dans les résidus, plus disponibles afin d'augmenter les avenues potentielles de réutilisation de ces déchets ou des métaux (Morcali *et al.*, 2012). Ce procédé se caractérise par la volatilisation des métaux non ferreux tels que le Zn et le Pb à partir d'un mélange solide oxydé par une réduction du charbon dans un four rotatif. Les poussières sont tout d'abord réduites dans un four tournant, à une température située entre  $950^{\circ}C$  et  $1\ 000^{\circ}C$ . Cette étape permet de réduire les concentrations en oxydes de Fe, de Zn, de Pb et de métaux non-ferreux facilement réductibles (Mn, Pb, Cu) présents dans les poussières d'EAF. Les métaux tels que le Cd, le Pb et le Zn sont volatilisés et sont ré-oxydés avant d'être recueillis sous forme

de poussière secondaire sur des filtres. Cette poussière secondaire peut contenir entre 55 et 65% de Zn sous forme d'oxyde de zinc (ZnO). Elle peut être utilisée pour la production métallique de Zn à l'aide d'un procédé hydrométallurgique, ou plus rarement, d'un procédé pyrométallurgique. Toutefois, ces poussières secondaires (oxyde de Waelz) nécessitent un processus de raffinement en raison des fortes concentrations en Pb et chlore présents (Morcali *et al.*, 2012). En effet, le procédé Waelz appliqué aux poussières d'EAF ne permet pas d'obtenir des oxydes de zinc de bonne qualité. Ceux-ci contiennent le plus souvent des chlorures et des fluorures alcalins et parfois du fer, ce qui rend difficile et coûteux le traitement de ces poussières secondaires. Ainsi, bien que le procédé Waelz soit considéré comme une méthode satisfaisante de valorisation des poussières, ce dernier est extrêmement coûteux en raison de sa forte consommation en énergie. De plus, son empreinte environnementale s'avère négative en raison du fait que les usines exploitant le procédé Waelz sont souvent éloignées des aciéries, ce qui nécessite leur transport depuis leur site de production. Ce procédé génère également une scorie inerte riche en Fe, généralement considérée comme déchet, pour laquelle les possibilités de valorisation sont faibles (Guezennec, 2004).

Il existe d'autres procédés pyrométallurgiques permettant de recycler ou de valoriser les métaux présents dans les poussières d'EAF tels que le procédé Ausmelt, le procédé Kawasaki, le procédé Rotary Hearth Furnace (RHF), le procédé Primus et le procédé Recumet. Cependant, ces procédés sont très peu ou pas appliqués à l'échelle industrielle et aucun d'entre eux n'a atteint le degré de développement industriel du procédé Waelz. Quelques exemples de procédés existants sont présentés au [Tableau 2-2](#) (Derda *et al.*, 2009, Guezennec, 2004, Havlik *et al.*, 2006, Hoang Trung, 2007).

**Tableau 2-2 Quelques procédés pyrométallurgiques mis en place pour le recyclage des poussières d'EAF**

Procédé	Année d'initiation	Nom de la compagnie	Pays	Température d'opération (°C)	Échelle d'implantation maximale (tm*/an)	Références
Procédé Waelz	1923	Krupp Grusonwerk	Allemagne	950 – 1 000	60 000	(Serbent <i>et al.</i> , 1980)
Procédé Ausmelt	1970	Ausmelt, Outotec	Finlande	1 300 – 1 500	200 000	(Hughes <i>et al.</i> , 2008)
Procédé Kawasaki	1963	Chiba Works	Japon	1 300	200 000	(Assis, 1998)
Rotary hearth furnace	2001	Nippon Steel	Japon	1 280	500 000	(Amit, 2010)
Procédé Primus	2003	Paul Wurth	Luxembourg	1 100	60 000	(Michio, 2011)

\* tm: tonne métrique

#### 2.4.2 Filière hydrométallurgique

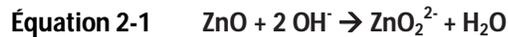
De nos jours, les procédés hydrométallurgiques sont de plus en plus utilisés dans l'industrie, principalement en raison de leur plus grande flexibilité et de leurs coûts d'investissement et d'exploitation moins élevés comparativement aux procédés pyrométallurgiques. De plus, les procédés hydrométallurgiques engendrent moins de problèmes environnementaux associés à des nuisances telles que la production de poussières contenant des contaminants inorganiques ou le bruit (Havlik *et al.*, 2012). Cette filière émergente, est basée sur la mise en solution des métaux et plus particulièrement du zinc contenu dans les poussières d'EAF à l'aide d'acides inorganiques ou organiques, d'agents alcalins, d'agents chélatants, d'agents oxydants ou réducteurs. Le Zn peut ensuite être récupéré à partir de la solution de lixiviation soit par électrolyse pour produire du Zn métallique ou par précipitation pour obtenir un composé chimique à base de Zn (Sidbec-Dosco Inc., 1990). Plusieurs procédés hydrométallurgiques, utilisant différents réactifs acides ou alcalins, ont déjà été testés à l'échelle laboratoire et/ou à l'échelle pilote et semblent techniquement intéressants (Havlik *et al.*, 2012, Hoang Trung, 2007). En général, les méthodes de traitement hydrométallurgiques développées pour le recyclage des poussières d'EAF peuvent être divisées en deux catégories: les procédés en milieu

acide et les procédés en milieu alcalin. L'acide sulfurique est l'agent de lixiviation le plus couramment utilisé dans les procédés de lixiviation en milieu acide en raison de son faible coût. De plus, l'électrolyse du Zn présent dans des solutions acides contenant des sulfates est relativement bien connue et efficace. Pour les procédés de lixiviation des poussières d'EAF en milieu basique, l'hydroxyde de sodium (NaOH) est l'agent le plus couramment utilisé (Havlik *et al.*, 2012). Jusqu'à maintenant, de nombreux procédés hydrométallurgiques ont été élaborés. Parmi les plus connus et les plus utilisés, il y a notamment: le procédé Enzinex, le procédé Zincex, le procédé REZEDA, le procédé UBC-Chaparral, le procédé Versatic, le procédé Cardiff, le procédé Cebedau et le procédé Hatch. Cependant, à notre connaissance, aucun de ces procédés hydrométallurgiques n'a été commercialisé à l'échelle industrielle principalement en raison de leurs coûts d'opération élevés, de leurs efficacités insuffisantes ou de la toxicité résiduelle importante des poussières liée à la présence de Pb.

#### **2.4.2.1 Lixiviation en milieu alcalin des poussières d'EAF**

De nos jours, il existe plusieurs procédés permettant la solubilisation en milieu alcalin des métaux présents dans les poussières d'EAF. De manière générale, les procédés de lixiviation comprennent les étapes suivantes: lavage des poussières d'EAF pour éliminer les sels de chlorures ou de sulfates, lixiviation des métaux non-ferreux, cémentation du Pb et récupération du Zn par électrolyse ou par précipitation. Les métaux subissent ensuite plusieurs traitements complémentaires de lavage et de séchage afin d'obtenir une forme de Zn de haute qualité (Ricardo *et al.*, 2008). L'étape de nettoyage est nécessaire parce qu'elle permet d'éliminer une quantité importante de sels de chlorures et de sulfates qui sont solubles en milieu alcalin. Il est nécessaire de les éliminer afin d'éviter la saturation de la solution de lixiviation en sels, ce qui rendrait la solution moins efficace pour la solubilisation des métaux.

L'opération de lixiviation a pour objectif de solubiliser les métaux présents dans les résidus sous forme d'oxydes tels que le Cd, le Cu, le Pb et le Zn afin de les traiter de certaines manières. Les réactions de lixiviation peuvent être exprimées par les [Équations 2-1](#) et [2-2](#) dans le cas du Zn et du Pb (Charpentier *et al.*, 2008, Orhan, 2005).



Un des procédés de lixiviation en milieu basique les plus répandus est le procédé REZEDA (Recyclage du Zn par Électrolyse des Déchets d'Acierie) développé par Charpentier *et al.* (2008). Ce procédé, développé à l'échelle pilote, s'applique principalement aux poussières d'EAF ayant de fortes teneurs en Zn et des teneurs en Pb se situant entre 0,3% et 6% (Havlik *et al.*, 2005), ainsi qu'aux boues d'hydroxydes métalliques provenant de l'épuration des eaux résiduaires et des ateliers de traitement de surface.

L'opération de traitement des déchets, présentée en [Figure 2-6](#), se décompose en six étapes:

- Désalinisation préalable des déchets;
- Extraction des métaux par lixiviation en présence de soude;
- Purification de la solution de lixiviation;
- Récupération du Zn sous forme métallique par électrodéposition;
- Lavage et séchage de la poudre de Zn;
- Neutralisation des effluents avant rejet.

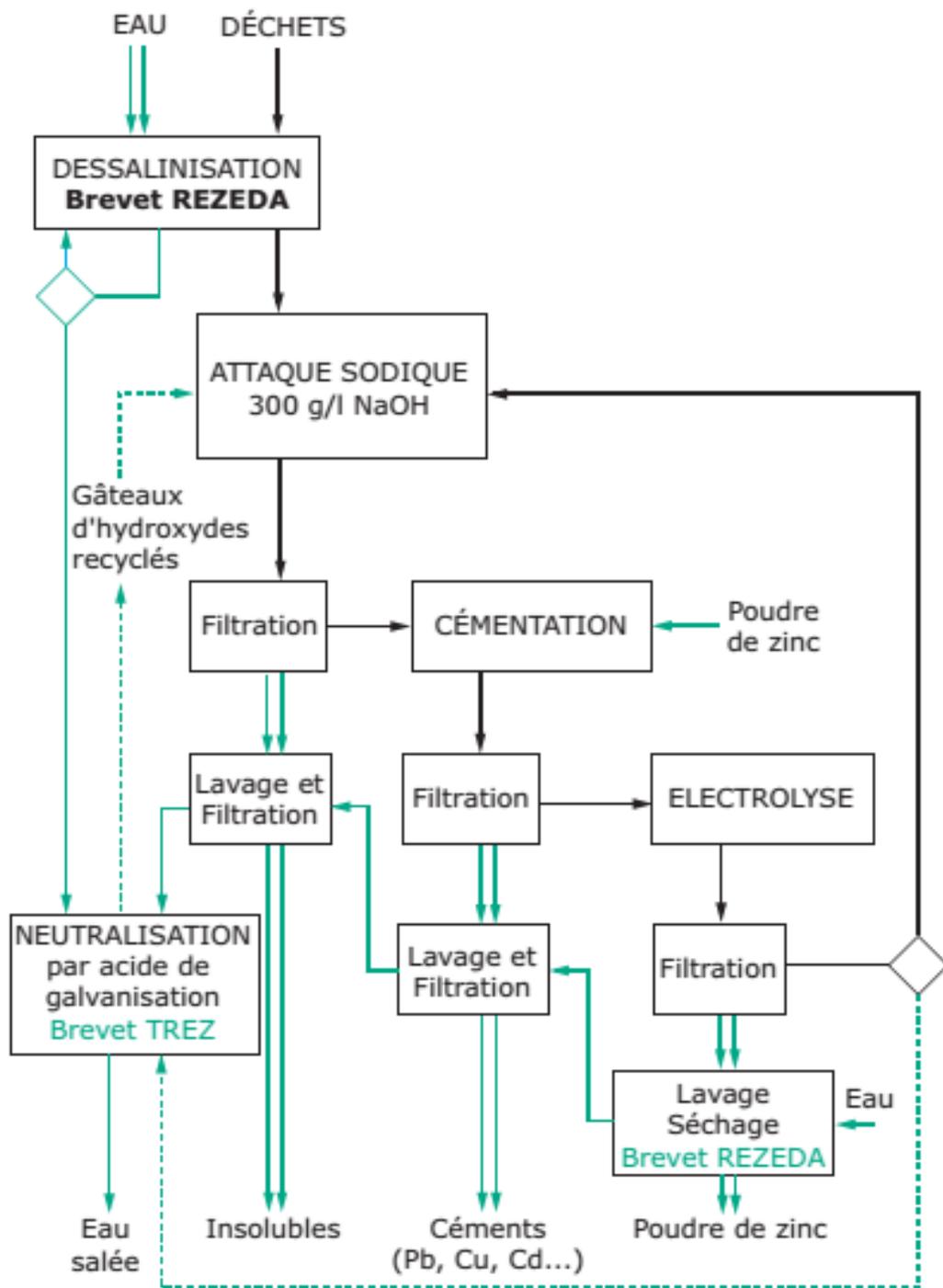
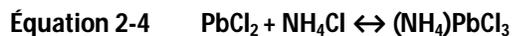


Figure 2-6 Schéma de traitement du procédé Rezeda (Charpentier *et al.*, 2008)

L'étape d'extraction des métaux par lixiviation a été testée sous agitation pendant 1 h à 90°C. L'agent de lixiviation utilisé est une solution de soude dont la concentration varie de 250 à 300 g/L sur des PA contenant 34,3% de Zn, 6,4% de Fe, 4,8% de Mn, 0,1% de Pb et 0,07% de Cd. La séparation S/L est ensuite réalisée à chaud à l'aide d'un filtre-pressé, ce qui permet de recueillir une solution riche en Zn et un résidu représentant 30 à 70% de la masse de résidu traité. Lors de cette étape, la concentration en Zn a été amenée à 45 g/L. Un rendement de lixiviation de Zn supérieur à 90% a été obtenu avec une température de lixiviation fixée à 50°C sur une durée de 1 h pour une concentration de soude à 315 g/L et une concentration en pulpe fixée à 130 g/L. Ces résultats ont été obtenus pendant une autre série d'essais réalisés afin d'évaluer les effets des différents paramètres opératoires tels que la température et la densité de pulpe sur les performances du procédé (Charpentier *et al.*, 2008).

Un autre essai de lixiviation en présence de NaOH a été réalisé par Dutra *et al.* (2006) au cours duquel un meilleur rendement de solubilisation du Zn a été obtenu (74%), avec une teneur initiale en Zn de 12% en masse. Ce rendement de solubilisation a été atteint après 4 h de lixiviation réalisée à une température de 90°C et pour une concentration en NaOH fixée à 6 M. Orhan (2005), quant à lui, a obtenu une solubilisation de 85% pour le Zn et de 90% pour le Pb après lixiviation dans les conditions opératoires suivantes:  $T = 95^{\circ}\text{C}$ , ratio S/L = 14,3%,  $[\text{NaOH}] = 10 \text{ M}$  et  $t = 2 \text{ h}$ . Par rapport à l'étude réalisée par Dutra *et al.* (2006), le temps d'agitation a été raccourci mais la concentration en agent de lixiviation a presque été doublée, ce qui joue un rôle important sur les coûts d'opération du procédé.

Le procédé EZINEX, développé par Engitec, s'avère également intéressant pour le traitement des poussières d'EAF en tant que procédé hydrométallurgique en milieu basique. Il s'agit d'une lixiviation des métaux présents dans les poussières d'EAF en présence d'une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  selon les réactions décrites aux [Équations 2-3](#) et [2-4](#).



Les conditions d'opération appliquées sont une température supérieure à 60°C avec un temps d'agitation de 1 h. Cette réaction de lixiviation est efficace pour la solubilisation du Zn présent sous forme d'oxyde (ZnO) mais pas pour les ferrites de zinc ( $\text{Zn}_2\text{FeO}_4$ ) et les oxydes de fer (Olper *et al.*, 1993).

#### 2.4.2.2 Lixiviation en milieu acide des poussières d'EAF

La plupart des procédés de lixiviation en milieu acide utilise l'acide sulfurique comme agent de lixiviation en raison de son efficacité pour solubiliser les métaux et de son faible coût. D'autres acides inorganiques et organiques, tels que l'acide chlorhydrique (Baik *et al.*, 2000), l'acide nitrique (Shawabkeh, 2010) et l'acide acétique (Dreisinger *et al.*, 1990) ont également été testés. Après la mise en solution des métaux présents dans les poussières d'EAF, une extraction par solvant est réalisée afin d'obtenir une solution pure en Zn. Le solvant est ensuite régénéré et une solution aqueuse concentrée en Zn est obtenue, à partir de laquelle, le Zn est récupéré par électrodéposition.

Le [Tableau 2-3](#) présente les résultats de plusieurs essais expérimentaux de traitement des poussières d'EAF par voie hydrométallurgique en milieu acide. Étant donné que les poussières d'EAF ont des provenances (type de matériel riche en Fe utilisé), des compositions et des concentrations en métaux très variées selon les fours et les produits d'aciéries, les conditions optimales de solubilisation des procédés développés sont très différentes. De manière générale, la concentration en acide sulfurique varie entre 0,05 et 3 M, le ratio liquide/solide entre 2% et 10%, la température entre 20°C et 90°C. Les rendements d'extraction obtenus varient entre 60% et 95% selon le procédé utilisé et le métal considéré.

Par exemple, Shawabkeh (2010) a obtenu une solubilisation optimale du Zn présent dans les PA après lixiviation en présence d'acide sulfurique ( $[H_2SO_4] = 0,1 \text{ M}$ ) réalisée à une température de  $50^\circ\text{C}$  (vitesse d'agitation fixée à 900 rpm, temps de réaction entre 10 et 20 min). Le rendement d'extraction du Zn obtenu en appliquant les conditions optimales identifiées précédemment est de 72%. Après avoir fait une étude sur la solubilisation des métaux présents dans les poussières d'EAF par lixiviation en présence d'acide sulfurique, Oustadakis *et al.* (2010) ont obtenus 80% d'enlèvement pour le Zn et 45% pour le Fe dans les conditions opératoires optimales, à savoir: une concentration en acide sulfurique fixée à 1,5 M, une température fixée à  $60^\circ\text{C}$  et un ratio S/L fixé à 10%, une durée de réaction de 1 h 30 à pression atmosphérique.

Dans l'étude menée par Langová *et al.* (2007), l'influence de plusieurs paramètres, à savoir la concentration en acide sulfurique, la température de lixiviation, le ratio liquide/solide, la durée de la lixiviation sur les performances d'extraction du Zn et du Fe a été étudiée. L'extraction du Zn atteint presque 100% et celle du Fe dépasse 90% après 6 h de lixiviation à  $80^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique en présence d'une solution d'acide sulfurique à 3 M, avec un ratio S/L fixé à 20%. Cet essai permet d'obtenir de meilleurs rendements d'extraction pour le Zn comparativement à l'étude réalisée par Oustadakis *et al.* (2010), mais les conditions appliquées sont beaucoup plus extrêmes et moins applicables à une échelle industrielle d'un point de vue économique. Par la suite, Langová *et al.* (2010) ont réalisé un essai de solubilisation du Zn à haute température et à haute pression générée seulement avec de la vapeur d'acide sulfurique. En appliquant une solution d'acide sulfurique à 0,3 M et une température de  $260^\circ\text{C}$  pendant 100 min, ces auteurs atteignent une extraction du Zn de 92%. Un essai d'ajout de peroxyde d'hydrogène a aussi été testé, une grande proportion du Fe a été précipitée et l'extraction du Zn a augmenté à près de 99%.

Plusieurs auteurs ont étudié des méthodes de lixiviation en milieu acide permettant une solubilisation maximale du Zn présent dans les poussières d'EAF tout en empêchant la lixiviation du fer. En effet, la production d'un lixiviat avec un ratio Zn/Fe faible permet d'envisager une précipitation directe du Zn sans ou avec une co-précipitation mineure du fer, permettant une revalorisation du Zn. Les essais réalisés par Langová *et al.* (2007) ont démontré

un rendement d'extraction de 30% du Zn présent dans des poussières d'EAF ayant un ratio de lixiviation Zn/Fe de 9 et ce, en présence d'acide sulfurique à 0,1 M (température = 80°C et temps d'agitation = 60 min). Havlik *et al.* (2006) ont aussi réalisé des essais de solubilisation en présence d'une concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> plus élevée (0,5 M). Après 60 min de lixiviation à une température fixée à 70 – 90°C et un ratio S/L fixé à 8%, près de 65% du Zn a été solubilisé alors que seulement 5 – 10% du Fe a été mis en solution. En appliquant un ratio S/L plus faible (2%) et une température de 60°C en présence d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,1 M, de meilleurs rendements de solubilisation ont été obtenus avec 95% pour le Zn et 5% pour le Fe (Havlik *et al.*, 2012).

L'essor de cette filière est, aujourd'hui, limité principalement à cause de deux défis, à savoir la difficulté de solubiliser tout le Zn présent dans les poussières d'EAF et la présence de Fe qui lixivie en même temps que le Zn, représentant ainsi une impureté. En effet, il est très difficile voire impossible de solubiliser le Zn contenu dans les ferrites de zinc ayant une structure en spinelle. Or ces structures sont présentes en grandes quantités (pouvant dépasser 50% selon les cas) dans les poussières de four à arc électrique. Seul le Zn présent sous forme de zincite est extrait efficacement lors du traitement des poussières par les procédés hydrométallurgiques selon des articles et un brevet (Guezennec, 2004, Ricardo *et al.*, 2008). Le partage du Zn entre ces deux phases (ferrite de zinc et zincite) lors de la formation des poussières et la gestion du Fe solubilisé en même temps que le Zn sont donc deux paramètres clés réduisant le potentiel des méthodes de valorisation des PA par voie hydrométallurgique. De plus, la présence de Pb dans ces résidus, rendu plus disponible par les procédés pyrométallurgiques réduisent les potentiels de recyclage de ces déchets. Il est donc toujours nécessaire de développer un procédé acide efficace et économique répondant à ces limitations. Au cours de ces dernières années, des procédés d'inertage du Pb en présence de phosphates, applicables aux poussières d'EAF, ont été développés.

**Tableau 2-3 Efficacité de solubilisation du Zn et du Fe présents dans les poussières d'EAF par lixiviation en milieu acide**

Agent de lixiviation	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	Température (°C)	Ratio S/L (%)	Temps (min)	Pression	Rendements de solubilisation (%)	Référence
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5	60	10	90	Atmosphérique	80% Zn, 45% Fe	(Oustadakis <i>et al.</i> , 2010)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,0	80	20	360	Atmosphérique	90% Zn	(Langová <i>et al.</i> , 2007)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,3	260	n.c.*	100	Haute pression	92% Zn	(Langova <i>et al.</i> , 2010)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	80	n.c.	60	Atmosphérique	30% Zn, 3,3% Fe	(Langová <i>et al.</i> , 2007)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	70-90	8	60	Atmosphérique	60-65% Zn, 5-10% Fe	(Havlik <i>et al.</i> , 2006)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	60	2	n.c.	Atmosphérique	95% Zn, 5% Fe	(Havlik <i>et al.</i> , 2012)
HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HNO <sub>3</sub>	0,1	50	n.c.	10-20	n.c.	72% Zn	(Shawabkeh, 2010)

\* n.c.: non communiqué

### 2.4.3 Inertage du plomb

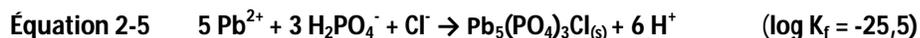
Afin de répondre à la problématique liée à la présence de Pb dans les poussières d'aciérie et ainsi de réduire les teneurs en Pb soluble relativement élevées mesurées dans les lixiviats issus des PA, une étape d'inertage du Pb semble être appropriée et même indispensable en raison de la toxicité de cet élément pour l'Homme. Selon la littérature, une étape d'inertage du Pb en présence de phosphates est une technique reconnue comme étant efficace pour immobiliser le Pb. Cette méthode de traitement est adaptée à la fois au Pb présent dans les solutions aqueuses, dans les déchets solides et dans les sols contaminés en Pb (Ma *et al.*, 1993, Miretzky *et al.*, 2008).

Au cours de ces dernières décennies, les amendements contenant des phosphates tels que l'apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})$ ) et l'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) synthétiques et naturels ont été utilisés pour l'immobilisation du Pb (Chen *et al.*, 1997, Ma *et al.*, 1994a). Les performances d'immobilisation du Pb en présence de phosphates de roche (Cao *et al.*, 2004), d'acide phosphorique (Strawn *et al.*, 2007), de biosolides riches en P (Farfel *et al.*, 2005) ou d'un mélange de matériaux phosphatés (Brown *et al.*, 2005) ont également été étudiés. L'application de ces différentes formes de phosphates permet de transformer le Pb fortement lixiviable en une forme de Pb insoluble ayant une forte stabilité dans le temps. Parmi les formes de Pb insolubles obtenues lors de l'immobilisation du Pb en présence de phosphates, de nombreuses études ont mis en évidence la présence de pyromorphites  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$  (où X = F, Cl, Br, OH) (Crannell *et al.*, 2000, Debela *et al.*, 2010, Ma *et al.*, 1994b, Scheckel *et al.*, 2005, Stanforth *et al.*, 2001). La constante du produit de solubilité (pKs) des pyromorphites est très faible, variant entre  $8,6 \cdot 10^{-54}$  (Eau milli-Q) à  $7,0 \cdot 10^{-45}$  (acide oxalique) selon Debela *et al.* (2010). Ses composés sont très stables et ce, sur une large gamme de pH et de potentiels d'oxydo-réduction. Ces composés sont naturellement présents dans l'environnement (Crannell *et al.*, 2000). L'amendement en P est beaucoup utilisé pour la stabilisation du Pb grâce à sa structure cristalline avec une tolérance à de nombreuses substitutions ioniques permettant de fixer le Pb à sa structure (Srinivasan *et al.*, 2006).

Lors de leur étude menée sur l'immobilisation du Pb en présence d'hydroxyapatite, Ma *et al.* (1994b) ont obtenu une efficacité d'enlèvement variant de 37 à 100% en fonction de la présence de différents métaux solubles. Selon l'étude réalisée sur les sols contaminés en Pb par Ma *et al.* (1993), l'utilisation de l'hydroxyapatite a permis de réduire la concentration initiale en Pb du lixiviat de 5 – 500 mg/L à 0,18 - 19,7 µg/L après traitement. L'enlèvement efficace du Pb présent dans des sols et des déchets contaminés a permis de mettre en évidence l'utilisation potentielle de l'amendement en P dans le domaine de l'immobilisation du Pb.

Le phosphate de roche est un composé pouvant provenir de différents gisements contenant du P et qui est considéré comme un matériel intéressant pour le traitement des déchets et des solutions contenant du Pb, en raison de son excellent rapport coût-efficacité (Duval, 1993). Selon l'étude réalisée par Ma *et al.* (1995), l'immobilisation du Pb se fait en deux étapes: dissolution du phosphate de roche, suivi par une précipitation d'un minéral stable ayant une structure pyromorphique. En présence de phosphate de roche, Ma *et al.* (1995) ont réussi à atteindre une réduction de la disponibilité du Pb à partir d'un sol contaminé de 56,8% à 100%.

L'acide phosphorique, quant à lui, est considéré comme étant le matériel phosphaté le plus efficace pour l'inertage du Pb en raison de sa forme soluble, de sa facilité à se distribuer et par conséquent, de son excellente capacité à former la pyromorphite (Équation 2-5) (McGowen *et al.*, 2001).



À ce jour, plusieurs études ont été réalisées sur l'immobilisation du Pb présent dans les cendres provenant de la combustion des déchets solides municipaux. Selon l'étude réalisée par Crannell *et al.* (2000), 0,38 mol d'acide phosphorique sont nécessaire pour réduire la disponibilité du Pb présent dans un kilogramme de déchet de près de 99% (Crannell *et al.*, 2000). Pour des sols urbains contaminés en Pb, une concentration de 10 g de P (catégorie d'engrais, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) par kilogramme de déchet à traiter, permet de réduire la disponibilité du Pb de 59%; réduisant ainsi

la bioaccessibilité du Pb de 1 775 mg/kg (avant traitement) à 724 mg/kg (après traitement) (Yang *et al.*, 2006).

L'application de P sous forme solide, comme l'hydroxyapatite ou le phosphate de roche, représente un bon rapport coût-efficacité, mais leurs efficacités d'immobilisation du Pb restent limitées en raison de leurs dissolutions incomplètes, tandis que le phosphate soluble ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) est économiquement plus coûteux mais plus efficace que les formes solides de P.

Afin de franchir ces limites, des mélanges de P solide et liquide ont été étudiés par plusieurs chercheurs, dans le but de baisser le pH de traitement, de solubiliser plus de phosphates solides et d'atteindre un traitement plus efficace par la précipitation de la pyromorphite (Miretzky *et al.*, 2008). Par exemple, pour un sol contaminé contenant 1,16% de Pb, trois mélanges ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2} \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ;  $\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2}$  phosphate de roche) ont été testés pour étudier leurs performances d'immobilisation du Pb en gardant un ratio molaire P/Pb à 4 (Chen *et al.*, 2003, Melamed *et al.*, 2003). Les résultats obtenus ont montré que les traitements en présence de P ont permis de réduire la disponibilité du Pb de près de 60%. Pour les trois mélanges de phosphate étudiés, les teneurs en Pb mesurées lors des tests TCLP réalisés sur les sols ont diminué de 82 mg/L (sans traitement) à un niveau en dessous de la limite réglementaire (5 mg/L). Selon les résultats obtenus, le mélange  $\frac{1}{2} \text{H}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2}$  phosphate de roche semble être la méthode la plus efficace pour réduire la mobilité du Pb et minimiser la lixiviation du Pb présent dans les sols. En conclusion, ces résultats démontrent que des mélanges entre des amendements contenant du P (phosphate de roche) et du P soluble (acide phosphorique) sont efficaces pour l'immobilisation du Pb présent dans les déchets et les sols contaminés.

## 2.5 Procédés de valorisation des métaux présents dans les effluents

Dans un procédé hydrométallurgique, l'étape de lixiviation est rarement sélective. La solution de lixiviation obtenue contient des impuretés (Fe, Cd, Cr, As, Mn, etc.) qui peuvent nuire à la production de composés purs de Zn. Les étapes de purification consistent à transférer les impuretés présentes dans la solution aqueuse à une autre phase. La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes, de sulfures ainsi que l'électrodéposition et la cémentation sont les principales techniques de purification utilisées afin de récupérer le Zn présent en solution.

### 2.5.1 Précipitation et coagulation-floculation

La précipitation et la coagulation-floculation sont deux procédés différents, qui dans la pratique, sont fréquemment combinés. Lors de la précipitation, des matières dissoutes sont transformées par réaction chimique en matières solides non dissoutes. Les métaux solubles peuvent être précipités sous forme de carbonates, de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes selon la forme désirée. Cette méthode peut s'appliquer au Zn présent en solution qui est majoritairement précipité sous formes de sulfures ou d'hydroxydes de zinc. La précipitation des métaux se fait par addition d'un agent de précipitation. Afin d'améliorer la décantation des précipités après l'ajout de l'agent de précipitation, une étape de coagulation ([Figure 2-7 Étape B](#)), une étape de floculation ([Figure 2-7 Étape C](#)) ou la combinaison de ces deux étapes sont réalisées dans le but d'agglomérer les matières en suspension de faibles tailles en floccs.

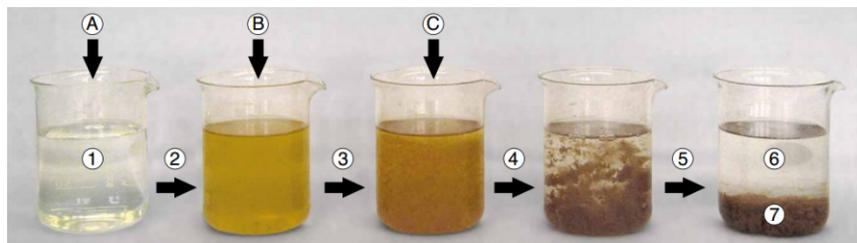
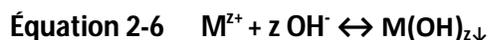


Figure 2-7 Étapes de précipitation-coagulation-floculation du Fe dissous sous forme d'hydroxydes (Hamburg, 2005)

Lors de la coagulation, l'ajout du coagulant permet de réduire les forces électriques répulsives entre les colloïdes présents en solution; favorisant l'agglomération de ces particules et la formation de floccs, plus faciles de décanter. L'étape de floculation, quant à elle, permet d'accroître le volume, le poids et la cohésion des floccs formés lors de la coagulation. Des polymères, appelés flocculants, sont ajoutés lors de cette étape. L'agitation doit être rapide lors de la coagulation afin de déstabiliser les particules colloïdales et lente lors de la floculation pour ne pas détruire les floccs formés. Lors de la précipitation des métaux présents dans les effluents industriels sous forme d'hydroxydes (Équation 2-6), les agents de précipitation les plus utilisés sont les hydroxydes de sodium (NaOH), de calcium (Ca(OH)<sub>2</sub>) ou de magnésium (Mg(OH)<sub>2</sub>) (Blais *et al.*, 2008).



Ces agents de précipitation permettent d'obtenir des rendements d'enlèvement des métaux pouvant atteindre plus de 95%. De manière générale, les hydroxydes de calcium et de magnésium sont moins coûteux que l'hydroxyde de sodium et sont par conséquent plus fréquemment utilisés pour la précipitation des métaux présents dans les effluents municipaux. De plus, les précipités formés avec ces deux agents de précipitation (Ca(OH)<sub>2</sub> et Mg(OH)<sub>2</sub>) sont plus faciles à récupérer par séparation S/L comparativement à ceux obtenus en présence de soude. Cependant, ces deux agents de précipitation peuvent entraîner des problèmes de colmatage au niveau des installations industrielles de séparation S/L (tuyauterie, filtres, etc.) (Adeline, 2006). Le pH théorique de précipitation de l'hydroxyde de zinc se situe aux alentours de 8,15. La plage de précipitation optimale est de pH 9 à 10 pour le Zn (Couillard, 1992). La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes présente certains désavantages tels que le volume important de boues qui est généré. De plus, les étapes de séparation S/L et le séchage des boues précipitées sont très coûteuses.

Une autre option utilisée dans le traitement des effluents industriels est la précipitation des métaux sous forme de sulfures (Équation 2-7). Les composés soufrés tels que le CaS et le Na<sub>2</sub>S sont les plus souvent utilisés dans l'industrie pour la précipitation des métaux sous forme de sulfures. Ils forment des précipités métalliques très peu solubles (Colombano, 2010). Les principaux avantages de la précipitation des métaux sous forme de sulfures sont le taux d'élimination important des métaux, les faibles temps de rétention requis en raison de la forte réactivité des sulfures, la possibilité de réaliser la précipitation sélective des métaux par un contrôle précis du pH au cours du traitement, et enfin une meilleure déshydratation des boues de sulfures métalliques par rapport à des boues d'hydroxydes métalliques (Tokuda *et al.*, 2008).

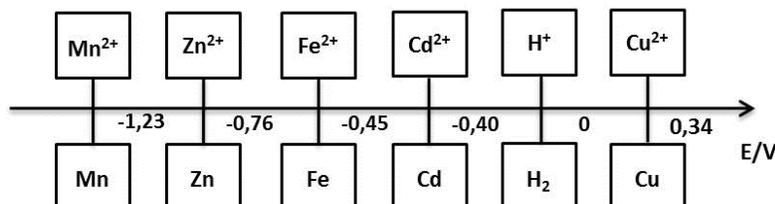


Selon Tokuda *et al.* (2008), il est possible de précipiter sélectivement le Cu, le Ni et le Zn en présence de Na<sub>2</sub>S. En effet, selon leurs résultats, près de 96,6% du Cu est précipité à pH = 1,5 dans un réacteur sous pression étanche en verre afin de générer le gaz de H<sub>2</sub>S, près de 96,0% du Zn à pH = 4,5 et près de 99,4% du Ni à pH = 6,5 ± 0,4; permettant ainsi une séparation sélective des métaux dans un système de Cu-Zn-Ni. Les résultats de ces essais démontrent le niveau d'efficacité de cette méthode de séparation sélective de certains métaux en fonction du pH appliqué.

### 2.5.2 Cémentation

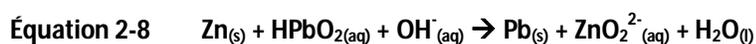
La cémentation est une technique couramment utilisée en hydrométallurgie, qui peut aider à obtenir une solution de Zn pure, sans les autres métaux tels que le Cu, le Pb, le Cd et les autres impuretés dissoutes en même temps que le Zn pendant la lixiviation. Cette réaction d'oxydoréduction met en relation un métal plus électronégatif qui se dépose sur un métal moins électronégatif, ce dernier passant en solution. Cette technique est utilisée dans l'hydrométallurgie du Zn pour faire précipiter les métaux présents en solution tels que le Cu en ajoutant une poudre de Zn (Rizet *et al.*, 2000). La Figure 2-8 présente les potentiels d'oxydo-

réduction de certains couples de métaux dans les conditions standards (température ambiante et pression atmosphérique).



**Figure 2-8 Principaux potentiels d’oxydo-réduction de couples de métaux dans des conditions standards (donnée fournies par Charpentier *et al.* (2008))**

Par exemple, dans le procédé REZEDA, l’ajout de poudre de Zn permet l’extraction du Pb, du Cu et des autres impuretés présentes en solution avec des rendements atteignant 99%. Les réactions d’oxydo-réduction permettant la cémentation du Pb et du Cu sont décrites aux [Équations 2-8](#) et [2-9](#). Dans le procédé REZEDA, la cémentation est réalisée à une température de 60°C avec un temps de séjour compris entre 60 et 120 min (conditions optimales de cémentation des métaux). La quantité de poudre de zinc ajoutée dépend des impuretés présentes, du ratio stœchiométrique entre le Zn et les impuretés (ratio < 2). Dans ces conditions, les concentrations résiduelles en impuretés (Cr, Pb, Fe, Cu et Cd) présentes dans la solution riche en Zn atteignent des teneurs inférieures à 1 mg/L (Charpentier *et al.*, 2008).



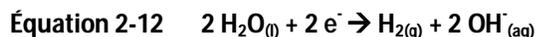
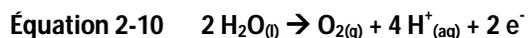
Dans une autre étude réalisée sur la cémentation des métaux lourds à partir d'une solution issue d'une lixiviation en milieu basique des poussières d'EAF, le lixiviat est purifié par une cémentation à 50°C afin d'enlever les impuretés métalliques telles que le Pb, le Cu et le Cd. La cémentation a été réalisée à un ratio stœchiométrique Zn/impuretés de 1,2 et une vitesse d'agitation fixée à 300 rpm pendant 3 h. Les teneurs résiduelles en impuretés sont inférieures à 0,12 g/L - 0,01 g/L - 0,001 g/L pour le Pb, le Cr et le Cd, respectivement (Orhan, 2005).

Cette méthode de purification du lixiviat en amont d'une électrodéposition ou d'une précipitation du Zn est conçue pour éliminer les impuretés métalliques présentes dans les lixiviats, afin d'obtenir un produit de Zn le plus pur possible. Son efficacité d'enlèvement a été prouvée par certaines études (Charpentier *et al.*, 2008, Orhan, 2005) citées précédemment. Cependant, sa consommation énergétique élevée et son ajout en excès de poudre de zinc restreignent, d'un point de vue économique, leurs applications industrielles.

### 2.5.3 Électrodéposition

Après avoir éliminé les impuretés présentes dans la solution de lixiviation par précipitation sélective ou cémentation, le Zn peut être récupéré sous forme métallique par électrodéposition. L'électrodéposition est un procédé électrochimique qui permet de récupérer les métaux présents en solution. Cette technologie est souvent utilisée dans les industries minières et métallurgiques afin de récupérer les métaux toxiques (Cu, Cr, Ni, Cd, etc.) ou les métaux précieux (Ag, Pt, Au, etc.) (Freeman, 2008).

Le principe de l'électrodéposition consiste à appliquer une différence de potentiel entre deux électrodes créant une réaction d'oxydation à l'anode (Équation 2-10) et une réaction de réduction des cations métalliques dissous à la cathode, de manière à former un revêtement métallique sur cette dernière (Équation 2-11). Lors de l'électrodéposition, l'oxydation des molécules d'eau en oxygène gazeux (Équation 2-12) facilite le transfert du courant dans la solution électrolytique (Chen, 2004). Le potentiel standard d'oxydo-réduction du Zn est de -0,76 V (Haynes, 2015).



La vitesse de production et l'uniformité des dépôts métalliques obtenus dépendent principalement de la densité de courant appliquée, de la composition de l'électrolyte et du type de polarisation (continue, pulsée) (Coudert, 2013). La particularité de l'électrodéposition du Zn réside dans le fait que le Zn se dépose sous forme dendritique (forme de fougère) à la cathode. Une simple vibration de cette dernière permet la récupération d'une poudre de Zn relativement fine.

Selon l'étude réalisée par Charpentier *et al.* (2008), une poudre de Zn pure à 99,6% peut être obtenue à partir d'une solution contenant 15 à 20 g/L de Zn par électrodéposition à une température de 40 à 50°C, en appliquant une densité de courant de 1 500 A/m<sup>2</sup>. Le Zn est alors déposé sur une cathode en mg et le dépôt formé est décollé de la cathode toutes les 45 min. Dans ces conditions opératoires, la consommation énergétique spécifique est de 4 kWh/kg de Zn produit.

## 2.6 Synthèse bibliographique

La production d'acier est composée de deux filières différentes: la filière classique représentée par le processus du haut fourneau (BOF) et la filière électrique du four à arc électrique (EAF). Le four à arc électrique est un procédé de fabrication de l'acier qui consiste à charger de la ferraille ou des boulettes de Fe dans un four chauffé à plus de 1 800°C à l'aide d'un arc électrique pour faire fondre le métal. Depuis dix ans, le procédé EAF s'est emparé d'une proportion très importante (> 40%) de la production annuelle de l'acier au Canada (Worldsteel Association, 2012).

Cependant, ce procédé produit des émissions polluantes parmi lesquelles des poussières, composées principalement d'oxydes métalliques et de résidus de réfractaires (matériel résistant à l'agression thermique qui protège l'acier du réacteur). Entre 15 et 25 kg de déchets sont générés comme co-produit par tonne d'acier produite (Oustadakis *et al.*, 2010). Ces déchets sont récupérés par l'unité de captage et de nettoyage. À l'heure actuelle, ces poussières d'EAF sont déposées de manière sécuritaire et le coût lié à leur élimination n'est pas négligeable. En effet, les poussières d'EAF sont considérées comme des déchets dangereux par la plupart des législations et des organisations mondiales telle que le ministère du développement durable de l'environnement et de la lutte aux changements climatiques (MDDELCC) et l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis (USEPA). Ces organisations imposent leur transport et leur stockage dans des conditions très strictes; ce qui, par conséquence, augmente les coûts d'enfouissement dus majoritairement à la forte teneur en Pb (environ 10 000 mg/kg dans la poussière initiale) (Laforest *et al.*, 2006). Par exemple, 200 M\$ sont investis chaque année pour le dépôt des poussières d'EAF aux États-Unis. D'un autre côté, ces poussières représentent, aujourd'hui, une valeur économique important en raison un potentiel de valorisation intéressant des métaux (Zn, Pb, Fe, etc.) présents dans les poussières, mais ceci passe par la mise au point de nouveaux procédés économiques permettant le recyclage de ces poussières.

De manière générale, les poussières d'EAF sont des matériaux hétérogènes et leurs contenus en métaux varient d'un échantillon à un autre. La teneur en Fe présent dans les poussières d'EAF se situe entre 24 et 50% (p/p) et le Zn représente entre 8 et 30% (p/p) (Laforest *et al.*, 2006). La forme du Zn présent dans les poussières d'EAF est un indicateur essentiel pour l'efficacité du traitement de ces poussières. En effet, le ZnO est un composé qui est facile à traiter à la fois par pyrométallurgie et hydrométallurgie, tandis que la ferrite est très résistante à tout type de traitement. Cependant, il est pratiquement impossible de prédire la forme du Zn présent.

De nos jours, les procédés hydrométallurgiques sont de plus en plus étudiés, principalement en raison de leurs plus grandes flexibilités et de leurs coûts d'investissement et d'exploitation moins élevés. La lixiviation du Zn présent dans les PA a été étudiée au cours des dernières années et les résultats s'avèrent très encourageants (Charpentier *et al.*, 2008, Havlik *et al.*, 2012, Havlik *et al.*, 2005, Orhan, 2005). Cependant, aucun procédé de traitement hydrométallurgique des poussières d'EAF n'a été mis en place à l'échelle industrielle en raison de leurs coûts d'opération élevés et/ou de leurs efficacités insuffisantes. L'acide sulfurique est l'agent de lixiviation le plus largement utilisé dans le cas de la lixiviation acide. Les paramètres opératoires tels que la température, le ratio S/L, la concentration de la base ou de l'acide selon le cas, le temps de réaction, la vitesse et le mode d'agitation sont importants et influencent les performances de lixiviation des métaux.

Une fois le Zn lixivié, la solution riche en Zn peut être traitée par le biais d'une précipitation sous différentes formes (hydroxydes ou sulfures) ou par électrodéposition afin de former du Zn métallique. Le Zn soluble peut être précipité sous forme de sulfures ou d'hydroxydes selon l'agent de précipitation utilisé. À l'échelle industrielle, les agents de précipitation les plus utilisés sont NaOH ou  $\text{Ca(OH)}_2$  (Blais *et al.*, 2008). La précipitation permet donc une récupération de plus de 95% du Zn dissous sous forme d'hydroxydes ou de sulfures purs. L'électrodéposition est un procédé électrochimique qui permet de récupérer les métaux présents en solution (Freeman, 2008). L'électrodéposition consiste en l'application d'un courant électrique entre deux électrodes (anode et cathode) afin de réduire les cations métalliques dissous et de les déposer à la cathode. Plusieurs études de traitement d'effluents par électrodéposition menées en présence de Zn dans un lixiviat issu d'un procédé de lixiviation acide ou basique montrent un bon potentiel de valorisation du Zn sous forme de poudre de zinc pur (Charpentier *et al.*, 2008, Orhan, 2005, Oustadakis *et al.*, 2010).

### **3 MATÉRIEL ET MÉTHODES**

#### **3.1 Démarche méthodologique**

Les travaux de ce projet de recherche ont porté sur l'étude et l'optimisation d'un procédé de décontamination et de valorisation des métaux présents dans les poussières issues des fours à arc électrique qui soit à la fois efficace et économique. Dans le cadre de ce projet, un procédé de traitement des effluents générés au cours du procédé de solubilisation a été élaboré afin de récupérer et de valoriser le Zn présent dans les poussières d'aciérie.

Les études ont d'abord portées sur l'élaboration d'un procédé de solubilisation des métaux présents dans les poussières d'EAF (Zn) et de décontamination de ces résidus (Pb). Ces essais ont permis de définir les conditions opératoires pouvant influencer la solubilisation des différents métaux présents dans ces résidus d'EAF. Les conditions de solubilisation du Zn en milieu acide ou basique ont ensuite été optimisées en termes d'efficacité et de coûts opératoires à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences (plan Box Behnken).

La récupération des contaminants métalliques présents en solution et le traitement des effluents concentrés en métaux ont été étudiés en utilisant deux procédés chimiques: la précipitation-coagulation et/ou l'électrodéposition. Les deux méthodes ont été étudiées afin de récupérer de façon sélective les métaux permettant la récupération et la valorisation du Zn sous une forme (hydroxyde de zinc ou zinc métallique) la plus pure possible. Une analyse technico-économique a permis de déterminer la filière de récupération du Zn et de traitement de l'effluent la plus intéressante d'un point de vue efficacité, pureté du Zn obtenu et coûts de traitement des effluents.

Les résultats intéressants et encourageants de décontamination et de valorisation des poussières d'aciérie obtenus à échelle laboratoire (traitement de 30 g de PA en mode cuvée) ont encouragé le développement d'une échelle intermédiaire (traitement de 300 g de PA en mode cuvée). La performance et la reproductibilité du procédé de lixiviation ont été étudiées à l'échelle laboratoire, puis à l'échelle intermédiaire afin de comparer et de confirmer ou infirmer les performances du procédé en fonction de l'échelle considérée.

Au cours de ce projet de maîtrise, l'élaboration et l'optimisation du procédé de décontamination des poussières d'EAF s'est déroulé en six étapes:

- La caractérisation physique, chimique et morphologique des PA étudiées;
- L'élaboration d'un procédé de solubilisation des métaux contenus dans les PA étudiées et l'étude des paramètres opératoires pouvant influencer les performances du procédé;
- L'optimisation de l'efficacité du procédé de solubilisation du Zn et de décontamination en milieu acide ou basique à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences (plan Box Behnken). Une combinaison des procédés de solubilisation en milieu acide et basique a également été étudiée;
- L'élaboration d'un procédé d'inertage des métaux toxiques contenus dans les poussières étudiées afin de pouvoir les envoyer dans un site d'enfouissement;
- L'évaluation des performances de différents procédés de traitement des lixiviats et de valorisation du Zn, comprenant des procédés de précipitation-coagulation et d'électrodéposition pour la récupération du Zn sous différentes formes (précipité d'hydroxyde ou de sulfure de Zn ou Zn métallique);
- La réalisation d'une étude technico-économique du procédé.

### **3.1.1 Caractérisation physique, chimique et morphologique des poussières d'aciérie étudiées**

Afin de déterminer les caractéristiques physiques des résidus de poussières d'EAF, la distribution de la taille des particules et la densité réelle de ces résidus ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser.

La caractérisation chimique des résidus d'EAF a été réalisée en deux temps: l'analyse élémentaire (détermination des teneurs en composés organiques (CHNS) et inorganiques (ICP-AES)) et l'analyse des phases présentes (DRX). L'analyse élémentaire a été réalisée par ICP-AES après fusion alcaline des échantillons de résidus d'EAF, qui permet de faire passer les composés

inorganiques de la phase solide vers une phase liquide. Une analyse par diffractométrie des rayons X (DRX) a été réalisée sur les poussières d'EAF afin de déterminer les phases majeures cristallisées présentes dans ces résidus.

Les propriétés morphologiques ont été étudiées à l'aide d'un microscope à balayage électronique (MEB), qui permet de décrire la morphologie et les composés chimiques contenus dans les PA. Ainsi, l'analyse au MEB permet d'identifier, de façon semi-quantitative, le contenu chimique autour d'un point spécifique ou d'une surface des échantillons.

### **3.1.2 Élaboration d'un procédé de solubilisation des métaux présents dans ces résidus**

Deux catégories d'agents de lixiviation (acide et basique) ont été considérées pour l'élaboration d'un procédé efficace de solubilisation des métaux et de décontamination des poussières d'EAF. L'acide sulfurique a été choisi en tant qu'agent de lixiviation en milieu acide au cours de ce procédé de décontamination en raison de son faible coût industriel et de son efficacité à solubiliser les métaux présents dans des déchets solides ou dans des sols contaminés (Borode *et al.*, 2006). Les performances de l'hydroxyde de sodium ont été étudiées au cours de l'élaboration du procédé de solubilisation en milieu basique, en raison de son efficacité de solubilisation pour de nombreux métaux et surtout, de sa capacité à solubiliser efficacement le Pb comparativement à l'acide sulfurique.

Des essais de cinétique de solubilisation ont été réalisés afin d'évaluer l'influence du temps et de la concentration de l'agent de lixiviation sur les performances de solubilisation des métaux présents dans les poussières étudiées. Ces essais ont été effectués à l'échelle laboratoire dans des erlenmeyers de 200 mL avec une pulpe de 10% (p/p), en faisant varier la concentration en agent de solubilisation entre 0,25 N et 0,75 N et le temps de rétention entre 10 et 240 min.

### **3.1.3 Optimisation du procédé de solubilisation et de décontamination à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences**

Suite aux résultats des essais précédents, ces travaux de recherche ont porté sur l'optimisation des conditions opératoires afin de maximiser l'enlèvement du Zn présent dans les PA étudiées

et de minimiser les coûts opérationnels. Cette approche méthodologique a permis de déterminer les conditions opératoires optimales de décontamination des poussières d'EAF afin de maximiser l'efficacité de solubilisation du procédé tout en réduisant les coûts opérationnels du procédé associés à la consommation d'acide sulfurique, à la température (coûts de chauffage), au nombre et à la durée des étapes de lixiviation (coûts horaires et coûts des équipements et de leurs amortissements). L'optimisation des conditions opératoires a été effectuée en se basant sur la méthodologie des plans d'expériences (plan de type Box Behnken) à l'aide du logiciel Design Expert 8.0 (2008, Stat-Ease Inc., Minneapolis). Les conditions de lixiviation optimales définies par le logiciel des plans d'expériences ont ensuite été testées en triplicats à l'échelle laboratoire (200 mL de solution de lixiviation ou de rinçage) afin de confirmer les résultats théoriques prédits par le logiciel des plans d'expériences.

#### **3.1.4 Élaboration d'un procédé d'inertage des métaux toxiques**

Malgré l'enlèvement efficace du Zn obtenu au cours des étapes de solubilisation, les teneurs en Pb présentes dans les PA étudiées restent toujours élevées. De plus, même après les étapes de lixiviation, ce métal toxique encore présent dans les poussières d'EAF s'avère être facilement lixiviable. Des étapes de rinçage à l'eau et en présence d'une faible concentration en acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) ont été mises en place afin de stabiliser le Pb présent dans les résidus et de le rendre inerte. Cette étude a permis de s'assurer qu'à la fin du procédé de solubilisation et de décontamination, le résidu peut respecter les normes en termes de matière résiduelle non dangereuse au Canada et aux États-Unis; réduisant ainsi les coûts des étapes d'enfouissement dans des sites spécialisés (Miretzky *et al.*, 2008).

#### **3.1.5 Récupération des métaux valorisables par précipitation-coagulation et/ou électrodéposition**

Le traitement par précipitation-coagulation des effluents produits au cours du procédé de décontamination a été étudié. Divers agents de neutralisation des effluents acides (soude: NaOH, chaux hydratée:  $Ca(OH)_2$ , hydroxyde de magnésium:  $Mg(OH)_2$ , sulfure de sodium:  $Na_2S$ ) ont été testés. Les essais de précipitation ont été réalisés en deux parties: une précipitation à

pH = 4,0 pour éliminer les impuretés de Fe suivie par une précipitation à pH = 7,0 pour récupérer le Zn. L'enlèvement des impuretés présentes dans le lixiviat a été réalisé par précipitation du Fe à pH acide (3,5 à 4,0), suite à une oxydation des ions  $Fe^{2+}$  en ions  $Fe^{3+}$  en présence d'air ou de peroxyde d'hydrogène. Après une séparation S/L par centrifugation, la précipitation du Zn sous formes d'hydroxydes ou de sulfures a été réalisée en augmentant le pH du surnageant à 7,0. Les surnageants ont ensuite été analysés pour déterminer si les teneurs en métaux respectent les normes de rejet dans les égouts des villes de Québec et de Montréal ou si elles sont suffisamment faibles pour une réutilisation des eaux dans le procédé de décontamination. Les boues de précipitation produites ont subi des tests TCLP afin de déterminer la disponibilité des métaux présents dans ces boues et de déterminer si ces déchets respectent les normes concernant les matières résiduelles. Le volume des boues métalliques produites en fonction des différents agents de neutralisation étudiés, le pH, le potentiel d'oxydoréduction ainsi que la pureté du précipité de Zn obtenu ont également été étudiés afin de déterminer les meilleures conditions de précipitation en termes d'efficacité et de pureté du précipité de Zn obtenu.

En outre, les performances d'une autre technologie de récupération du Zn présent en solution ont été évaluées. Les essais d'électrodéposition ont été réalisés sur le surnageant obtenu après précipitation des impuretés (Fe) à pH = 3,5 – 4,0 (surnageant 1). Diverses intensités de courant variant de 5 à 15 A (5,7 à 17,1 mA/cm<sup>2</sup>) et différents temps d'électrodéposition allant de 60 min à 150 min ont été testés sur des solutions synthétiques représentatives du surnageant 1. Ces essais préliminaires ont permis de déterminer les meilleures conditions opératoires en termes de qualité et de quantité de Zn déposé. Des essais comparatifs de déposition du Zn sur différents types d'électrodes (électrodes en aluminium ou en acier) ont été réalisés afin d'observer l'influence de la nature de l'électrode sur la qualité du dépôt de Zn obtenu. Les meilleures conditions identifiées à l'aide des essais précédents ont ensuite été testées sur les lixiviats provenant de l'étape de lixiviation du procédé de décontamination.

### **3.1.6 Étude technico-économique**

Cette analyse technico-économique a pour but d'estimer les coûts totaux liés à chaque étape du procédé de solubilisation et de récupération du Zn et d'inertage du Pb présents dans les poussières d'EAF. Les volumes et masses de chacun des intrants (poussières d'EAF, eau, réactifs) et des extrants (résidu, effluents, boues de précipitation) du procédé ont été mesurés lors des essais réalisés à échelle intermédiaire afin d'établir des bilans massiques et volumiques. Ces données ont permis d'établir un bilan technico-économique comprenant les coûts directs (produits chimiques, consommation énergétique, gestion des déchets, ...), les coûts indirects (amortissement) et les revenus (vente du produit et/ou du sous-produit) du procédé développé au cours de ce projet de recherche. Ainsi, cette étude technico-économique a permis de déterminer l'influence des différentes méthodes de traitement des effluents et de valorisation du Zn d'un point de vue économique, dans le but de comparer les avantages et les inconvénients de chaque type de traitement.

## **3.2 Méthodologie expérimentale**

### **3.2.1 Caractérisation des échantillons de poussières d'aciérie**

Les échantillons de PA étudiés au cours de ce projet de recherche ont été fournis par la compagnie Arcelor Mittal Montréal Inc., en novembre 2012. Une chaudière d'environ 20 L contenant des poussières d'EAF a été fournie par l'entreprise. Étant donné que la composition de ces résidus est très variable d'une usine à l'autre et d'un cycle de fabrication à un autre (Guezennec, 2004), un mélange des poussières récoltées a été réalisé afin d'homogénéiser l'ensemble des échantillons reçus; ce qui permet d'uniformiser les matières premières pour tous les essais effectués au cours de ce projet de maîtrise et de pouvoir comparer les résultats des différents essais entre eux.

La caractérisation des poussières d'EAF avant et après traitement a été réalisée tout au long de ce projet de recherche et ce, à chaque étape du procédé, afin de comparer et de déterminer l'efficacité de chacune des étapes du procédé développé.

#### **3.2.1.1 Caractéristiques physiques et chimiques des PA**

Afin de caractériser les propriétés physiques et chimiques des PA étudiées au cours de ce projet, certaines études ont été faites. Concernant les propriétés physiques des poussières d'EAF, la répartition granulométrique des particules de poussières contaminées a été réalisée à l'aide d'un granulomètre Laser (*Horiba LA-950V2, Laser Scattering Particules Size Distribution Analyzer*). La densité réelle des échantillons a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre à hélium (*Folio Instruments Inc., AccuPyc 1330*) ([Figure 3-1](#)).



**Figure 3-1 Pycnomètre à hélium (Folio Instruments Inc. Accupyc 1330)**

La composition chimique des échantillons solubles a été déterminée à l'aide d'une ICP-AES (*Varian*, modèle *Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES* - Palo Alto, États-Unis). Les teneurs en éléments chimiques présents dans les échantillons solides ont été déterminées par ICP-AES après avoir subi une fusion alcaline en présence de métaborate de lithium (traitement préalable) permettant de mettre en solution les éléments chimiques présents dans les PA.

Les structures cristallines présentes dans les échantillons de poussières avant et après le procédé de décontamination ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (DRX - *diffractomètre Siemens D5 000*) afin de déterminer les phases cristallines contenues dans les échantillons avant et après traitement par lixiviation. Lors des analyses DRX, la préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données est une étape délicate qui doit être réalisée précautionneusement afin d'obtenir les meilleurs résultats possibles. Tout d'abord, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de taille inférieure à 10  $\mu\text{m}$  afin d'éviter les problèmes de micro-absorption et d'extinction. De plus, une distribution aléatoire des orientations des grains est requise pour éviter des orientations préférentielles qui se manifestent par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction. Pour ce faire, un broyage en poudre aplanie dans le porte-échantillon est nécessaire afin d'atteindre les

critères ci-dessus. De plus, le porte-échantillon tourne sur lui-même pendant l'analyse afin de mieux garantir l'orientation aléatoire de l'échantillon. Quant à la condition opératoire de l'appareil, l'échantillon de poussières brutes (avant le procédé de décontamination) a été scanné de 15 à 80° avec un pas de 0,02°, alors que l'échantillon de poussières après lixiviation (après le procédé de décontamination) a été scanné de 5 à 80° avec un pas de 0,02° en raison des plages de pics spécifiques attendues différentes.

### **3.2.1.2 Caractéristiques morphologiques des PA étudiées**

Les analyses morphologiques ont été réalisées à l'aide d'un MEB (*JSM 840A*, Compagnie *Jeol*) équipé de trois types de sondes différentes et ce, de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon. Le grossissement de l'image utilisé varie de 10 x jusqu'à 10 000 x. Le MEB utilisé permet de travailler avec un voltage d'accélération d'électrons variant de 0,2 à 40 kV et un courant de la sonde allant de  $10^{-12}$  à  $10^{-5}$  A. Parmi les trois types de sondes disponibles, la sonde à électrons secondaires est la plus utilisée. Les rayons X servent majoritairement à confirmer la composition chimique de manière semi-qualitative pour une zone ou un point spécifique de l'échantillon. La sonde à électrons rétrodiffusés, quant à elle, est majoritairement utilisée pour identifier les métaux lourds comme le Pb par indication du poids atomique relatif à chaque phase (un élément lourd sera représenté par une nuance de blanc ou de gris clair alors qu'un élément léger sera représenté par une nuance de gris foncé ou de noir).

Des analyses chimiques semi-quantitatives des composés chimiques présents dans les PA avant et après traitement ont été effectuées sur la totalité de la surface de l'échantillon et sur certains points ou surfaces visés. Ces analyses chimiques semi-quantitatives ont été réalisées à l'aide d'un MEB muni d'un détecteur EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Les morphologies des échantillons avant et après le procédé de décontamination ont été déterminées et comparées. Lors de l'analyse morphologique d'un échantillon à l'aide d'un MEB, la préparation de l'échantillon est une étape importante afin d'obtenir des images de bonne qualité. L'échantillon est déposé sur le porte-échantillon puis une couche mince d'or-palladium est déposée sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un métalliseur. Cette couche d'or-palladium

sert à garantir une bonne conduction entre l'appareil et l'échantillon et à évacuer les charges d'échantillon afin d'éviter un effet de charge, qui peut influencer la qualité de l'image.

### **3.2.1.3 Détermination de la disponibilité des métaux (test TCLP)**

Le test réglementaire TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) proposé par l'USEPA (EPA Method 1311; CEAEQ Ma. 100 – lix.com.1.1) a été utilisé sur les résidus étudiés avant et après décontamination, afin d'évaluer la mobilité du Pb (CEAEQ, 2012). Ce test standard et réglementaire est appliqué en Amérique du Nord afin de mettre en évidence la disponibilité des métaux présents dans des déchets solides dans les conditions acides et réductrices des sites d'enfouissement. Selon le règlement sur les matières résiduelles dangereuses, en fonction de la quantité de métaux solubilisés au cours de ce test, il est possible de déterminer si le résidu solide (PA, boues de précipitation) doit être considéré comme déchet dangereux ou non. Dans le cadre de ce test, le Pb est normé et sa concentration dans le lixiviat issu du test TCLP ne doit pas excéder 5 mg/L sinon le déchet est considéré comme dangereux et doit être géré de façon sécuritaire.

Un pré-test a été effectué sur les PA avant et après traitement ainsi que sur les boues de précipitation afin d'identifier la solution de lixiviation devant être utilisée pour évaluer la mobilité des métaux présents dans les résidus lors du test TCLP. Selon les résultats du pré-test, la solution de lixiviation no. 1, doit être utilisée pour déterminer la disponibilité des métaux présents dans les poussières initiales d'aciérie. La solution no. 1 de TCLP a été préparée en ajoutant 5,7 mL d'acide acétique glacial (ACS Grade - 12,1 M - EMD Chemical Inc, États-Unis) à 1 L d'eau déminéralisée afin d'atteindre un  $\text{pH} = 2,88 \pm 0,05$ . La solution de lixiviation no. 2 a été utilisée pour tous les autres types de résidus générés au cours du procédé de décontamination (résidus finaux de décontamination). Cette solution a été préparée dans de l'eau déminéralisée en ajoutant 5,7 mL d'acide acétique glacial, puis 2,57 g d'hydroxyde de sodium. Le volume de la solution a ensuite été complété à 1 L avec de l'eau déminéralisée de façon à obtenir une solution ayant un  $\text{pH} = 4,93 \pm 0,05$ . Les solutions de lixiviation du test TCLP sont préparées à l'aide d'acide acétique car il s'agit d'un des acides formés lors de la décomposition de la matière organique dans les sites d'enfouissement (USEPA, 1992). Les

solutions de lixiviation ont ensuite été transférées dans des bouteilles en plastique d'une capacité de 100 mL dans lesquelles 5 g de résidu humide (ou une équivalence en masse sèche) ont été préalablement pesés. Le mélange solide/solution TCLP a ensuite été mis sous agitation à  $30 \pm 2$  rotations par minute (rpm) à l'aide d'une roue de lixiviation pendant  $18 \pm 2$  h (Figure 3-2). Les échantillons ont ensuite été filtrés et la solution de TCLP a été acidifiée à  $\text{pH} < 2$  par ajout d'acide nitrique concentré avant d'être stockés à  $4^\circ\text{C}$  jusqu'à l'analyse des métaux solubles par ICP-AES. Un suivi du pH a été réalisé avant et après le test TCLP.

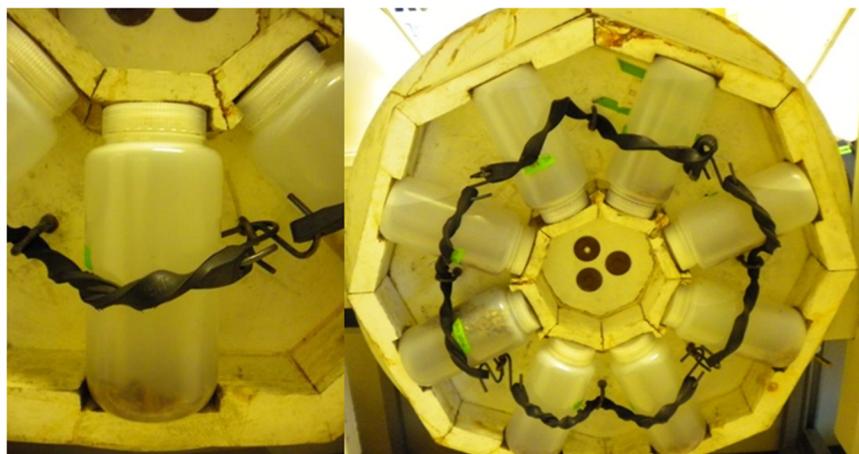


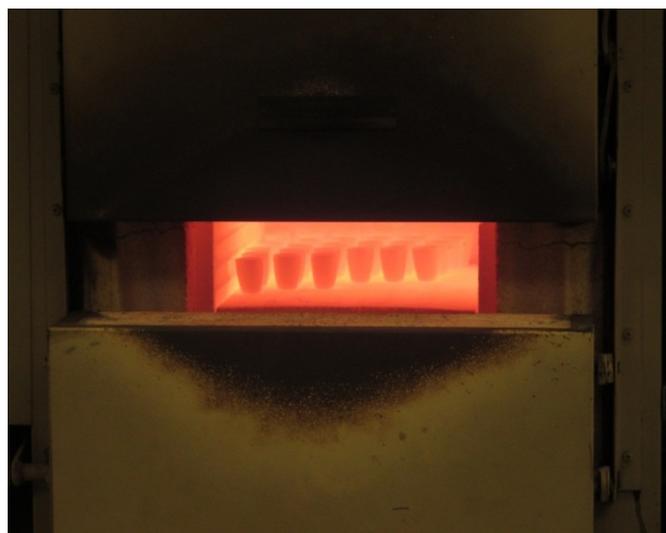
Figure 3-2 Montage du système d'agitation (roue de lixiviation) utilisé lors des tests TCLP

#### 3.2.1.4 Détermination de la matière organique (perte au feu)

La perte au feu (PAF), loss on ignition (LOI) en anglais, est une méthode courante et largement utilisée dans le domaine géologique pour estimer les teneurs en matière organique et en carbonates présentes dans les sédiments et les roches (Heiri *et al.*, 2001, Santisteban *et al.*, 2004). Cette méthode peut également s'appliquer aux PA avant traitement grâce à leurs compositions similaires à celle des sédiments. Cependant, cette méthode ne peut pas être appliquée aux autres résidus solides du procédé (boue de précipitation, résidu final du procédé) à cause des transformations chimiques subies lors du procédé de décontamination, rendant

leurs compositions différentes de celle des sédiments. Lors de la détermination de la perte au feu, deux réactions se produisent à des températures différentes: l'oxydation de la matière organique à 500 – 550°C en dioxyde de carbone et en cendres puis le dégagement des carbonates sous forme de dioxyde de carbone à 900 – 1 000°C. La perte de masse au cours de ces réactions est facilement mesurée en pesant les échantillons avant et après chauffage des échantillons à 950°C et elle est rigoureusement corrélée à la teneur en matière organique et en carbonates présents dans les échantillons (Heiri *et al.*, 2001).

Les PA ont d'abord été pesées (environ 0,5 g d'échantillon) dans un creuset en céramique et ont ensuite été disposées dans un four à 105°C pendant 24 h afin de sécher totalement l'échantillon. Les échantillons ont ensuite été mis à refroidir dans un dessiccateur jusqu'à stabilisation de la masse de l'échantillon et ont ensuite été pesés ( $DW_{105}$ ) puis remis au four à 950°C pour 6 h (Figure 3-3).



**Figure 3-3** Échantillons laissés à chauffer dans le four pendant 12 h puis à refroidir pendant une nuit

Les échantillons ont ensuite été laissés à refroidir dans une atmosphère sèche pendant 12 h, avant d'être pesés une dernière fois ( $DW_{950}$ ). La perte au feu (loss of ignition,  $LOI_{950}$ ) peut être déterminée à partir de la formule présentée à l'Équation 3-1 (CEAEO, 2003b).

**Équation 3-1**                      **Détermination de la perte au feu**

$$LOI_{950} = \frac{(DW_{105} - DW_{950})}{DW_{105}} * 100$$

Où  $LOI_{950}$  représente la perte au feu déterminée à 950°C (exprimée en pourcentage),  $DW_{105}$  représente le poids sec de l'échantillon avant chauffage à 105°C (en g) et  $DW_{950}$  représente le poids sec de l'échantillon après chauffage à 950°C (en g).

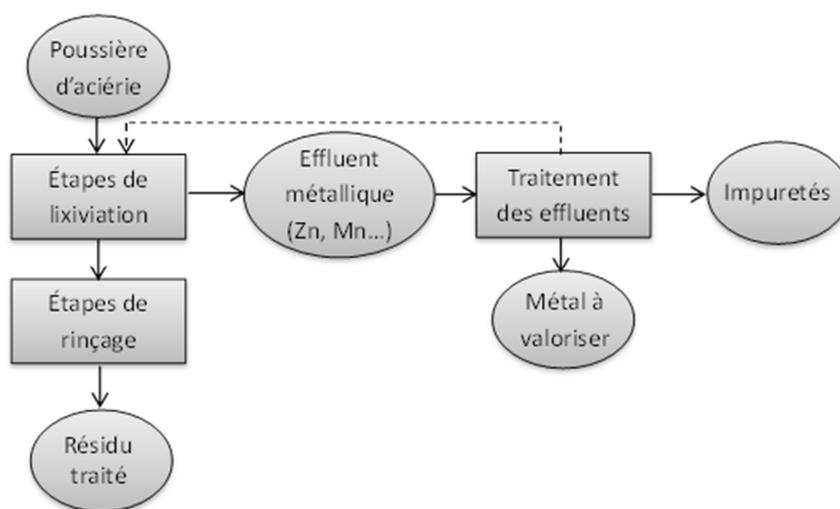
### **3.2.2 Décontamination des poussières d'EAF**

La Figure 3-4 présente les différentes étapes d'un procédé conventionnel de décontamination de déchets solides par voie hydrométallurgique. Il se compose généralement de plusieurs étapes de lixiviation et de rinçage, suivies par des étapes de traitement des effluents afin de récupérer les métaux désirés sous certaines formes (hydroxydes, sulfures, métalliques) ayant une forte valeur ajoutée. En raison de la faible teneur en Mn (1,5% en moyenne en masse) dans les PA et du faible taux de solubilisation du Pb, nos efforts de récupération et de valorisation des métaux se sont concentrés sur le Zn. Dans le cadre de ce procédé de décontamination, l'acide sulfurique a été utilisé comme agent de lixiviation afin de solubiliser les métaux par dissociation des liaisons covalentes des oxydes de métaux, par formation de sulfates de métaux solubles ( $MnSO_4$ ,  $ZnSO_4$ , etc.) ou par échange ionique. L'hydroxyde de sodium a également été testé en tant qu'agent de lixiviation basique en combinaison ou non avec la lixiviation en présence d'acide sulfurique. Les étapes de rinçage qui suivent les étapes de lixiviation permettent d'enlever les métaux solubilisés au cours des étapes de lixiviation et restants dans

le liquide interstitiel. Ces étapes de rinçage aideront également à neutraliser l'acidité ou la basicité de ces résidus.

Pour l'ensemble des essais réalisés au cours de ce projet, le ratio S/L varie entre 5% et 15% pour les étapes de lixiviation ainsi que pour les étapes de rinçage et ce, en fonction des essais réalisés. La température des étapes de lixiviation a été fixée à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  ou à  $80 \pm 10^\circ\text{C}$  en fonction des essais tandis que les étapes de rinçage ont toujours été effectuées à température ambiante ( $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ) pour tous les essais.

Les effluents produits lors des étapes de lixiviation ont été collectés et traités par précipitation-coagulation et/ou électrodéposition. Des produits de Zn ont été obtenus sous différentes formes en fonction du scénario de traitement des effluents envisagé: hydroxydes de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) ou sulfures de zinc ( $\text{ZnS}$ ) lors de la précipitation et zinc métallique pur lors de l'électrodéposition. Les effluents issus du traitement des effluents (précipitation et/ou électrodéposition), ayant une faible teneur en métaux, peuvent être recirculés dans l'étape précédente du procédé de décontamination des poussières d'EAF. Cette recirculation des effluents dans le procédé en mode contre-courant permet de réduire la consommation des produits chimiques et les coûts associés (Figure 3-4).

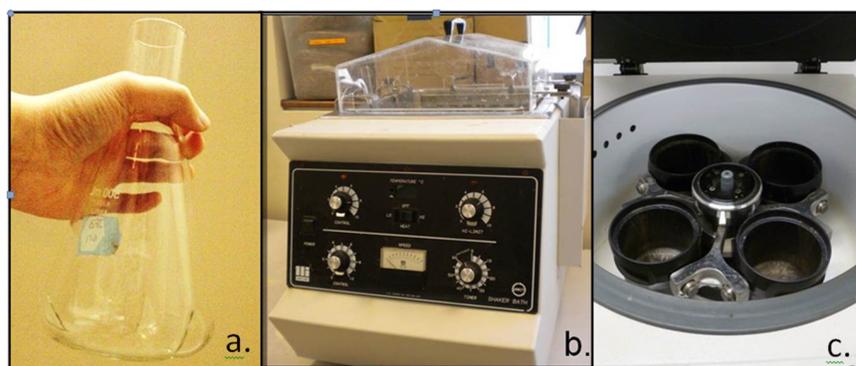


**Figure 3-4** Schéma général des différentes étapes d'un procédé de décontamination de déchets solides par voie hydrométallurgique

### 3.2.2.1 Présentation des différentes échelles étudiées

Au cours de ce projet de recherche, la décontamination des PA a été étudiée à deux échelles différentes: échelle laboratoire (30 g de poussières) et échelle intermédiaire (300 g de poussières). Le procédé de décontamination reste similaire pour les deux échelles étudiées, seuls la dimension des équipements, le mode d'opération lors des étapes de lixiviation et la méthode de chauffage varient en fonction de l'échelle.

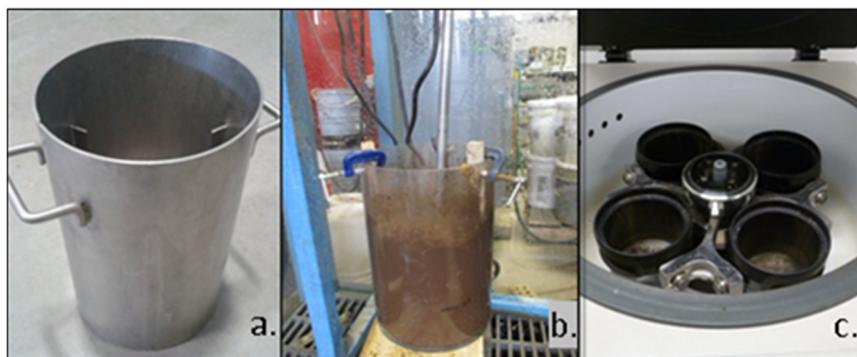
Les essais de lixiviation à l'échelle laboratoire ont été réalisés en triplicatas dans des erlenmeyers à chicanes d'une capacité de 500 mL dans lesquels 30 g de poussières ont été ajoutés (Figure 3-5a). La solution de lixiviation a ensuite été introduite dans l'erlenmeyer jusqu'à atteindre une masse totale de 200 g. Les essais de décontamination des poussières d'EAF ont donc été réalisés avec une densité de pulpe fixée à 15% (p/p). Pour la préparation des solutions de lixiviation acide, une certaine quantité d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  Grade industriel - 16,89 M - Pureté = 93% - Chemco) a été diluée dans de l'eau déminéralisée afin d'obtenir la concentration désirée. Concernant la préparation des solutions de lixiviation basique, une certaine masse d'hydroxyde de sodium (NaOH) a été dissoute dans de l'eau déminéralisée afin d'obtenir la concentration désirée.



**Figure 3-5** Équipements de décontamination des poussières d'EAF utilisés à l'échelle laboratoire: a. Erlenmeyer à chicanes d'une capacité de 500 mL, b. Table oscillante avec bain-marie, c. Séparation S/L par centrifugation

Lors des différents essais, un bouchon a été positionné sur chacun des erlenmeyers afin de les fermer hermétiquement dans le but d'éviter toute volatilisation des contaminants ou toute perte de chaleur éventuelle, puis les erlenmeyers ont été placés dans un bain-marie réglé à la température souhaitée (Figure 3-5b). Le mélange S/L a ensuite été mis sous agitation à 150 rpm à l'aide d'une table agitatrice avec un contrôleur de température de bain-marie intégré (Agitateur, Lab-line Environne-Shaker, modèle 3528) (Figure 3-5b). Après chaque étape de lixiviation et de rinçage, les poussières et la solution de lixiviation ou de rinçage ont été séparées par centrifugation (Allerga TM6 Centrifuge, 60 Hz, 120 V, Beckman CoulterTM, U.S.A.) à 1 500 rpm pendant 10 min (Figure 3-5c).

Des essais de décontamination ont été réalisés en triplicats à l'échelle intermédiaire. Ces essais ont été effectués dans une cuve, d'une capacité de 10 L, en acier inoxydable ayant trois chicanes à l'intérieur. Pour chaque essai, 300 g de PA ont été introduits dans la cuve puis la solution de lixiviation (eau + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou eau + NaOH) ou de rinçage (eau) a été ajoutée de manière à compléter la masse à 2 kg (Figure 3-6a et 3-6b).



**Figure 3-6** Photographie des équipements utilisés pour la décontamination des poussières à l'échelle intermédiaire: a. Cuve de lixiviation comportant trois chicanes, b. Montage de lixiviation avec une hélice d'agitation c. Séparation S/L par centrifugation

Durant les essais de lixiviation réalisés à 80°C, la solution de lixiviation a été préchauffée à la température désirée à l'aide d'une plaque chauffante. De plus, durant ces essais, la cuve a été recouverte d'une feuille d'aluminium afin de minimiser les pertes de chaleur. Après chaque étape de lixiviation ou de rinçage, la séparation S/L a été réalisée par centrifugation (*Allerga TM6 Centrifuge, 60 Hz, 120 V, Beckman CoulterTM, U.S.A.*), avec une vitesse de centrifugation fixée à 1 500 rpm pendant 10 min ([Figure 3-6c](#)).

### **3.2.2.2 Optimisation et sélection des conditions opératoires de solubilisation des métaux présents dans les poussières d'EAF**

L'optimisation des conditions de solubilisation des métaux présents dans les PA a été réalisée en suivant une approche basée sur l'application des plans d'expériences. La méthodologie des plans d'expériences est basée sur une démarche statistique permettant de simuler un processus à l'aide d'une modélisation mathématique, en réalisant un minimum d'expérimentations. De même, l'utilisation des plans d'expériences permet d'évaluer l'effet de chaque paramètre (condition opératoire) affectant un processus donné (procédé) ainsi que les interactions éventuelles entre les paramètres étudiés.

Plusieurs outils statistiques ont été développés afin d'établir et de valider un modèle mathématique via l'analyse de la variance (ANOVA), l'étude de la significativité et du manque d'ajustement. Ces outils statistiques permettent également de visualiser les erreurs expérimentales éventuelles (Coudert, 2013, *Zaviska et al.*, 2012). Il existe différents types de plans d'expériences parmi lesquels il y a les plans en surfaces de réponses (*Myers et al.*, 1988). L'application des plans en surface de réponses permet à la fois d'évaluer l'influence de certains paramètres opératoires et de leurs interactions éventuelles sur un procédé ainsi que de déterminer les conditions opératoires optimales dans le domaine expérimental étudié. Les plans centraux composites et les plans Box Behnken sont les deux plans en surface de réponses les plus utilisés (*Zaviska et al.*, 2012). Par rapport aux plans centraux composites, les plans d'expériences de type Box Behnken permettent d'établir le modèle mathématique permettant de prédire le comportement d'un procédé, avec un nombre d'essais moins important, tout en gardant une bonne qualité du modèle généré (Coudert *et al.*, 2013). De plus, la méthodologie

des plans Box Behnken permet d'étudier l'influence des paramètres sélectionnés sur un procédé, même lorsque celle-ci est non linéaire. Trois niveaux ou plus peuvent être appliqués à chaque paramètre. L'inconvénient des plans d'expériences de type Box Behnken est son manque de précision aux extrémités du domaine expérimental (-1 ou +1). Dans le cadre de cette étude, un plan Box Behnken a été retenu comme méthode afin d'évaluer l'influence de différents paramètres opératoires et de leurs interactions éventuelles sur les performances de solubilisation des métaux présents dans les PA ainsi que de déterminer les conditions opératoires optimales en termes d'efficacité et de coûts.

Les différentes étapes à réaliser pour établir un modèle mathématique permettant de simuler un procédé à l'aide de la méthodologie des plans en surface de réponses (type Box Behnken) sont les suivantes (Aslan *et al.*, 2007):

1. La détermination des paramètres opératoires à étudier ainsi que les niveaux minimum et maximum pour chacun suivi par la conception de la matrice expérimentale;
2. La réalisation des essais selon la matrice expérimentale définie;
3. L'élaboration d'un modèle mathématique polynomiale de second degré avec les meilleurs ajustements entre les valeurs expérimentales et le modèle établi;
4. L'étude de la significativité et de la justesse du ou des modèle(s) mathématique(s) établi(s);
5. La représentation des effets directs des paramètres et de leurs interactions éventuelles sur le processus grâce à des figures représentant la réponse (rendement de solubilisation, par exemple) en 2D ou 3D;
6. La détermination et la validation des conditions opératoires optimales.

La relation entre la réponse étudiée (rendement de solubilisation par exemple) et les facteurs (paramètres opératoires étudiés) en termes de facteurs codés peut s'exprimer selon l'Équation 3-2 (Aslan *et al.*, 2007, Shakeel *et al.*, 2014).

**Équation 3-2** 
$$Y = x_0 + x_1 A + x_2 B + x_3 C + x_4 AB + x_5 AC + x_6 BC + x_7 A^2 + x_8 B^2 + x_9 C^2$$

Où Y représente la réponse étudiée; A,B,C,D représentent les facteurs d'entrée (paramètres opératoires) qui influencent la réponse Y;  $x_0$  représente la valeur moyenne des réponses de l'ensemble des essais réalisés;  $x_1, x_2, x_3$  représentent les effets principaux des paramètres étudiés sur la réponse;  $x_4, x_5, x_6$  représentent les effets d'interaction d'ordre 1 des paramètres étudiés sur la réponse;  $x_7, x_8, x_9$  représentent les effets d'interaction d'ordre 2 des paramètres étudiés sur la réponse.

La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée dans le cadre de ce projet afin de modéliser le processus de solubilisation du Zn présent dans les PA et de déterminer les conditions de lixiviation optimales en prenant en compte l'efficacité de solubilisation du Zn et les coûts de décontamination (produits chimiques, coûts liés au chauffage, etc.). Les paramètres étudiés sont: la température (A), la concentration en agent de lixiviation (B), la concentration en solides totaux (C) (facteurs quantitatifs) et le nombre d'étapes de lixiviation (D) (facteur catégorique). Dès que les paramètres influençant le procédé ont été définis, le domaine expérimental (valeur minimum et maximum) a aussi été défini soigneusement afin de pouvoir obtenir des rendements de solubilisation du Zn très variés en se basant sur des essais préliminaires (Tableau 3-1). Quel que soit le type d'agent de lixiviation (acide ou base), les domaines expérimentaux étudiés sont identiques pour chaque paramètre afin de mettre en évidence les avantages et les désavantages de la lixiviation en milieu acide ou basique en se basant sur des conditions de lixiviation similaires.

**Tableau 3-1 Définition des données pour l'optimisation des conditions de lixiviation: étendue du domaine expérimental et définition des niveaux pour chaque paramètre**

Facteur	Facteurs codés	Unités	Domaine expérimental		
			Valeur minimum (-1)	Valeur moyenne 0	Valeur maximum (+1)
A: Température	A	°C	20	50	80
B: Agent de lixiviation (acide ou base)	B	mol	0,25	0,50	0,75
C: Ratio S/L	C	% (p/p)	5	10	15
D: Nb étapes lixiviation	D	-	1	2	3

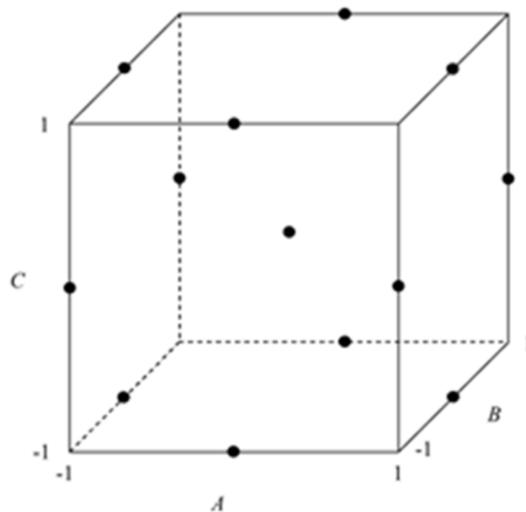
Après avoir défini les niveaux extrêmes pour chaque facteur (valeur minimum: -1 et valeur maximum: +1), la totalité des expérimentations à réaliser est déterminée par le logiciel Design Expert 8.0. Le nombre d'essais expérimentaux à réaliser pour chaque niveau du facteur catégorique (nombre d'étapes de lixiviation) peut être exprimé selon l'Équation 3-3 (Coudert, 2013).

**Équation 3-3 Détermination du nombre d'essais expérimentaux (N) en fonction du nombre de facteur numérique défini et du nombre de réplicats (C<sub>0</sub>)**

$$N = 2k \times (k - 1) + C_0$$

Où N représente le nombre d'essais expérimentaux à réaliser; k représente le nombre de facteur numérique (k = 3 dans notre cas); C<sub>0</sub> représente le nombre de points centraux ou réplicats (C<sub>0</sub> = 5 dans notre cas).

Dans le cadre de ce projet, le facteur catégorique étudié est composé de trois niveaux (1, 2 et 3 étapes de lixiviation) et chaque matrice expérimentale est constituée de 17 expérimentations pour chaque niveau du facteur catégorique (Reliasoft Corporation, 2011). La matrice d'expérimentations peut être représentée par un ensemble de trois cubes d'expérimentations (un pour chaque niveau du facteur catégorique) dans lequel les essais se situent au centre des arêtes (12 expériences) complétés par les cinq répliquats au centre du cube, ce qui constitue un ensemble de 17 expériences par cube (Figure 3-7).



**Figure 3-7** Représentation géométrique du domaine expérimental d'un plan Box Behnken (Jun *et al.*, 2003)

Les 51 expérimentations (17 expérimentations x 3 niveaux du facteur catégorique) ont été attribuées pour chaque série d'expérimentations réalisées en faisant varier l'agent de lixiviation (acide sulfurique ou hydroxyde de sodium).

Après avoir réalisé la totalité des essais définis par le logiciel, les rendements d'extraction des métaux étudiés (Zn, Mn et Pb) ont été calculés en se basant sur l'écart entre les teneurs initiales présentes dans les PA et les teneurs finales présentes dans les résidus après lixiviation et ce, pour l'ensemble des conditions opératoires testées. Les coûts de lixiviation reliés aux coûts en

produits chimiques, à la consommation en électricité pour le chauffage des solutions de lixiviation ont ainsi été estimés pour chacun des essais de décontamination réalisés.

**Tableau 3-2 Récapitulatif des 17 expériences attribuées pour chaque niveau du facteur catégorique (1 représente le niveau maximum du domaine d'expériences, -1 représente le niveau minimum du domaine d'expériences et 0 représente la valeur centrale)**

Essais	Facteur		
	Température	Agent de lixiviation	Ratio S/L
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Ces résultats ont ensuite été analysés à l'aide du logiciel Expert Design 8.0 afin de modéliser au mieux le procédé de solubilisation du Zn, du Mn et du Pb en fonction des conditions opératoires et d'identifier les conditions opératoires optimales pour les deux agents de lixiviation étudiés.

### 3.2.2.3 Couplage de la lixiviation en milieu acide et basique

Un couplage de la lixiviation en milieu acide et en milieu basique a été étudié au sein de ce projet de maîtrise suite aux essais d'optimisation des conditions opératoires par la méthodologie des plans d'expériences afin d'améliorer les performances de solubilisation des métaux et plus particulièrement du Pb. Deux séries d'expériences ont été menées, se distinguant par l'ordre des procédés de lixiviation en milieux acide et basique:

- lixiviation acide suivi par lixiviation basique (A + B);
- lixiviation basique suivi par lixiviation acide (B + A).

Les essais ont été réalisés en triplicatas afin de confirmer la reproductibilité des résultats obtenus; validant ainsi les performances du procédé de décontamination des poussières d'EAF.

### 3.2.2.4 Inertage du plomb

Les essais d'inertage du Pb ont été réalisés en présence d'acide phosphorique (acide ortho-phosphorique, Grade ACS – Fisher Scientifique – 85% (v/v)) afin d'évaluer son efficacité à immobiliser le Pb. Après avoir effectué les étapes de lixiviation dans le procédé de décontamination des PA, une étape de rinçage en présence de  $H_3PO_4$  a ensuite été réalisée en fixant les solides totaux à 15% (p/p). Chaque étape d'inertage a été réalisée sous agitation à 20°C et la durée de cette étape a été fixée à 10 min. Les concentrations en  $H_3PO_4$  dans les eaux d'inertage testées sont les suivantes: 1, 2, 4 et 8 mL/L. Deux autres étapes de rinçage à l'eau ont été réalisées suite à cette étape d'inertage avec un ratio S/L fixé à 15% (p/p). Un test TCLP a été mené sur les résidus finaux obtenus afin de vérifier la disponibilité du Pb après avoir réalisé l'étape d'inertage en présence d'acide phosphorique.

Par la suite, une étude d'optimisation de cette étape d'inertage a été réalisée dans le but de minimiser la quantité de  $H_3PO_4$  utilisée. Le temps de rétention pour cette étape d'inertage a été augmenté à 60 min pour assurer une réaction favorable d'un point de vue cinétique entre l'acide phosphorique et le Pb et ainsi favoriser la cristallisation de pyromorphite ( $Pb_5(PO_4)_3X$ ) où

X = F, Cl, Br, OH). De plus, des essais complémentaires ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de l'ajout d'une ou deux étapes de rinçage à l'eau avant l'étape d'inertage afin de neutraliser le résidu du procédé et ainsi augmenter l'efficacité de  $H_3PO_4$ .

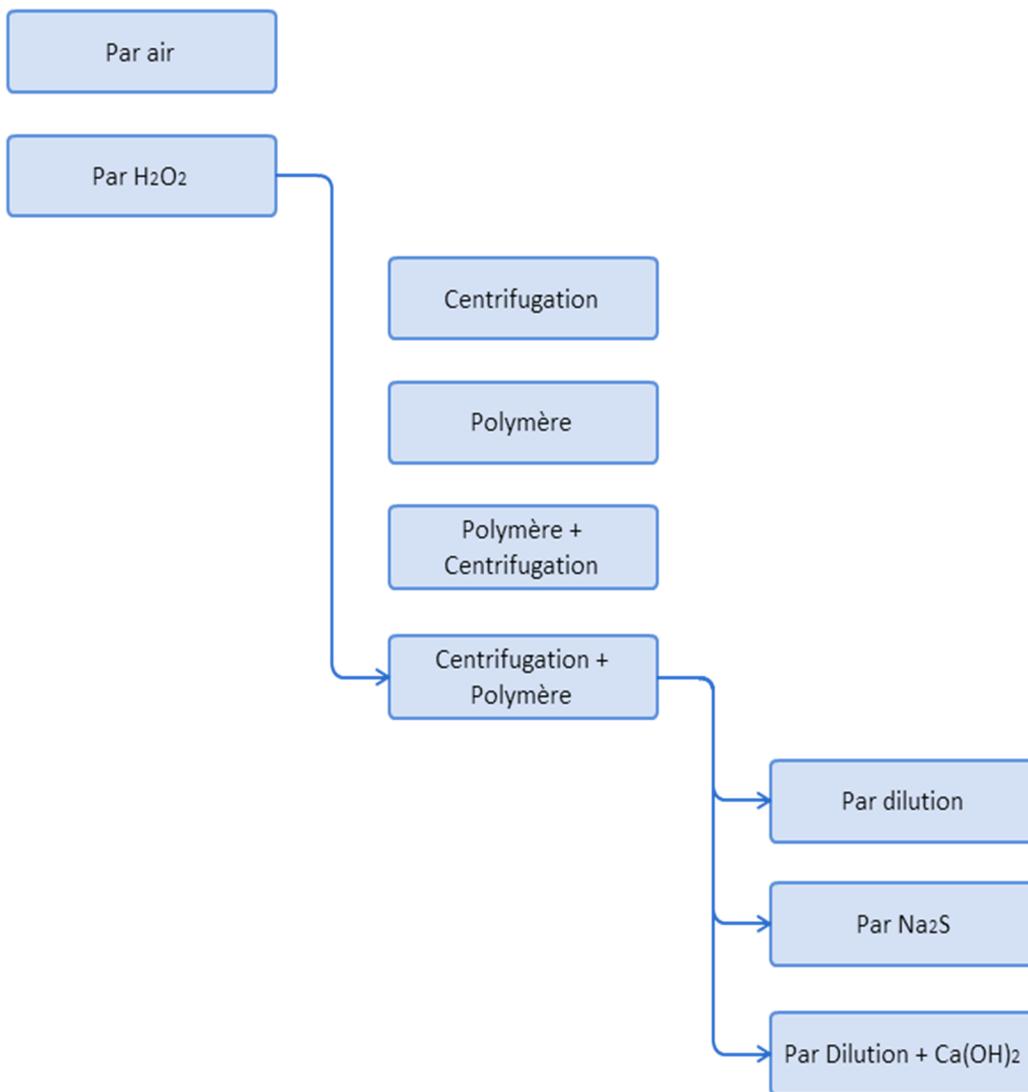
### **3.2.3 Traitement des effluents**

Des essais de traitement des effluents ont été réalisés à l'échelle intermédiaire sur les effluents issus de la première étape de lixiviation. Deux technologies de récupération du Zn solubilisé lors du procédé de décontamination ont été testées à savoir la précipitation-coagulation sous forme d'hydroxydes ou de sulfures et l'électrodéposition.

#### **3.2.3.1 Précipitation-floculation**

Des essais de précipitation ont été menés afin d'extraire, sous différentes formes, les métaux visés dans les lixiviats issus du procédé de décontamination. Dans ce cas, le Zn a été précipité notamment sous formes d'hydroxydes ou de sulfures de zinc. De plus, le procédé de précipitation permet de réduire les teneurs en contaminants inorganiques présents en solution et de faciliter la recirculation des lixiviats après traitement dans le procédé sans perte d'efficacité de solubilisation des métaux. Étant donné qu'une recirculation des effluents dans le procédé de décontamination est envisagée, tous les essais de précipitation ont été appliqués uniquement sur les effluents issus de la première étape de lixiviation (L1), les effluents issus des autres étapes de lixiviation ou de rinçage (L2, L3, R1, R2, R3) étant recirculés dans le procédé qui sera développé à l'échelle industrielle.

La [Figure 3-8](#) présente les différentes étapes du procédé de traitement des effluents par précipitation réalisés au cours de ce projet afin d'éliminer les impuretés (Fe) et de valoriser le Zn présent dans les effluents.



**Figure 3-8** Schéma du procédé de précipitation-coagulation appliqué sur le lixiviat 1 afin de valoriser le Zn solubilisé lors des étapes de lixiviation en milieu acide

### **3.2.3.1.1 Précipitation sélective des métaux**

Des essais de précipitation sélective des métaux ont été menés en triplicatas sur 1 kg de solution de lixiviation placée dans des béciers de 4 L en plastique. L'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de magnésium ont été utilisés en tant qu'agent de précipitation. La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée a été fixée à 400 g/L, alors que l'hydroxyde de magnésium a été ajouté sous forme de poudre dans le lixiviat étant donné sa faible solubilité dans l'eau. Deux séries de précipitation des métaux présents dans le lixiviat acide ont été effectuées à l'échelle intermédiaire par ajustement progressif du pH avec un intervalle de pH de 1,0 (pH 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 – 6,0 – 7,0 – 8,0). L'ajout des agents de précipitation a été réalisé sous agitation à l'aide d'un agitateur à une vitesse approximative de 2 000 rpm et d'un pH-mètre calibré à chaque série de mesures. Des échantillons de 10 mL ont été prélevés à chaque unité de pH afin d'observer la concentration résiduelle en métaux solubles dans le surnageant en fonction de l'évolution du pH. Après une nuit de décantation, le surnageant a été prélevé à l'aide d'une pipette graduée puis filtré sur membrane G6 (taille des pores = 1,5 µm) et acidifié à l'aide d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3 = 5\%$ ) avant d'être analysé par ICP-AES. Les résultats obtenus ont mis en évidence que l'ensemble des métaux présents en solution précipite sur une gamme similaire de pH, limitant les possibilités de précipitation sélective des métaux.

### **3.2.3.1.2 Oxydation des ions $\text{Fe}^{2+}$ et précipitation de Fe à pH 3,5**

Après avoir réalisé des essais préliminaires de précipitation sélective des métaux, l'oxydation du Fe présent dans le lixiviat a été étudiée dans le but d'oxyder les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et d'effectuer une précipitation sélective du Fe à pH 3,5 – 4,0. Des études ont été réalisées à l'échelle intermédiaire sur 1 kg du Lixiviat 1 afin d'identifier l'agent d'oxydation le plus performant et le plus économique. L'air et le peroxyde d'hydrogène ont été testés en tant qu'agent oxydant des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

Dans un premier temps, une précipitation totale suivie par une oxydation à l'air a été réalisée. Le pH du lixiviat initial a été ajusté à 7,0 par l'ajout d'une solution de NaOH à 400 g/L avant de réaliser une oxydation par soufflage de l'air pendant 20 h. Le pH d'oxydation a été fixé à pH neutre car l'équilibre d'oxydation à pH acide prend du temps alors le Fe est plus facile à oxyder

à un pH neutre. L'air soufflé a été injecté dans le système à l'aide de deux pierres d'aquarium fixées au fond du bécher en plastique d'une capacité de 4 L contenant le lixiviat à traiter. Le montage de l'expérience est muni d'un agitateur et les mesures de pH et de POR (potentiel d'oxydo-réduction) ont été réalisées en mode continu. Après l'oxydation des ions ferreux, la boue précipitée et le surnageant ont été séparés par centrifugation pendant 20 min. Le concentré de centrifugation a été séché et a ensuite été complété à 1 kg avec de l'eau distillée sous agitation à l'aide d'un moteur à hélice pour maintenir les solides totaux identiques dans la boue de précipitation avant et après centrifugation. Le temps de la re-solubilisation des métaux précipités a été fixé à une demi-heure pour que l'équilibre de solubilisation se déplace jusqu'à l'état stable. Par la suite, un réajustement du pH a été effectué à pH = 3,5 pour permettre au Zn de repasser en solution suivi par une centrifugation (séparation S/L). Ces essais de précipitation totale ont été effectués en triplicatas.

Dans un second temps, le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$  – 31,6% (p/v) – Fisher Scientific) a également été utilisé comme agent oxydant des ions ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Trois concentrations en  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0,035 mol/L, 0,07 mol/L et 0,105 mol/L), correspondant à des concentrations inférieures et supérieures à la concentration stœchiométriques (0,07 mol/L) ont été testées. La concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  fixée à 0,105 mol/L a été identifiée comme étant la condition la plus favorable en termes d'efficacité d'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . Par la suite, des essais d'oxydation ont été réalisés en triplicatas pour la validation des résultats dans un bécher en plastique d'une capacité de 4 L, muni d'un agitateur tournant à 600 rpm. Une mesure de pH et POR a été effectuée en mode continu tout au long de l'oxydation. Le pH du lixiviat initial a tout d'abord été augmenté à pH = 3,5 par l'ajout d'environ 10 mL d'une solution de NaOH à 400 g/L. Ensuite, l'oxydation a été effectuée en ajoutant goutte à goutte près de 10,4 mL d'une solution de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 35% (v/v) sous agitation, en maintenant le pH entre 3,5 et 4,5 par l'ajout d'une solution de NaOH (environ 30 mL d'une solution à 400 g/L) ou de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### **3.2.3.1.3 Séparation S/L**

Après l'oxydation des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la stabilisation du pH du lixiviat aux alentours de 4,0, une séparation S/L a été effectuée par floculation, puis centrifugation. Des essais de floculation ont été effectués avec différents types de polymères (7565, Agrifloc et Magnafloc E10). Afin d'améliorer l'étape de séparation S/L, la combinaison de la floculation et de la centrifugation a été étudiée. Les polymères ont été préparés par ajout de 0,2 g de produit dans 200 mL d'eau distillée afin d'obtenir une concentration de 1 g/L. Entre 2 et 5 mL de chaque solution de polymère ont été ajoutés dans 50 mL de lixiviat oxydé à pH = 4,0 préalablement placés dans un cylindre gradué de 100 mL. Un blanc de lixiviat oxydé à pH = 4,0 sans l'ajout de polymère a été réalisé en parallèle afin de comparer les vitesses de décantation des floes. Après une décantation d'une heure, les volumes de boues et de surnageants présents dans les cylindres gradués ont été notés.

Pour la séparation S/L par centrifugation à différents pH finaux, environ 40 g d'échantillon de lixiviat oxydé ont été séparé en trois échantillons équivalents en volume, et ont ensuite été ajustés à pH = 3,5 - 4,0 et 4,5 par l'ajout d'une solution de NaOH à 100 g/L afin d'optimiser la décantation des boues précipitées en aval de la centrifugation (10 min). Des mesures de MES ont été effectués sur les surnageants finaux obtenus afin d'évaluer les différences de performances de séparation S/L.

Une étude de centrifugation suivie par l'ajout de polymère (C + F) a été réalisée sur 50 mL de lixiviat oxydé à pH = 4,36. Le lixiviat a été centrifugé pendant 10 min puis le surnageant de centrifugation a été réparti en trois échantillons de volumes égaux. Par la suite, 0,1 - 0,2 et 0,5 mL de floculant E10 (solution à 1 g/L) ont été ajoutés dans les surnageants. Après 1 min de décantation, des mesures de MES ont été effectuées sur les surnageants finaux obtenus afin d'évaluer les différences de performances de séparation S/L.

#### **3.2.3.1.4 Précipitation du Zn**

Des essais de précipitation du Zn après l'oxydation du Fe ont été effectués sur le surnageant issu de l'oxydation et de la précipitation du Fe à pH 4,0 pour la condition de séparation S/L ayant été identifiée comme étant la plus favorable et identifié dans la suite de ce manuscrit par les termes « surnageant 1 ». Deux différentes formes de produits finaux en Zn (sulfure de zinc et hydroxyde de zinc) ont été obtenues par l'application de trois séries d'expériences de précipitation du Zn, à savoir la précipitation de Zn en présence de NaOH après dilution, la précipitation en présence de  $\text{Ca(OH)}_2$  après dilution et la précipitation en présence de  $\text{Na}_2\text{S}$ .

La précipitation du Zn a été effectuée après dilution du surnageant dans le but de diminuer les impuretés de Na et S dans le précipité obtenu. Les facteurs de dilutions appliquées sont de 1, 2, 4 et 8. Les quatre échantillons ont été dilués à partir du surnageant 1. Des essais de précipitation du Zn ont ensuite été effectués sous agitation à 600 rpm par l'ajout d'une solution de NaOH à 400 g/L pour ramener le pH des échantillons à 7,0. Par la suite, les échantillons ont été centrifugés et les précipités ont été conservés comme produits finaux. Une détermination du taux d'humidité a été effectuée ainsi qu'une analyse de la pureté du précipité de Zn obtenu par ICP-AES.

Les essais de précipitation en présence de  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $\text{Na}_2\text{S}$  – 60-62% - Fisher Scientific) ont été effectués en triplicatas par ajout de  $\text{Na}_2\text{S}$  sous forme de flocons. La quantité de  $\text{Na}_2\text{S}$  à ajouter a été calculée à partir de la stœchiométrie de la réaction en fonction de la teneur en Zn présente dans le surnageant. Les essais ont été effectués sous agitation à 600 rpm, en maintenant le pH du surnageant autour de pH = 4,0 par ajout d'une solution de NaOH à 100 g/L.

Par la suite, des essais de précipitation en présence de  $\text{Ca(OH)}_2$  ont été réalisés en triplicatas sur 1 kg de surnageant après dilution afin de réduire la quantité d'impuretés (Na et S) dans le précipité final de Zn obtenu. Le pH du lixiviat 1 initial est tout d'abord ajusté à 3,5 par l'ajout de 8 mL d'une solution de NaOH à 400 g/L avant l'oxydation en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ensuite, durant l'étape d'oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la poudre de  $\text{Ca(OH)}_2$  a été ajoutée graduellement en même temps que  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour maintenir le pH du lixiviat autour de pH = 4,0 et ce, tout au long de l'ajout de l'agent oxydant. Le pH final du lixiviat oxydé a été ajusté à 4,8 par ajout de  $\text{Ca(OH)}_2$  sous

forme de poudre. Le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a été choisi comme agent pour maintenir le pH lors de l'oxydation en raison de sa faible solubilité; réduisant les quantités d'impuretés de Na dans le précipité final de Zn. Une séparation S/L par centrifugation a été effectuée après l'oxydation de Fe et de la stabilisation du pH. Le surnageant obtenu lors de la centrifugation est riche en Zn. Ce dernier a ensuite été transféré dans un béccher en plastique de 2 L puis dilué par 2 en présence d'eau déminéralisée. La précipitation de Zn a ensuite été effectuée sous agitation à 600 rpm par ajustement du pH à 7 avec la solution de NaOH à 400 g/L.

Pour l'ensemble des essais de précipitation réalisés, le taux d'humidité ainsi que les teneurs en Zn et en impuretés présentes dans le précipité obtenu ont été déterminés afin de déterminer le scénario de précipitation le plus adapté pour la valorisation du Zn.

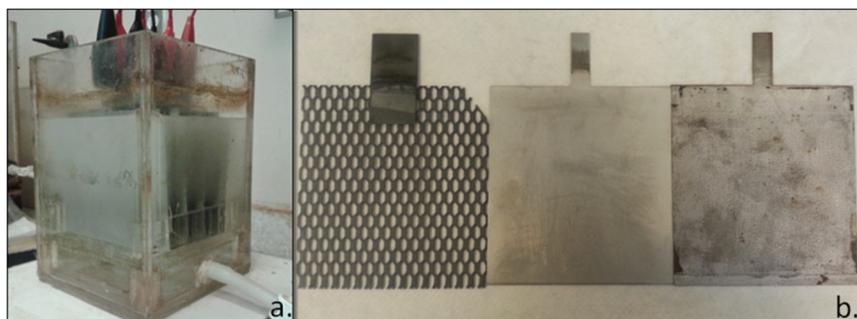
### 3.2.3.2 Électrodéposition

Des expériences d'électrodéposition ont été menées afin d'évaluer le potentiel de cette technologie pour la récupération du Zn présent dans les effluents issus de la lixiviation des PA. Deux séries d'essais ont été réalisées sur des solutions synthétiques puis sur le lixiviat réel en appliquant différentes intensités de courant. La solution synthétique a été préparée en se basant sur la composition en contaminants inorganiques majoritairement présents dans le lixiviat 1 afin de simuler au mieux la composition du lixiviat réel. Le choix de la cathode en acier ou en Al a aussi été déterminé en termes de quantité et de qualité de Zn déposé, au cours de ces essais. Tous les essais d'électrodéposition ont été effectués dans une cellule électrochimique en acrylique d'une capacité de 2 L mesurant 2,5 cm (largeur) x 12 cm (longueur) x 12 cm (profondeur) et munie de huit électrodes (quatre anodes creuses en titane recouverte d'oxyde d'iridium ( $\text{Ti}/\text{IrO}_2$ )) et quatre cathodes pleines en acier inoxydable ou en aluminium), connectées en mode monopolaire à un générateur (*DC power supply Xantrex XFR40-70 - Aca Tmetrix inc. - Mississauga, ON, Canada*) (Figure 3-10).

Dans un premier temps, les essais d'électrodéposition ont été réalisés sur les solutions synthétiques afin de déterminer les conditions optimales d'électrodéposition (intensité de courant, temps de rétention). Différentes intensités de courant ont été testées à savoir: 5,0 –

10 – 15 A (soit 5,70 – 11,4 – 17,1 mA/cm<sup>2</sup>) et un échantillon de 10 mL a été prélevé toutes les 15 min jusqu'à atteindre 90 min d'électrodéposition. Afin de faciliter le déplacement des électrons et de maintenir une concentration moyenne en zinc autour de la cathode, les tests d'électrodéposition ont été réalisés sous agitation à l'aide d'un barreau aimanté. Des mesures de pH et de POR ont été réalisées tout au long de l'électrodéposition sur chacun des prélèvements.

Une fois l'intensité et le temps de rétention optimisés, des essais complémentaires ont été réalisés avec des anodes en acier puis en aluminium afin d'étudier l'influence de la nature de l'électrode sur l'efficacité de dépôt du Zn présent en solution. Les conditions optimales (intensité appliquée, temps de rétention, nature de l'anode) ont ensuite été testées pour électrodéposer le Zn présent dans le lixiviat réel issu de la première étape de lixiviation.



**Figure 3-9** Photographie du système d'électrodéposition (a.) composé de cathodes en Ti/IrO<sub>2</sub> et d'anodes en acier ou en aluminium (de gauche à droite) (b.)

### 3.2.4 Mesures analytiques

#### 3.2.4.1 Détermination du taux d'humidité et du pH

Le taux d'humidité de chaque échantillon de PA et de boues de précipitation a été mesuré en triplicata selon le protocole de la méthode 2540B de l'APHA (APHA, 1998). Une homogénéisation des échantillons a été réalisée à l'aide d'une spatule pour chaque échantillon

avant d'effectuer toute pesée. Environ 1,0 g de boue de précipitation ou de résidu traité ou environ 5,0 g pour les poussières initiales d'aciérie ont été pesés précisément ( $m_h$ ) dans une coupelle en aluminium pré-pesée ( $m_c$ ) à l'aide d'une balance de précision. Les échantillons ont ensuite été séchés dans une étuve à  $60 \pm 5^\circ\text{C}$  pendant une nuit ( $> 6$  h) pour évaporer complètement l'eau présente dans les échantillons. Ensuite, les échantillons secs ainsi que les coupelles ont été pesés ( $m_{s+c}$ ) afin de déterminer la masse de boues sèches ou de résidu sec ( $m_s = m_{s+c} - m_c$ ). Le pourcentage d'humidité a ensuite été calculé selon l'Équation 3-4.

#### Équation 3-4 Détermination du taux d'humidité (%)

$$\text{Humidité (\%)} = \frac{(m_h - m_s)}{m_h} * 100$$

Où Humidité (%) représente le taux d'humidité de l'échantillon exprimé en %;  $m_h$  représente la masse de l'échantillon humide exprimée en g;  $m_s$  représente la masse de l'échantillon sec exprimée en g.

Le pH des différentes solutions générées au cours de ce projet de recherche a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre (*Fisher Acumet, model 915*) muni d'une électrode double jonction de Cole Parmer avec une cellule de référence Ag/AgCl. Une calibration du pH-mètre a été effectuée avec des solutions tampon certifiées (pH = 2,00 – 4,00 et 7,00) avant chaque série de mesures.

#### 3.2.4.2 Détermination des teneurs en métaux

Les teneurs en métaux et métalloïdes présents en solution ont été déterminées par ICP-AES (*Varian, modèle Vista-AX simultaneous ICP-AES - Palo Alto, États-Unis*), selon la méthode CEAEQ MA. 205-Met/P 1.0 (CEAEQ, 2003a). Les solutions de calibration de l'ICP-AES ont été préparées à partir de solutions certifiées (SCP Science, CA) et une courbe de calibration a été tracée pour chaque métal et métalloïde et ce, à chaque série d'analyses. Les solutions « contrôle »

(SCP Science Multi éléments, CA) ont été analysées dans la séquence d'analyse après chaque passage de 20 échantillons dans le but de suivre la qualité des résultats tout au long de l'analyse et de suivre toute dérive éventuelle de l'appareil.

Les teneurs en métaux présents dans les PA et dans les boues de précipitation ont été déterminées par ICP-AES après solubilisation des métaux et métalloïdes par fusion alcaline (*fluxeur Claisse*) en présence de métaborate de lithium (Milliard, 2011). Des certifiés fournis par divers laboratoires (USGS: W2, BCR2, BHVO2 -ZAF: SARM1 et SARMS) ont été utilisés au cours de chaque série d'analyses afin de garantir l'exactitude des résultats obtenus.



## 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 4.1 Caractérisation des poussières d'aciérie

#### 4.1.1 Propriétés physiques des PA

Les poussières d'aciérie sont des particules relativement fines et homogènes de couleur brun foncé (Figure 4-1). Après dépôt sur le site d'entreposage, ces résidus prennent très facilement en humidité et forment immédiatement des agglomérats peu volatils. La densité réelle de ces poussières a été déterminée en triplicatas à l'aide d'un pycnomètre à hélium (*Folio Instruments inc., AccuPyc 1330*), elle est estimée à environ  $3,42 \text{ g/cm}^3$ .



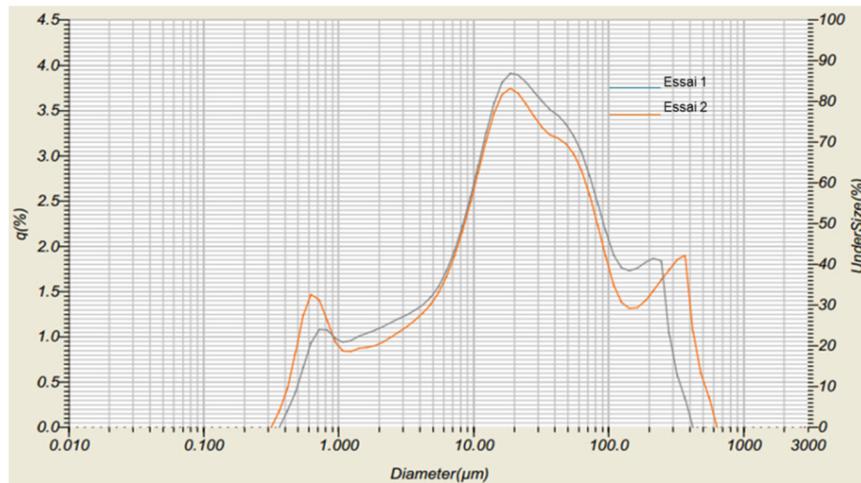
Figure 4-1 Photographie des échantillons fournis par Arcelor Mittal Inc.

Le [Tableau 4-1](#) présente les taux d'humidité mesurés en triplicatas sur un échantillon initial de PA ainsi que le taux d'humidité moyen présent dans les poussières. Les taux d'humidité déterminés pour les PA étudiées varient entre 4,8 et 4,9% avec une valeur moyenne estimée à 4,8%. Une très bonne reproductibilité a été observée lors de la détermination du taux d'humidité des PA pour les mesures réalisées en triplicatas avec un écart-type de 0,04 et un coefficient de variation estimée à environ 0,78%.

**Tableau 4-1 Taux d'humidité (%) des PA étudiées mesurés en triplicatas**

Échantillon	Poussière 1	Poussière 2	Poussière 3	Moyenne	Écart-type	CV (%)
Taux d'humidité	4,9	4,8	4,8	4,8	0,04	0,78

Une étude granulométrique a été réalisée en duplicatas sur les PA à l'aide d'un granulomètre laser. La [Figure 4-2](#) présente les deux courbes de répartition de la taille des particules obtenues pour l'échantillon 1 et l'échantillon 2.



**Figure 4-2 Répartition granulométrique des particules de PA étudiées**

L'axe des y représente le ratio du nombre de particules ayant un diamètre « x » sur le nombre total de particules. Ce ratio intitulé « %q » est exprimé en pourcentage. Les allures des courbes de répartition de la taille des particules sont similaires pour les deux échantillons analysés; indiquant l'homogénéité des échantillons de poussières d'EAF.

Le [Tableau 4-2](#) présente les distributions de taille des particules des ainsi que la taille médiane et la taille moyenne des particules présentes dans les PA étudiées. La taille médiane des particules de poussières d'EAF est de 22,6 µm alors que la taille moyenne de ces particules est de 56,8 µm. Les diamètres moyens cumulatifs à 10% (D<sub>10</sub>) et à 50% (D<sub>50</sub>) sont respectivement de 1,70 µm et 22,6 µm. Les valeurs de diamètres cumulatifs à 90% (D<sub>90</sub>) sont légèrement différentes d'un échantillon à un autre, ce qui peut être dû à la dispersion pour les particules de taille supérieure à 100 µm. Le diamètre moyen cumulatif à 90% (D<sub>90</sub>) est de 176,9 µm.

**Tableau 4-2 Distribution de la taille des particules présentes dans les PA étudiées**

Paramètres	Essai 1	Essai 2	Moyenne
Taille médiane (µm)	22,8	22,5	22,6
Taille moyenne (µm)	64,4	49,1	56,8
D <sub>10</sub> (µm)	1,47	1,91	1,70
D <sub>50</sub> (µm)	22,8	22,5	22,6
D <sub>90</sub> (µm)	211	143	177
Surface (cm <sup>2</sup> /g)	12 820	10 730	11 775

#### 4.1.2 Caractérisation chimique des PA

Le [Tableau 4-3](#) présente les teneurs moyennes en éléments inorganiques présents dans les résidus étudiés et leur répartition massique. Selon le [Tableau 4-3](#), les éléments principalement mesurés dans les PA sont le Ca, le Fe, le Mg, le Mn, le Pb, le S et le Zn.

Parmi les éléments inorganiques présents dans les poussières, le Fe est l'élément le plus abondant, avec une teneur atteignant près de 276 000 mg/kg, ce qui représente 27,6% en

masse. La concentration en Zn mesurée dans les PA est estimée à 128 000 mg/kg, ce qui représente 12,8% de la masse totale. Le calcium, quant à lui, représente près de 11,0% de la masse des poussières avec une teneur estimée à 110 000 mg/kg. Les éléments restants, tels que le mg, le Mn, le Pb et le S ne représentent pas plus de 5% en masse avec des teneurs inférieures à 50 000 mg/kg. Les résultats obtenus au cours de ce projet de recherche concernant la composition des poussières d'EAF sont en accord avec les résultats retrouvés dans la revue de littérature. Selon différentes sources, la concentration en Zn présent dans les poussières d'EAF se situe entre 2-46% et le Fe représente entre 10-45%. Par conséquent, les teneurs en Zn et en Fe présents dans les PA étudiées au cours de ce projet se situent dans les intervalles identifiés dans la littérature. Les teneurs en Zn (12,8%) et en Fe (27,6%) présente dans les poussières d'EAF étudiées dans ce projet sont cependant inférieures aux teneurs moyennes des différentes sources de poussières d'EAF, qui sont de 22,1% pour le Zn et de 30,8% pour le Fe, respectivement (Holloway *et al.*, 2008, Jha *et al.*, 2001).

**Tableau 4-3 Teneurs en métaux (en mg/kg) mesurées dans les échantillons de PA étudiées et répartition des éléments principaux présents dans les poussières**

Élément	Teneur (mg/kg)	Répartition massique (%)
Ca	110 000 ± 16 300	11,0
Cd	336 ± 36	0,03
Fe	276 000 ± 41 100	27,6
Mg	32 300 ± 5 150	3,23
Mn	14 300 ± 2 510	1,43
Pb	10 000 ± 930	0,99
S	5 190 ± 320	0,52
Zn	128 000 ± 17 700	12,8

La détermination des teneurs en éléments inorganiques présentes dans les PA a été réalisée en triplicatas afin d'évaluer l'hétérogénéité de la matrice étudiée. Pour le Ca, le Fe, le Mg, le Mn et le Zn, les coefficients de variation se situent aux alentours de 14% alors que pour le Pb et le S, les valeurs des coefficients de variation obtenues sont plus faibles. Ces coefficients de variation peuvent être expliqués par la composition hétérogène des PA mise en évidence par d'autres études (Havlik *et al.*, 2006, Oustadakis *et al.*, 2010) ou par les variations dues aux imprécisions des analyses par ICP-AES ( $\pm 10 - 15\%$ ). Toutefois, les coefficients de variation mesurés sont inférieurs à 20%, ce qui est très acceptable.

Le [Tableau 4-4](#) présente les proportions des composés inorganiques sous forme d'oxydes obtenues après la perte au feu (950°C) et fusion alcaline.

**Tableau 4-4 Composition (%) en oxydes métalliques et perte au feu des PA (PA) séchées puis convertie en base humide**

Forme des oxydes métalliques	Proportion dans les PA initiales (base sèche)	Proportion convertie dans les PA initiales (base humide)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,94 ± 0,13	2,04 ± 0,14
CdO	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
CaO	13,7 ± 1,5	14,4 ± 1,6
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63 ± 0,03	0,66 ± 0,03
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	43,7 ± 0,9	45,9 ± 0,9
PbO	1,03 ± 0,20	1,08 ± 0,22
MgO	5,79 ± 0,70	6,08 ± 0,74
MnO	1,44 ± 0,09	1,51 ± 0,10
K <sub>2</sub> O	0,88 ± 0,21	0,92 ± 0,22
Na <sub>2</sub> O	1,42 ± 0,12	1,49 ± 0,13
SO <sub>4</sub>	1,58 ± 0,41	1,66 ± 0,43
ZnO	14,1 ± 1,2	14,8 ± 1,3
Perte au feu	8,91 ± 0,40	9,36 ± 0,40
Total brut	95,0 ± 1,0	99,9 ± 1,0

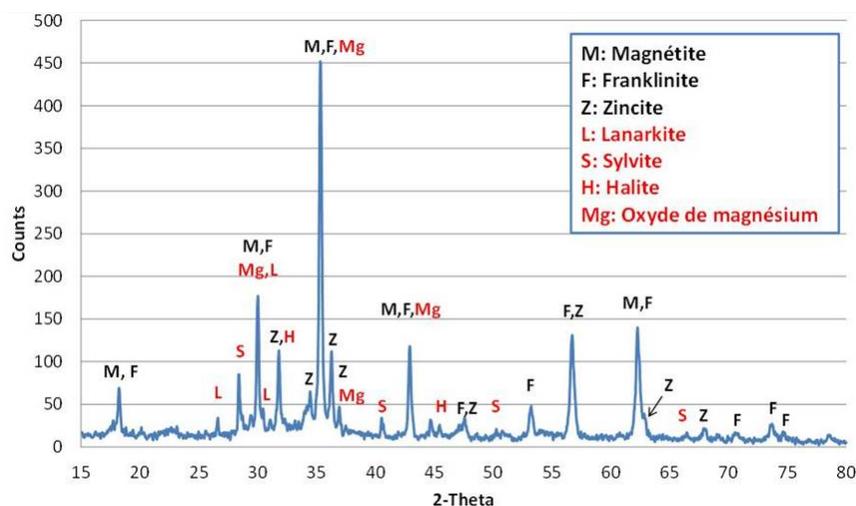
La perte de masse à 950°C, exprimée en pourcentage massique, représente théoriquement la masse en carbone inorganique (carbonates) et organique (matière organique) présent dans l'échantillon. Dans ce projet de recherche, les PA étudiées ne contiennent pas de matière organique, la perte au feu correspond donc à la perte massique des carbonates qui sont transformés en dioxyde de carbone. Pour les échantillons de PA étudiées, la perte au feu (PAF) est de  $8,91 \pm 0,38\%$ . Selon les résultats obtenus, les PA initiales (base humide) sont majoritairement composées d'oxydes de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – 45,9%), de calcium ( $\text{CaO}$  – 14,4%), de zinc ( $\text{ZnO}$  – 14,8%) et dans de plus faibles proportions, d'oxydes de magnésium ( $\text{MgO}$  – 6,08%), de manganèse ( $\text{MnO}$  – 1,51%), de plomb ( $\text{PbO}$  – 1,08%), de sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$  – 1,66%). Concernant les oxydes de Mn, de S et de Pb, les formes obtenues ont été confirmées par l'analyse DRX réalisée sur les échantillons de poussières d'EAF.

Selon les résultats obtenus, il est observé que le Fe est un élément majeur dans la composition des PA, représentant près de la moitié en masse (45,9%). Les oxydes de calcium et de magnésium représentent 14,4% et 6,08% de la masse des PA, respectivement. Ces oxydes de Ca et de Mg proviennent principalement des réfractaires et des fondants utilisés lors de la fabrication de l'acier. Les poussières étudiées sont constituées de 14,8% d'oxydes de zinc ( $\text{ZnO}$ ) qui proviennent de la galvanoplastie et de 1,08% de Pb sous forme de  $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ .

Le pH des PA a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre pour une densité de pulpe de 10% (m/v). De manière générale, ces résidus sont basiques avec un pH d'environ 13,2. La teneur en carbone totale est estimée à 2,4%.

#### **4.1.3 Caractérisation minéralogique et morphologique des PA**

La [Figure 4-3](#) présente le spectre des espèces minérales détectées dans les PA étudiées obtenu par DRX. Un bruit de fond non négligeable peut être observé sur ce spectre indiquant la présence de composés amorphes dans les poussières étudiées. Ces phases amorphes présentes dans l'échantillon peuvent être issues des fragments de réfractaires écrasés par la température élevée du four électrique lors de la fabrication de l'acier.



**Figure 4-3** Spectre DRX des PA étudiées

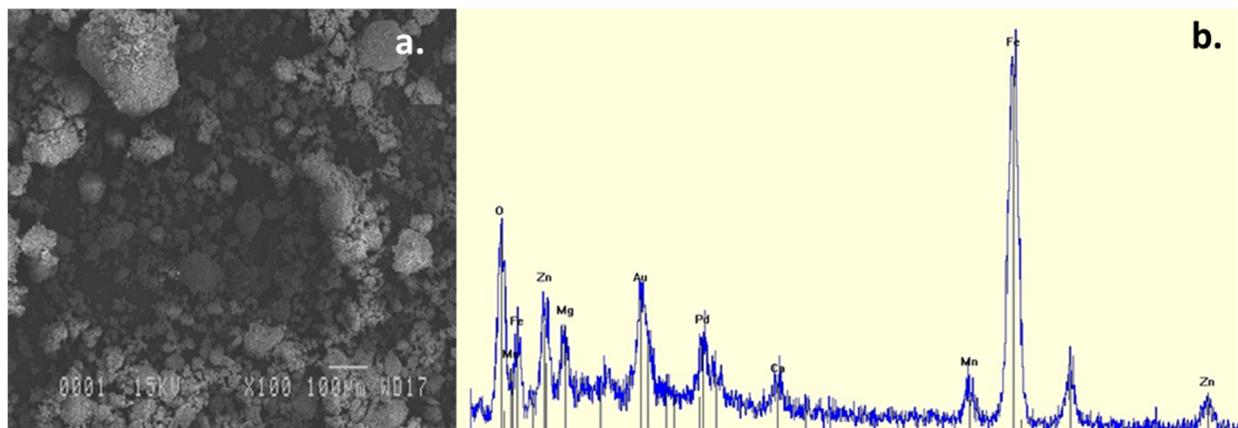
La comparaison des spectres de référence avec le spectre obtenu a permis d'identifier les principales phases cristallines présentes dans les PA. Les composés cristallins présents sont la magnétite ( $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_3$ ), la franklinite ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) et la zincite ( $\text{ZnO}$ ).

La magnétite, la franklinite et la zincite sont les phases majoritaires les plus facilement visibles sur le spectre. Ceci peut être expliqué par le fait que leurs éléments de composition tels que le Zn et le Fe se trouvent également être les composés les plus abondants dans les poussières d'EAF (Tableau 4-3). Certains composés cristallins tels que la lanarkite ( $\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$ ), la sylvite ( $\text{KCl}$ ), l'halite ( $\text{NaCl}$ ) et l'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) ont également été identifiés comme phases mineures présentes dans les poussières d'EAF. La sylvite est souvent utilisée dans l'industrie comme produit de nettoyage et l'halite est employée comme fondant dans la production d'acier.

Dans la littérature, Menad *et al.* (2003) mentionnent la présence de silicates de Ca, de Pb et de Zn dans les poussières d'EAF. Le calcium mesuré par analyse chimique n'a pas été retrouvé sous forme minérale dans le spectre DRX, ceci peut être dû au fait que ces pics peuvent être superposés à ceux de la franklinite/magnétite et de la lanarkite. Sachant que le groupe de spinelles (franklinite, magnétite, oxyde de magnésium) ont des raies similaires, les distinctions

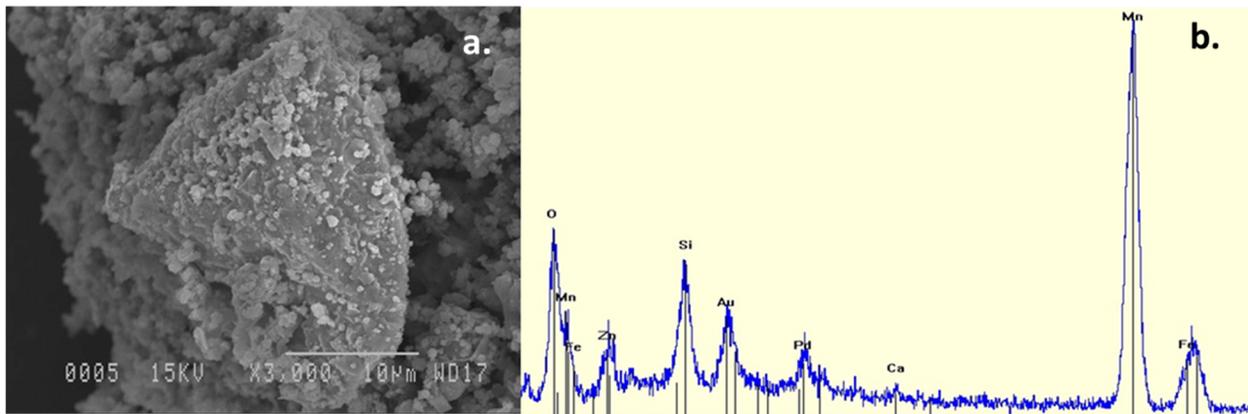
entre ces phases cristallines sont limitées par l'analyse DRX qui est basée sur la structure des composés. La présence d'oxyde de magnésium (3,2%) est proche de la limite de détection de l'analyse par DRX (3-5%). Par conséquent, il est très délicat de confirmer la présence de MgO selon les résultats de l'analyse DRX, une analyse morphologique plus poussée est donc requise.

Une analyse morphologique détaillée a été réalisée à l'aide d'un MEB afin de confirmer les phases identifiées par DRX et de découvrir les propriétés structurales et morphologiques des PA. Dans un premier temps, une image globale de l'échantillon a été prise en grossissant par 100, les structures d'agglomérats sont généralement de forme arrondie comme l'indique la [Figure 4-4a](#). Selon l'image par Rayon X (détecteur EDS – [Figure 4-4b](#).), les éléments présents dans les agglomérats sont majoritairement le Fe, le Mg, l'O et le Zn. Ces résultats sont en adéquation avec les éléments majoritaires identifiés par l'analyse ICP-AES et les résultats de la perte au feu.



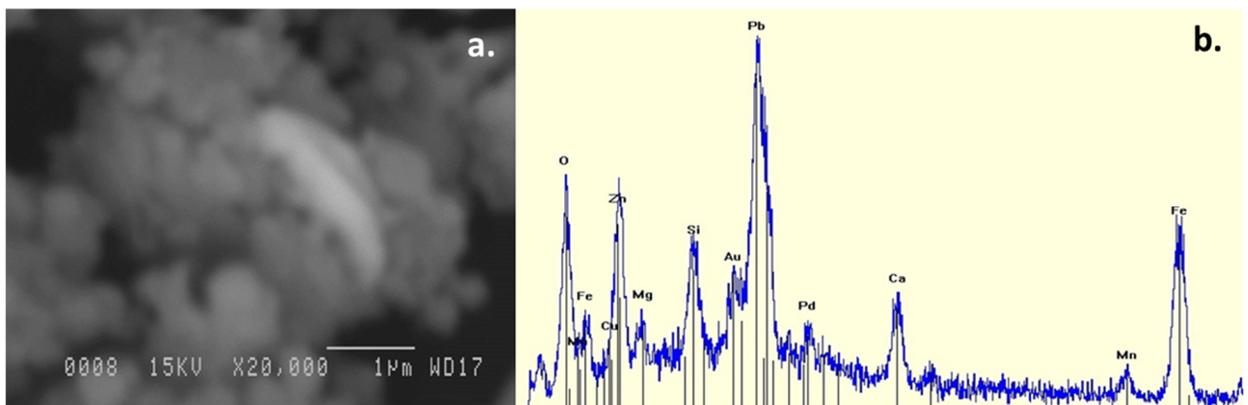
**Figure 4-4** Image globale en électron secondaire (x 100) (à gauche) et en EDS (à droite) des PA étudiées

L'élément mineur, Mn, qui ne représente que 1,4% en masse, est présent sous forme d'oxyde de manganèse comme l'indique le grossissement x 3 000 de la particule contenant du Mn ([Figure 4-5a. et b.](#)). Cette observation confirme les hypothèses avancées par l'analyse DRX et confirme les limites de cette analyse sur les phases mineures ( $\leq 1\%$ ).



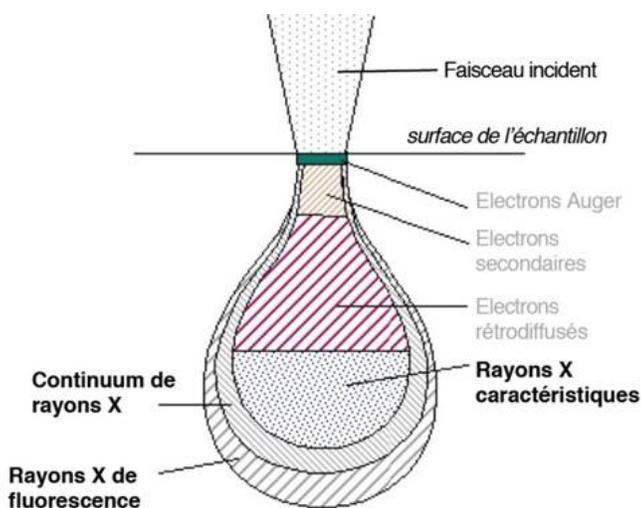
**Figure 4-5 Oxyde de manganèse en électron secondaire (x 3 000) (à gauche) et en EDS (à droite) d'une particule de PA étudiées**

La [Figure 4-6](#) représente l'image en électrons rétrodiffusés x 20 000 ([Figure 4-6a](#)) et l'image en rayon X avec détecteur EDS ([Figure 4-6b](#)) d'une particule de PA contenant du Pb. Sachant que le Pb a une masse atomique élevée ( $M = 207,2 \text{ g/mol}$ ), la recherche a été faite par contraste de couleur à l'aide de la sonde à électrons rétrodiffusés puis par vérification de la composition chimique par l'image de rayons X avec détecteur EDS. Le grain de Pb présent dans les PA est tellement petit que l'image a été agrandie 20 000 fois.



**Figure 4-6 Image en électrons rétrodiffusés (x 20 000) (à gauche) et en EDS (à droite) d'un grain de Pb contenu dans les PA étudiées**

Selon la [Figure 4-6b](#), il est possible de constater qu'à part la présence abondante de Pb, d'autres éléments sont aussi détectés par la sonde. Selon la [Figure 4-7](#) présentant le schéma de diffusion des électrons dans l'échantillon, les rayons X sont les plus pénétrants, ayant une diffusion plus large et plus profonde que les autres types de sondes. Sachant que le grain de Pb est de très petite taille (x 20 000), il est difficile pour la sonde de fixer un point si précis et les rayons X pénètrent donc aussi les environs de la particule fixée, donnant une composition chimique d'un espace en 3D. Ceci peut expliquer la présence abondante des autres éléments (Ca, Fe, Mg, Si, Zn, etc.) sur l'image en EDS.



**Figure 4-7 Poire de diffusion des électrons dans l'échantillon (tiré de Fernandez, 2003)**

#### 4.1.4 Évaluation de la disponibilité des métaux

Le test réglementaire TCLP proposé par l'USEPA permet d'évaluer la disponibilité des métaux présents dans les PA dans les conditions acides et réductrices des sites d'enfouissement. Sachant que les PA étudiées sont d'origine industrielle, seuls les éléments inorganiques concernés dans le test TCLP ont été suivis. Cependant, étant donnée la source des PA étudiées, certains métaux réglementés par le test TCLP tels que l'As, l'Ag, le Hg et le Se n'ont pas été

suivis puisqu'ils ne sont pas ou très peu présents initialement dans les poussières. Les teneurs en métaux règlementés par le test TCLP mesurés dans les effluents issus des tests TCLP sont présentés dans le [Tableau 4-5](#).

**Tableau 4-5 Teneurs en métaux (mg/L) mesurées dans les lixiviats issus du test TCLP réalisé sur les PA étudiées**

Métal	Poussière 1	Poussière 2	Concentration moyenne	Valeur règlementée par le test TCLP
Ba	1,3	1,4	1,3 ± 0,1	100
Cd	0,001	0,002	0,002 ± 0,001	1
Cr	4,6	5,0	4,8 ± 0,3	5
Pb	4,4	5,0	4,7 ± 0,4	5

Selon les résultats obtenus, les teneurs en Cd lixiviées lors des tests TCLP varient entre 0,001 et 0,002 mg/L. En raison de la faible disponibilité (< 0,002 mg/L) et des faibles teneurs en Cd mesurées dans les PA étudiées, cet élément n'a pas été suivi au cours de ce projet de recherche. Les teneurs en Ba varient entre 1,27 et 1,40 mg/L, ces concentrations sont bien en-deçà de la valeur règlementée par le test TCLP (100 mg/L). Les teneurs en Cr et en Pb mesurées dans les effluents issus des tests TCLP varient entre 4,6 et 5,0 mg Cr/L et entre 4,4 et 5,0 mg Pb/L. Ces dernières sont problématiques car elles sont proches des teneurs limites définies par le test TCLP pour la définition d'un déchet dangereux (> 5 mg/L). Par conséquent, les PA étudiées ne sont pas considérées comme déchets dangereux selon la réglementation du test TCLP, mais se trouvent très près de la limite réglementaire de 5 mg/L et la diminution de la disponibilité du Pb et du Cr est souhaitable (Gouvernement du Québec, 2015). Par conséquent, des tests TCLP ont été réalisés tout au long de l'élaboration du procédé de décontamination des poussières afin de suivre la disponibilité du Cr et du Pb.

## 4.2 Performances du procédé de lixiviation des PA

Dans le cadre de ce projet, les procédés hydrométallurgiques ont été sélectionnés afin de décontaminer et de valoriser les métaux présents dans les PA étudiées en raison de leurs avantages économiques et environnementaux par rapport aux procédés pyrométallurgiques (Jha *et al.*, 2001). La plupart des études de solubilisation du Zn ont été réalisées en présence d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) (Acharya *et al.*, 1999, Havlik *et al.*, 2012, Havlik *et al.*, 2005, Shawabkeh, 2010) ou en milieu basique (NaOH) (Charpentier *et al.*, 2008). Ces deux agents de lixiviation ont été largement utilisés et leurs efficacités ont été prouvées au cours de ces dernières années dans plusieurs articles et brevets (Charpentier *et al.*, 2007, Dvorak *et al.*, 2005, Olper *et al.*, 1993, Ricardo *et al.*, 2008). Afin de mieux étudier les performances de solubilisation des métaux présents dans les PA étudiées, des essais ont été réalisés en présence des deux catégories d'agent de lixiviation. Des essais d'optimisation du procédé de lixiviation en milieu acide et en milieu basique ont été réalisés individuellement en suivant la méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses.

### 4.2.1 Solubilisation des éléments inorganiques présents dans les PA en milieu acide

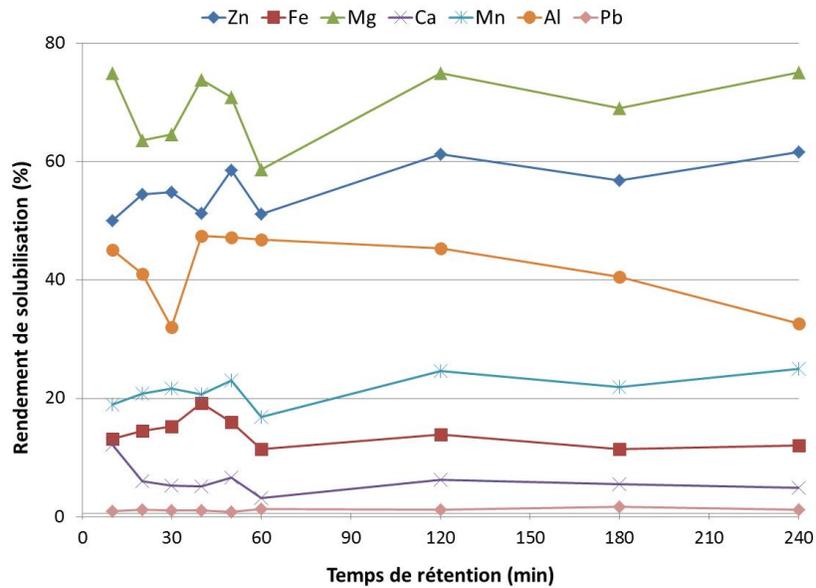
#### 4.2.1.1 Cinétique de solubilisation des métaux présents dans les PA

Des essais de lixiviation des métaux présents dans les PA ont été réalisés en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations et à différents temps de rétention. Les tendances générales des rendements de solubilisation suivent la même allure pour les trois concentrations en acide sulfurique étudiées. La [Figure 4-8](#) présente les variations des rendements de solubilisation des métaux (Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb et Zn) observées en fonction du temps de rétention pour les essais réalisés avec une concentration en acide sulfurique de 0,5 M. Selon la [Figure 4-8](#), les rendements de solubilisation des métaux étudiés augmentent légèrement puis se stabilisent au bout de 20 min, indiquant que la cinétique des essais de lixiviation en présence d'acide sulfurique est rapide et qu'un palier est atteint après 20 min. Pour certains métaux, tels que le Mg, le Mn et le Zn, une légère augmentation des rendements de solubilisation est observée entre 20 et 240 min. Tandis que pour les autres métaux, comme le Ca, le Fe, le Mn et

le Pb, bien que leurs rendements de solubilisation varient au cours du temps, les taux de solubilisation restent toujours les mêmes. Concernant l'Al, les rendements de solubilisation de cet élément ont tendance à diminuer au cours du temps, ce qui signifie qu'une saturation de la solution est atteinte au bout d'un certain temps.

À la fin du procédé de lixiviation en milieu acide testé, le Mg est le composé chimique pour lequel le meilleur taux de solubilisation a été obtenu avec près de 75,0% de Mg solubilisé après 240 min de traitement, suivi par le Zn (61,6%), l'Al (32,6%), le Mn (25%), le Fe (12,0%), le Ca (4,9%) et le Pb (1,2%). D'un point de vue de valorisation des métaux présents dans les PA, le Zn et le Mn sont les métaux ayant les potentiels de valorisation les plus intéressants, en raison de leurs valeurs économiques élevées et de leurs utilisations industrielles répandues. En effet, les valeurs du Zn et du Mn présents dans ces résidus sont estimés à 2 110 US\$ et à 3 300 US\$ par tonne de PA, respectivement (USGS, 2014a, 2014b). De manière générale, le Zn est solubilisé à hauteur de 56%. Ces rendements de solubilisation du Zn peuvent être améliorés en optimisant les conditions opératoires.

Dans le cas du Mn, son taux de solubilisation au bout de 4 h de réaction est relativement faible (21,5% en moyenne). Le faible taux d'extraction du Mn rend la valorisation de cet élément peu intéressante d'un point de vue économique malgré sa forte valeur sur le marché. Concernant le Pb, les rendements de solubilisation obtenus pour cet élément toxique pour l'homme et l'environnement sont relativement faibles (< 1,2%) et ce, quel que soit le temps de réaction ou la concentration en acide sulfurique utilisée. Selon le [Tableau 4-3](#), la teneur initiale en Pb dans les poussières étudiées est d'environ 10 000 mg/kg (soit 1% en masse) et même si la valorisation de cet élément est difficilement réalisable, une décontamination visant à l'enlèvement ou à l'atténuation de sa disponibilité est requise afin de respecter les normes concernant la gestion des PA.

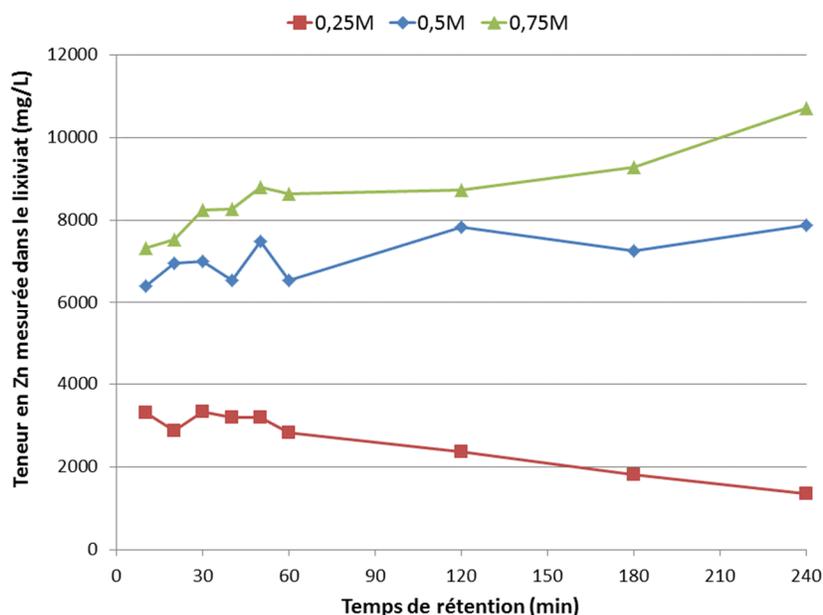


**Figure 4-8 Rendements de solubilisation des métaux présents dans les PA en présence d'acide sulfurique (0,5 M) en fonction du temps de rétention (S/L = 10% (p/v), T = 20°C)**

Sachant que le Zn a un potentiel de valorisation élevé, les efforts ont été concentrés sur l'amélioration du procédé de solubilisation du Zn. La [Figure 4-9](#) illustre les teneurs en Zn mesurées dans le lixiviat au bout de 4 h en fonction de la concentration en acide sulfurique utilisée (0,25 M, 0,5 M et 0,75 M).

Selon les résultats obtenus, une augmentation du temps de rétention entraîne une augmentation de la solubilisation du Zn, ce qui se traduit par une augmentation de la concentration en Zn mesurée dans le lixiviat issu de l'étape de solubilisation. Pour l'essai de solubilisation réalisé en présence de 0,25 M, il a été observé une diminution de la concentration en Zn présente dans le lixiviat à partir de 30 min de réaction et ce, jusqu'à 240 min. De manière générale, les teneurs en Zn mesurées dans le lixiviat se situent aux alentours de 2 500 mg/L. Pour les essais réalisés avec des concentrations en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,5 M et de 0,75 M, les allures des courbes de solubilisation sont similaires. Une légère augmentation de la concentration en Zn dans le lixiviat est observée au fur et à mesure que le temps de rétention

augmente. Après 240 min, les teneurs en Zn mesurées dans le lixiviat atteignent 7 100 mg/L et 8 600 mg/L en présence de solutions d'acide sulfurique à 0,5 M et 0,75 M, respectivement.



**Figure 4-9** Teneurs en Zn mesurées dans le lixiviat en fonction de la concentration en acide sulfurique et du temps de rétention (S/L = 10% (p/v), T = 20°C)

Parmi les trois concentrations en acide sulfurique (0,25 M, 0,5 M et 0,75 M) étudiées, l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,25 à 0,5 M entraîne une augmentation de la quantité de Zn solubilisée de près de 200%. D'un autre côté, l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,5 à 0,75 M entraîne une augmentation de près de 82,6% de la quantité de Zn solubilisée. D'après ces résultats, la concentration en acide sulfurique et le temps de rétention sont deux paramètres opératoires influençant la solubilisation du Zn présent dans les PA. Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées dans d'autres études concernant la solubilisation des métaux présents dans des matrices solides (Coudert et al. 2013), à savoir que l'augmentation de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> améliore la solubilisation des métaux jusqu'à un certain palier. La densité de pulpe, le nombre d'étapes de lixiviation et la température sont autant de paramètres pouvant influencer la solubilisation du Zn. Ils doivent être pris en

considération afin de déterminer les conditions opératoires optimales du procédé de lixiviation, de manière à obtenir le meilleur taux de solubilisation du Zn avec des coûts d'opérations minimaux.

#### **4.2.1.2 Détermination de l'influence des paramètres opératoires sur la solubilisation des métaux et des conditions opératoires optimales**

Les paramètres étudiés sont la température (A), la concentration en  $H_2SO_4$  (B), la densité de pulpe (C) (facteurs quantitatifs) et le nombre d'étape de lixiviation (D) (facteur catégorique). Selon la méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses (MSR – Box Behnken), 17 essais ont été réalisés pour chaque niveau du facteur catégorique (3 niveaux). Les 51 expérimentations décrites dans le logiciel Expert Design 8.0 ont été réalisées.

Le [Tableau 4-6](#) présente les conditions opératoires testées et les rendements de solubilisation du Zn et du Mn obtenus pour les différents essais réalisés. Les résultats obtenus mettent en évidence une large variation concernant les différents rendements de solubilisation du Zn (entre 0,6 et 74%) et du Mn (entre 1,4 et 48%) obtenus. Ces larges variations observées mettent en évidence la pertinence de la définition des domaines expérimentaux pour chaque facteur.

De plus, il est possible de constater que la solubilisation du Zn est plus favorable en milieu acide que celle du Mn. Les faibles performances de solubilisation du Mn peuvent être dues au fait que cet élément est majoritairement présent sous forme d'oxyde,  $MnO_2$ , un composé peu soluble. Par conséquent, la réduction du Mn(IV) en Mn(II) en présence d'un agent réducteur est indispensable pour pouvoir solubiliser efficacement le Mn sous forme  $Mn^{2+}$ .

**Tableau 4-6** Matrice expérimentale et résultats expérimentaux (rendements de solubilisation du Zn et Mn, exprimés en %) obtenus au cours des 51 essais recommandés par le logiciel *Expert Design 8.0* ([Zn]<sub>i</sub> = 123 000 mg/kg et [Mn]<sub>i</sub> = 14 300 mg/kg)

Run	Température (°C)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	Densité de pulpe (% p/v)	Nb étapes lixiviation	Solubilisation Zn (%)	Solubilisation Mn (%)
1	50	0,50	10	2	39	18
2	50	0,25	15	2	9,0	10
3	20	0,75	10	1	47	18
4	20	0,25	10	3	37	23
5	50	0,50	10	3	52	31
6	50	0,50	10	1	35	14
7	80	0,50	5	2	40	21
8	80	0,75	10	1	52	23
9	50	0,25	15	1	0,6	1,4
10	50	0,50	10	1	38	16
11	80	0,50	5	1	32	13
12	20	0,50	15	1	43	17
13	50	0,75	15	3	61	34
14	50	0,75	15	2	52	25
15	50	0,75	5	3	73	45
16	50	0,50	10	3	55	33
17	80	0,50	15	2	26	21
18	50	0,75	5	1	56	28
19	50	0,50	10	2	46	25
20	50	0,75	15	1	44	17
21	50	0,25	15	3	17	18
22	20	0,50	5	1	52	20
23	80	0,50	5	3	49	30
24	50	0,50	10	3	74	48
25	80	0,25	10	3	29	25
26	50	0,25	5	1	45	16
27	80	0,25	10	2	20	16
28	50	0,25	5	2	54	24
29	80	0,75	10	3	69	40
30	50	0,50	10	2	65	40
31	50	0,75	5	2	65	37
32	50	0,25	5	3	62	33
33	20	0,25	10	2	29	14
34	20	0,50	15	3	60	34
35	50	0,50	10	2	44	22
36	20	0,50	15	2	51	25
37	50	0,50	10	1	57	31
38	20	0,50	5	3	69	37
39	50	0,50	10	3	47	26
40	80	0,25	10	1	12	8,0
41	80	0,50	15	1	17	13
42	50	0,50	10	2	51	24
43	50	0,50	10	1	42	16
44	20	0,75	10	2	55	26
45	20	0,75	10	3	64	35
46	50	0,50	10	3	59	33
47	80	0,75	10	2	60	31
48	50	0,50	10	1	30	9,1
49	20	0,25	10	1	20	5,6
50	20	0,50	5	2	61	29
51	80	0,50	15	3	34	30

### **Significativité du modèle établi**

Les réponses obtenues ont été compilées et analysées à l'aide du logiciel Expert Design 8.0 (State Ease, 2008). Afin de confirmer la validité des modèles mathématiques établis pour prédire la solubilisation du Mn et du Zn présents dans les PA en fonction des paramètres étudiés, des tests statistiques (Analyse de la variance - ANOVA) ont été réalisés (Tableau 4-7). L'ANOVA est une méthode statistique permettant d'évaluer la significativité de la relation entre plusieurs paramètres. Les valeurs de F sont utilisées pour comparer les variances en examinant leur rapport (Mocellin *et al.*, 2015). La valeur F présentée dans le Tableau 4-7 représente le rapport du carré moyen du modèle établi sur le carré moyen de l'erreur appropriée.

Selon les résultats de l'ANOVA, des valeurs de F élevées ont été obtenues pour les modèles mathématiques établis pour le Zn et le Mn (18,6 et 13,9, respectivement). Selon la théorie (logiciel Expert Design 8.0), si la valeur de « Prob > F(p) » du modèle est inférieure à 0,05, le modèle mathématique établi par le logiciel est significatif. Les valeurs de « Prob > F(p) » obtenues pour le Zn et le Mn sont inférieures à 0,0001, confirmant la significativité des modèles mathématiques établis. Selon ces résultats, le processus de solubilisation du Zn et du Mn présents dans les PA en présence d'acide sulfurique peut être expliqué par les modèles mathématiques établis et ce, avec un indice de confiance de 95%.

**Tableau 4-7** Significativité des modèles quadratiques établis pour décrire la solubilisation du Zn et du Mn présents dans les PA (A: Température, B: [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], C: densité de pulpe et D: nombre d'étapes de lixiviation)

	Source	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur de F	Prob > F(p)	Conclusion
Zn	Modèle	11	12 594	1 145	18,6	< 0,0001	Significatif
	Résidu	39	2 405	62			
	Manque d'ajustement	27	1 158	43	0,41	0,9724	Non significatif
	Erreur pure	12	1 246	104			
Mn	Modèle	10	3 989	399	13,9	< 0,0001	Significatif
	Résidu	40	1 146	29			
	Manque d'ajustement	28	321	11	0,17	1,0000	Non significatif
	Erreur pure	12	825	69			

Le manque d'ajustement permet d'évaluer si certains points expérimentaux s'éloignent de manière importante des valeurs prédites par le modèle mathématique établi. L'écart entre la valeur prédite par le modèle et la valeur obtenue expérimentalement est comparé à l'erreur pure déterminée par les conditions centrales, afin d'évaluer le manque d'ajustement (Coudert, 2013, Mocellin *et al.*, 2015). Ce terme est un indicateur important qui permet d'évaluer l'adéquation du modèle établi et d'évaluer sa capacité de prédiction. Dans l'analyse statistique, la non-significativité du manque d'ajustement implique que la différence observée entre la valeur prédite et la valeur expérimentale peut être expliquée par l'erreur expérimentale. La significativité du manque d'ajustement implique au contraire que la différence observée entre la valeur prédite et la valeur expérimentale ne peut pas être expliquée seulement par l'erreur expérimentale. Le manque d'ajustement des modèles mathématiques établis pour la solubilisation du Zn et du Mn sont non significatifs; indiquant que ces modèles mathématiques prédisent adéquatement les réponses (rendements de solubilisation) en fonction des paramètres opératoires étudiés et ce, dans le domaine expérimental étudié.

Selon le [Tableau 4-8](#), les valeurs des coefficients de régression ( $R^2$ ,  $R^2_{\text{ajusté}}$  et  $R^2_{\text{prédit}}$ ) sont comprises entre 0,74 et 0,84 pour le modèle mathématique établi pour la solubilisation du Zn et entre 0,69 et 0,78 pour le modèle mathématique établi pour la solubilisation du Mn. En général, plus le coefficient de corrélation est proche de 1, plus les modèles mathématiques sont

représentatifs de ce qui est observé expérimentalement. Ces coefficients indiquent que les réponses mesurées expérimentalement se corrèlent de manière satisfaisante aux modèles mathématiques établis pour la solubilisation des métaux étudiés.

**Tableau 4-8 Récapitulatif des indicateurs basés sur la régression linéaire pour les modèles établis de solubilisation du Zn et du Mn**

Régression linéaire	Zn	Mn
Écart-type	7,85	5,35
Moyenne	45,1	24,1
C.V. (%)	17,4	22,2
R <sup>2</sup>	0,84	0,78
R <sup>2</sup> ajustement	0,79	0,72
R <sup>2</sup> prédit	0,74	0,69
Précision uniforme	17,7	15,2

La précision uniforme, quant à elle, compare l'intervalle entre les valeurs prédites aux points de conception à l'erreur de prédiction moyenne, ce qui correspond au ratio signal/bruit de fond du modèle mathématique établi. Il s'agit d'un paramètre important à vérifier afin d'éviter une influence non négligeable du bruit de fond pour le modèle établi. La valeur de précision uniforme doit être supérieure à 4 (logiciel Expert Design 8.0) afin de conclure à l'exactitude de la correspondance entre les modèles mathématiques établis pour la solubilisation du Zn et du Mn et les résultats des essais expérimentaux. Pour les modèles mathématiques établis pour la solubilisation du Zn et du Mn présents dans les PA étudiées, les valeurs de précision uniforme sont de 17,7 et 15,2, respectivement.

Les graphiques de variations entre les valeurs prédites par le logiciel Design Expert 8.0 et les valeurs expérimentales du taux de solubilisation du Zn et du Mn présents dans les PA étudiées en présence d'acide sulfurique sont présentées aux [Figures 4-10](#) et [4-11](#), respectivement.

Design-Expert® Software  
Rendement Solubilisation Zn

Color points by value of  
Rendement Solubilisation Zn:  
73.8473  
0.558263

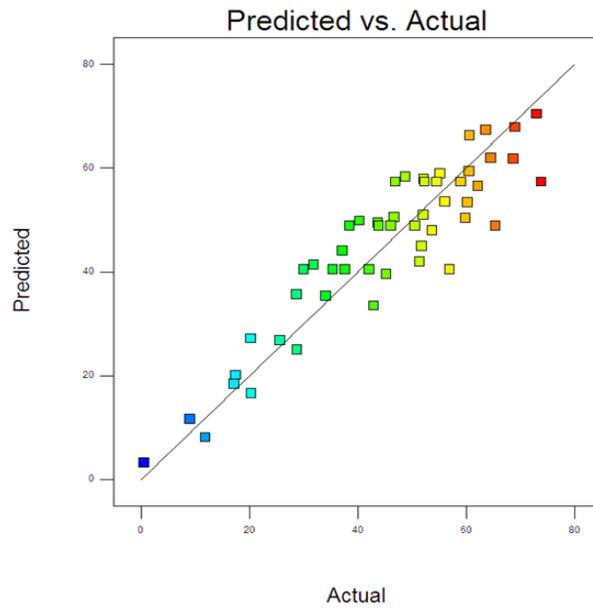


Figure 4-10 Variation entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le logiciel pour la solubilisation du Zn

Design-Expert® Software  
Rendement Solubilisation Mn

Color points by value of  
Rendement Solubilisation Mn:  
48.1505  
1.42082

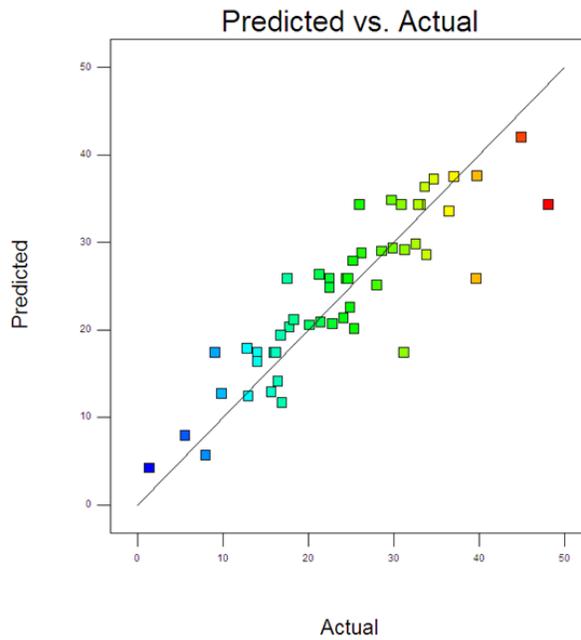


Figure 4-11 Variation entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le logiciel pour la solubilisation du Mn

Les valeurs des rendements de solubilisation sont présentées selon un degré de couleur allant du bleu (faible rendement) au rouge (rendement élevé). Des corrélations linéaires favorables peuvent être observées selon les deux graphiques obtenus. Ces corrélations entre les résultats observés lors des essais réalisés et ceux modélisés par le logiciel démontrent l'adéquation entre les modèles mathématiques établis pour la solubilisation du Zn et du Mn présents dans les PA étudiées en présence d'acide sulfurique. Par conséquent, il est possible de conclure que les modèles mathématiques établis pour la solubilisation du Zn et du Mn présents dans les PA étudiées sont significatifs et permettent de prédire les rendements de solubilisation de ces métaux dans le domaine expérimental étudié.

### **Influence des paramètres opératoires et de leurs interactions**

Au cours de ces essais, l'influence de la température (A), de la concentration en acide sulfurique (B), du ratio S/L (C) et du nombre d'étapes de lixiviation (D) sur les performances de solubilisation du Zn et du Mn ainsi que de leurs interactions éventuelles a été étudiée à l'aide du logiciel Expert Design 8.0. Le [Tableau 4-9](#) présente les valeurs de F et de  $\text{Prob} > F(p)$  obtenues à l'aide du logiciel ainsi que la significativité des paramètres étudiés et de leurs interactions.

À partir des valeurs de p-value obtenues, il est possible d'affirmer que tous les paramètres étudiés ont une influence significative sur la solubilisation du Zn, alors que seuls la concentration en acide sulfurique, la densité de pulpe et le nombre d'étapes de lixiviation ont un effet significatif sur la solubilisation du Mn. En effet, la température n'a aucun effet significatif sur l'enlèvement du Mn présent dans les PA. De même, les interactions AB et AC n'ont pas d'influence significative sur la solubilisation de Zn alors que pour le Mn, les interactions AB, AC et BC ne semblent pas avoir d'influence significative, selon les valeurs de p-value obtenue.

**Tableau 4-9** Significativité des facteurs et de leurs interactions pour les modèles mathématiques définis par le logiciel Design Expert 8.0 pour la solubilisation du Zn et du Mn

Modèle	Facteur codé du modèle	Valeur de F	p-value (Prob > F (p))	Conclusion
Zn	A-Température	14,8	0,0004	Significatif
	B-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	88,1	< 0,0001	Significatif
	C-Densité de pulpe	39,9	< 0,0001	Significatif
	D-Nb de lixiviation	19,7	< 0,0001	Significatif
	AB	2,23	0,1431	Non significatif
	AC	0,37	0,5452	Non significatif
	BC	12,7	0,0010	Significatif
Mn	A-Température	0,19	0,6624	Non significatif
	B-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	39,4	< 0,0001	Significatif
	C-Densité de pulpe	10,8	0,0022	Significatif
	D-Nb de lixiviation	42,5	< 0,0001	Significatif
	AB	0,18	0,6739	Non significatif
	AC	0,30	0,5869	Non significatif
	BC	0,23	0,6310	Non significatif

Les [Figures 4-12 à 4-17](#) présentent l'influence des interactions AB, AC et BC sur la solubilisation du Zn ([Figures 4-12, 4-13, 4-14](#)) et du Mn ([Figures 4-15, 4-16, 4-17](#)) en 3D. Chaque surface de réponses représente le rendement de solubilisation du Zn ou du Mn en fonction de deux paramètres opératoires.

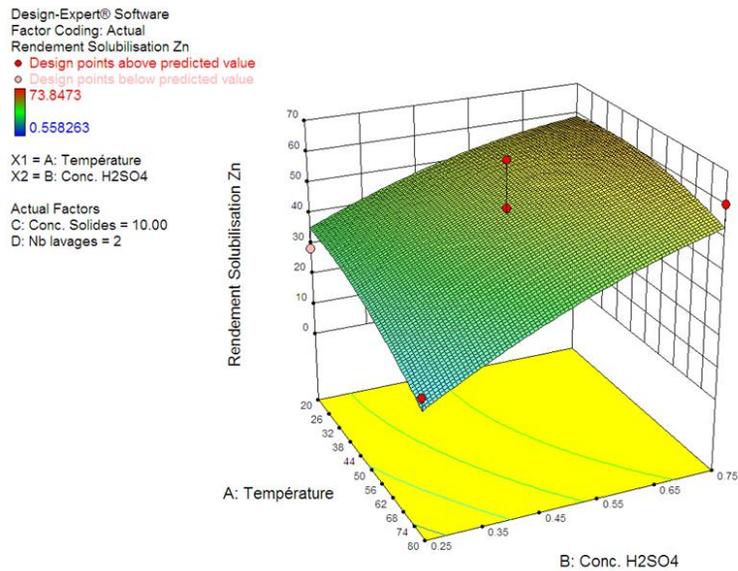


Figure 4-12 Surface de réponses du rendement de solubilisation du Zn en fonction de la concentration en acide sulfurique et de la température (Concentration en solides totaux = 10%, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

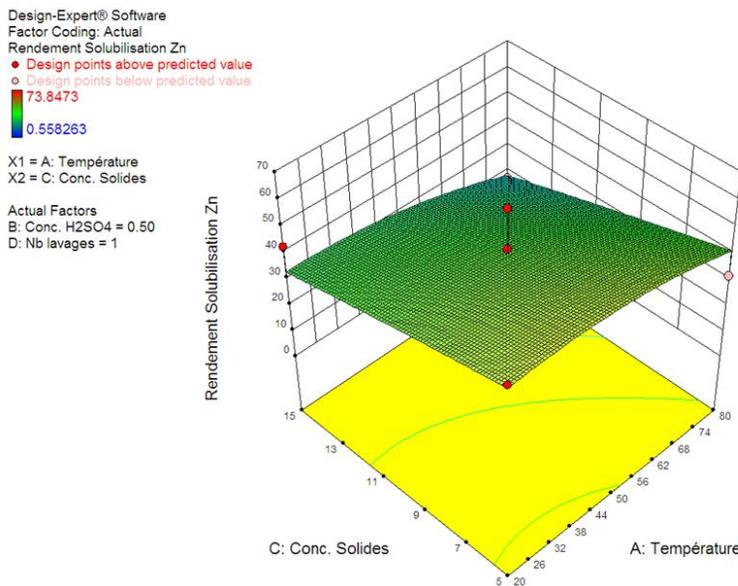
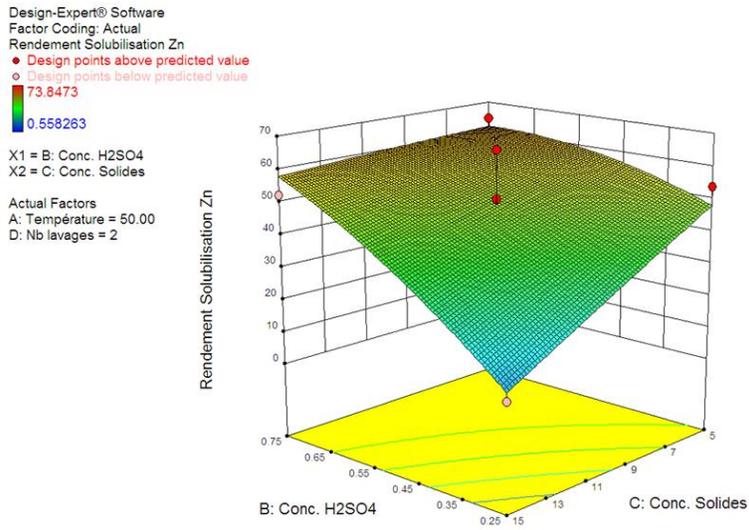
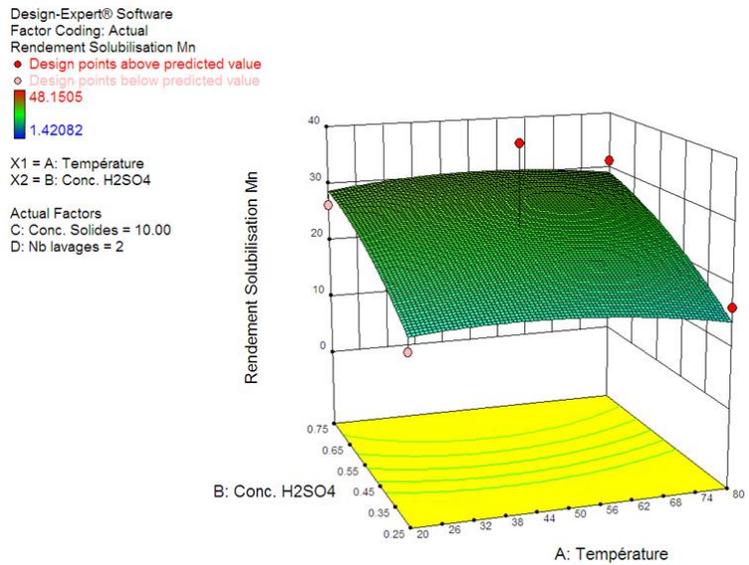


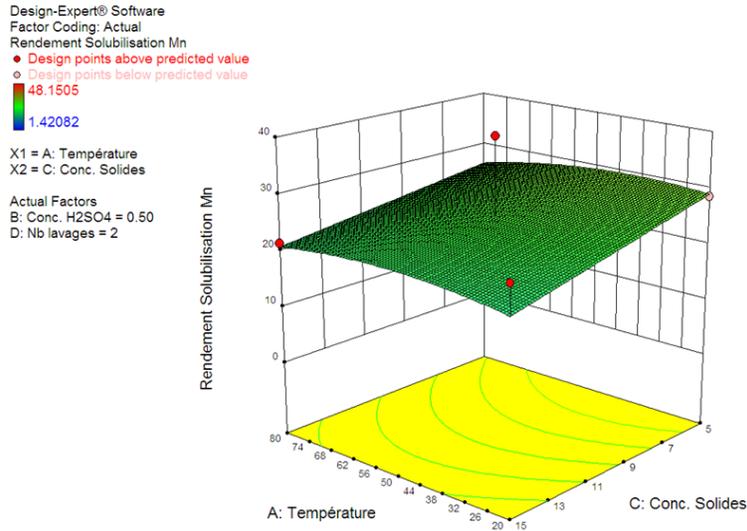
Figure 4-13 Surface de réponses du rendement de solubilisation du Zn en fonction de la concentration en solides totaux et de la température ( $[H_2SO_4]=0,50$  M, Nombre d'étapes de lixiviation = 1)



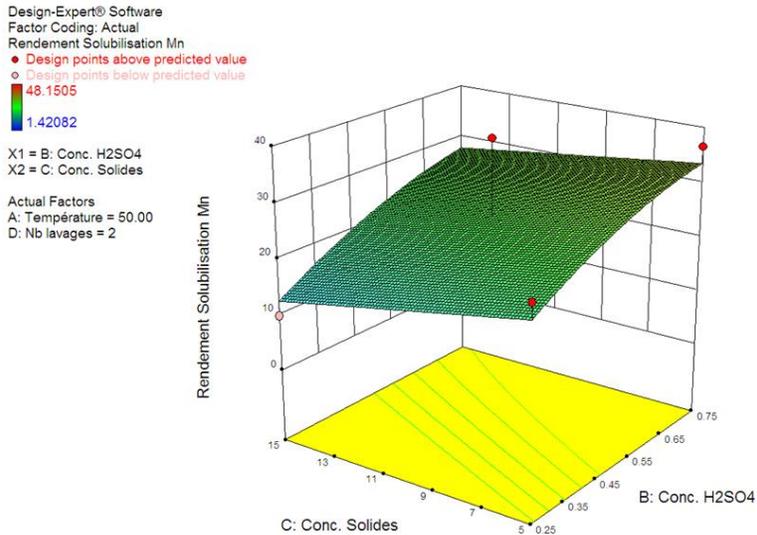
**Figure 4-14** Surface de réponses du rendement de solubilisation du Zn en fonction de la concentration solides totaux et de la concentration en acide sulfurique (Température = 50°C, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)



**Figure 4-15** Surface de réponses du rendement de solubilisation du Mn en fonction de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de la température (Concentration en solides totaux = 10%, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)



**Figure 4-16** Surface de réponses du rendement de solubilisation du Mn en fonction de la concentration en solides totaux et de la température ( $[H_2SO_4]=0,50$  M, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)



**Figure 4-17** Surface de réponses du rendement de solubilisation du Mn en fonction de la concentration en solides totaux et de la concentration en acide sulfurique ( $T = 50^\circ C$ , Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

Les pourcentages de solubilisation du Zn et du Mn présents dans les PA peuvent être calculés à partir des équations de second degré proposées par le logiciel Expert Design 8.0. Ces équations en termes de facteurs codés, présentées aux [Équations 4-1](#) et [4-2](#), peuvent être utilisées pour identifier les facteurs quantitatifs ou qualitatifs ayant le plus d'influence sur la solubilisation des métaux et ce, en comparant les coefficients des facteurs.

**Équation 4-1 Équation quadratique en termes de facteurs codés établie par le logiciel Expert Design 8.0 permettant de déterminer les rendements de solubilisation du Zn**

$$\text{Rdt}_{\text{Zn}} = 48,90 - 6,16A + 15,1B - 10,1C - 8,46D_1 + 0,00D_2 + 3,39AB - 1,38AC + 8,07BC - 4,06A^2 - 3,70B^2 - 0,31C^2$$

**Équation 4-2 Équation quadratique en termes de facteurs codés établie par le logiciel Expert Design 8.0 permettant de déterminer les rendements de solubilisation du Mn**

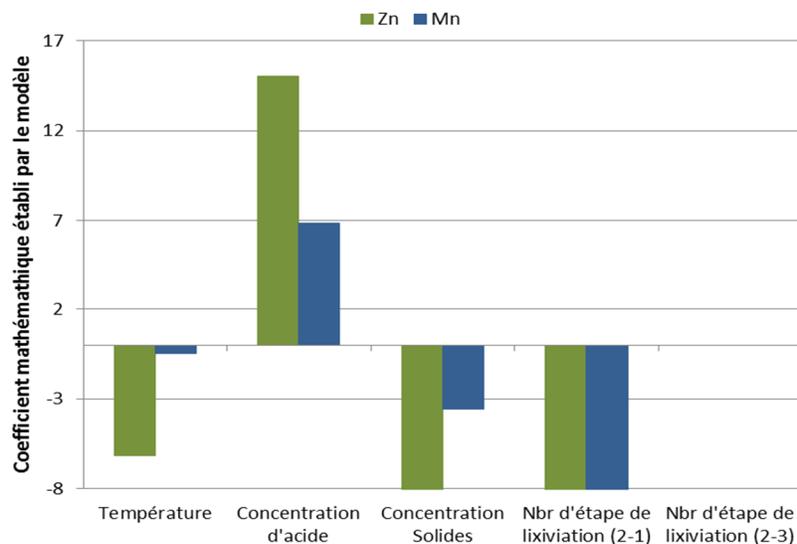
$$\text{Rdt}_{\text{Mn}} = 25,84 - 0,48A + 6,85B - 3,58C - 8,46D_1 + 0,00D_2 + 0,65AB + 0,85AC + 0,75BC - 1,74A^2 - 1,99B^2$$

Où A représente la température; B représente la concentration en acide sulfurique; C représente la concentration en solides totaux; D1 et D2 représente le nombre d'étapes de lixiviation de 2 à 1 et de 2 à 3, respectivement.

Le signe du coefficient de chaque terme indique si l'influence du paramètre considéré sur la réponse (rendement de solubilisation des métaux) est positive ou négative (Jin *et al.*, 2014, Vargas *et al.*, 2012). Selon les [Équations 4-1](#) et [4-2](#), il a été constaté que les facteurs étudiés ont des effets similaires sur la solubilisation du Zn et du Mn. Selon ces résultats, l'augmentation du nombre d'étapes de lixiviation de 2 à 3 (D<sub>2</sub>) ne semble pas avoir d'influence significative sur la solubilisation du Zn et du Mn. Seule la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (B) a une influence significative

positive sur la solubilisation du Zn et du Mn, alors que la température (A), la concentration en solides totaux (C) et la diminution du nombre d'étapes de lixiviation de 2 à 1 (D<sub>1</sub>) ont des effets significatifs et négatifs. L'effet négatif observé pour la réduction du nombre d'étapes de lixiviation (de 2 à 1) est expliqué par une diminution significative des quantités de Zn et de Pb solubilisées en raison de l'absence de la seconde étape de lixiviation; indiquant une augmentation significative de la solubilisation du Zn et du Pb lors de l'ajout d'étape de cette seconde étape de lixiviation. Ces observations sont conformes à la logique.

De plus, en comparant les coefficients des facteurs des équations quadratiques en termes de facteurs codés, l'impact relatif de chaque facteur peut être évalué. Selon la [Figure 4-11](#), il est constaté que même si les influences des facteurs codés A, B, C et D sur la solubilisation des métaux suivent la même tendance, leurs impacts relatifs restent variables.



**Figure 4-18** Coefficients des paramètres étudiés ayant une influence significative sur les performances de solubilisation du Zn et du Mn par lixiviation en milieu acide

Le nombre d'étapes de lixiviation (de 2 à 1), la concentration en  $H_2SO_4$  et la concentration en solides totaux sont des paramètres ayant des effets importants sur la solubilisation du Mn, alors que la solubilisation du Zn, quant à elle, est plus influencée par la concentration en  $H_2SO_4$  suivie par la concentration en solides totaux, le nombre d'étapes de lixiviation (de 2 à 1) et enfin la température. Concernant le nombre d'étapes de lixiviation, étant donné que l'effet du nombre d'étapes de lixiviation s'exprime en se basant sur la condition centrale, l'effet négatif de la diminution de nombre d'étape de lixiviation (de 2 à 1) correspond à un effet positif de l'augmentation de nombre d'étapes de lixiviation de 1 à 2. Nous pouvons constater que l'influence du nombre d'étapes de lixiviation est surtout importante lors du passage d'une étape à deux étapes alors qu'un coefficient quasi nul a été obtenu lors de l'augmentation du nombre d'étapes de lixiviation de 2 à 3.

### **Détermination des conditions optimales du procédé de lixiviation en milieu acide**

Cette étude a également permis de déterminer les conditions opératoires optimales pour la solubilisation du Zn et du Mn présents dans les PA en utilisant la méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses. Trois réponses ont été prises en compte pour la détermination des conditions opératoires optimales: rendements de solubilisation du Zn ( $Y_1$ ) et du Mn ( $Y_2$ ) présents dans les poussières ainsi que les coûts de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF ( $Y_3$ ). Lorsque plusieurs réponses sont considérées lors de l'optimisation des conditions opératoires des procédés, un compromis doit être défini (Bradley 2007).

Les critères d'optimisation des conditions opératoires du procédé de remédiation sont les suivants: maximiser les rendements de solubilisation du Zn ( $Y_1$ ) et du Mn ( $Y_2$ ) et minimiser les coûts de décontamination ( $Y_3$ ). Les critères définis ont été combinés par le logiciel en termes de « fonction désirabilité » dans le but de déterminer les conditions opératoires optimales. La désirabilité est une fonction objective dont les valeurs varient entre 0 (satisfaction basse) et 1 (satisfaction élevée) en fonction du niveau auquel le ou les critère(s) imposé(s) sont atteints (Sakkas *et al.* 2010).

En se basant sur les critères définis, 10 solutions, classées en fonction de la fonction désirabilité, ont été obtenue selon le logiciel Design Expert 8.0 et sont présentées au [Tableau 4-10](#). Les solutions optimales proposées par le logiciel Expert Design 8.0 présentent des conditions opératoires semblables. La solution n°1 a été retenue comme option optimale en raison de la plus grande facilité de régler la température.

**Tableau 4-10 Solutions proposées par le logiciel Expert Design 8.0 pour maximiser les rendements de solubilisation du Zn et du Mn et minimiser les coûts de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF**

N°	Température (°C)	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	Conc Solides (%)	Nb lixiviation	Solubilisation Zn (%)	Solubilisation Mn (%)	Coûts (chauffage + produits chimiques) (\$/t)	Désirabilité
1	20,0	0,75	15	3	66,4	33,6	114	0,79
2	20,7	0,75	15	3	66,5	33,7	114	0,79
3	21,3	0,75	15	3	66,6	33,8	114	0,79
4	21,6	0,75	15	3	66,6	33,8	114	0,79
5	21,9	0,75	15	3	66,7	33,8	114	0,79
6	22,3	0,75	15	3	66,7	33,9	114	0,79
7	20,0	0,75	15	3	66,3	33,5	113	0,79
8	23,2	0,75	15	3	66,8	34,0	114	0,79
9	24,6	0,75	15	3	67,0	34,2	114	0,79
10	26,0	0,75	15	3	67,1	34,4	114	0,79

Afin de vérifier les conditions optimales définies par le logiciel, des essais de confirmation ont été réalisés en triplicata afin de s'assurer de l'adéquation entre les rendements prédits et ceux obtenus expérimentalement ([Tableau 4-11](#)). Les valeurs moyennes des rendements de solubilisation du Zn et du Mn obtenus expérimentalement sont de 65,8% et de 31,7% alors que celles prédites par le logiciel sont de 66,4% et de 33,6 respectivement. Les déviations entre les valeurs des rendements du Zn et du Mn prédits et des rendements obtenus expérimentalement sont de 1,2% et de 5,7%, respectivement. Les variations mesurées entre les valeurs prédites et

expérimentales sont similaire à celles observées entre les essais réalisés au centre du domaine expérimental (5 réplicats); indiquant que les conditions optimisées peuvent être validées.

**Tableau 4-11 Comparaison des rendements d'extraction du Zn et du Mn présents dans les poussières d'EAF prédits et obtenus expérimentalement dans les conditions opératoires optimisées à l'aide du logiciel Expert Design 8.0**

Essai	Rendement d'extraction du Zn (%)	Rendement d'extraction du Mn (%)
T1	62,5	28,5
T2	67,3	35,1
T3	67,6	31,3
Moyenne	65,8	31,7
Valeur prédite	66,4	33,6

#### 4.2.2 Solubilisation des éléments inorganiques présents dans les PA en milieu basique

Les essais de solubilisation du Pb en présence d'acide sulfurique se sont avérés peu concluants. Au cours de ces dernières années, plusieurs études ont mis en évidence une solubilisation favorable du Pb en présence de NaOH (Dutra *et al.*, 2006, Jha *et al.*, 2001, Oreščanin *et al.*, 2007, Orhan, 2005). Certains brevets ont aussi été déposés ayant des résultats favorables concernant la solubilisation du Pb présent dans diverses matrices solides (Lillo *et al.*, 2010, Ricardo *et al.*, 2008). Sachant que la solubilisation du Zn et du Pb présents dans les PA étudiées est primordiale pour permettre la décontamination de ces poussières ou la valorisation du Zn présent, il est important d'étudier les paramètres pouvant influencer leurs solubilisations. Selon différentes études, la solubilisation des métaux peut être influencée par plusieurs paramètres expérimentaux. La méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses a été suivie afin d'identifier l'influence de chaque paramètre opératoire et de leurs interactions éventuelles sur l'efficacité du procédé et de définir les conditions optimales de décontamination basées sur les performances d'enlèvement du Pb et du Zn et les coûts d'opérations.

Dans cette seconde série d'expérimentations, les paramètres étudiés sont la température (A), la concentration en NaOH (B), la densité de pulpe (C) (facteurs quantitatifs) et le nombre d'étape de lixiviation (D) (facteur catégorique). Selon la méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses (MSR – Box Behnken), 17 essais ont été réalisés pour chaque niveau du facteur catégorique (trois niveaux). Les 51 expérimentations décrites dans le logiciel Expert Design 8.0 ont été réalisées. Le [Tableau 4-12](#) présente les conditions opératoires testées et les rendements de solubilisation du Pb et du Zn obtenus en présence d'hydroxyde de sodium.

**Tableau 4-12 Plan d'expérimentations et résultats expérimentaux (rendements de solubilisation du Zn et Pb, exprimés en %) ([Zn]<sub>i</sub> = 123 000 mg/kg, [Pb]<sub>i</sub> = 9 990 mg/kg)**

Std	Run	Température (°C)	[NaOH] (M)	DP (% - p/v)	Nb étapes lixiviation	Solubilisation Zn (%)	Solubilisation Pb (%)
33	1	50	0,50	10	2	3,8	28
28	2	50	0,25	15	2	0,8	20
3	3	20	0,75	10	1	3,0	9,8
35	4	20	0,25	10	3	1,1	22
49	5	50	0,50	10	3	5,4	34
17	6	50	0,50	10	1	1,9	13
23	7	80	0,50	5	2	8,9	48
4	8	80	0,75	10	1	4,8	27
11	9	50	0,25	15	1	0,5	12
15	10	50	0,50	10	1	2,0	17
6	11	80	0,50	5	1	4,7	35
7	12	20	0,50	15	1	1,1	8,2
46	13	50	0,75	15	3	7,9	27
29	14	50	0,75	15	2	5,6	21
44	15	50	0,75	5	3	20	54
47	16	50	0,50	10	3	5,3	26
25	17	80	0,50	15	2	3,3	22
10	18	50	0,75	5	1	8,2	33
31	19	50	0,50	10	2	3,7	21
12	20	50	0,75	15	1	3,0	11
45	21	50	0,25	15	3	1,1	25
5	22	20	0,50	5	1	2,8	17

**Tableau 4-12 (Suite) Plan d'expérimentations et résultats expérimentaux (rendements de solubilisation du Zn et Pb, exprimés en %) ([Zn]<sub>i</sub> = 123 000 mg/kg, [Pb]<sub>i</sub> = 9 990 mg/kg)**

Std	Run	Température (°C)	[NaOH] (M)	DP (% - p/v)	Nb étapes lixiviation	Solubilisation Zn (%)	Solubilisation Pb (%)
51	24	50	0,5	10	3	5,7	37
36	25	80	0,25	10	3	1,9	43
9	26	50	0,25	5	1	1	19
19	27	80	0,25	10	2	1,4	36
26	28	50	0,25	5	2	2	29
38	29	80	0,75	10	3	14	46
34	30	50	0,5	10	2	4	30
27	31	50	0,75	5	2	15	46
43	32	50	0,25	5	3	2,9	35
18	33	20	0,25	10	2	0,8	18
41	34	20	0,5	15	3	2,8	20
32	35	50	0,5	10	2	3,8	31
24	36	20	0,5	15	2	2	15
16	37	50	0,5	10	1	2	20
39	38	20	0,5	5	3	7,5	33
48	39	50	0,5	10	3	5,5	37
2	40	80	0,25	10	1	0,7	23
8	41	80	0,5	15	1	1,9	11
30	42	50	0,5	10	2	3,8	28
14	43	50	0,5	10	1	2,2	18
20	44	20	0,75	10	2	5,7	18
37	45	20	0,75	10	3	7,9	23
50	46	50	0,5	10	3	5,6	35
21	47	80	0,75	10	2	9,6	39
13	48	50	0,5	10	1	2,1	17
1	49	20	0,25	10	1	0,5	11
22	50	20	0,5	5	2	5,3	27
42	51	80	0,5	15	3	4,8	31

Selon les résultats obtenus, les rendements de solubilisation du Zn sont compris entre 0,50 et 19,9%, tandis que les rendements de solubilisation du Pb sont compris entre 8,20 et 54,3%. Les larges variations des rendements de solubilisation du Zn et du Pb observées mettent en évidence la pertinence de la définition des domaines expérimentaux pour chaque facteur. Ces

rendements de solubilisation sont inférieurs à ceux obtenus par Charpentier *et al.* (2008). En effet, ces auteurs ont obtenus près de 90% de solubilisation du Zn présent dans des PA après une heure de lixiviation en présence d'une solution de soude à 315 g/L. Ces différences observées concernant les rendements de solubilisation du Zn peuvent être expliquées par les fortes concentrations en NaOH utilisée par ces auteurs comparativement à celles testées dans le cadre de cette étude. Cependant, l'utilisation d'une solution à 315 g/L de NaOH s'avère très onéreuse, c'est pourquoi, nous n'avons pas opté pour cette option.

### **Significativité du modèle établi**

Les réponses obtenues ont été compilées et analysées à l'aide du logiciel Expert Design 8.0 (State Ease, 2008). Les résultats des tests ANOVA réalisés afin de confirmer la validité des modèles mathématiques établis pour prédire la solubilisation du Pb et du Zn en présence de NaOH sont présentés au [Tableau 4-13](#).

**Tableau 4-13 Significativité des modèles quadratiques établis pour décrire la solubilisation du Zn et du Pb (A: Température, B. [NaOH], C: ratio S/L et D: nombre d'étapes de lixiviation)**

	Source	Degré de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Valeur de F	Prob > F(p)	Conclusion
Zn	Modèle	603	17	35	94	< 0,0001	Significatif
	Résidu	12	33	0,38			
	Manque d'ajustement	12	21	0,58	47	< 0,0001	Significatif
	Erreur pure	0,15	12	0,01			
Pb	Modèle	4 683	14	335	51	< 0,0001	Significatif
	Résidu	236	36	7			
	Manque d'ajustement	113	24	5	0,46	0,95	Non Significatif
	Erreur pure	123	12	10			

Selon les résultats de l'ANOVA, les valeurs de F sont élevées pour les modèles mathématiques établis pour le Zn et le Pb (94 et 51, respectivement). Les valeurs de « Prob > F(p) » obtenues pour le Zn et le Pb sont inférieures à 0,0001; confirmant la significativité des modèles

mathématiques établis. Selon ces résultats, le processus de solubilisation du Pb et du Zn présents dans les PA peut être expliqué par les modèles mathématiques établis et ce, avec un indice de confiance de 95%.

L'erreur pure expérimentale, autre critère important, du modèle de Zn est relativement faible avec un carré moyen de 0,01; mettant en évidence la bonne reproductibilité des cinq réplicats. Cependant, concernant le modèle établi pour la solubilisation du Pb, la valeur du carré moyen de l'erreur pure est 100 fois plus élevée que celle du modèle établi pour la solubilisation du Zn. Les variations observées pour les rendements de solubilisation du Pb obtenus pour les cinq réplicas réalisés au centre du domaine expérimental peuvent être à l'origine de la valeur élevée de carré moyen de l'erreur pure.

Le manque d'ajustement permet d'évaluer si certains points expérimentaux s'éloignent de manière importante des valeurs prédites par le modèle mathématique établi. Le manque d'ajustement du modèle mathématique établi pour la solubilisation du Zn est significatif, ce qui implique que le modèle établi par le logiciel ne prédit pas parfaitement le phénomène de solubilisation. Ce manque d'ajustement du modèle mathématique de solubilisation du Zn peut être causé par le fait que certaines données expérimentales diffèrent de celles prédites et que les différences mesurées sont supérieures aux différences mesurées entre les cinq réplicats réalisés au centre du domaine expérimental. Pour le modèle défini pour la solubilisation du Pb présent dans les PA, les valeurs de F et de « Prob > F(p) » du manque d'ajustement indiquent sa non-significativité; indiquant que ce modèle mathématique prédit adéquatement la réponse (rendement de solubilisation) en fonction des paramètres opératoires étudiés et ce, dans le domaine expérimental étudié.

Selon le [Tableau 4-14](#), les valeurs des coefficients de régression ( $R^2$ ,  $R^2_{\text{ajusté}}$  et  $R^2_{\text{prédit}}$ ) sont comprises entre 0,94 et 0,98 pour le modèle mathématique établi pour la solubilisation du Zn et entre 0,91 et 0,95 pour le modèle mathématique établi pour la solubilisation du Pb; indiquant que les réponses mesurées expérimentalement se corrélaient parfaitement aux modèles mathématiques établis pour la solubilisation des deux métaux étudiés.

**Tableau 4-14** Tableau des indicateurs basés sur la régression linéaire pour les modèles de solubilisation du Zn et du Pb établis

Régression linéaire	Zn	Pb
Écart-type	0,61	2,56
Moyenne	4,00	23,2
CV %	15,4	11,0
R <sup>2</sup>	0,98	0,95
R <sup>2</sup> ajustement	0,97	0,93
R <sup>2</sup> prédit	0,94	0,91
Précision uniforme	43,8	30,6

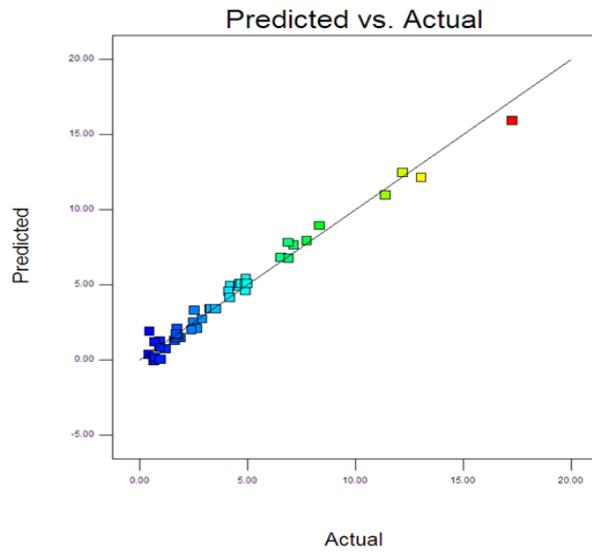
Pour les modèles mathématiques établis pour la solubilisation du Zn et du Pb, les valeurs de précision uniforme sont de 43,8 et 30,6, respectivement; permettant de conclure à l'exactitude de la correspondance entre les modèles mathématiques établis pour la solubilisation du Zn et du Pb et les résultats des essais expérimentaux.

Les graphiques de variations entre les valeurs prédites par le logiciel Design Expert 8.0 et les valeurs expérimentales du taux de solubilisation du Zn et du sont présentés aux [Figures 4-20](#) et [4-21](#), respectivement.

Selon ces graphiques, des corrélations linéaires favorables peuvent être observées entre les valeurs prédites par le logiciel et les valeurs obtenues expérimentalement pour la solubilisation du Zn et du Mn présents dans les PA en présence de NaOH. Par conséquent, les modèles mathématiques établis pour la solubilisation du Zn et du Mn en présence de NaOH sont significatifs et permettent de prédire les rendements de solubilisation de ces métaux dans le domaine expérimental étudié.

Design-Expert® Software  
Rendement solubilisation Zn

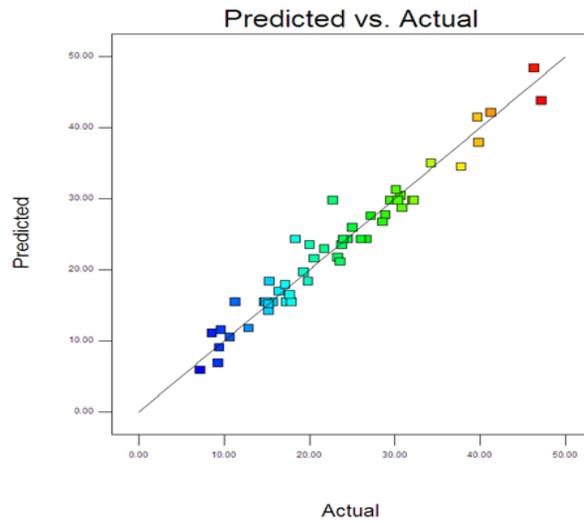
Color points by value of  
Rendement solubilisation Zn:  
17.2664  
0.402781



**Figure 4-19** Variation entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le logiciel pour la solubilisation du Zn en milieu basique

Design-Expert® Software  
Rendement solubilisation Pb

Color points by value of  
Rendement solubilisation Pb:  
47.1839  
7.16155



**Figure 4-20** Variation entre les rendements mesurés expérimentalement et ceux prédits par le logiciel pour la solubilisation du Pb en milieu basique

## Influence des paramètres opératoires et de leurs interactions

Au cours de ces essais, l'influence de la température (A), de la concentration en NaOH (B), du ratio S/L (C) et du nombre d'étapes de lixiviation (D) sur les performances de solubilisation du Zn et du Mn ainsi que de leurs interactions éventuelles a été étudiée à l'aide du logiciel Expert Design 8.0. Le [Tableau 4-15](#) présente les valeurs de F et de Prob > F(p) obtenues à l'aide du logiciel ainsi que la significativité des paramètres étudiés et de leurs interactions.

**Tableau 4-15 Significativité des facteurs et de leurs interactions pour les modèles mathématiques définis par le logiciel Design Expert 8.0 pour la solubilisation du Zn et du Pb**

Modèle	Facteur codé du modèle	Valeur de F	p-value (Prob > F (p))	Conclusion
Zn	A-Température	69,8	< 0,0001	Significatif
	B-NaOH	675	< 0,0001	Significatif
	C-Conc Solides	268	< 0,0001	Significatif
	D-Nb lixiviation	145	< 0,0001	Significatif
	AB	17,4	0,0002	Significatif
	AC	7,90	0,0082	Non significatif
	AD	5,90	0,0062	Non significatif
	BC	87,9	< 0,0001	Significatif
	BD	44,1	< 0,0001	Significatif
	CD	17,1	< 0,0001	Significatif
	A <sup>2</sup>	0,72	0,4010	Non significatif
	B <sup>2</sup>	10,9	0,0023	Significatif
	C <sup>2</sup>	37,3	< 0,0001	Significatif
Pb	A-Température	183	< 0,0001	Significatif
	B-NaOH	19,1	0,0001	Significatif
	C-Conc Solides	201	< 0,0001	Significatif
	D-Nb lixiviation	135	< 0,0001	Significatif
	AB	1,11	0,2988	Non significatif
	AC	12,7	0,0010	Significatif
	AD	2,48	0,0976	Non significatif
	BC	23,7	< 0,0001	Significatif
BD	0,27	0,7687	Non significatif	
CD	0,32	0,7254	Non significatif	

À partir des valeurs de p-value obtenues, il est possible d'affirmer que tous les paramètres étudiés ont une influence significative sur la solubilisation du Zn et du Mn et que presque toutes les interactions ont une influence significative sur la solubilisation du Zn et seules les interactions AC et BC ont un effet significatif sur la solubilisation du Pb. Une interaction significative signifie que l'influence d'un des paramètres n'est pas la même pour les faibles valeurs ou les fortes valeurs du second paramètre. Par exemple, après deux étapes de lixiviation réalisées avec une densité de pulpe de 10% (p/v), lorsque le ratio S/L est à son plus bas niveau (5 g/L), l'augmentation de la concentration en NaOH de 0,25 à 0,75 M entraîne une augmentation importante du rendement de solubilisation du Zn et du Pb (+ 10% pour les deux métaux). Cependant, lorsque le ratio S/L est à son plus haut niveau (15 g/L), l'augmentation de la concentration en NaOH de 0,25 à 0,75 M entraîne une très faible augmentation du rendement de solubilisation du Zn et du Pb (+ 5% pour Zn et + 1% pour Pb).

Les [Figures 4-22 à 4-27](#) présentent l'influence des interactions AB, AC et BC sur la solubilisation du Zn ([Figures 4-22, 4-23, 4-24](#)) et du Pb ([Figures 4-25, 4-26, 4-27](#)). Chaque surface de réponses, présentée en 3D, représente le rendement de solubilisation du Zn ou du Pb en fonction de deux paramètres opératoires codés.

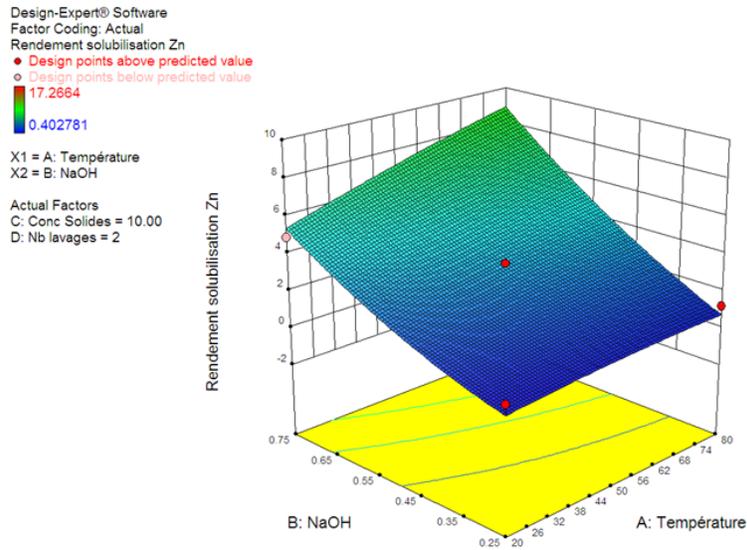


Figure 4-21 Surface de réponses du rendement de solubilisation du Zn en fonction de la concentration basique et de la température (Concentration en solides totaux = 10%, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

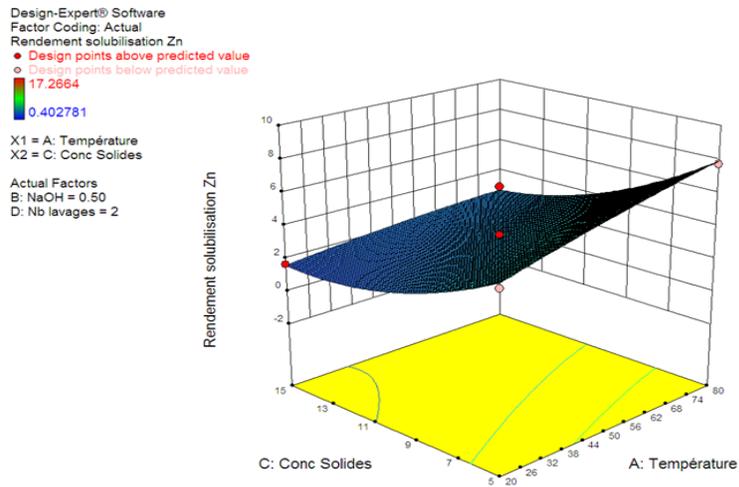


Figure 4-22 Surface de réponses du rendement de solubilisation du Zn en fonction de la concentration en solides totaux et de la température ([NaOH]=0,50 M, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

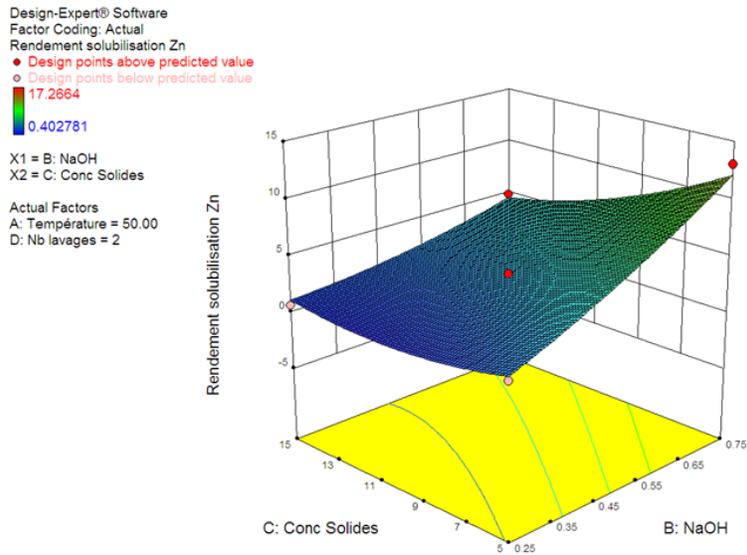


Figure 4-23 Surface de réponses du rendement de solubilisation du Zn en fonction de la concentration solides totaux et de la concentration en NaOH (Température = 50 °C, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

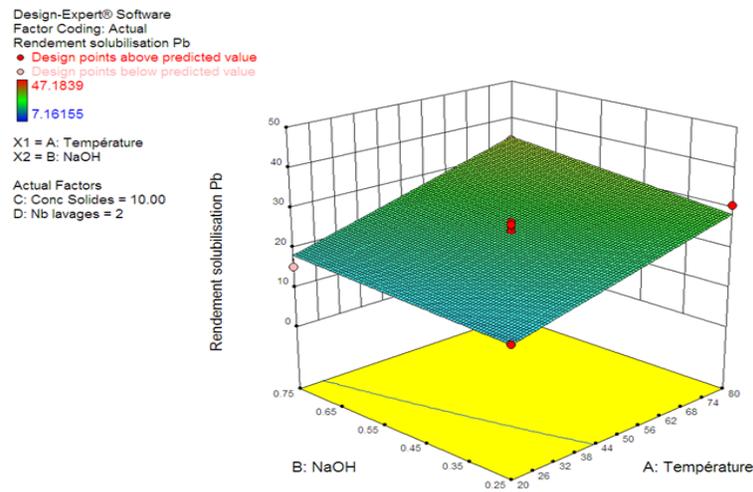


Figure 4-24 Surface de réponses du rendement de solubilisation du Pb en fonction de la concentration en NaOH et de la température (Concentration en solides totaux = 10%, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

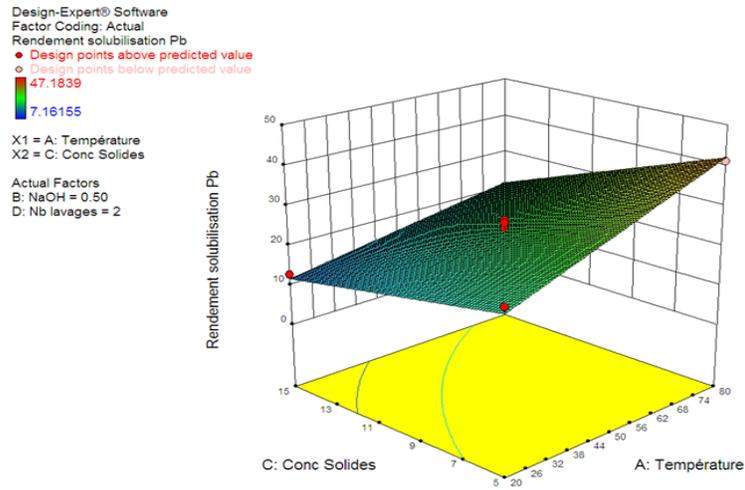


Figure 4-25 Surface de réponses du rendement de solubilisation du Pb en fonction de la concentration en solides totaux et de la température ([NaOH]=0,50 M, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

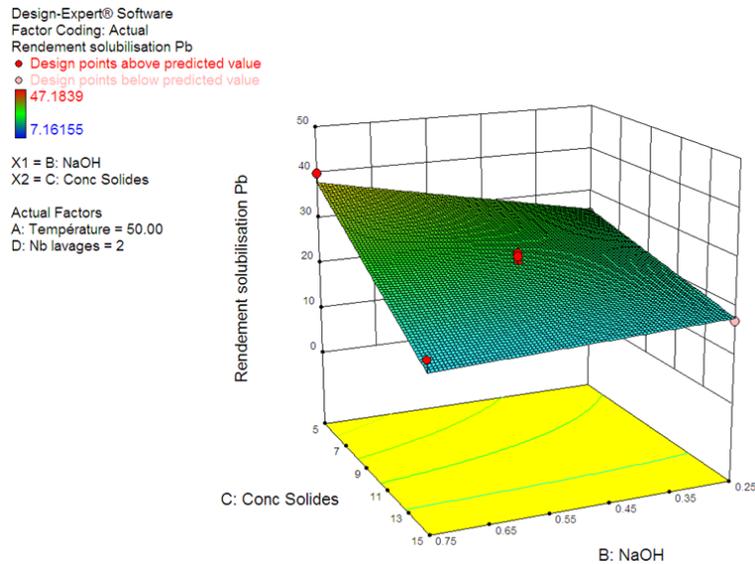


Figure 4-26 Surface de réponses du rendement de solubilisation du Pb en fonction de la concentration en solides totaux et de la concentration en NaOH (Température = 50 °C, Nombre d'étapes de lixiviation = 2)

Les pourcentages de solubilisation du Zn et du Mn peuvent être calculés à partir des équations de second degré proposées par le logiciel Expert Design 8.0. Ces équations en termes de facteurs codés (Équations 4-3 et 4-4), peuvent être utilisées pour identifier les facteurs quantitatifs ou qualitatifs ayant le plus d'influence sur la solubilisation des métaux et ce, en comparant les coefficients des facteurs.

**Équation 4-3** Équation quadratique en termes de facteurs codés établie par le logiciel Expert Design 8.0 permettant de déterminer les rendements de solubilisation du Zn

$$\text{Rdt}_{\text{Zn}} = 3,30 + 1,05A + 3,26B - 2,05C - 1,82D_1 + 0,069D_2 + 0,74AB - 0,50AC - 0,52A D_1 - 0,012 AD_2 - 1,66BC - 1,49B D_1 + 0,10BD_2 + 0,93CD_1 - 0,063CD_2 - 0,15A^2 + 0,57B^2 + 1,05C^2$$

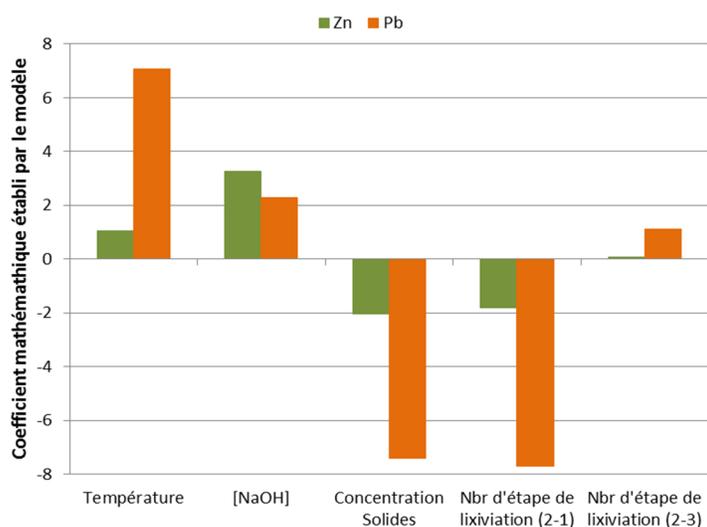
**Équation 4-4** Équation quadratique en termes de facteurs codés établie par le logiciel Expert Design 8.0 permettant de déterminer les rendements de solubilisation du Pb

$$\text{Rdt}_{\text{Pb}} = 23,19 + 7,05A + 2,28B - 7,39C - 7,70D_1 + 1,11D_2 + 0,78AB - 2,63AC - 1,60AD_1 + 0,49AD_2 - 3,60BC - 0,51BD_1 + 0,097BD_2 + 0,59CD_1 - 0,23CD_2$$

Le signe du coefficient de chaque terme indique si l'influence du paramètre considéré sur la réponse (rendement de solubilisation des métaux) est positive ou négative (Jin *et al.*, 2014, Vargas *et al.*, 2012). Selon les Équations 4-3 et 4-4, tous les facteurs étudiés ont des influences similaires sur la solubilisation du Zn et du Pb présents dans les PA. La température (A), la concentration en NaOH (B), l'augmentation du nombre d'étapes de lixiviation de 2 à 3 (D<sub>2</sub>) ont une influence significative positive sur la solubilisation du Zn et du Pb, alors que la concentration en solides totaux (C) et la réduction du nombre d'étapes de lixiviation de 2 à 1 (D<sub>1</sub>) ont des effets significatifs et négatifs. L'effet négatif constaté pour le nombre d'étapes de lixiviation (1 au lieu de 2) est expliqué par une diminution significative des quantités de Zn et de Pb solubilisées en raison de l'absence de la seconde étape de lixiviation; indiquant une augmentation de la solubilisation du Zn et du Pb lors de l'ajout de la seconde étape de

lixiviation. Ces observations sont conformes à la logique. De plus, en comparant les coefficients des facteurs des équations quadratiques en termes de facteurs codés, l'impact relatif de chaque facteur peut être évalué (Figure 4-27). Selon ces résultats, il est évident que même si les influences des facteurs codés A, B, C et D sur la solubilisation des métaux suivent la même tendance, leurs impacts relatifs restent variables.

La température, la concentration en solides totaux et le nombre d'étapes de lixiviation (de 2 à 1) sont des paramètres ayant des effets importants sur la solubilisation du Pb, alors que la solubilisation du Zn, quant à elle, est plus influencée par la concentration en NaOH suivie par le ratio S/L. Concernant le nombre d'étapes de lixiviation, l'augmentation du nombre d'étapes de 1 à deux étapes a une influence plus importante sur la solubilisation du Zn que l'augmentation du nombre d'étapes de lixiviation de 2 à 3. Un coefficient quasi nul a été obtenu pour l'augmentation du nombre d'étapes de lixiviation de 2 à 3 sur la solubilisation du Pb alors que l'augmentation du nombre d'étapes de lixiviation de 1 à 2 favorise de manière significative la solubilisation du Pb. Selon la Figure 4-27, l'augmentation des solides totaux a un effet négatif plus élevé sur la solubilisation du Pb que sur celle du Zn.



**Figure 4-27** Coefficients des paramètres étudiés sur les performances de solubilisation du Zn et du Pb présents dans les PA

### Détermination des conditions optimales du procédé de lixiviation en milieu basique

Deux réponses ont été prises en compte pour déterminer les conditions opératoires optimales de lixiviation en milieu basique, à savoir maximiser les rendements de solubilisation du Zn ( $Y_1$ ) et du Pb ( $Y_2$ ) présents dans les poussières d'EAF. Le [Tableau 4-16](#) présente les 11 solutions proposées par le logiciel Expert Design et classées en fonction de la fonction désirabilité obtenue.

**Tableau 4-16 Solutions proposées par le logiciel Expert Design 8.0 pour maximiser les rendements de solubilisation du Zn et du Pb présents dans les PA étudiées par lixiviation en milieu basique**

N°	Température (°C)	[NaOH] (M)	PD (%)	Nb étapes lixiviation	Solubilisation Zn (%)	Solubilisation Pb (%)	Désirabilité
1	73	0,74	5,07	3	17,4	52,2	1
2	78	0,75	5,03	3	18,3	54,6	1
3	78	0,73	5,27	3	17,6	53,6	1
4	66	0,75	5,00	3	17,3	49,9	1
5	66	0,75	5,00	3	17,3	50,1	1
6	73	0,74	5,02	3	17,8	52,6	1
7	68	0,74	5,06	3	17,3	50,6	1
8	77	0,73	5,23	3	17,5	53,3	1
9	77	0,75	5,46	3	17,6	52,7	1
10	77	0,75	5,66	3	17,3	52,2	1
11	80	0,75	5,64	3	17,5	53,3	1

Les solutions optimales proposées par le logiciel Expert Design 8.0 présentent des conditions opératoires semblables. Les valeurs prédites des rendements d'extraction varient de 17,3 à 18,3% pour le Zn et de 49,9 à 54,6% pour le Pb et ce, quelles que soit les conditions opératoires optimales retenues. Ces rendements de solubilisation du Zn et du Pb présents dans les poussières d'EAF sont relativement faibles et ne répondent pas aux objectifs de ce projet de recherche, à savoir maximiser la solubilisation du Zn présent dans les poussières d'EAF en vue de sa valorisation. Le procédé de lixiviation en milieu basique des PA étudiées a donc été abandonné en raison de ces faibles performances de solubilisation du Zn et du Pb.

### 4.2.3 Couplage de la lixiviation acide et basique

Un couplage de la lixiviation en milieu acide et en milieu basique a donc été proposé afin d'améliorer les performances du procédé de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF, dans le but de combiner les performances d'extraction du Zn observées en milieu acide et d'extraction du Pb observées en milieu basique. Deux procédés de couplage de lixiviation en milieu acide et basique ont été étudiés: la lixiviation acide suivie par la lixiviation basique (A+B) et la lixiviation basique suivie par la lixiviation acide (B+A). Le procédé de lixiviation en milieu acide comprend trois étapes de lixiviation et deux étapes de rinçage à l'eau, tandis que le procédé de lixiviation en milieu basique est constitué de deux étapes de lixiviation et de deux étapes de rinçage à l'eau. Au total, le couplage des procédés de lixiviation en milieu acide et basique comprend 5 étapes de lixiviation et 4 étapes de rinçage. Les pourcentages d'extraction issus des deux procédés sont, par conséquent, calculés à l'aide de l'écart entre la teneur initiale en métaux présents dans les PA et la teneur résiduelle mesurée dans le résidu final pour réduire les risques d'accumulation des erreurs. Avec l'addition des erreurs relatives issues de chaque étape de manipulation s'élevant à 5% pour chaque étape de lixiviation, le procédé complet de traitement comprenant neuf étapes peut avoir une erreur relative maximum de 45%.

Selon les résultats obtenus, les rendements de solubilisation du Zn et du Pb sont de  $74,5 \pm 1,5\%$  et de  $33,0 \pm 8,2\%$ , respectivement après le procédé au complet pour le couplage A+B alors que les rendements de solubilisation obtenus lors du procédé de lixiviation acide sont de  $69,5 \pm 5,1\%$  pour le Zn et de  $21,0 \pm 6,2\%$  pour le Pb pour le procédé de lixiviation en milieu basique. Quant au couplage B+A, les rendements d'extraction du Zn et du Pb obtenus à la fin des 9 étapes de traitement sont de  $76,9 \pm 3,9\%$  et de  $49,4 \pm 3,3\%$ , respectivement. Le couplage B+A permet d'obtenir de meilleurs rendements d'extraction par rapport au couplage A+B, avec une augmentation de +2,4% pour le Zn et de +16,4% pour le Pb. Cette perte d'efficacité d'extraction du Zn et du Pb présents dans les poussières d'EAF observée lors du couplage A+B peut être expliquée par la nature basique des poussières initiales d'aciérie (ayant un pH initial à 13). Le procédé A+B débute par une lixiviation acide sur des PA ayant un pH fortement basique, ce qui peut engendrer une réduction de l'efficacité de l'agent de lixiviation acide due à

la neutralisation des PA. Alors que pour le couplage B+A, le pH initial basique des poussières est favorable au processus de solubilisation du Zn et du Pb, sans entraîner de perte d'efficacité liée à une surconsommation des ions hydroxydes pour neutraliser les poussières contrairement au couplage A+B.

Des tests TCLP ont été réalisés sur les résidus obtenus après traitement par lixiviation A+B ou B+A afin de déterminer si les résidus doivent être considérés comme déchets dangereux ou non et les teneurs en Pb et en Cr (éléments problématiques dans les poussières d'EAF) mesurées sont présentées au [Tableau 4-15](#). Selon les résultats, les teneurs en Cr sont passées de 5,0 mg/L (poussières initiales) à moins de 0,02 mg/L pour tous les résidus testés. Cette diminution de la disponibilité du Cr est principalement due à l'importante solubilisation du Cr observée lors des étapes de lixiviation en milieu acide (> 50%).

**Tableau 4-17 Teneurs en Cr et en Pb mesurées dans les tests de TCLP réalisés en triplicata sur les échantillons de poussières obtenus après couplage des procédés de lixiviation A+B et B+A**

Échantillons	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)
A+B T1	31,3	0,01
A+B T2	37,0	0,01
A+B T3	34,5	0,02
B+A T1	32,1	0,04
B+A T2	35,9	0,05
B+A T3	19,8	0,01

Étant donné les faibles rendements de solubilisation observés pour le Pb (13%), les teneurs résiduelles en Pb dans les résidus finaux issus du procédé de décontamination A+B complet sont d'environ 9 130 mg/kg. Les teneurs en Pb mesurées dans les échantillons de TCLP sont très élevées (comprises entre 19,8 et 37,0 mg/L) et dépassent fortement le critère établi pour cet élément métallique toxique (5 mg/L). De plus, il est possible de constater que les teneurs en Pb mesurées dans les échantillons TCLP sont très nettement supérieures pour les tests réalisés sur les résidus finaux (19,8 - 37,0 mg/L) comparés aux tests menés sur les poussières initiales (4,1 -

5 mg/L), mettant en évidence une plus grande disponibilité de cet élément métallique toxique après traitement. Cette observation peut être expliquée par l'agitation robuste et l'utilisation de produits chimiques durant les étapes de lixiviation qui ont rendus le Pb plus lixiviable.

Les couplages des procédés de lixiviation A+B et B+A n'ont pas été retenus en raison de la non-conformité des résidus finaux obtenus lors des tests TCLP et ce, quel que soit l'ordre des étapes de lixiviation en milieu acide ou en milieu basique. Les résidus finaux de ces procédés doivent toujours être considérés comme matière résiduelle dangereuse; requérant un mode de gestion coûteux et ce, même après les essais de décontamination par couplage des procédés de lixiviation acide et basique. De plus, les couplages A+B et B+A ne permettent pas de solubiliser davantage de Zn, qui est l'élément le plus important à récupérer.

### **4.3 Inertage du plomb**

Étant donné les faibles rendements de solubilisation du Pb observés lors des essais de lixiviation en milieu acide et/ou basique, une étape d'inertage du Pb a été proposée à la suite du procédé de lixiviation acide afin de diminuer la disponibilité du Pb. Après les trois étapes de lixiviation acide réalisées en présence d'acide sulfurique ( $[H_2SO_4] = 1 \text{ M}$ ), une étape d'inertage a été réalisée en ajoutant différentes quantités d'acide phosphorique à 30% (1, 2, 4, et 8 mL pour 1 L de solution d'inertage).

L'augmentation de la concentration en acide sulfurique utilisée lors des étapes de lixiviation de 0,75 à 1 M n'a pas permis d'améliorer la solubilisation du Pb présent dans les poussières d'EAF à cause de sa faible solubilité en milieu acide (1% après trois étapes de lixiviation quel que soit la concentration d'acide appliquée). Par conséquent, la concentration en Pb après le test TCLP reste supérieure au critère défini par le gouvernement du Québec de 5 mg/L.

Les essais d'inertage réalisés en présence d'acide phosphorique et présentés au [Tableau 4-18](#) ont mis en évidence une diminution de la disponibilité du Pb au fur et à mesure de l'augmentation de la quantité d'acide phosphorique ajoutée. Par exemple, la concentration en Pb lixiviée au cours des tests TCLP menés sur les résidus après inertage diminue de 22,0 mg/L à 15,9 mg/L lors d'ajout de 1, 2 et 4 mL/L d'acide phosphorique. Cependant, il est possible de constater que ces ajouts ne sont pas suffisants pour atteindre la norme recommandée (5 mg/L).

Cependant, les résultats obtenus indiquent qu'en présence d'une concentration en  $H_3PO_4$  de 8 mL/L dans la solution d'inertage, la concentration en Pb lixiviable au cours du test TCLP mené sur le résidu final respecte la norme de 5 mg/L.

**Tableau 4-18 Teneur en Pb lixivié au cours du test de TCLP réalisé en duplicata sur les résidus obtenus après une étape d'inertage du Pb en présence de différentes quantités en acide phosphorique (Ratio S/L = 15%, temps = 10 min, T = 20°C)**

Quantité en $H_3PO_4$ ajoutée (mL/L)	Essai	Teneur résiduelle en Pb (mg/L)
1	T1	22,0
	T2	21,2
2	T1	17,5
	T2	17,6
4	T1	15,1
	T2	15,9
8	T1	5,02
	T2	5,06

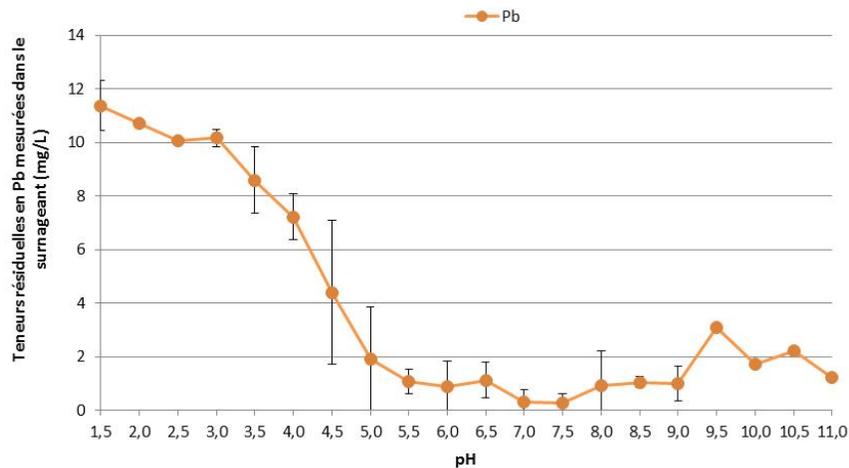
Afin d'obtenir des résultats plus favorables concernant les quantités de Pb lixiviable, une ou deux étapes de rinçage à l'eau ont été ajoutées entre les étapes de lixiviation et l'étape d'inertage ( $[H_3PO_4] = 30\%$ ,  $V = 8$  mL/L), et également à la fin de l'étape d'inertage. Le temps d'agitation d'étape d'inertage a également été prolongé de 10 min à 1 h pour que l'équilibre de formation de la pyromorphite soit atteinte et ainsi obtenir une meilleure immobilisation du Pb.

Le [Tableau 4-19](#) présente les concentrations résiduelles en Pb mesurées dans les effluents issus des tests TCLP obtenus sur les résultats finaux. Selon ces résultats, les concentrations en Pb lixivié après le test TCLP varient de 7,47 mg/L à 30,6 mg/L, quel que soit la séquence de traitement utilisée. Nous pouvons constater que les concentrations en Pb lixiviable dépassent encore une fois la limite de critère de 5 mg/L lors de l'ajout d'étape de rinçage à l'eau entre les étapes de lixiviation et l'étape d'inertage.

**Tableau 4-19 Résultats des tests TCLP réalisés sur les résidus finaux obtenus en fonction des différentes séquences de traitement utilisées**

<b>Échantillon</b>	<b>Duplicatas TCLP</b>	<b>Pb (mg/L)</b>
3 Lix. 2 Rin. T1	1	7,55
	2	7,47
3 Lix. 2 Rin. T2	1	8,48
	2	10,6
3 Lix. 2 Rin. T3	1	17,5
	2	14,7
3 Lix. 1 Rin. T1	1	16,2
	2	18,7
3 Lix. 1 Rin. T2	1	11,3
	2	9,80
3 Lix. 1 Rin. T3	1	25,3
	2	19,5
2 Lix. 2 Rin. T1	1	21,1
	2	19,6
2 Lix. 2 Rin. T2	1	22,0
	2	30,6
2 Lix. 2 Rin. T3	1	17,3
	2	17,4
2 Lix. 3 Rin. T1	1	21,8
	2	24,4
2 Lix. 3 Rin. T2	1	17,5
	2	8,37
2 Lix. 3 Rin. T3	1	24,9
	2	26,1

Le manque d'efficacité des étapes de rinçage peut s'expliquer par la variation de solubilité du Pb en fonction du pH de la solution. La [Figure 4-28](#) présente les concentrations résiduelles en Pb mesurées dans le surnageant 1 au cours du traitement par précipitation réalisé à différents pH. Selon ces résultats, le Pb est plus insoluble à un pH près de 7, alors que sa teneur en solution diminue de plus que 90% lorsque le pH est augmenté de 1,5 à 5,5. L'ajout des étapes de rinçage entre les étapes de lixiviation et l'étape d'inertage a entraîné une augmentation du pH des résidus traités, se traduisant par une diminution de la disponibilité du Pb pouvant réagir avec l'acide phosphorique lors de l'étape d'inertage et par conséquent en une diminution de la quantité de pyromorphite produite.



**Figure 4-28** Évolution des teneurs résiduelles en Pb en fonction du pH lors de la précipitation, en présence de NaOH, du Pb présent dans les effluents issus de la première étape de lixiviation des poussières d'EAF

Le pH de la troisième étape de lixiviation (L3) est de 0,88 comparativement au pH des eaux de rinçage (entre 3,5 et 4,5) après ajout de ces étapes entre les étapes de lixiviation et d'inertage. Même si l'acide phosphorique (acide faible) offre ainsi une condition acide, l'ajout de 8 mL/L d'acide phosphorique ne permet pas de réduire le pH de la solution après inertage en dessous de 3. Le procédé d'inertage après l'ajout des étapes de rinçage à l'eau s'avère donc moins efficace pour l'immobilisation du Pb, se traduisant par une augmentation de la concentration en Pb lixiviable au cours des tests TCLP.

Une étape de rinçage a été ajoutée après l'étape d'inertage afin d'éliminer le Pb présent dans le liquide interstitiel et de neutraliser les résidus finaux acides suite à l'ajout de 8 mL/L d'acide phosphorique (30%). Les essais de décontamination et de valorisation des poussières ont été réalisés en triplicata et les tests TCLP ont été réalisés sur les résidus finaux en duplicata. Les concentrations en Pb mesurées dans les effluents issus des tests TCLP sont inférieures à 5 mg/L, un seul échantillon excède la concentration limite définie (Tableau 4-20). Étant donné que tous les échantillons de TCLP sont issus des mêmes conditions opératoires de décontamination, la teneur de 6,23 mg/L peut être considérée comme aberrante et pourrait être éliminée. Par

conséquent, l'ajout d'une étape de rinçage en fin du procédé de décontamination (trois étapes de lixiviation + une étape d'inertage + une étape de rinçage) a permis de diminuer la concentration en Pb mesurée dans les effluents issus des tests TCLP de 0,6 mg/L; atteignant ainsi la concentration limite définie pour les déchets non dangereux. En conclusion, le résidu final du procédé de lixiviation développé ne dépasse pas le critère du test TCLP et peut être enfoui.

**Tableau 4-20 Résultats du test TCLP réalisés en duplicatas sur les échantillons obtenus après l'inertage du Pb ([H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>]= 8ml/L) réalisés e triplicatas**

Triplicata d'inertage	Duplicata d'essai de TCLP	Teneur en Pb lixiviable (mg/L)
T1	1	4,34
	2	4,46
T2	1	6,23
	2	4,50
T3	1	4,43
	2	4,35

## 4.4 Caractérisation et traitement des effluents

### 4.4.1 Caractérisation des effluents

Le procédé de lixiviation acide de valorisation des PA génère des effluents acides contaminés en métaux et provenant majoritairement des étapes de lixiviation. Ces lixiviats acides (pH compris entre 0,8 et 1,4) ont fait l'objet d'essais de traitement par précipitation-coagulation et/ou électrodéposition afin de récupérer et de valoriser les métaux présents et de permettre la recirculation des effluents traités dans le procédé de lixiviation ou leur rejet dans les égouts municipaux.

Le [Tableau 4-21](#) présente les teneurs en métaux mesurées dans les lixiviats issus des trois étapes de lixiviation réalisées sur les PA étudiées. Pour tous les métaux étudiés, les concentrations mesurées dans les effluents ont tendance à diminuer tout au long du procédé de lixiviation. Par exemple, les teneurs en métaux mesurées dans les effluents provenant de la

première étape de lixiviation (L1) sont plus élevées que celles mesurées dans les effluents issus de la deuxième étape (L2) et la troisième étape (L3) de lixiviation, respectivement. Un point important est à noter concernant le traitement des effluents, à savoir que seul le lixiviat issu de la première étape de lixiviation est traité par précipitation et/ou électrodéposition, étant donné qu'une recirculation en mode contre-courant des lixiviats issus de la deuxième et de la troisième étape de lixiviation sera envisagée pour la suite du développement du procédé de décontamination.

**Tableau 4-21 Teneurs moyennes en métaux (mg/L) mesurées dans les effluents acides issus du procédé de lixiviation acide appliqué aux PA**

Métaux	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Pb	Zn
Lixiviation 1	412 ± 5	646 ± 10	8 400 ± 310	3 720 ± 70	651 ± 8	13,5 ± 1,9	13 200 ± 200
Lixiviation 2	115 ± 18	773 ± 47	3 010 ± 730	913 ± 144	226 ± 51	6,5 ± 0,8	2 460 ± 410
Lixiviation 3	54,7 ± 4,2	712 ± 12	2 030 ± 410	348 ± 35	150 ± 24	5,6 ± 0,3	751 ± 77

Selon les résultats obtenus, le Fe et le Zn sont les deux principaux métaux solubilisés lors de l'application de la lixiviation acide sur les PA. Les teneurs en Fe et en Zn varient de 8 080 à 8 690 mg Fe/L et de 13 000 à 13 400 mg Zn/L pour le Lixiviat 1 (L1), de 2 580 à 3 860 mg Fe/L et de 2 220 à 2 900 mg Zn/L pour le Lixiviat 2 (L2) et de 1 580 à 2 470 mg Fe/L et de 676 à 830 mg Zn/L pour le Lixiviat 3 (L3). De plus faibles concentrations de Mg (348 à 3 720 mg/L), de Mn (150 à 651 mg/L), de Ca (646 à 773 mg/L) et d'Al (54,7 à 412 mg/L) sont également solubilisées lors des différentes étapes de lixiviation du procédé de décontamination des poussières d'EAF. Les concentrations en Pb mesurées dans les lixiviats sont très faibles, variant de 5,6 à 13,5 mg/L, ce qui peut être expliqué par la difficulté à solubiliser cet élément métallique en présence d'acide sulfurique.

Les formes chimiques sous lesquelles les métaux sont solubilisés ont un effet important sur leur potentiel de récupération et de valorisation. En effet, les états d'oxydation, sous lesquels les métaux se trouvent en solution, influencent, par exemple, leurs comportements lors du traitement par précipitation-coagulation. Selon les diagrammes de Pourbaix et les simulations réalisées à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.6), la majorité des métaux sont solubilisés sous forme cationique. L'Annexe 1 présente les résultats issus de la simulation MINEQL+ réalisée sur l'effluent issu de la première étape de lixiviation (L1). Selon ces résultats, le Zn est majoritairement solubilisé sous forme  $\text{ZnSO}_4$  (aq) (0,111 mol/L),  $\text{Zn}^{2+}$  (0,0236 mol/L) et  $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  (0,0208 mol/L). Le Fe(II), quant à lui, se trouve majoritairement sous forme  $\text{FeSO}_4$  (0,143 mol/L) et en de plus faibles concentrations sous forme  $\text{Fe}^{2+}$  (0,027 mol/L). La concentration en Fe(III) mesurée dans les effluents est négligeable (de l'ordre de  $1,78 \times 10^{-11}$  mol/L). Le Mn est majoritairement présent dans le lixiviat sous forme  $\text{MnSO}_4$  (0,00992 mol/L),  $\text{Mn}^{2+}$  (0,00260 mol/L) et en de plus faibles quantités sous forme  $\text{MnCl}^+$  (0,000143 mol/L) et  $\text{MnHPO}_4$  (0,000395 mol/L). Le Pb, quant à lui, est majoritairement solubilisé sous de forme de complexes sulfatés tels que  $\text{PbSO}_4$  ( $7,94 \times 10^{-6}$  mol/L) et  $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$  ( $1,03 \times 10^{-6}$  mol/L) et de chloro-complexes tels que  $\text{PbCl}^+$  ( $1,17 \times 10^{-6}$  mol/L) et  $\text{PbCl}_2$  ( $2,28 \times 10^{-7}$  mol/L). Cependant, au cours du temps, le logiciel indique que 16,3% du Pb précipite sous forme de  $\text{PbSO}_4$  (Anglesite), ce qui correspond avec les résultats obtenus par DRX.

#### 4.4.2 Traitement des effluents par précipitation-coagulation

Le procédé de lixiviation en milieu acide développé pour la décontamination et la valorisation des PA génère des volumes importants d'effluents contenant des concentrations élevées en Zn, en Fe, en Ca et en Pb. Le rejet des effluents industriels dans les réseaux d'égout municipaux des villes de Québec et de Montréal est réglementé ( $< 2$  mg/L pour Pb et  $< 10$  mg/L pour Zn). Un traitement des effluents par précipitation-coagulation s'avère nécessaire pour réduire les teneurs en métaux présents dans les effluents et ce, afin de rencontrer les normes de rejet. De plus, le traitement de ces effluents par précipitation-coagulation permet de valoriser les métaux présents (Zn essentiellement) dans les effluents en les récupérant sous formes solides.

#### 4.4.2.1 Essais préliminaires de précipitation-coagulation sélective des métaux

Deux séries d'essais de précipitation-coagulation des métaux par ajout de NaOH et de Ca(OH)<sub>2</sub> ont été effectués en triplicatas, en augmentant le pH de la solution de 1,5 à 8,0 avec un pas de 0,5 dans le but d'observer le comportement des principaux métaux (Fe, mg, Mn, Pb et Zn) présents dans le lixiviat. Les teneurs en métaux solubilisés mesurées dans le surnageant en fonction du pH et de l'agent de précipitation NaOH et Mg(OH)<sub>2</sub> utilisé sont présentées dans les Figures 4-29 et 4-30. Selon ces résultats, les teneurs résiduelles en métaux présentes dans les surnageants suivent en général la même tendance pour tous les métaux étudiés, à savoir une stabilisation suivie d'une diminution progressive au fur et à mesure que le pH augmente.

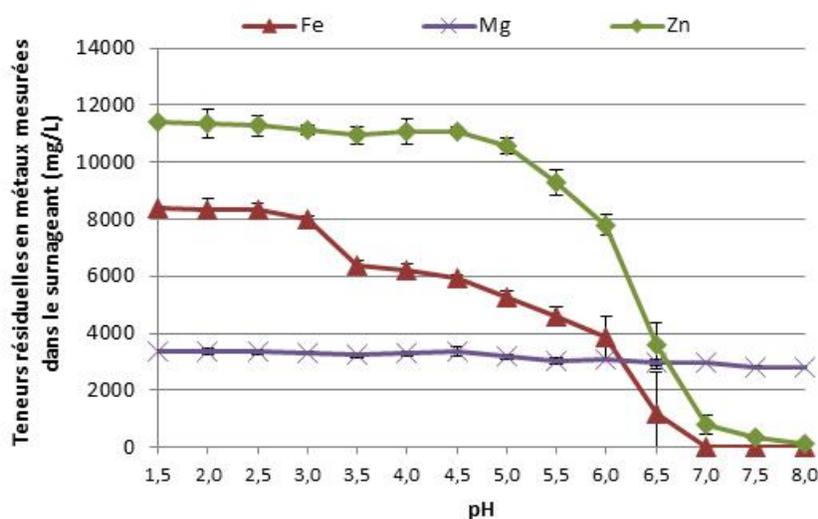


Figure 4-29 Évolution des teneurs résiduelles en Fe, en Mg et en Zn mesurées dans le surnageant en fonction du pH lors du traitement par précipitation en présence de NaOH des effluents acides issus du procédé de décontamination des poussières d'EAF

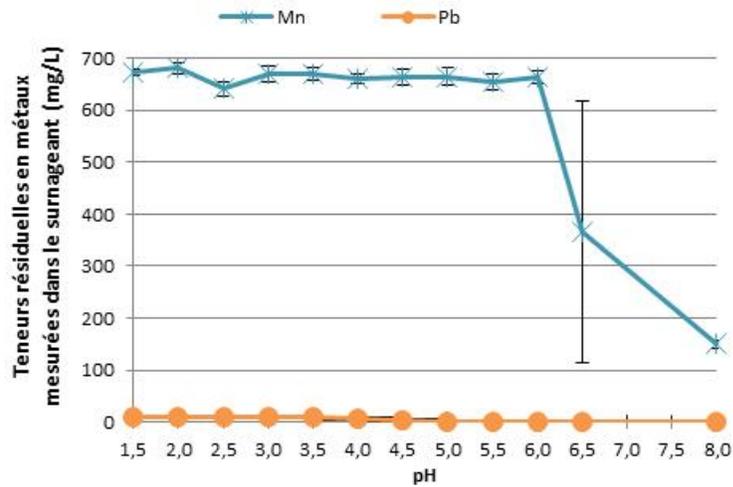


Figure 4-30 Évolution des teneurs résiduelles en Mn et en Pb mesurées dans le surnageant en fonction du pH lors du traitement par précipitation en présence de NaOH des effluents acides issus du procédé de décontamination des poussières d'EAF

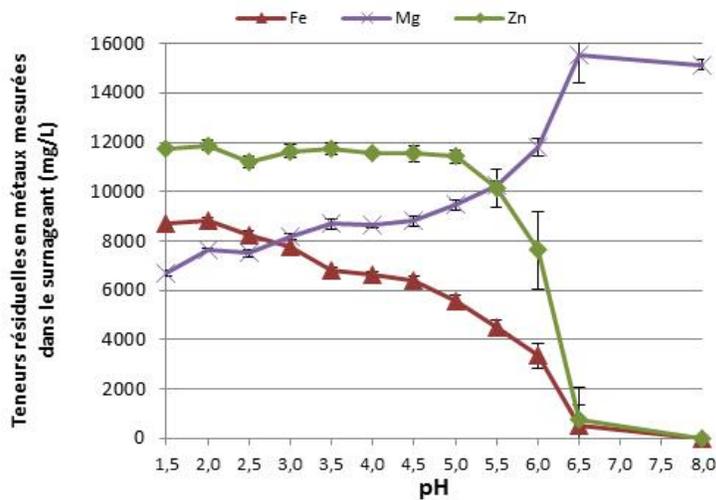
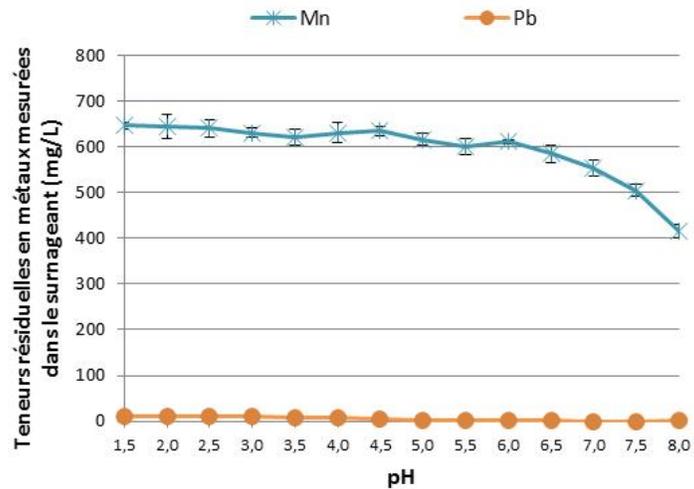


Figure 4-31 Évolution des teneurs résiduelles en Fe, en Mg et en Zn mesurées dans le surnageant en fonction du pH lors du traitement par précipitation en présence de  $Mg(OH)_2$  des effluents acides issus du procédé de décontamination des poussières d'EAF



**Figure 4-32** Évolution des teneurs résiduelles du Mn et du Pb mesurées dans le surnageant en fonction du pH lors du traitement par précipitation en présence de  $Mg(OH)_2$  des effluents acides issus du procédé de décontamination des poussières d'EAF

Selon les Figures 4-29 à 4-32, la plage de précipitation du Zn se situe entre pH 5 et 7. En effet, les teneurs en Zn présentes en solution restent constantes entre pH = 1,5 et pH = 5,0 et diminuent fortement jusqu'à pH = 7,0 (près de 95,0% d'enlèvement) et ce, pour les deux agents de précipitation utilisés. Concernant le Fe, les teneurs résiduelles mesurées dans le surnageant diminuent de manière progressive et ce, sur la gamme de pH comprise entre 1,5 et 7,0. À pH = 7, la majorité du Fe est précipitée quel que soit l'agent de précipitation utilisé (99,8% pour NaOH et 94,2% pour  $Mg(OH)_2$ ). Selon Couillard (1992), la totalité des ions ferriques présents en solution précipite à des pH inférieurs à 3,5 alors que la plage de précipitation des ions ferreux se situe entre 3,5 et 8. La teneur en ions ferreux présents dans le lixiviat 1 (L1) peut, par conséquent, être estimée à 6 400 - 6 830 mg/L, ce qui correspond à environ 76,3 - 78,4% de la teneur initiale en Fe présent dans le L1. Le Pb, quant à lui, commence à précipiter à pH = 3,5 et est éliminé à près de 90% à pH = 5,5, alors que les teneurs en Mn présent en solution restent constantes jusqu'à pH = 7,5 puis commencent à diminuer entre pH 7,5 et 8,0. La teneur résiduelle en Mg dans le surnageant n'a pas changée et ce, tout au long de l'étape de

précipitation en présence de NaOH, alors qu'une augmentation constante est observée pour les essais de précipitation réalisés en présence de  $Mg(OH)_2$ , ce qui est lié à l'ajout en continu des ions  $Mg^{2+}$  lors de la précipitation.

En général, les résultats obtenus mettent en évidence une tendance similaire concernant les teneurs résiduelles en métaux mesurées dans les surnageants pour les essais de précipitation réalisés en présence de NaOH et de  $Mg(OH)_2$ , mettant en évidence des efficacités d'enlèvements similaires. Par contre, l'ajout de  $Mg(OH)_2$  prend environ trois fois plus de temps que l'ajout de la solution de NaOH pour atteindre l'équilibre du pH en raison de sa faible solubilité. De plus, il est possible de constater que les différents métaux (Zn et Fe) présents en solution précipitent sur des plages de pH similaires, limitant le potentiel de valorisation du Zn par précipitation-coagulation sélective.

#### **4.4.2.2 Précipitation sélective des métaux suite à l'oxydation à l'air des ions ferreux**

Des essais de précipitation sélective du Zn par oxydation des ions ferreux en ions ferriques ont été réalisés afin d'accroître le potentiel de valorisation de ce métal par précipitation-coagulation. Les essais de précipitation sélective des métaux présents dans le L1 après oxydation à l'air des ions ferreux ont été effectués en triplicatas dans le but d'éliminer la totalité du Fe présent en solution à  $pH = 3,5$  tout en gardant le Zn en solution. Cet essai de précipitation sélective est constitué de plusieurs étapes:

- Précipitation totale des métaux à pH neutre ( $pH = 7,0$ ) afin de précipiter la totalité des métaux présents dans le L1;
- Oxydation des ions ferreux en ions ferriques à l'air à pH neutre;
- Re-solubilisation du Zn en diminuant le pH à 3,5.

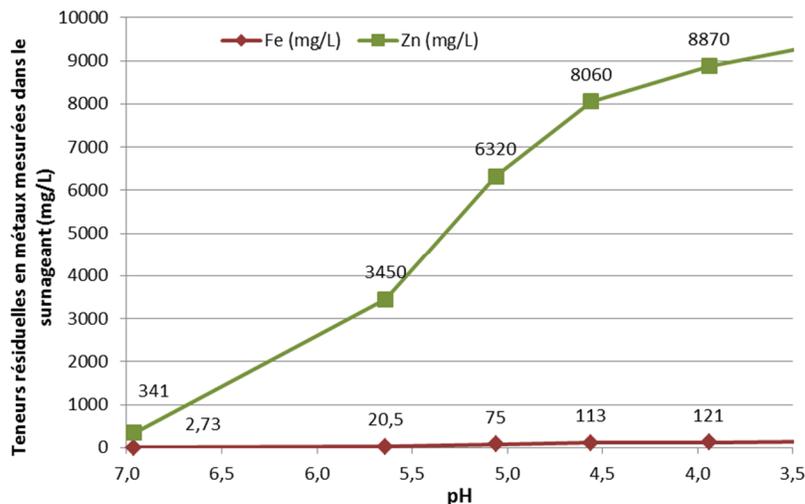
Les teneurs en Fe et en Zn mesurées dans l'effluent après précipitation totale à pH = 7 et pendant l'étape d'oxydation du Fe par aération sont présentées dans le [Tableau 4-22](#). Le suivi du processus d'oxydation ne peut pas être réalisé par mesure de la teneur en ions ferreux ou en ions ferriques dans la solution, mais par suivi de la coloration de la solution. En effet, en présence d'ions Fe<sup>2+</sup>, la couleur de la solution est verte alors qu'en présence d'ions ferriques, cette dernière devient de couleur rouille. Avec l'avancement de la réaction d'oxydation à l'air (augmentation du temps d'aération), la couleur de la solution est devenue ferrugineuse (rouille); indiquant la transformation des ions Fe<sup>2+</sup> en ions Fe<sup>3+</sup>. Cette observation a été confirmée par l'augmentation observée de la valeur du POR de la solution au cours du temps (-152 mV à t = 0 h versus + 119 mV à t = 21 h), ce qui est un indicateur d'oxydation.

Selon les résultats obtenus, le pH de la solution est resté proche de la neutralité (pH proche de 7) et ce, tout au long de l'étape d'oxydation à l'air réalisée alors que les teneurs résiduelles en Fe et en Zn présents en solution ont diminué au fur et à mesure de l'augmentation du temps d'aération. Des taux d'enlèvement de 99,9% pour Fe et de 93,3% pour Zn ont été obtenus après 21 h d'aération. Cependant, le temps d'aération optimal de 21 h est très long et devrait être réduit à près de 1 h (moins efficace) pour réduire les coûts d'opération et faciliter la mise à l'échelle de ce procédé.

**Tableau 4-22 Évolution des paramètres et de la teneur résiduelle en métaux présents dans le surnageant lors de l'oxydation à l'air réalisée après précipitation totale à pH = 7,0 en fonction du temps d'aération**

Temps d'aération (h)	Teneur résiduelle en Fe (mg/L)	Teneur résiduelle en Zn (mg/L)	pH	POR (mv)
L1 initial	8 998	10 122	1,13	-
0	53	559	7,20	- 152
1	69	553	7,12	-32
21	2,9	674	6,94	119
Taux d'enlèvement (%) après 21 h	99,9	93,3	-	-

Lors de l'étape de re-solubilisation du Zn, le pH de la solution obtenue après oxydation a été ajusté progressivement à pH = 3,5 à l'aide d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La [Figure 4-33](#) présente les teneurs résiduelles en Fe et en Zn mesurées dans le surnageant en fonction du pH.



**Figure 4-33** Concentration du Fe et du Zn dans le surnageant issu de la re-solubilisation en diminuant le pH de 7,0 à 3,5 lors de l'essai de précipitation totale après oxydation à l'air pendant 21 h

Avec la diminution du pH, une re-solubilisation du Zn est observée avec des concentrations résiduelles en solution passant de 341 mg/L à pH = 7,0 à 9 310 mg/L à pH = 3,5, tandis que les concentrations en Fe restent stables étant donné que ce dernier a été complètement oxydé en ions ferriques. À la fin de l'étape de re-solubilisation du Zn à pH = 3,5, la concentration résiduelle en Fe est de 139 mg/L; mettant en évidence que le Fe reste insoluble à pH = 3,5.

Le [Tableau 4-23](#) présente les concentrations résiduelles en Fe et en Zn mesurées dans le surnageant ainsi que le taux d'enlèvement de Fe et le taux de re-solubilisation de Zn obtenus pour les essais réalisés en triplicata.

**Tableau 4-23 Taux d'enlèvement du Fe et de re-solubilisation du Zn obtenus après 21 h d'oxydation à l'air et ajustement du pH du surnageant à 3,5 ([Fe]<sub>i</sub> = 9 000 mg/L, [Zn]<sub>i</sub> = 10 400 mg/L)**

Essai	Teneur résiduelle en Fe (mg/L)	Taux d'enlèvement de Fe (%)	Teneur résiduelle en Zn (mg/L)	Taux de re-solubilisation de Zn (%)
T1	139	98,5	9 310	92,0
T2	49,3	99,4	5 450	57,1
T3	130	98,5	5 270	59,3

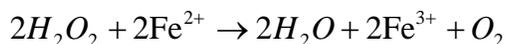
Les taux d'enlèvement du Fe obtenus après 21 h d'oxydation à l'air sont supérieurs à 98,5% alors que les taux de re-solubilisation du Zn sont inférieurs à 60% pour T2 et T3. Ces valeurs sont loin de la valeur obtenue par le T1, qui est de 92%. Le temps d'agitation entre l'étape de re-solubilisation et l'étape de séparation S/L peut également être un paramètre essentiel. L'essai T1 a été laissé à réagir pendant 30 min avant de réaliser l'étape de séparation S/L par centrifugation, alors que les essais T2 et le T3, ils ont été mis à réagir pendant 10 min seulement. La re-solubilisation de Zn peut être un processus lent et graduel, le fait de laisser la solution à réagir plus longtemps (essai T1) après l'ajustement du pH peut probablement favoriser la re-solubilisation du Zn et permettre d'atteindre l'équilibre de la réaction. Par conséquent, le temps d'agitation pour les essais T2 et T2 peut ne pas être suffisant pour favoriser la re-solubilisation complète du Zn présent dans le précipité obtenu précédemment à pH = 7,0.

Toutefois, le temps d'oxydation à l'air nécessaire pour constater un changement de coloration est de 21 h, ce qui est très long pour l'application de ce procédé à l'échelle industrielle. Avec les paramètres incontrôlables des équipements d'aération et les résultats obtenus insatisfaisants et variables, le procédé d'oxydation à l'air pour la précipitation sélective des métaux présents dans les effluents générés lors des étapes de lixiviation réalisées sur les PA étudiés rendent la mise en place à l'échelle industrielle de ce procédé difficile, voire impossible.

#### 4.4.2.3 Précipitation sélective du Zn après oxydation du Fe en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

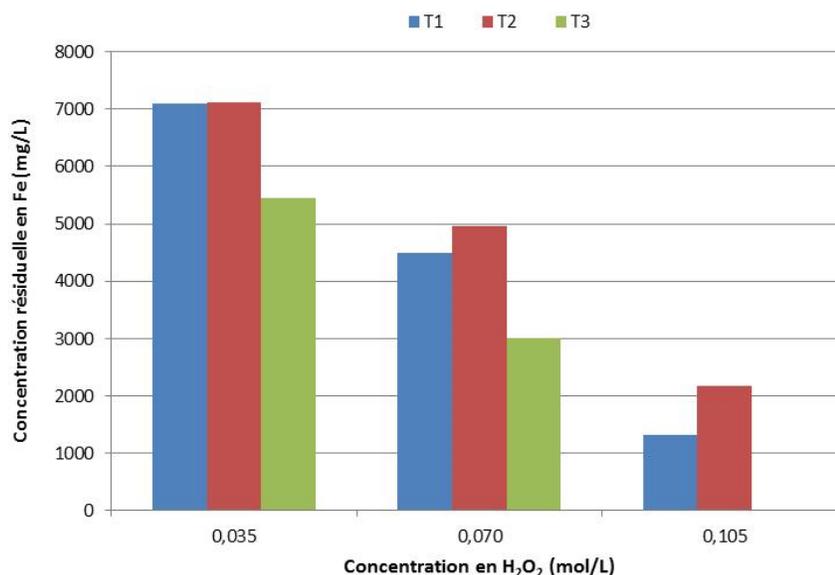
Des essais complémentaires de précipitation sélective des métaux (Fe et Zn) après oxydation des ions ferreux en présence d'un agent oxydant ont été réalisés. Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été utilisé comme oxydant pour l'oxydation des ions ferreux en raison de son efficacité et de sa réaction robuste. En plus, la présence de matière organique dans le lixiviat issu d'un procédé de décontamination des poussières d'EAF est négligeable, les réactions parasites entre la matière organique et le peroxyde d'hydrogène peuvent, par conséquent, être considérées comme négligeable. Afin de déterminer la concentration optimale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour oxyder l'ensemble des ions ferreux présents dans le lixiviat 1, trois quantités différentes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été testés en se basant sur l'Équation 4-5.

**Équation 4-5 Réaction d'oxydation des ions ferreux en ions ferriques en présence de peroxyde d'hydrogène**



D'après l'Équation 4-5, le nombre de moles d'oxydant requis est équivalent au nombre de moles d'ions Fe<sup>2+</sup> présents en solution. Cependant, les réactions parasites qui pourraient se dérouler pendant la réaction doivent être prises en compte afin d'assurer une oxydation complète des ions ferreux. Trois concentrations différentes en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,035 - 0,070 et 0,105 mol/L) ont été testées en triplicata, correspondant à des facteurs de correction de 0,5 - 1 et 1,5 fois la teneur stœchiométrique déterminée à l'aide de l'Équation 4-5. Les conditions opératoires des essais réalisés en triplicatas n'ont pas été tout à fait les mêmes. En effet, pour les essais T1 et T2, les quantités totales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été ajoutées avant le réajustement du pH de précipitation (pH = 4,0) en présence de NaOH; contrairement à l'essai T3, où l'ajout de NaOH a été contrôlé tout au long de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour garder le pH de la solution constant.

La Figure 4-34 présente la concentration résiduelle en Fe mesurée dans le surnageant après oxydation des ions ferreux en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ce, pour les différentes concentrations en agent oxydant testées.



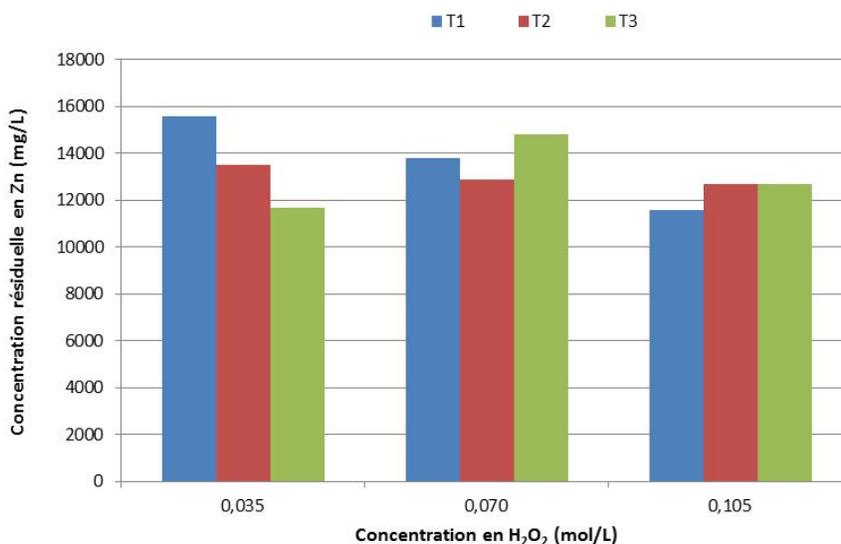
**Figure 4-34** Concentration résiduelle en Fe mesurée dans le surnageant après oxydation des ions ferreux en présence de différentes concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([Fe]<sub>i</sub> = 9 380 mg/L)

Dans un premier temps, il est important de noter que pour les essais T3, les teneurs résiduelles en Fe sont plus faibles. Ceci peut être dû au fait que la quantité totale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été ajoutée graduellement et que le pH du lixiviat a été fixé au pH désiré tout au long de l'ajout de l'agent oxydant afin de garder le paramètre d'oxydation toujours à un pH optimal. Avec une concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,105 mol/L, la concentration résiduelle en Fe mesurée dans le surnageant après oxydation est de 22,4 mg/L (essai T3), ce qui n'est pas visible sur le graphique comparativement aux autres concentrations élevées. Cette concentration résiduelle en Fe représente seulement 0,3% de la teneur initiale en Fe présente dans le lixiviat L1. Il peut donc être conclu que l'ajustement constant du pH est important lors de l'étape d'oxydation des ions ferreux afin d'améliorer l'efficacité de ce traitement. La raison pour laquelle l'oxydation des

essais T1 et T2 n'a pas été complète est principalement due au fait que ces essais n'ont pas été réalisés à pH constant au fur et à mesure du processus d'oxydation. En comparant les trois concentrations en  $H_2O_2$  testées, il s'avère que la concentration de 0,105 mol/L est la plus efficace, pour l'ensemble des triplicatas réalisés. Des essais ayant les mêmes conditions d'oxydation que l'essai T3 ont été réalisés en triplicata afin de confirmer la concentration résiduelle en Fe de seulement 22,4 mg/L. Une concentration moyenne résiduelle en Fe de 10,6 mg/L a été obtenue pour les essais réalisés en présence de 0,105 mol/L de  $H_2O_2$ , ce qui correspond à un taux d'enlèvement de près de 99,7%. Il reste donc très peu de Fe dans le surnageant après oxydation et précipitation à pH = 4, ce qui ne peut qu'améliorer la pureté du précipité de Zn obtenu lors d'une seconde étape de précipitation à pH = 7.

La [Figure 4-35](#) présente les concentrations résiduelles en Zn mesurées dans le surnageant après oxydation des ions  $Fe^{2+}$  à l'aide de différentes concentrations de  $H_2O_2$ . Dans un premier cas, il est observé que l'essai réalisé avec l'ajout de 0,105 mol/L de  $H_2O_2$  présente les résultats les plus concluants en termes de concentration en Fe restant dans la solution après traitement par précipitation à pH = 4,0.

Concernant la teneur résiduelle en Zn mesurée dans le surnageant après oxydation et ajustement du pH à 4, cette dernière varie aux alentours de la teneur initiale en Zn mesurée dans le lixiviat 1 (13 200 mg/L) pour l'ensemble des essais réalisés en triplicata pour les différentes concentrations en  $H_2O_2$  étudiées. Les fluctuations autour de cette valeur peuvent s'expliquer par les variations liées aux manipulations (vitesse d'agitation différente, prélèvement à une hauteur différente, etc.). Le rendement moyen de solubilisation du Zn est de 90,3% pour les essais réalisés en présence de 0,105 mol/L de  $H_2O_2$ . Ce dernier est inférieur aux rendements moyens obtenus pour les deux autres essais réalisés en présence de 0,035 mol/L et 0,07 mol/L de  $H_2O_2$ , qui sont plus proche de 100%. Toutefois, un rendement de solubilisation du Zn supérieur à 90% est tout à fait satisfaisant en vue d'une valorisation de ce métal.



**Figure 4-35** Concentration résiduelle en Zn mesurée dans le surnageant après oxydation des ions ferreux en présence de différentes concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([Zn]<sub>i</sub> = 13 600 mg/L)

En conclusion, la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> optimale identifiée au cours de ce projet de recherche afin d'oxyder et de précipiter la totalité du Fe présent en solution, tout en gardant le Zn en solution, est de 0,105 mol/L.

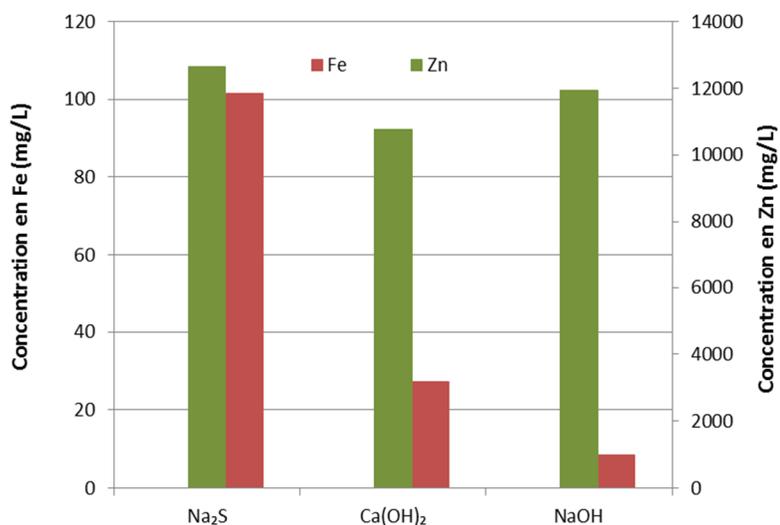
#### 4.4.2.4 Optimisation de la précipitation de Fe après oxydation en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Des essais d'optimisation de précipitation de Fe après oxydation en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et ajustement du pH à 4 ont été réalisés afin de diminuer au maximum la concentration en Fe présent dans le surnageant et d'obtenir un précipité de Zn le plus pur possible lors d'une étape ultérieure de précipitation. Plusieurs conditions opératoires ont été optimisées, tels que le pH de précipitation, la méthode de séparation S/L et l'ajout d'une étape de floculation.

#### 4.4.2.4.1 Détermination du pH de précipitation du fer

Les essais précédents de traitement des effluents par précipitation ont permis d'identifier la nature et la concentration optimale de l'agent oxydant à utiliser pour oxyder la totalité des ions ferreux en ions ferriques. Au cours de ces essais, il est apparu que le pH final lors de l'étape de précipitation possède une influence importante sur la concentration restante en Fe dans le surnageant. Dans le but d'optimiser l'enlèvement du Fe présent dans le surnageant de précipitation, trois pH différents présents dans la plage optimale de précipitation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  ont été testés.

La [Figure 4-36](#) présente les concentrations résiduelles en Fe mesurées dans le surnageant en fonction du pH final de précipitation après oxydation en présence de 0,105 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Selon les résultats obtenus, les concentrations en Zn restent aux alentours de 12 000 mg/L. Cependant, une légère diminution de la concentration résiduelle en Zn par rapport à la teneur initiale mesurée dans le lixiviat 1 (13 200 mg/L) est observée pour les essais réalisés à pH = 4,0 et 4,5. Alors qu'une diminution importante de la concentration en Fe a été observée suite à l'augmentation du pH de la solution de 3,5 à 4,5 (102 mg/L à pH = 3,5 versus 8,45 mg/L à pH = 4,5). Ces résultats indiquent que la précipitation du Zn sous forme d'hydroxyde ne débute pas à des pH variant de 3,5 à 4,5. Selon les résultats obtenus, la précipitation des métaux présents dans le lixiviat 1 à pH = 4,5 après oxydation en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  permet d'obtenir un taux d'enlèvement du Fe supérieur à 99,0%. Il s'avère donc judicieux d'augmenter le pH final de précipitation à pH = 4,5 afin de minimiser au maximum la concentration en Fe dans le surnageant étant donné que cela n'a aucune influence sur la précipitation du Zn et que le Fe représente une impureté importante dans le précipité final de Zn.



**Figure 4-36** Concentrations résiduelles en Fe et en Zn mesurées dans le surnageant après oxydation en présence de 0,105 M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et précipitation sous forme d'hydroxydes en fonction du pH de précipitation

#### 4.4.2.4.2 Optimisation de l'étape de séparation S/L

Des essais ont été réalisés afin d'optimiser l'étape de séparation S/L réalisée après précipitation à pH = 4,5.

#### Séparation S/L par floculation

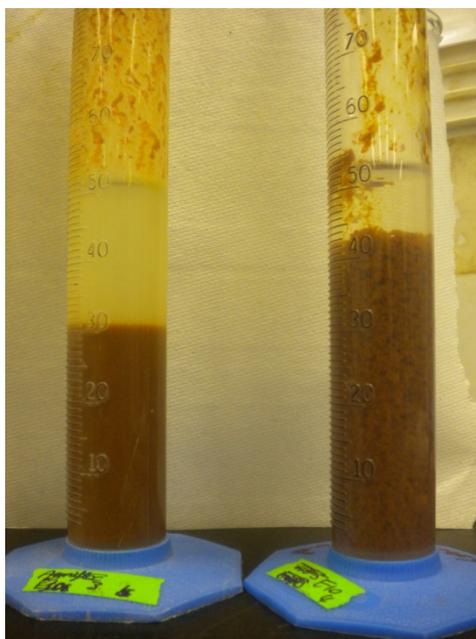
Des essais de floculation en présence de différents polymères ont été effectués dans un premier temps pour améliorer l'étape de séparation S/L en raison des avantages économiques et de la rapidité de cette technologie comparativement à la centrifugation en vue d'une industrialisation du procédé de traitement des effluents. Trois différents polymères cationiques et anioniques ont été testés, à savoir le 7565, l'Agri-floc et le Magnafloc E10. Après une heure de décantation, aucun floculant n'a permis d'augmenter la taille des floes formés (Figure 4-37).



**Figure 4-37** Photographie de la formation des floccs d'hydroxydes de Fe présents dans le surnageant de précipitation à pH = 4,5 après oxydation des ions ferreux en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les essais de floculation réalisés au cours de ce projet de recherche n'ont pas été très concluants et ce, pour plusieurs raisons. La première raison possible est que la décantation des hydroxydes de fer ne se fait pas facilement. Le meilleur résultat a été obtenu en présence de 0,3 mL d'une solution de Magnafloc E10 (solution à 1 g/L). Il permet une augmentation de la taille des floccs ainsi qu'une diminution du volume de boues formés de 50 mL (absence de flocculant) à 30 mL (0,3 mL de solution de Magnafloc E10), soit une diminution de 40% du volume total de boues métalliques (hydroxydes de fer) après seulement une heure de décantation (Figure 4-38).

De plus, une décantation non favorable des floccs formés a également été observée lors de l'ajout de polymère en de trop fortes quantités. En effet, le dépôt obtenu semble plus friable et moins compact pour l'essai réalisé en présence de 4 mL d'une solution de Magnafloc E10 à 1 g/L. Il est donc plus difficile de séparer le surnageant et les boues métalliques formées. Les résultats montrent que l'ajout de flocculant en excès n'améliore pas la décantation et qu'elle génère, au contraire, de gros floccs flottants qui empêchent la décantation. Malgré les résultats négatifs obtenus lors de ces essais de floculation, ces tests ont permis d'identifier le type et la quantité de polymère le plus approprié.



**Figure 4-38** Photographie de décantation de 50 mL de boue après ajout de 3 mL (à gauche) et de 4 mL (à droite) d'une solution de Magnafloc E10 à 1 g/L après une heure de décantation

### **Séparation S/L par floculation et centrifugation**

Afin d'améliorer la séparation S/L, des essais complémentaires couplant une étape de floculation à une étape de centrifugation ont été réalisés selon les différentes étapes décrites en [Figure 4-39](#). La présence de floccs d'hydroxydes de Fe a été observée dans le surnageant obtenu après floculation/centrifugation, comme l'indique la [Figure 4-40](#). Afin d'optimiser l'enlèvement du Fe présent dans le surnageant, une étape de floculation a été ajoutée en aval de l'étape de centrifugation (C+F).

Le flocculant Magnafloc E10 a été choisi pour son efficacité démontrée dans les essais de floculation précédents. Des concentrations de 2, 4 et 10 mg/L de flocculant ont été ajoutées. Un blanc (sans ajout de polymère) a également été réalisé afin de comparer les résultats obtenus pour identifier l'influence de l'ajout d'un flocculant après centrifugation.

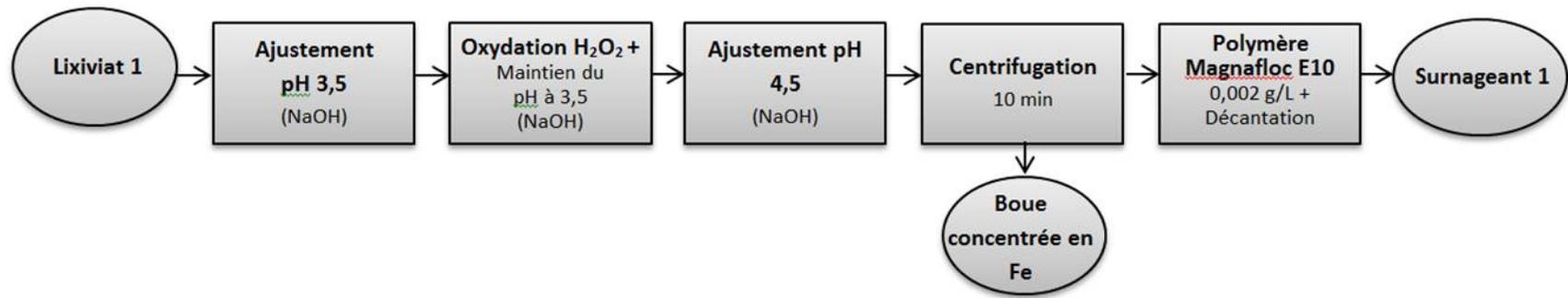
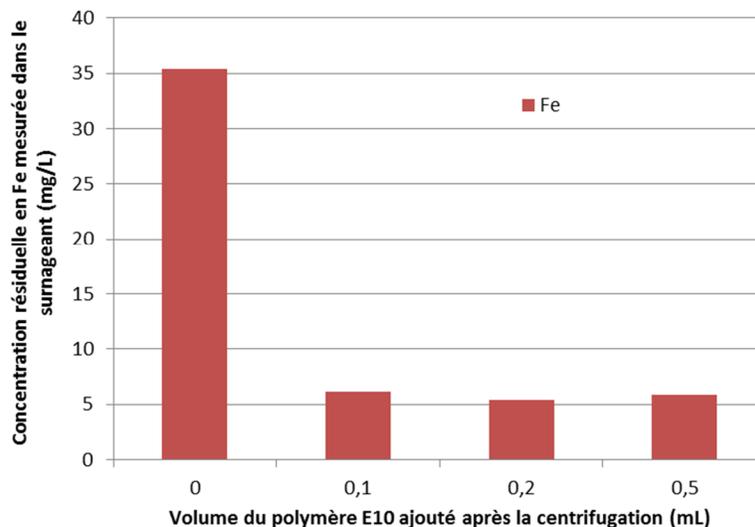


Figure 4-39 Schéma représentant l'enchaînement des différentes étapes du traitement par précipitation-coagulation du Fe présent dans l'effluent issu de la première étape de lixiviation réalisée sur les poussières d'EAF



**Figure 4-40** Concentration résiduelle en Fe mesurée dans le surnageant après une séparation S/L par centrifugation suivie par l'ajout d'un polymère (Magnafloc E10) en fonction de la quantité ajoutée

L'analyse des surnageants obtenus après décantation a permis d'évaluer l'influence de la quantité de polymère ajoutée sur la performance d'enlèvement du Fe présent dans le surnageant. Selon les résultats présentés en [Figure 4-40](#), l'ajout de Magnafloc E10 améliore considérablement la qualité du surnageant obtenu. En effet, il permet de réduire la concentration en Fe présent autour de 5 mg/L (avec ajout de polymère) comparativement à l'essai réalisé sans polymère (35,4 mg/L) après 10 min de centrifugation. Pour les trois concentrations de polymères testées, aucun écart important sur la concentration résiduelle en Fe n'a été observé. La dose la plus faible de Magnafloc E10 (2 mg/L) a donc été retenue comme condition optimale, permettant d'obtenir un surnageant ayant une quantité négligeable de Fe (inférieure à 10 mg/L).

Des essais complémentaires de séparation S/L basés sur la floculation (F+C) suivie par la centrifugation ont été mis en place. Après l'ajout du polymère, une séparation S/L par centrifugation a été effectuée pour diminuer le volume de boue et éliminer le Fe présent dans le surnageant. La centrifugation des boues obtenues après floculation a entraîné des

turbulences dans le surnageant; fragilisant les floccs formés lors de l'étape de floculation. La concentration en Fe dans le surnageant avec seulement l'étape de flottation (3 mL ajout de Magnafloc E10 1 g/L dans 50 mL) est de seulement 20,9 mg/L alors qu'après la séquence de séparation S/L F+C, la concentration résiduelle en Fe est de 24,3 mg/L avec F+C. Par conséquent, la séparation S/L par F+C a diminué de manière importante le volume de boues métalliques formées lors de l'étape de centrifugation ainsi qu'une augmentation de la concentration résiduelle en Fe après la séparation. En raison de ces résultats, la séparation C+F a été retenue pour son meilleur résultat obtenu ( $[Fe]_f = 5 \text{ mg/L}$ ) comparativement à la séparation F+C ( $[Fe]_f = 24,3 \text{ mg/L}$ ).

Cette étape d'optimisation de précipitation du Fe est essentielle afin d'obtenir un produit de Zn de haute qualité. L'ensemble des essais d'optimisation réalisés au cours de ce projet de recherche a donc permis de réduire considérablement la quantité de Fe présent dans le lixiviat par ajustement du pH final du lixiviat à  $\text{pH} = 4,5$  après oxydation en présence de 0,105 M de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et le choix d'une méthode de séparation S/L appropriée (C+F) (Figure 4-40). Avec cette optimisation, l'oxydation et la précipitation du Fe initialement présent dans le lixiviat 1 permet d'enlever plus de 99% du Fe.

#### **4.4.2.5 Précipitation du Zn sous forme d'hydroxydes ou de sulfures**

La précipitation à  $\text{pH} 7,0$  du Zn présent dans le surnageant issu de l'oxydation en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de la précipitation du Fe à  $\text{pH} = 4,5$  du lixiviat 1 (surnageant 1) est la dernière étape réalisée au sein du traitement des effluents afin de récupérer le Zn sous la forme d'un précipité métallique le plus pur possible (Figure 4-41). Plusieurs essais ont été menés pour déterminer un procédé de précipitation du Zn optimal.



**Figure 4-41** Photographie d'un précipité d'hydroxyde de zinc obtenu après précipitation à pH 7,0 suivie par une séparation S/L par centrifugation du surnageant 1 (facteur de dilution = 1)

#### ***4.4.2.5.1 Influence de la dilution du surnageant 1 sur la présence d'impuretés dans le précipité de Zn***

Étant donnée les teneurs élevées en éléments solubles ( $[S] = 21\,500$  mg/L et  $[Na] = 8\,600$  mg/L) présents dans le surnageant 1 contenant le Zn à précipiter, différents facteurs de dilution (1, 2, 4 et 8) ont été testés afin d'évaluer leurs influences sur la présence de ces impuretés dans le précipité final de Zn obtenu. Ces éléments ont principalement été solubilisés lors des étapes précédentes du procédé de décontamination et de solubilisation des PA, notamment durant les étapes de traitement des effluents. En effet, le soufre provient majoritairement de l'utilisation de  $H_2SO_4$  comme agent de lixiviation lors des étapes de décontamination des poussières d'EAF. Tandis que le Na provient principalement de l'utilisation de NaOH lors des différentes étapes de traitement du lixiviat pour éliminer les impuretés de fer. Des dilutions ont donc été réalisées en amont de l'étape de précipitation du Zn à  $pH = 7,0$  afin de diluer les impuretés de Na et S et d'obtenir un précipité de Zn le plus pur possible, comme l'indique la [Figure 4-42](#). Le [Tableau 4-24](#) présente la composition du précipité de Zn obtenu après cette deuxième étape de précipitation réalisée sur le surnageant 1 en fonction du facteur de dilution utilisé. L'analyse des boues métalliques obtenues a permis de mettre en évidence la présence d'un précipité de Zn sous forme d'hydroxydes ainsi que des impuretés (K, Mg, Na et S).

**Tableau 4-24 Répartitions des différents éléments présents dans les précipités de  $Zn(OH)_2$  obtenus par précipitation à  $pH = 7,0$  du surnageant 1 en présence de NaOH et en fonction du facteur de dilution utilisé**

<b>Facteur de dilution</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>8</b>
K (%)	1,48	1,37	0,84	0,70
Mg (%)	3,06	3,02	1,80	1,63
Na (%)	11,7	9,66	6,43	5,57
S (%)	16,4	15,2	12,1	10,9
Zn (%)	22,8	29,5	36,2	35,4
$Zn(OH)_2$ (%)	34,8	44,9	55,1	53,9

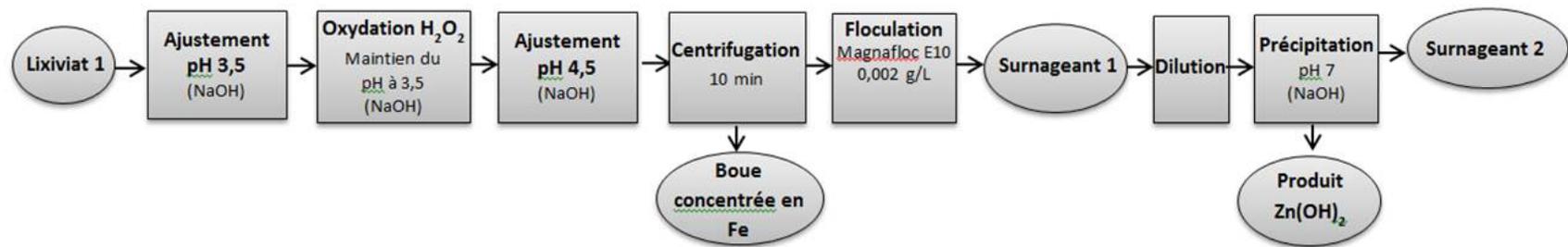


Figure 4-42 Schéma représentant l'enchaînement des différentes étapes du traitement par précipitation-coagulation du Zn présent dans l'effluent issu de la première étape de lixiviation réalisée sur les poussières d'EAF

Des précipités ayant une quantité importante de Zn ont été obtenus pour l'ensemble des essais réalisés avec des teneurs variant de 22,8 à 35,4%. Cependant, il s'avère que ces précipités de  $Zn(OH)_2$  obtenus ne sont pas purs (pureté de 34,8 à 55,1%) et ce, quel que soit le facteur de dilution utilisé. En effet, les résultats obtenus ont mis en évidence la présence de Na et de S en de grandes quantités (10,9 à 16,4% pour le S et 5,57 à 11,7% pour le Na). Ces teneurs élevées en Na et S mesurées dans le précipité de Zn, malgré le facteur de dilution utilisée, peuvent être expliquées par l'utilisation de NaOH pour ajuster le pH à 7,0 et par la forte solubilité du sulfate de sodium (280 g/L) (Wells, 1923).

De plus, les boues métalliques obtenues lors de l'essai réalisé avec un facteur de dilution de 8 se sont avérées difficile à récupérer, même après centrifugation (faible quantité et boues peu compactes). En vue de ces résultats, une dilution par 4 du surnageant 1 (après précipitation de Fe) semblent offrir le meilleur compromis en termes de pureté et de facilité de récupération du précipité de Zn. Cependant, ce précipité ne contient que 36,2% de Zn. En considérant que le Zn est précipité sous forme d'hydroxydes, une pureté de 55,1% serait obtenue. Cette pureté reste tout de même faible pour que ce procédé soit rentable et que la valorisation du Zn soit intéressante.

#### **4.4.2.5.2 Choix de l'agent de neutralisation**

Les résultats peu concluants obtenus lors de la précipitation du Zn présent dans le surnageant 1 en présence de NaOH ont amené à utiliser d'autres agents de précipitation pour limiter les teneurs en impuretés (Na et S) dans le précipité de Zn final. Des essais ont été effectués avec deux agents de précipitation sous forme solide:  $Na_2S$  (Figure 4-43) et  $Ca(OH)_2$  (Figure 4-44). Le sulfure de sodium ( $Na_2S$ ) a été choisi afin de précipiter le Zn sous forme de sulfure ( $ZnS$ ), qui est un produit ayant une forte valeur ajoutée sur le marché. Le  $Ca(OH)_2$  a été choisi en tant que substitution des ions  $Na^+$  afin de précipiter le Zn sous forme d'hydroxydes tout en diminuant la source d'impureté (Na) lors de son ajout dans la solution. De plus, l'utilisation de  $Ca(OH)_2$  permet de réduire les teneurs en S en permettant la précipitation des sulfates sous forme de gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) et de réduire les teneurs en Na dans le précipité en limitant son apport.

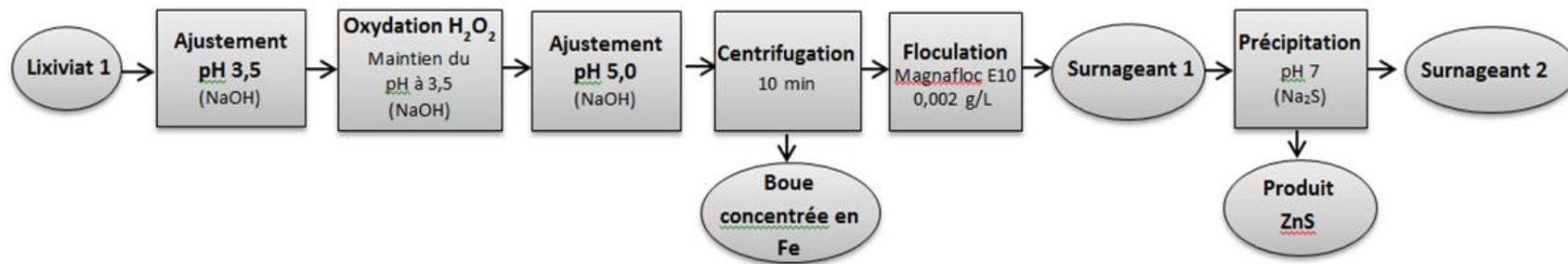


Figure 4-43 Schéma représentant l'enchaînement des différentes étapes du traitement par précipitation-coagulation du Zn présent dans l'effluent issu de la première étape de lixiviation réalisée sur les poussières d'EAF en présence de NaOH et Na<sub>2</sub>S

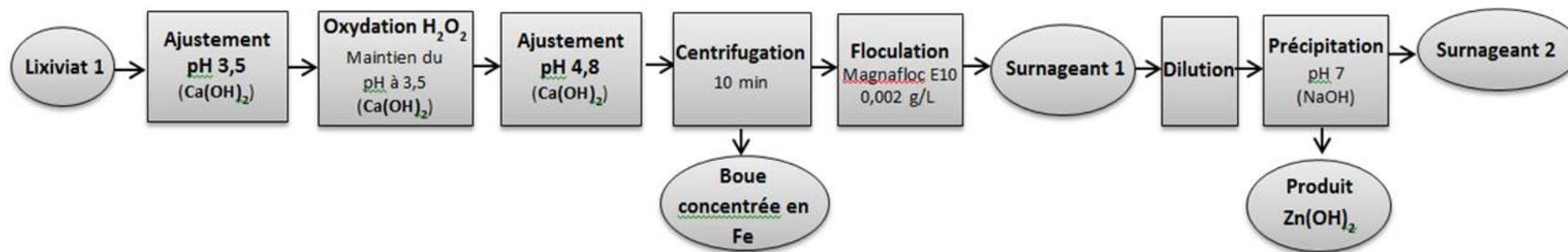
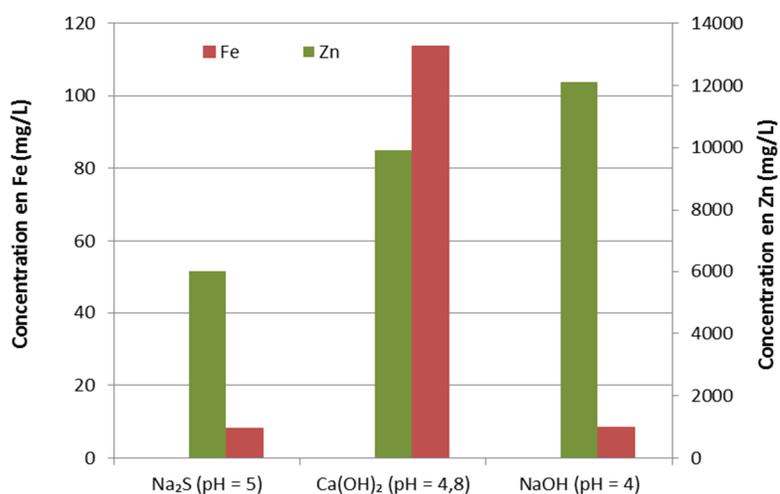


Figure 4-44 Schéma représentant l'enchaînement des différentes étapes du traitement par précipitation-coagulation du Zn présent dans l'effluent issu de la première étape de lixiviation réalisée sur les poussières d'EAF en présence de Ca(OH)<sub>2</sub> et NaOH

Pour l'ensemble des essais complémentaires réalisés en présence de  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{Na}_2\text{S}$ , les résultats obtenus ont été comparés avec le meilleur essai réalisé en présence d'une solution de  $\text{NaOH}$  à  $\text{pH} = 4,0$ . La [Figure 4-45](#) présente les concentrations résiduelles en Fe et en Zn mesurées dans le surnageant 1 (après oxydation et précipitation du Fe) en fonction de l'agent de précipitation utilisé. Selon ces résultats, la concentration en Zn dans le surnageant est de 9 930 mg/L lors de l'utilisation de  $\text{Ca(OH)}_2$  et de 5 990 mg/L lors de l'utilisation de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Une diminution importante de la concentration en Zn dans le surnageant 1 a été observée lors de l'utilisation de  $\text{NaOH}$  à  $\text{pH} = 5,0$  (près de 40%) tandis que la teneur en Zn reste stable lors de l'utilisation de  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{NaOH}$ . Étant donné que cette précipitation a été réalisée à  $\text{pH} = 5,0$  lors de l'utilisation de  $\text{NaOH}$ , il est possible qu'une partie du Zn ait commencé à précipiter sous forme d'hydroxyde à ce pH.



**Figure 4-45** Concentrations en Fe et en Zn dans le surnageant après précipitation du Fe à pH 4,0-5,0 en fonction des agents de précipitation

La légère diminution de la concentration en Zn observée lors de l'utilisation de  $\text{Ca(OH)}_2$  peut être expliquée par le pH final de précipitation qui se situe à  $\text{pH} = 4,8$  au lieu de  $\text{pH} = 4,0$ . Le changement de pH final de précipitation avait pour but d'éliminer le plus possible d'impuretés (Na et S). Cependant, cette modification de pH entraîne une diminution de la concentration

résiduelle en Zn dans le surnageant 1, liée à la précipitation partielle du Zn sous forme d'hydroxydes à pH 4,8 – 5,0.

Quant au fer, les teneurs résiduelles en Fe se situent dans le même intervalle (environ 8 mg/L) lors de l'utilisation de NaOH à pH = 4,0 comme agent de précipitation, alors que pour Ca(OH)<sub>2</sub>, la concentration résiduelle en Fe mesurée dans le surnageant augmente à plus de 100 mg/L; ce qui peut engendrer la présence de plus d'impuretés dans le précipité final de Zn.

Le produit final de précipitation du Zn en présence de Na<sub>2</sub>S est le sulfure de zinc (ZnS). Les proportions des principaux métaux présents dans les précipités de ZnS obtenus à pH = 7 sont présentées dans le [Tableau 4-25](#). Selon ces résultats, la présence importante d'impuretés telles que Na et S avec des proportions se situant aux alentours de 16% pour ces deux composés. Les teneurs en Zn mesurées dans le précipité final indiquent une pureté de 45,2% en moyenne, ce qui correspond à une pureté de 67,5% en ZnS. La pureté du précipité final de Zn obtenu lors de l'utilisation de Na<sub>2</sub>S (67,5% en ZnS) est supérieure à celle observée lors de l'utilisation de NaOH (51,1% en Zn(OH)<sub>2</sub>) dans des conditions de précipitation similaires. Toutefois, la difficulté de contrôle du pH durant les essais, le risque de dégagement de H<sub>2</sub>S, un gaz toxique, ainsi que les résultats insatisfaisants rendent cet agent de précipitation moins intéressant comparativement à NaOH ou Ca(OH)<sub>2</sub>.

**Tableau 4-25 Proportion de métaux présents principalement dans le précipité de ZnS issu de la précipitation à pH = 7 en présence de Na<sub>2</sub>S du Zn présent dans le surnageant 1**

	Ca (%)	Fe (%)	Na (%)	S (%)	Zn (%)	ZnS(%)
Moyenne	0,92 ± 0,14	0,12 ± 0,01	16,4 ± 1,0	16,1 ± 0,6	45,2 ± 4,5	67,5 ± 6,7

Concernant l'utilisation de la chaux pour ajuster le pH de précipitation, il s'avère que la réaction de précipitation est relativement lente comparée à une précipitation en présence d'une solution de NaOH étant donné que la chaux est ajoutée sous forme de poudre. Le [Tableau 4-26](#) présente les proportions des principaux métaux présents dans les précipités de Zn(OH)<sub>2</sub> obtenus. Des teneurs plus élevées en Zn ont été mesurées dans le précipité final obtenu en

présence de  $\text{Ca(OH)}_2$  (environ 60% de Zn) comparativement aux essais réalisés avec les deux autres agents de précipitation. En considérant que le Zn est précipité sous forme de  $\text{Zn(OH)}_2$ , une pureté moyenne de 98,7% est obtenue après dilution de surnageant 1 par 2 et précipitation à  $\text{pH} = 7$  en présence de  $\text{Ca(OH)}_2/\text{NaOH}$  (Figure 4-44), ce qui est fortement acceptable pour une valorisation industrielle du précipité de Zn final. Ces analyses permettent donc de dire que la précipitation avec  $\text{Ca(OH)}_2/\text{NaOH}$  améliore nettement la pureté du précipité de Zn; réduisant ainsi les teneurs en Na et S présentes dans le précipité à un niveau négligeable. Une analyse économique devra être réalisée par la suite afin de vérifier la rentabilité du procédé.

**Tableau 4-26** Proportion (%) des éléments principalement présents dans le précipité de  $\text{Zn(OH)}_2$  issu de la précipitation à  $\text{pH} = 7$  en présence de  $\text{Ca(OH)}_2/\text{NaOH}$  du Zn présent dans le surnageant 1

Éléments	Ca	Fe	Na	S	Zn	$\text{Zn(OH)}_2$
Moyenne (%)	$0,61 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,85$	$7,12 \pm 0,96$	$8,52 \pm 1,87$	$64,8 \pm 3,8$	$98,7 \pm 5,7$

#### 4.4.2.5.3 Comparaison des différentes méthodes de précipitation du Zn après oxydation des ions $\text{Fe}^{2+}$ par ajout de $\text{H}_2\text{O}_2$

Le Tableau 4-27 présente les différents scénarios de traitement des effluents par précipitation envisagés afin de valoriser le Zn sous sa forme la plus pure possible ainsi que les rendements de récupération de Zn obtenus. Nous pouvons observer que les taux de récupération du Zn à  $\text{pH} = 4,0$  (99,6%) et d'enlèvement du Zn à  $\text{pH} = 7,0$  (99,0%) ont été obtenus pour les essais réalisés en présence de NaOH. Malheureusement, la pureté du produit de Zn obtenu est seulement de 55,1%, ce qui n'est pas suffisant pour envisager une valorisation industrielle de ce précipité de  $\text{Zn(OH)}_2$ .

Des améliorations ont été réalisées lors de l'utilisation de NaOH et de  $\text{Ca(OH)}_2$  en termes de pureté du précipité final de Zn. Le pH de précipitation a également été modifié à 5,0 et à 4,8 pour ces deux agents de neutralisation, respectivement. L'augmentation de pH a engendré une diminution de la concentration résiduelle en Zn dans le surnageant 1 de près de 50,1% et de

17,8% lors de l'utilisation de NaOH à pH = 5,0 et de Ca(OH)<sub>2</sub> à pH = 4,8, respectivement. Une diminution plus importante a eu lieu lors des essais réalisés en présence de NaOH à pH = 5,0; rendant ce procédé moins intéressant et moins applicable à un niveau industriel. Lors de la précipitation du Zn à pH = 7, des taux d'enlèvements de Zn très satisfaisants ont été obtenus avec près de 99,7% et de 92,5% de Zn précipité en présence de Na<sub>2</sub>S et de Ca(OH)<sub>2</sub>, respectivement. Au final, la pureté du produit final de Zn est de 67,5% pour le ZnS et de 98,7% pour le Zn(OH)<sub>2</sub>. En conclusion, l'utilisation de Ca(OH)<sub>2</sub> comme agent de précipitation présente un meilleur rendement à chaque étape de précipitation et une excellente pureté du produit final de Zn(OH)<sub>2</sub>, près de 100%.

**Tableau 4-27 Comparaison de différentes méthodes de précipitation du Zn après oxydation par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à pH 7,0**

Scénario de traitement	NaOH	NaOH + Dilution par 8	Na <sub>2</sub> S	Ca(OH) <sub>2</sub> + Dilution par 2
pH d'oxydation	3,5	3,5	5	4,8
Taux d'humidité (%)	83,1 ± 0,3	96,3	79,6 ± 3,6	92,3 ± 0,5
Taux de solubilisation du Zn (pH d'oxydation) (%)	99,6 ± 0,0	99,6	58,4 ± 3,7	96,2 ± 8,3
Taux d'enlèvement du Zn (pH neutre) (%)	99,0 ± 0,5	98,9	99,7 ± 0,1	92,5 ± 1,3
Pureté du produit de Zn (%)	55,1 ± 4,7	45,0	67,5 ± 6,7	98,7 ± 5,7

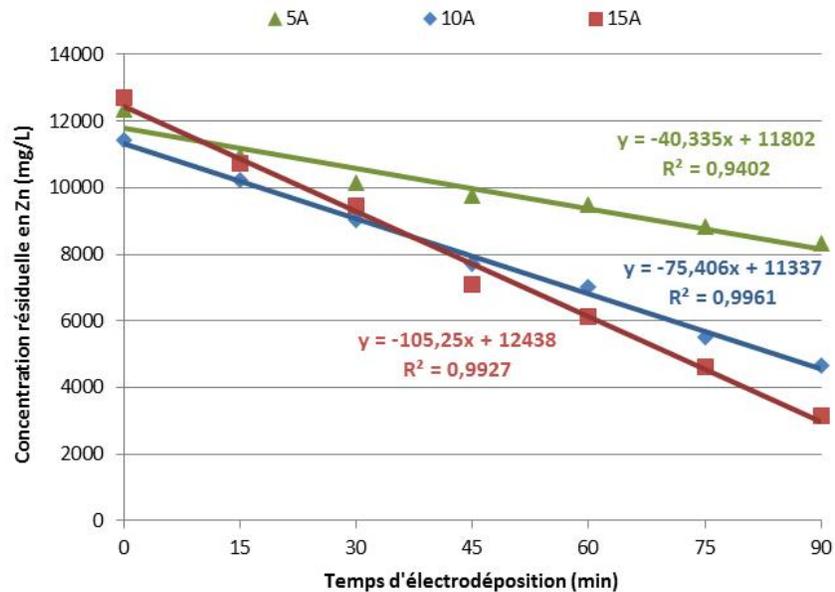
#### 4.4.3 Traitement des effluents et valorisation de Zn par électrodéposition

Les principaux inconvénients liés au traitement des effluents par précipitation-floculation sont liés aux nombreuses étapes d'ajustement du pH requises (difficulté d'opérations) et aux coûts d'opération élevés liés à la consommation de produits chimiques (Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, etc.). Des essais d'électrodéposition ont été menés afin d'évaluer le potentiel de récupération du Zn présent dans les effluents issus de la décontamination et de la valorisation des PA étudiées. Différents paramètres opératoires tels que l'intensité imposée (5, 10 et 15 A), le type de cathode (Acier inoxydable et Aluminium) et le temps d'électrodéposition (15 à 150 min) ont été testés afin d'évaluer les conditions optimales en termes de récupération du Zn et de qualité de dépôt.

#### 4.4.3.1 Électrodéposition du Zn présent en solution synthétique

Dans un premier temps, une solution synthétique préparée à partir de produits chimiques ( $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  et  $\text{MnSO}_4$ ) et simulant la composition du surnageant 1 a été utilisée afin de déterminer les conditions opératoires optimales d'électrodéposition du Zn dans le but d'économiser les échantillons des PA. La [Figure 4-46](#) présente les teneurs résiduelles en Zn mesurées dans l'effluent après traitement par électrodéposition en fonction de l'intensité imposée (5, 10 et 15 A) et du temps d'électrodéposition.

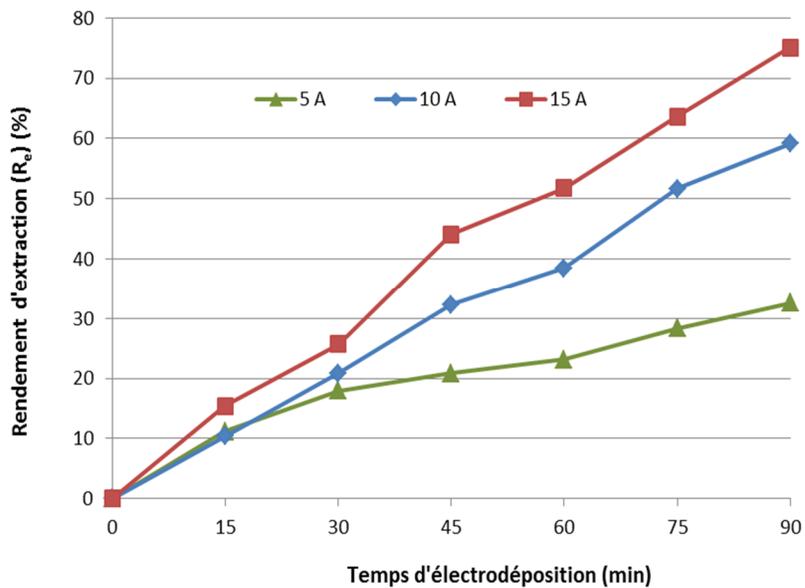
Selon les résultats obtenus, une diminution rapide et linéaire de la concentration en Zn dans l'effluent après traitement par électrodéposition peut être observée au cours du temps et ce, quel que soit l'intensité de courant imposée. Plus le temps d'électrodéposition est long et plus la concentration en Zn mesurée dans l'effluent après traitement diminue. Des courbes de tendances ont été tracées pour les trois intensités de courant imposées. Les valeurs de  $R^2$  de ces courbes de tendance sont comprises entre 0,94 et 0,99, ce qui démontre une diminution linéaire de la concentration en Zn en fonction du temps d'électrodéposition. À 90 min, la diminution de la teneur en Zn ne semble pas atteindre de palier et ce, pour les trois intensités imposées.



**Figure 4-46** Influence de l'intensité imposée (A) et du temps d'électrodéposition (min) sur la récupération du Zn présent dans la solution synthétique simulant la composition du surnageant 1 ( $[Zn]_i = 11\,600\text{ mg/L}$ ) sur une cathode en acier inoxydable

De plus, l'intensité de courant imposée au cours de l'électrodéposition a également une influence importante sur la quantité de Zn déposé. En effet, une augmentation de l'intensité imposée de 5 à 15 A au cours de l'électrodéposition entraîne une diminution de la quantité de Zn restant en solution. Par exemple, après 90 min d'électrodéposition, l'augmentation de l'intensité de courant imposée de 5 à 15 A entraîne une diminution de la concentration résiduelle en Zn de 3 160 à 1 830 mg/L et une augmentation de la quantité de Zn déposé de 559 g à 1 330 g par m<sup>3</sup> d'effluent traité.

La [Figure 4-47](#) illustre l'influence de l'intensité de courant imposée et du temps d'électrodéposition sur le rendement d'extraction ( $R_e$ ) du Zn initialement présent dans la solution synthétique. Le rendement d'extraction de Zn représente le ratio de la quantité de Zn déposée à la cathode sur la quantité totale de Zn présent initialement en solution et qui pourrait être électrodéposé.



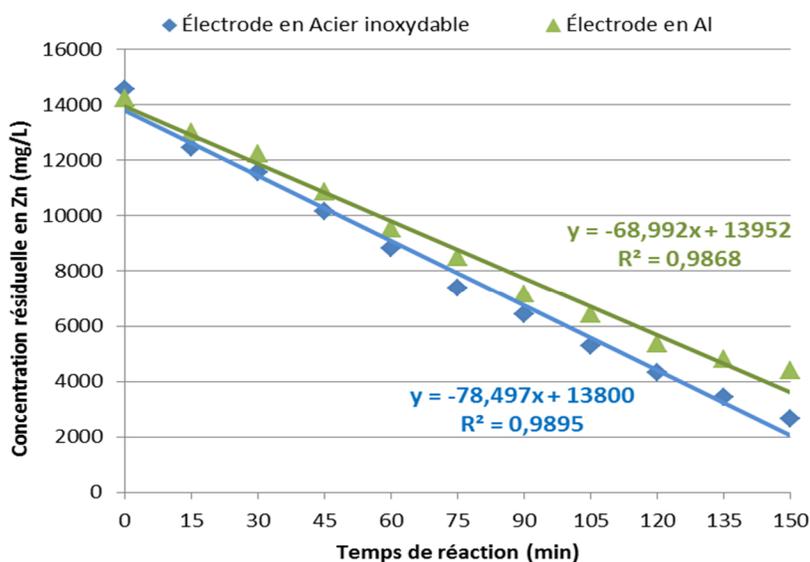
**Figure 4-47** Influence de l'intensité imposée (A) et du temps d'électrodeposition (min) sur le rendement d'extraction ( $R_e$ ) du Zn présent dans la solution synthétique simulant la composition du surnageant 1 ( $[Zn]_i = 11\,600$  mg/L) et électrodéposé sur une cathode en acier inoxydable

Selon les résultats obtenus, une augmentation constante des rendements d'extraction est observée tout au long du temps d'électrodeposition. Ainsi, l'intensité imposée semble avoir une influence importante sur les valeurs des rendements d'extraction. En effet, après 90 min, environ 32,6% du Zn est récupéré lorsque l'intensité de courant est fixée à 5 A contre 75,1% pour une intensité de 10 A, ce qui représente un gain de 42,5%. Cependant, une augmentation trop importante de l'intensité imposée entraîne la formation de réactions parasites (décomposition de l'eau) qui entraîne une surconsommation électrique. De plus, les réactions parasites observées pour une intensité imposée de 15 A et se traduisant par un fort dégagement gazeux ont entraîné l'apparition importante de flocons (sous forme dendritique) à la surface du dépôt de Zn qui se déposent au fond du réacteur avec le temps. De plus, le dépôt de Zn obtenus est plus fragile et hétérogène lorsque l'intensité de courant est fixée à 15 A par rapport aux essais réalisés avec des intensités de courant appliquées plus faibles (5 A et 10 A). En raison de ces observations, une intensité de courant fixée à 10 A a été considérée comme

une condition d'électrodéposition optimale pour une récupération efficace du Zn et une qualité de dépôt satisfaisante.

Une autre série d'essais a été réalisée en prolongeant le temps d'électrodéposition à 150 min avec une intensité de courant imposée à 10 A, afin de déterminer l'influence du type d'électrode (acier inoxydable versus aluminium) et du temps d'électrodéposition (min) sur le rendement d'extraction ( $R_e$ ) du Zn présent dans le surnageant 1.

Selon les résultats obtenus et présentés à la [Figure 4-48](#), une tendance similaire concernant la diminution de la concentration en Zn dans l'effluent traité par électrodéposition a été notée comparativement aux essais réalisés précédemment.

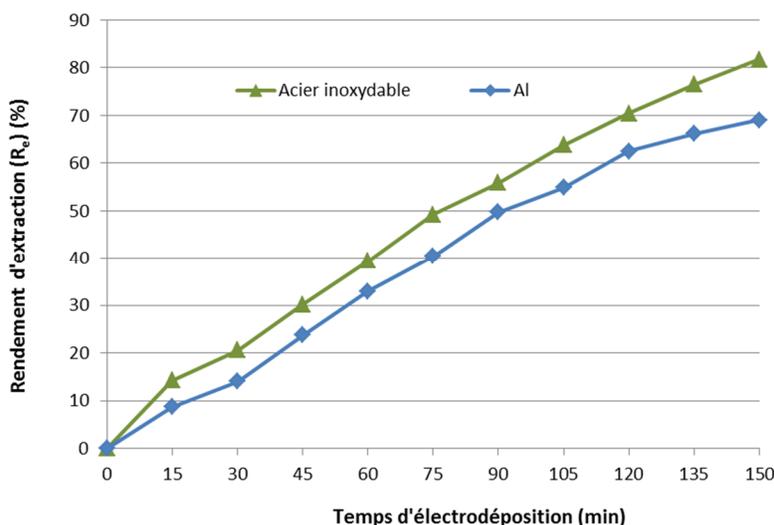


**Figure 4-48** Influence du type d'électrode et du temps d'électrodéposition sur la récupération du Zn présent dans la solution synthétique issu des PA étudiées (concentration initiale de Zn = 11 600 mg/L)

Des courbes de tendances ont été tracées pour les deux types de cathodes testées. Les valeurs de  $R^2$  obtenues pour ces courbes de tendance sont de 0,9868 pour la cathode en Al et de 0,9895 pour la cathode en acier inoxydable. Ces valeurs de  $R^2$  mettent en évidence une diminution linéaire de la concentration résiduelle en Zn en fonction du temps d'électrodéposition et ce, quel que soit le type de cathode utilisée. À 150 min, la diminution de la teneur en Zn ne semble pas atteindre de palier et ce, pour les deux types d'électrode étudiés.

L'intensité de courant imposée au cours de l'électrodéposition a également une influence importante sur la quantité de Zn déposé. La concentration en Zn restant en solution est inférieure à 4 500 mg/L pour l'essai réalisé en présence d'une cathode en acier inoxydable et à 2 700 mg/L pour l'essai réalisé en présence d'une cathode en Al. D'après ces résultats, la quantité de Zn électrodéposé sur les cathodes en acier inoxydable est plus importante que celle électrodéposé sur les cathodes en aluminium et ce, quel que soit le temps d'électrodéposition.

La [Figure 4-49](#) illustre l'influence du type d'électrode et du temps d'électrodéposition sur les rendements d'extraction ( $R_e$ ) du Zn obtenu par électrodéposition avec une intensité de courant fixé à 10 A.



**Figure 4-49** Influence de type d'électrode et du temps d'électrodéposition (min) sur le rendement d'extraction ( $R_e$ ) du Zn (Intensité de courant = 10 A)

Les résultats obtenus indiquent une augmentation constante des rendements d'extraction du Zn obtenu et ce, tout au long du temps d'électrodéposition. En effet, après 150 min, environ 81,7% du Zn initialement présent dans le surnageant 1 est récupéré sur la cathode en acier inoxydable contre 69,0% sur la cathode en Al, soit un écart de 12,7% entre les deux électrodes. En conclusion, le type de cathode utilisé semble avoir une influence importante sur la quantité de Zn déposé et il apparaît que les électrodes en acier inoxydable permettent d'obtenir de meilleurs résultats que les électrodes en Al.

#### **4.4.3.2 Électrodéposition du Zn présent dans le lixiviat issu du procédé de décontamination et de valorisation**

Les meilleures conditions obtenues (intensité imposée = 10 A, cathode en acier inoxydable, temps d'électrodéposition = 150 min) pour les essais réalisés sur la solution synthétique de Zn ont été appliquées sur le surnageant 1. Les essais ont été réalisés sur le lixiviat réel en triplicatas.

La [Figure 4-50](#) présente les teneurs résiduelles en Zn mesurées dans l'effluent réel après traitement par électrodéposition en présence de cathodes en acier inoxydable et avec une intensité de courant fixée à 10 A en fonction du temps d'électrodéposition.

Selon l'évolution des teneurs en Zn restant dans l'effluent après traitement par électrodéposition, des tendances similaires aux essais précédents réalisés sur les solutions synthétiques ont été observées, à savoir une diminution linéaire progressive. Une courbe de tendance a été tracée afin de modéliser la diminution de la concentration résiduelle en Zn en fonction du temps. Cette dernière suit une régression de type linéaire dont le coefficient de corrélation est de 0,95. Concernant la teneur résiduelle en Zn dans l'effluent traité, un palier semble être observé après 150 min d'électrodéposition, la concentration résiduelle en Zn dans l'effluent est de 2 660 mg/L.

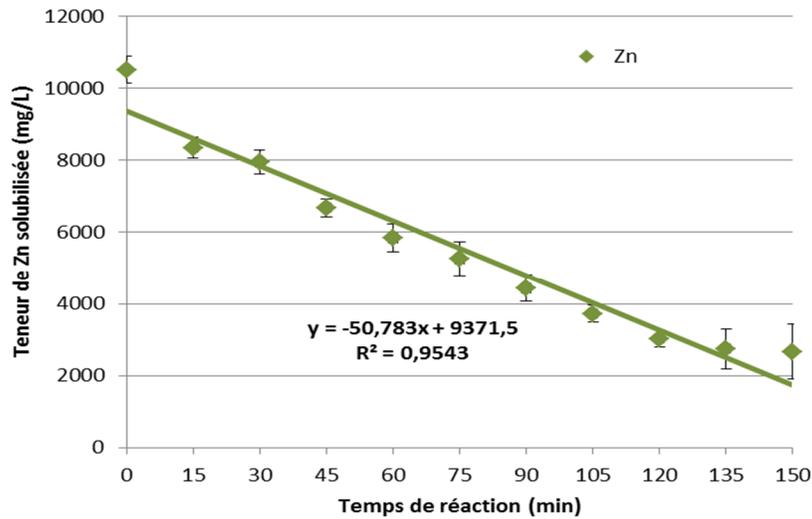


Figure 4-50 Influence du temps d'électrodéposition (min) sur la teneur résiduelle en Zn présent dans le surnageant 1 issu des PA ( $[Zn]_i = 11\ 600\ \text{mg/L}$ ,  $I = 10\ \text{A}$ , cathode en acier inoxydable)

La Figure 4-51 illustre l'influence du temps d'électrodéposition sur le rendement d'extraction ( $R_e$ ) du Zn suite au traitement du surnageant 1 par électrodéposition avec une intensité de courant fixée à 10 A.

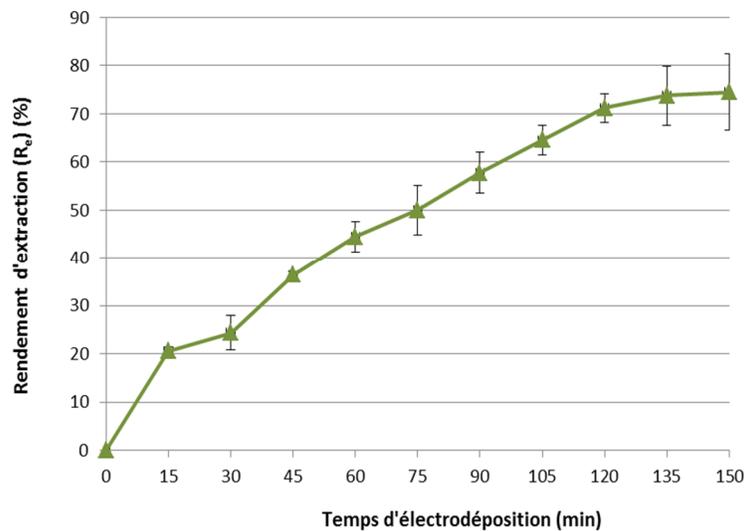


Figure 4-51 Influence du temps d'électrodéposition (min) sur le rendement d'extraction ( $R_e$ ) du Zn (Intensité de courant 10 A, cathode en acier inoxydable)

La durée d'électrodéposition a une influence importante sur la quantité de Zn déposé, ce qui se traduit par une augmentation du rendement d'extraction du Zn obtenu. En effet, après 150 min, environ 74,5% du Zn présent dans le surnageant 1 est déposé sur la cathode contre 81,7% dans les mêmes conditions d'opération appliquées à la solution synthétique, soit une perte d'efficacité d'électrodéposition de 7,2%. Les concentrations résiduelles en Zn mesurées dans les effluents après traitement sont d'environ 2 600 mg/L, ces dernières ne rencontrent pas les normes de rejet des effluents industriels dans les égouts municipaux (< 10 mg/L pour Zn) et le pH final se situe aux alentours de 0,42 – 0,81. Cependant, un second traitement de l'effluent par électrodéposition en présence de nouvelles électrodes (sans dépôt de Zn) peut être ajouté afin de réduire les concentrations résiduelles en Zn dans le but de permettre une recirculation des effluents d'électrodéposition en continu dans le procédé de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF. Les performances d'électrodéposition pourraient également être améliorées en augmentant le nombre de cathodes dans la cellule d'électrodéposition (augmentation de la surface disponible pour déposer le Zn résiduel).

La valeur de revente du Zn ainsi que les coûts en électricité ont été calculés pour un traitement par électrodéposition de 150 min. La valeur de revente du Zn a été évaluée en se basant sur la quantité de Zn électrodéposé après 150 min et son coût sur le marché, à savoir environ de 5 \$CAN/kg alors que les coûts en électricité ont été définis en se basant sur la consommation en électricité et le coût unitaire en électricité pour la Province de Québec s'élevant à 0,06 \$CAN/kWh. La valeur de revente du Zn est estimée à 39,3 \$CAN/m<sup>3</sup> d'effluent traité et le coût en électricité est estimé à 0,47 \$CAN/m<sup>3</sup>. Le traitement du surnageant 1 par électrodéposition génère un bénéfice estimé à 39 \$CAN/m<sup>3</sup>.

### **4.4.3.3 Qualité de dépôt du Zn obtenu par électrodéposition**

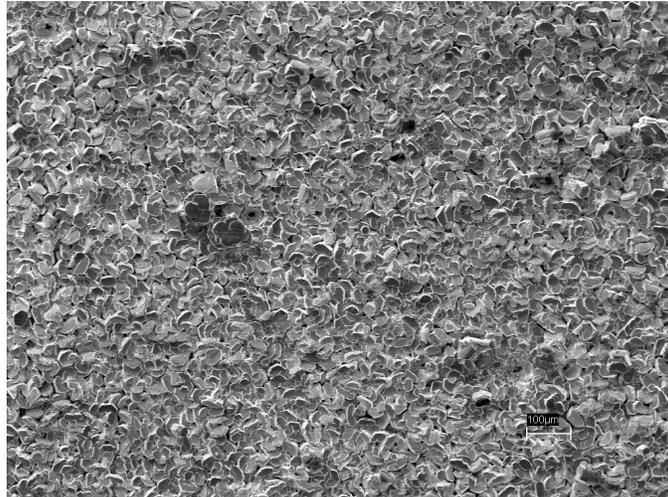
#### **4.4.3.3.1 Analyse chimique du dépôt de Zn obtenu**

Des analyses ont été menées sur le dépôt de Zn obtenu afin de déterminer la nature et la pureté du Zn. Une digestion du dépôt de Zn a été effectuée afin d'étudier sa composition chimique, tandis qu'une analyse au MEB a été réalisée afin de visualiser en détails le dépôt de Zn obtenu pour les essais réalisés sur la solution synthétique et sur le surnageant 1.

Pour les essais d'électrodéposition réalisés sur la solution synthétique, la pureté du dépôt de Zn métallique est de  $99,1 \pm 3,5\%$ , alors que pour les essais réalisés sur le surnageant 1, la pureté de Zn métallique est de  $98,7 \pm 5,7\%$ . Selon ces résultats, la pureté de dépôt de Zn est très proche de 100% et ce, quel que soit la nature de la solution d'électrodéposition. Cependant, une pureté légèrement plus élevée est obtenue pour les essais réalisés sur la solution synthétique, ce qui peut être dû à la présence d'impuretés telles que le Cd dans le surnageant 1. Le dépôt de Zn obtenu à partir de la solution synthétique contient seulement du Ca (0,016%), du Fe (0,001%), du Mn (0,001%) en de très faibles proportions. Les impuretés présentes dans le dépôt de Zn issu du surnageant 1 sont un peu plus nombreuses comparativement à celles observées pour les essais réalisés sur la solution synthétique, soit du Ca (0,018%), du Cd (0,025%), du Cu (0,018%) et du Ni (0,004%).

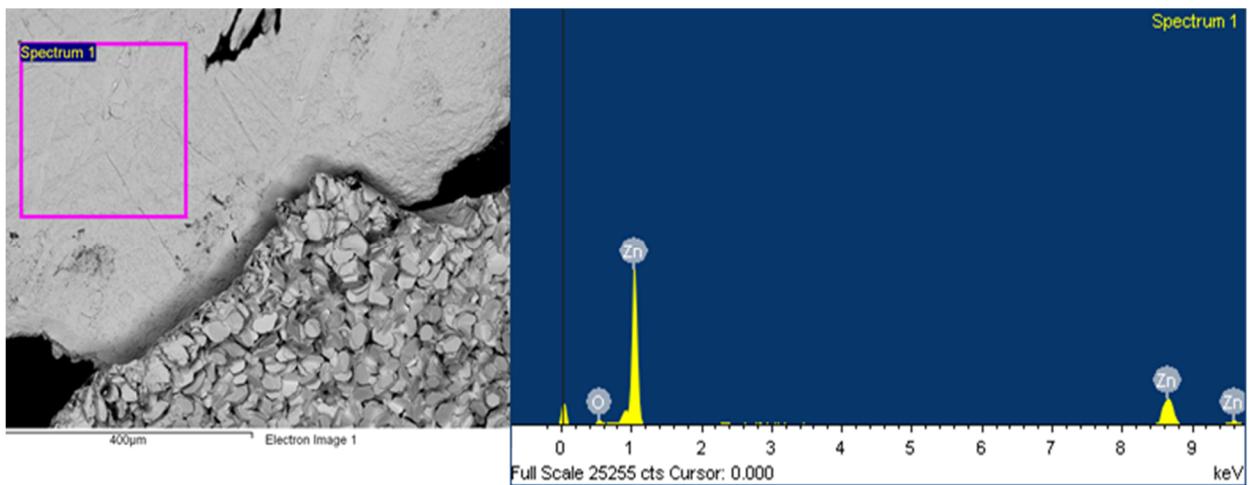
#### **4.4.3.3.2 Analyses morphologiques du dépôt de Zn**

Le dépôt de Zn provenant des essais d'électrodéposition réalisés sur la solution synthétique possède un aspect uniforme sous forme de pétale de fleur comme la [Figure 4-52](#). Observé à l'œil nu, ce dépôt possède une surface lisse et homogène et son épaisseur semble uniforme. La couleur de ce dépôt est argent brillant.

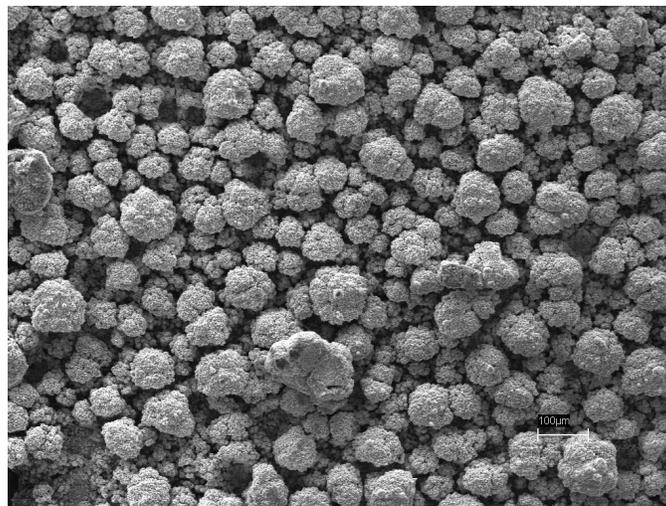


**Figure 4-52** Image globale en électrons secondaires du dépôt de Zn provenant des essais d'électrodéposition menés sur la solution synthétique ( $I = 10 \text{ A}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ , cathode en acier)

La [Figure 4-53](#) présente les résultats EDS de la surface du dépôt de Zn provenant des essais d'électrodéposition réalisés sur le surnageant 1 issu du traitement du lixiviat 1 généré lors du procédé de valorisation des poussières d'EAF. Selon cette image, seul du Zn et quelques traces d'oxygène ont été détectés par la sonde, ce qui confirme les résultats obtenus par les analyses chimiques concernant la pureté du dépôt.



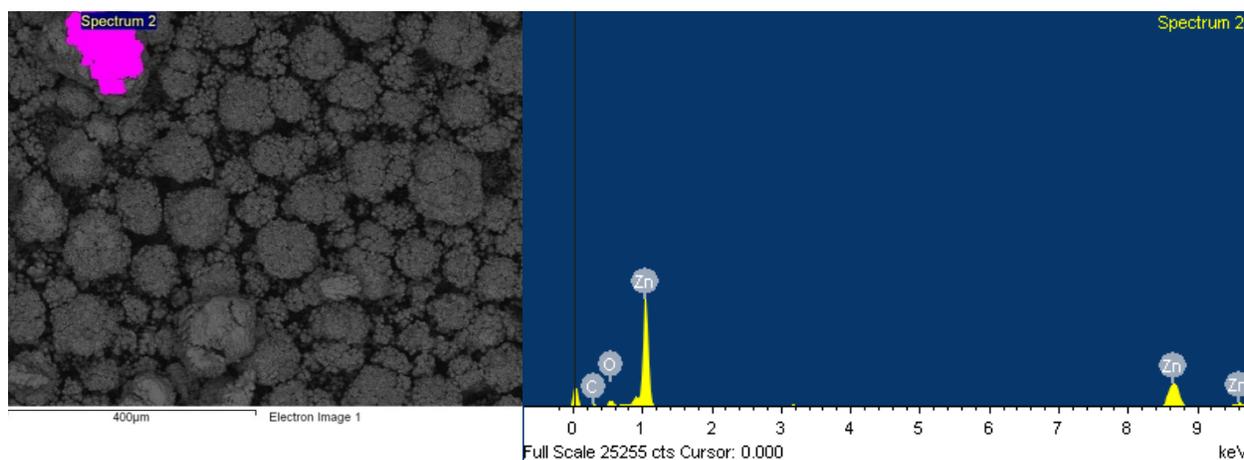
**Figure 4-53** Image globale en électrons rétrodiffusés (à gauche) et en EDS (à droite) du dépôt de Zn provenant des essais d'électrodéposition menés sur la solution synthétique ( $I = 10 \text{ A}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ , cathode en acier)



**Figure 4-54** Image globale en électrons secondaires du dépôt de Zn provenant du lixiviat 1 réel ( $10 \text{ A}$ ,  $150 \text{ min}$ , cathode en inox)

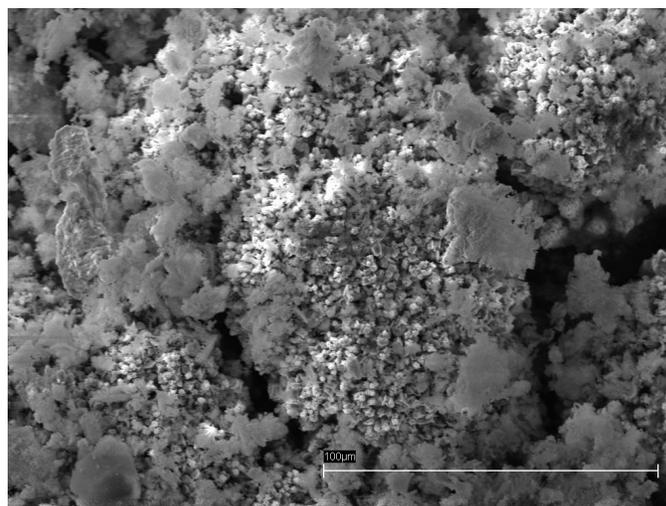
La morphologie de ce dépôt issu du traitement du surnageant 1 semble complètement différente de celle observée pour le dépôt issu du traitement de la solution synthétique. Il se présente sous forme de pastilles. À l'œil nu, il est observé que le dépôt est plus hétérogène comparativement à celui observé pour le dépôt issu du traitement de la solution synthétique et la couleur de ce dépôt est argent plus foncé. À certains endroits, notamment sur le bord des cathodes, un dépôt friable sous forme de poudre et facilement détachable est observé.

Les résultats de l'analyse EDS réalisée sur la surface en rose du dépôt de Zn et présentés en [Figure 4-55](#), mettent en évidence la présence d'impuretés que sont le carbone (C) et l'oxygène (O). Le dépôt de Zn obtenu reste tout de même de très haute pureté, avec quelques impuretés présentes à l'état de traces.



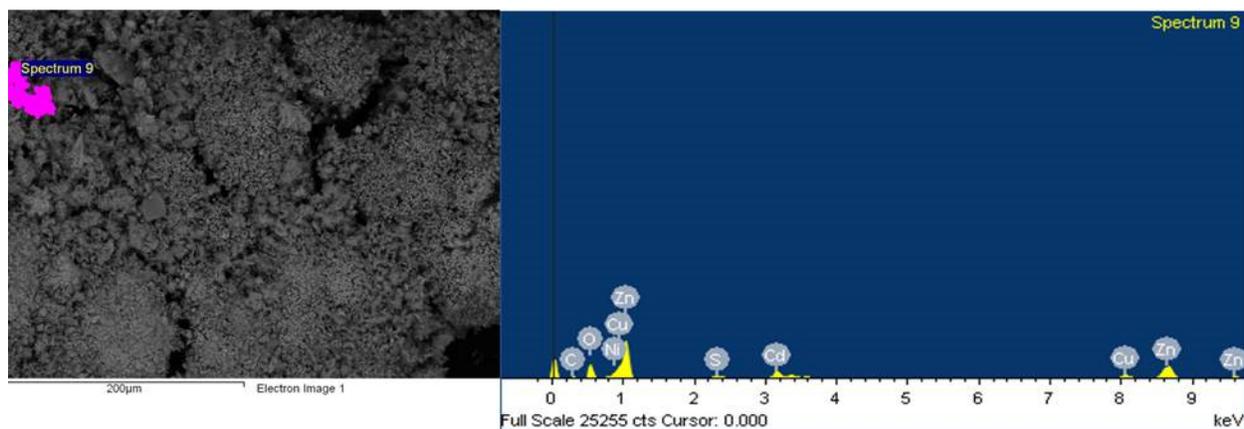
**Figure 4-55** Surface en électrons rétrodiffusés d'une pastille de Zn présente dans le dépôt de Zn provenant du traitement du surnageant 1 ( $I = 10 \text{ A}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ , cathode en acier inoxydable)

Un zoom a été fait sur le dépôt friable observé sur le bord des cathodes en acier (poudres noires). Selon la [Figure 4-56](#), l'image en électrons secondaires montre que les pastilles poreuses de Zn sont entourées par des fragments inconnus.



**Figure 4-56** Image en électrons secondaires des fragments inconnus observés à la surface des pastilles de dépôt de Zn provenant du traitement du surnageant 1 ( $I = 10 \text{ A}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ , cathode en acier inoxydable)

Selon les résultats d'EDS présentés en [Figure 4-57](#) sur un fragment détecté, ces pastilles poreuses sont composées de plusieurs impuretés, telles que le Cu, le Ni et parfois le Cd.



**Figure 4-57** Surface en électrons rétrodiffusés des fragments inconnus observés à la surface d'une pastille de Zn présente dans le dépôt de Zn provenant du traitement du surnageant 1 ( $I = 10 \text{ A}$ ,  $t = 150 \text{ min}$ , cathode en acier inoxydable)

Cependant, la composition dominante du fragment est toujours du Zn. La présence d'impuretés a altéré la couleur et la nature du dépôt issu du traitement du surnageant 1 par électrodéposition, mais la pureté du dépôt de Zn se situe, tout de même, au même niveau que celle du dépôt issu du traitement de la solution synthétique.

#### 4.4.4 Comparaison des différentes méthodes de traitement et de valorisation des effluents

Plusieurs méthodes de traitement des effluents générés lors de la première étape de lixiviation issue des PA ont été étudiées et les résultats sont répertoriés dans le [Tableau 4-28](#). Généralement, elles peuvent se diviser en deux grandes parties: la précipitation sélective et l'électrodéposition.

**Tableau 4-28** Comparaison des différentes méthodes de traitement des effluents de lixiviation issus de la lixiviation des PA en fonction du nombre d'étapes, de la facilité de mise en œuvre, de la production de déchets et du type de produit final de Zn

Points de comparaison	Précipitation				Électrodéposition
	NaOH	NaOH + Dilution	Na <sub>2</sub> S	Ca(OH) <sub>2</sub> + Dilution	
Nombre d'étapes requises	2	3	2	3	2
Facilité de mise en œuvre du procédé de traitement à l'échelle industrielle	++	+++	+++	+++	+
Production de déchets	Moyenne	Moyenne	Importante	Importante	Peu
Produit final du procédé	Zn(OH) <sub>2</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>	ZnS	Zn(OH) <sub>2</sub>	Zn
Qualité du produit	Mauvaise	Moyenne	Moyenne	Bonne	Excellente

+++ : Très difficile

++ : Difficile

+ : Facile

La précipitation en présence de NaOH nécessite seulement deux étapes de manipulation, mais elle entraîne la production d'un produit final de Zn(OH)<sub>2</sub> de mauvaise qualité, autour de 30%. Cette méthode a ensuite été améliorée par ajout d'une étape de dilution du surnageant 1 et par modification de l'agent de précipitation utilisé. La qualité des produits finaux de Zn a été améliorée suite à ces modifications, les pourcentages de pureté ont été augmentés de 34,8% à

53,9%, 67,5% et 98,7% respectivement, pour la méthode de précipitation avec NaOH avec un facteur de dilution 8, la précipitation avec Na<sub>2</sub>S et la précipitation avec Ca(OH)<sub>2</sub> et dilution. Les étapes de manipulation et les volumes de boues métalliques sont plus nombreux par rapport au scénario de traitement en présence seulement de NaOH. La meilleure méthode de précipitation sélective du Zn parmi celles étudiées sont le traitement par précipitation en présence de Ca(OH)<sub>2</sub> et l'utilisation d'un facteur de dilution de 2, avec une pureté de Zn(OH)<sub>2</sub> proche de 100%.

Quant à l'électrodéposition, avec les conditions opératoires optimales identifiées (I = 10 A, t = 150 min, cathode en acier inoxydable), une qualité de dépôt de zinc métallique sous forme de poudre a été obtenue avec une pureté supérieure à 98,7%. En plus, le procédé ne requiert que deux étapes de manipulation et engendre très peu de résidu final non toxique. De même, la mise en œuvre de ce procédé de traitement à une échelle industrielle est plus facile par rapport aux procédés de précipitation. En raison de la valeur de revente du produit de Zn élevée et de son moindre coût en électricité, le procédé d'électrodéposition semble être la meilleure option de traitement des effluents parmi les différents procédés de traitement des effluents issus de la lixiviation des PA.

## 5 ÉTUDE TECHNICO-ECONOMIQUE

Un progiciel portant sur l'analyse technico-économique du procédé de décontamination a été développé dans le cadre de ce projet, dans le but d'évaluer l'économie du procédé de décontamination des poussières d'EAF et de valorisation du Zn.

### 5.1 Schéma de procédé

La première étape de cette analyse technico-économique est de préparer un schéma du procédé établi complet précisant tous les intrants (matrice à traiter, produit chimique, eau de procédé, etc.) et les extrants (effluent traité, déchet traité, etc.) du procédé ainsi que les solutions ou solides recirculés à l'intérieur du procédé. Un schéma de procédé a été établi à l'aide de ce modèle technico-économique afin d'évaluer deux scénarios de traitement des effluents. Le procédé de lixiviation des PA et les deux scénarios de traitement des effluents sont représentés dans le schéma de procédé présenté en [Figure 5-1](#).

### 5.2 Définition des paramètres opératoires et d'exploitation

Le modèle économique défini compte plus de 260 paramètres de base qui doivent être définis, couvrant tous les domaines de performances économiques et technologiques, et pouvant être modifiés au besoin, afin d'identifier l'influence de chaque paramètre et d'optimiser le développement économique et technologique du modèle technico-économique (Metahni, 2014). Les variables à définir comprennent:

- Les paramètres d'exploitation de base (période d'opération, capacité de traitement de l'usine, nombre d'heures d'opération par jour, facteur d'efficacité d'opération, etc.);
- Les paramètres de marché de base (taux d'inflation annuel, taux d'intérêt annuel, taux d'escompte annuel, imposition sur le revenu, etc.);
- Les paramètres de capitalisation (période d'amortissement, fonds de roulement, durée de vie des équipements);

- Les coûts directs d'opération (produits chimiques, main d'œuvre, consommables, entretien et réparation, matériaux courants, chauffage, électricité, etc.);
- Les coûts indirects et généraux (dépenses administration, avantages sociaux, assurances et taxes, recherche et développement, etc.);
- Les paramètres techniques spécifiques (contenu en solides, consommation des réactifs chimiques, siccité des boues ou résidus après déshydratation, etc.).

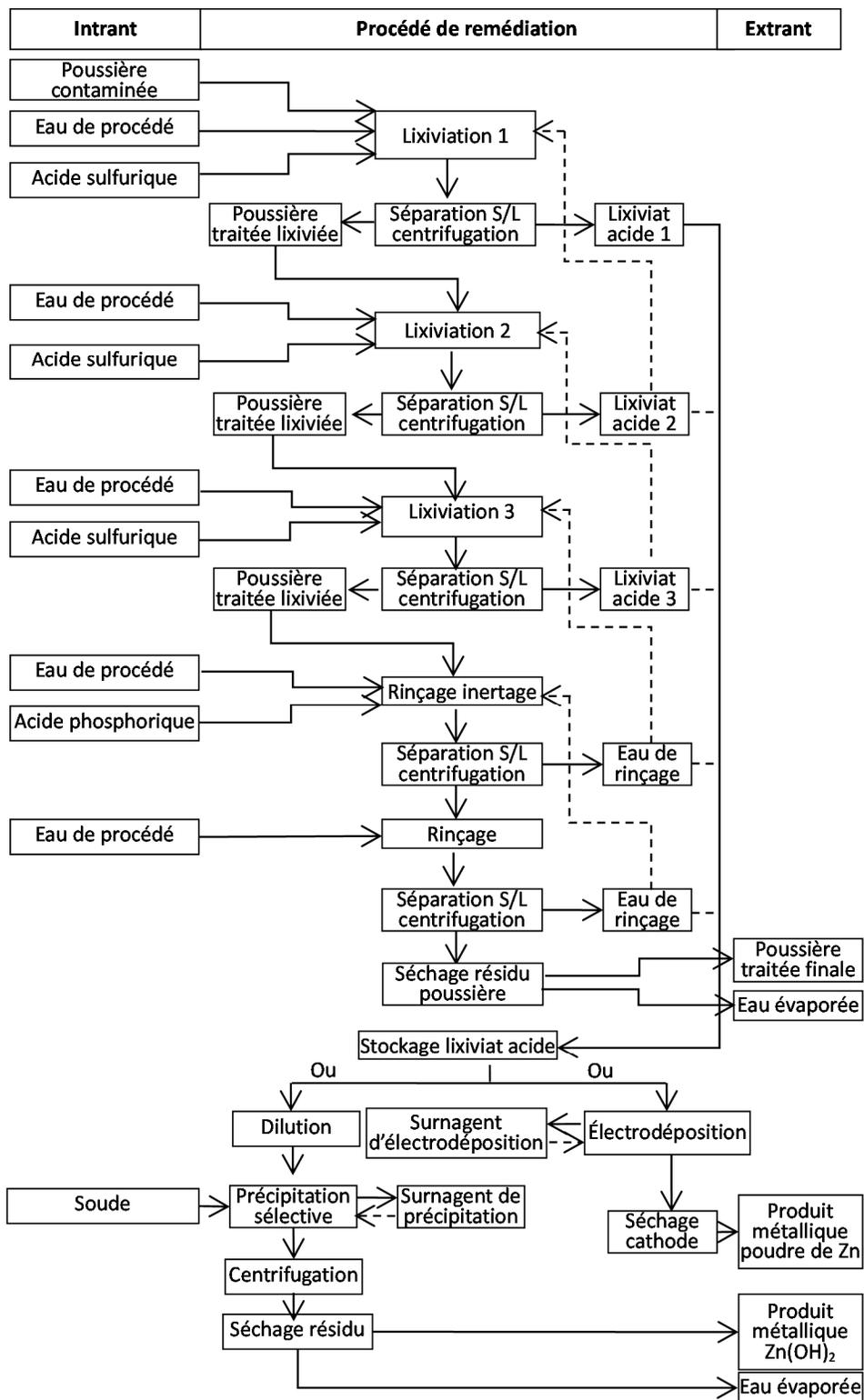


Figure 5-1 Schéma du procédé complet de remédiation des PA

Le [Tableau 5-1](#) présente les différents paramètres d'exploitation et de marché de base définis lors de la mise en place du modèle technico-économique du procédé de décontamination des PA étudiées et de valorisation du Zn présent dans ces résidus.

**Tableau 5-1 Paramètres d'exploitation définis pour le développement de l'étude technico-économique du procédé de décontamination des poussières d'EAF**

Paramètres d'exploitation de base	Valeur	Unité
Période d'opération	350	jr/an
Capacité de traitement de l'usine	100	tst/jr
Période d'opération quotidienne	24	h/jr
Temps de fonctionnement des équipements	60	min/h
Facteur d'efficacité d'opération	90	%
Facteur de sécurité sur le dimensionnement	20	%
Revenus de traitement de la matrice solide	200	\$/tst
Paramètres de marché		
Taux d'inflation annuel	2,0	%/an
Taux d'intérêt annuel	5,0	%/an
Taux d'escompte annuel	6,0	%/an
Taux d'imposition sur le revenu	30	% des revenus bruts
Taux d'échange	1,00	\$US/\$Can
Chemical Engineering Plant Cost Index	568,3	mars-13

Le [Tableau 5-2](#) présente les différents paramètres de capitaux définis lors de la mise en place du modèle technico-économique. Ces paramètres prennent en compte la période d'amortissement, la durée de vie des équipements ainsi que les coûts directs et indirects liés à l'installation, à l'aménagement et à l'entretien des différents équipements nécessaires aux étapes de lixiviation, de rinçage, d'inertage ou de traitement des effluents par précipitation-coagulation ou électrodéposition en fonction du scénario de traitement envisagé.

**Tableau 5-2 Paramètres de capitaux définis pour le développement de l'étude technico-économique du procédé de décontamination des poussières d'EAF**

<b>Paramètres de capitalisation</b>		
Période d'amortissement	10	années
Durée de vie des équipements	10	années
<b>Coûts directs</b>		
<b>Équipements</b>		
<i>Installation et isolation des équipements</i>	20	% équip. livrés
<i>Instrumentation et contrôle</i>	7,5	% équip. livrés
<i>Conduites et tuyauterie</i>	10	% équip. livrés
<i>Système électrique</i>	10	% équip. livrés
Bâtiments de procédés et services	7,5	% équip. livrés
Aménagement du terrain	0	% équip. livrés
Facilités et services	10	% équip. livrés
Acquisition du terrain	0	% équip. livrés
Taxes sur les équipements	15	% équip. livrés
<b>Coûts indirects</b>		
Ingénierie et supervision	15	% équip. livrés
Dépenses de construction	15	% équip. livrés
Frais de gestion de construction	3	% cap. (directs + ind.)
Frais contingents	10	% cap. (directs + ind.)
Fonds de roulement	15	% coûts fixes en cap.
<b>Coûts directs d'opération</b>		
<b>Main d'œuvre d'opération</b>		
Coût unitaire	25	\$Can/h
Supervision	20	% M.O. opération
<b>Utilités</b>		
Coût unitaire de l'électricité	0,07	\$Can/kWh
Coût unitaire de l'eau de procédé	0,50	\$Can/m <sup>3</sup>
Coût unitaire du carburant	3,50	\$Can/M Btu
<b>Gestion des solides et concentrés</b>		
Coût unitaire de chargement des camions	2,5	\$Can/t
Coût unitaire de transport par camion	0,15	\$Can/t/km
Distance de transport		
<i>Déchets réguliers</i>	50	km
Coût unitaire d'enfouissement ou traitement		
<i>Déchets réguliers</i>	30	\$Can/t
<i>Déchets spéciaux</i>	60	\$Can/t
<i>Déchets dangereux - organiques</i>	500	\$Can/t
<i>Déchets dangereux - métalliques</i>	300	\$Can/t
<i>Déchets dangereux - mixtes</i>	500	\$Can/t
<b>Entretien et réparation</b>	2,00	% coûts fixes en cap./an
<b>Matériaux courants</b>	0,75	% coûts fixes en cap./an
<b>Frais de laboratoire</b>	10	% M.O. opération
<b>Coûts indirects et généraux</b>		
Avantages sociaux et marginaux	22	% M.O. opér. + superv.

En plus des paramètres opératoires de base, de nombreux paramètres opératoires concernant le procédé de décontamination sont également pris en considération dans le modèle technico-économique. Les paramètres opératoires du procédé des étapes de lixiviation, d'inertage du Pb et de traitement des effluents sont présentés séparément dans les [Tableaux 5-3](#) et [5-4](#).

**Tableau 5-3 Paramètres opératoires du procédé de remédiation définis lors de l'étape de lixiviation basée sur les essais réalisés à l'échelle laboratoire**

<b>Caractéristiques de la matrice solide</b>	<b>Valeur</b>	<b>Unité</b>
Siccité initiale du solide contaminé	95,18	% (p/p)
Densité du solide contaminé	3,42	g/mL
<b>Lixiviation (LIX100)</b>		
Nombre d'étapes de lixiviation	3	Nb
Densité de pulpe	15	% (p/v <sub>t</sub> )
Rendement énergétique (chauffage)	90	%
Température de lixiviation	20	°C
Température initiale de l'eau	20	°C
Temps de rétention hydraulique	20	min
<b>Acide sulfurique</b>		
Concentration de la solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1776	g/L
Densité de la solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,84	g/mL
Concentration de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ajoutée		
Lixiviation (LIX101)	98,00	g/L
Lixiviation (LIX102)	4,90	g/L
Lixiviation (LIX103)	4,90	g/L
<b>Acide phosphorique</b>		
Concentration de la solution de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1437	g/L
Densité de la solution de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,69	g/mL
Concentration de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ajoutée	13,50	g/L
<b>Rincage (RIN104-RIN106)</b>		
Nombre d'étapes de rinçage	3	Nb
Densité de pulpe	15,0	% (p/v <sub>t</sub> )
Temps de rinçage	10	min
<b>Séparation S/L (CEN104-CEN106)</b>		
Méthode de séparation S/L (CEN104-106)	Centrifugation	
Siccité de la fraction solide	55,0	% (p/p)
Temps de séparation S/L	10	min

Le [Tableau 5-3](#) présente les paramètres opératoires liés aux étapes de lixiviation, aux étapes d'inertage, aux étapes de rinçage ainsi qu'aux étapes de séparation S/L par centrifugation. Ce Tableau présente les conditions opératoires (temps de rétention, densité de pulpe, température, etc.) et les produits chimiques appliqués lors des différentes étapes. Les paramètres opératoires utilisés lors du traitement des effluents du procédé sont présentés dans le [Tableau 5-4](#). Les deux procédés de traitement des effluents (précipitation et électrodéposition) étudiés au cours de ce projet ont été comparés afin de mettre en évidence les différences des paramètres techniques de base.

**Tableau 5-4 Paramètres opératoires du procédé de traitement des effluents basé sur les essais réalisés à l'échelle laboratoire**

Traitements des effluents	Précipitation	Électrodéposition	Unité
Nombre d'étapes de traitement	2	2	Nb
Technologies de traitement			
Traitement (PRE201)	Précipitation + oxydation	Précipitation + oxydation	
Traitement (PRE202)	Dilution	Électrodéposition	
Traitement (PRE203)	Précipitation		
Temps de traitement			
Traitement (PRE201)	10	10	min
Traitement (PRE202)	10	150	min
Traitement (PRE203)	10		min
<b>Électrodéposition</b>			
Temps d'électrodéposition			
Traitement (PRE201)	0	0	min
Traitement (PRE202)	0	150	min
Traitement (PRE203)	0		min
Consommation énergétique			
Traitement (PRE201)	0,0	0,0	kW/m <sup>3</sup>
Traitement (PRE202)	0,0	22,5	kW/m <sup>3</sup>
Traitement (PRE203)	0,0		kW/m <sup>3</sup>
<b>Eau de procédé</b>			
Concentration de la solution de H <sub>2</sub> O	1000	1000	g/L
Densité de la solution de H <sub>2</sub> O	1,00	1,00	g/mL
Concentration de H <sub>2</sub> O ajoutée			
Traitement (PRE201)	0,00	0,00	g/L

Traitement (PRE202)	1000,00	0,00	g/L
Traitement (PRE203)	0,00		g/L
<b>Hydroxyde de sodium</b>			
Concentration de la solution de NaOH	400	400	g/L
Densité de la solution de NaOH	1,20	1,20	g/mL
Concentration de NaOH ajoutée			
Traitement (PRE201)	0,00	20,00	g/L
Traitement (PRE202)	0,00	0,00	g/L
Traitement (PRE203)	10,09		g/L
<b>Hydroxyde de calcium (chaux inerte)</b>			
Concentration de la solution de Ca(OH) <sub>2</sub>	20	20	g/L
Densité de la solution de Ca(OH) <sub>2</sub>	1,02	1,02	g/mL
Concentration de Ca(OH) <sub>2</sub> ajoutée			
Traitement (PRE201)	27,37	0,00	g/L
Traitement (PRE202)	0,00	0,00	g/L
Traitement (PRE203)	0,00		g/L
<b>Peroxyde d'hydrogène</b>			
Concentration de la solution de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	726	726	g/L
Densité de la solution de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,10	1,10	g/mL
Concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ajoutée			
Traitement (PRE201)	8,29	8,29	g/L
<b>Séparation S/L (CEN210)</b>			
Méthode de séparation S/L (CEN210)	<b>Centrifugation</b>	<b>Centrifugation</b>	
Production de boues métalliques			
Séparation S/L (CEN211)	42,5	55,5	g sec/L
Séparation S/L (CEN212)	0,0	13,2	g sec/L
Séparation S/L (CEN213)	7,3		g sec/L
Siccité de la fraction solide			
Séparation S/L (CEN211)	16,9	16,9	% (p/p)
Séparation S/L (CEN212)	0,0	95,0	% (p/p)
Séparation S/L (CEN213)	8,0		% (p/p)
Densité des boues métalliques			
Séparation S/L (CEN211)	1,1	1,1	g/mL
Séparation S/L (CEN212)	1,1	2,0	g/mL
Séparation S/L (CEN213)	2,0		g/mL
Temps de séparation S/L			
Séparation S/L (CEN211)	20	20	min
Séparation S/L (CEN212)	20	20	min
Séparation S/L (CEN213)	20		min

À partir des données du [Tableau 5-4](#), il est remarqué qu'en termes de traitement des effluents, le procédé de précipitation comporte trois étapes (précipitation à pH = 4 + oxydation, dilution, précipitation à pH = 7), tandis que le procédé d'électrodéposition n'en procède que deux (précipitation à pH = 4 + oxydation, électrodéposition). Les métaux valorisés dans ces procédés sont des produits de Zn: la précipitation produit de l'hydroxyde de zinc et l'électrodéposition produit une poudre de zinc métallique. La teneur en Zn obtenu pour les deux méthodes de traitement des effluents sont de 987 kg/t et de 999 kg/t pour la précipitation et l'électrodéposition, respectivement. Par conséquent, ces deux méthodes permettent d'obtenir un produit de très grande qualité, avec un niveau de pureté semblable.

### 5.3 Bilans massique et volumique

Une fois le schéma du procédé et les entrants du modèle entrés dans le logiciel, l'étape suivante consiste à réaliser les bilans massique et volumique afin d'établir et de vérifier le rapport entre les intrants et les extrants du procédé de décontamination des poussières et de valorisation du Zn ([Tableau 5-5](#)). Dans chaque étape du procédé, les éléments entrants et sortants nécessaires sont listés en bas pour les calculs de bilan massique et volumique (Blais, 2013):

- Volume (L),
- Masse humide (kg),
- Poids sec (kg),
- Solides totaux (% p/p),
- Densité (kg/L).

Les bilans peuvent être définis pour un volume ou une masse donnée de matrice traitée. Dans le cas de la décontamination des PA et de la valorisation du Zn, les bilans ont été générés pour une tonne sèche de PA étudiées. Les valeurs obtenues doivent être comprises entre 85 et 115%

(100% étant la valeur recherchée) afin de s'assurer de l'équilibre du bilan massique et volumique pour tous les paramètres intrants et extrants du procédé.

Le [Tableau 5-5](#) présente les bilans massique et volumique établis lors de l'étape de lixiviation. Chaque intrant (eau de procédé, produit chimique, etc.) et extrant (effluent final de lixiviation, solide traité par lixiviation, etc.) présenté dans le schéma du procédé de décontamination a été pris en considération.

Les bilans massique et volumique établis pour le traitement des effluents par précipitation ou par électrodéposition sont présentés dans les [Tableaux 5-6](#) et [5-7](#). Deux scénarios différents de traitement des effluents (précipitation et électrodéposition) ont été interprétés. Le scénario de précipitation présenté dans le [Tableau 5-6](#) est le traitement optimisé de précipitation en présence de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Les intrants (eau de procédé, produit chimique, etc.) et les extrants (effluent final du traitement, résidu séché, etc.) sont présentés pour chaque étape du traitement des effluents par précipitation ou précipitation/électrodéposition.

D'après les [Tableaux 5-6](#) et [5-7](#), il est noté que les bilans massique et volumique sont favorables, aussi bien pour les bilans de masse partiels que globaux et qu'ils restent toujours près de 100%. Dans le bilan de masse pour le traitement des effluents par précipitation, le bilan de masse pour cette étape est de 81,6%; ce qui n'est pas compris dans l'intervalle de 85% à 115%. Cependant, quand l'étape de lixiviation est prise en compte dans le bilan de masse, le bilan massique global du procédé de décontamination des PA étudiées par lixiviation et de valorisation du Zn par précipitation augmente à 93,1% pour le procédé au complet. Les résultats obtenus pour le bilan massique et volumique sont globalement significatifs.

**Tableau 5-5 Bilan massique et volumique pour étape de lixiviation du procédé de décontamination des poussières d'EAF développé**

<b>Lixiviation</b>	<b>Volume (L)</b>	<b>Masse humide (kg h)</b>	<b>Poids sec (kg sec)</b>	<b>Solides totaux (% p/p)</b>	<b>Densité (kg/L)</b>
Solide traité par lixiviation	542,4	1250	1000	80,00	2,30
Lixiviation 1	6667	7389	1033	13,97	1,11
Eau de procédé	6106	6106	0,00	0,00	1,00
Acide sulfurique	18,40	33,85	32,67	96,50	1,84
Centrifugation	6667	7390	1033	13,97	1,11
Fraction liquide (S/L)	5556	5572	32,67	0,59	1,00
Fraction solide (S/L)	1111	1818	1000	55,00	1,64
Lixiviation 2	6667	7390	1033	13,97	1,11
Eau de procédé	5538	5538	0,00	0,00	1,00
Acide sulfurique	18,40	33,85	32,67	96,50	1,84
Centrifugation	6667	7390	1033	13,97	1,11
Fraction liquide (S/L)	5556	5572	32,67	0,59	1,00
Fraction liquide (S/L) recirculée	5538	5538	0,00	0,00	1,00
Eau de procédé	-5538	-5538	0,00	0,00	1,00
Fraction solide (S/L)	11111	1818	1000	55,00	1,64
Lixiviation 3	6667	7683	1653	21,52	1,15
Eau de procédé	5188	5184	0,00	0,00	1,00
Acide sulfurique	367,9	677,0	653,3	96,50	1,84
Centrifugation	6667	7683	1653	21,52	1,15
Fraction liquide (S/L)	5556	5865	653,3	11,14	1,06
Fraction liquide (S/L) recirculée	5188	5188	0,00	0,00	1,00
Eau de procédé	-5188	-5188	0,00	0,00	1,00
Fraction solide (S/L)	1111	1818	1000	55,00	1,64
Lixiviation inertage	6667	7374	1000	13,56	1,11
Eau de procédé	5556	5556	0,00	0,00	1,00
Centrifugation	6667	7374	1000	13,56	1,11
Fraction liquide (S/L)	6124	6124	0,00	0,00	1,00
Fraction liquide (S/L) recirculée	5556	5556	0,00	0,00	1,00
Eau de procédé	-5556	-5556	0,00	0,00	1,00
Fraction solide (S/L)	542,4	1250	1000	80,00	2,30
Rinçage	6667	7374	1000	13,56	1,11
Eau de procédé	6124	6124	0,00	0,00	1,00
Acide phosphorique	57,55	97,27	82,68	85,00	1,69
Centrifugation	6724	7472	1083	14,49	1,11
Fraction liquide (S/L)	6182	6222	82,68	1,33	1,01
Fraction liquide (S/L) recirculée	6124	6124	0,00	0,00	1,00
Eau de procédé	-6124	-6124	0,00	0,00	1,00
Fraction solide (S/L)	542,4	1250	1000	80,00	2,30
Stockage des eaux de lixiviation	5942	6282	718,7	11,44	1,06
Stockage des eaux de rinçage	625,7	665,5	82,68	12,42	1,06
Effluent final de lixiviation	5942	6282	718,7	11,44	1,06
Effluent final de rinçage	625,7	665,5	82,68	12,42	1,06
Solide traité par lixiviation	542,4	1250	1000	80,00	2,30
<b>Bilan de masse (Lixiviation chimique)</b>					
Intrants (total)	7110	8198	1801		
Extrants (total)	7110	8198	1801		
E/I (%)	100,0	100,0	100,0		

**Tableau 5-6 Bilan massique et volumique pour le traitement des effluents par précipitation**

<b>Précipitation</b>	<b>Volume (L)</b>	<b>Masse humide (kg h)</b>	<b>Poids sec (kg sec)</b>	<b>Solides totaux (%p/p)</b>	<b>Densité (kg/L)</b>
Effluent final de lixiviation	5942	6282	718,7	11,44	1,06
Précipitation	14143	14652	930,6	6,35	1,04
Hydroxyde de calcium (chaux inerte)	8132	8295	162,6	1,96	1,02
Peroxyde d'hydrogène	67,86	74,64	49,26	66,00	1,10
Centrifugation	14143	14652	930,6	6,35	1,04
Fraction liquide (S/L)	10909	11095	329,5	2,97	1,02
Fraction solide de traitement	3233	3557	601,1	16,90	1,10
Stockage eaux de traitement	10909	11095	329,5	2,97	1,02
Effluent final de traitement	10909	11095	329,5	2,97	1,02
Séchage des résidus	3233	3557	601,1	16,90	1,10
Concentré métallique	309,4	632,7	601,1	95,00	2,05
Eau évaporée	2924	2924	0,00	0,00	1,00
Effluent final de traitement (1)	10909	11095	329,5	2,97	1,02
Précipitation	11184	11426	439,6	3,85	1,02
Eau de procédé	309,4	309,4	309,4	100	1,00
Centrifugation	11184	11426	439,6	3,85	1,02
Fraction liquide (S/L)	10257	10405	357,9	3,44	1,01
Fraction solide de traitement	927,8	1021	81,65	8,00	1,10
Stockage eaux de traitement	10257	10405	357,9	3,44	1,01
Effluent final de traitement	10257	10405	357,9	3,44	1,01
Séchage des résidus	927,8	1021	81,65	8,00	1,10
<b>Bilan de masse (Traitement des effluents)</b>					
Intrants (total)	25636	26387	1679		
Extrants (total)	25327	26078	1370		
E/I (%)	98,79	98,83	81,58		
<b>Bilan de masse (Global)</b>					
Intrants	33289	35835	4480,88		
Extrants	32980	35525	4171,51		
E/I (%)	99,07	99,14	93,10		

**Tableau 5-7 Bilan massique et volumique pour le traitement des effluents par électrodéposition**

<b>Électrodéposition</b>	<b>Volume (L)</b>	<b>Masse humide (kg h)</b>	<b>Poids sec (kg sec)</b>	<b>Solides totaux (%p/p)</b>	<b>Densité (kg/L)</b>
Effluent final de lixiviation	5942	6282	718,7	11,44	1,06
Précipitation	6307	6714	886,8	13,21	1,06
Hydroxyde de sodium	297,1	356,6	118,9	33,33	1,20
Peroxyde d'hydrogène	67,86	74,64	49,26	66,00	1,10
Centrifugation	6307	6714	886,8	13,21	1,06
Fraction liquide (S/L)	4424	4642	536,7	11,56	1,05
Fraction solide de traitement	1883	2071	350,1	16,90	1,10
Stockage eaux de traitement	4424	4642	536,7	11,56	1,05
Effluent final de traitement	4424	4642	536,7	11,56	1,05
Séchage des résidus	1883	2071	350,1	16,90	1,10
Concentré métallique	180,2	368,5	350,1	95,00	2,05
Eau évaporée	1703	1703	0,00	0,00	1,00
Effluent final de traitement (1)	4424	4642	536,7	11,56	1,05
Précipitation	4424	4642	536,7	11,56	1,05
Électrodéposition	4424	4642	536,7	11,56	1,05
Centrifugation	4424	4642	536,7	11,56	1,05
Fraction liquide (S/L)	4368	4581	478,3	10,44	1,05
Fraction solide de traitement	55,89	61,48	58,40	95,00	1,10
Stockage eaux de traitement	4368	4581	478,3	10,44	1,05
Effluent final de traitement	4368	4581	478,3	10,44	1,05
Séchage des résidus	55,89	61,48	58,40	95,00	1,10
<b>Bilan de masse (Traitement des effluents)</b>					
Intrants	10732	11356	1423		
Extrants	10732	11356	1423		
E/I (%)	100,0	100,0	100,0		
<b>Bilan de masse (Global)</b>					
Intrants	18385	20804	4225		
Extrants	18385	20804	4225		
E/I (%)	100,0	100,0	100,0		

## 5.4 Dimensionnement des équipements

Le bilan de masse établi permet ensuite de passer à l'étape de dimensionnement des équipements pour un scénario spécifique. Pour les deux scénarios de traitement des effluents établis, deux simulations de dimensionnement des équipements ont été réalisées.

Le calcul des différents équipements est fonction de la capacité de traitement déterminée de l'usine (t/j). Différents paramètres doivent être considérés pour le dimensionnement des équipements tels que le temps horaire d'utilisation (TEHU) de l'équipement considéré (min/h), le nombre d'heures d'opération par jour (FHNO) (h/j) et la continuité de l'opération du procédé (24 h sur 24 h ou autrement). Ensuite, les équipements sont souvent surdimensionnés afin de prendre en compte les éventuelles fluctuations opératoires. Un facteur de sécurité (FASE) de 20% est utilisé par défaut.

## 5.5 Coûts d'investissement en capitaux

À partir de la capacité de traitement des équipements calculée, une estimation des coûts en capitaux pour une filière de traitement donnée peut être faite. Dans un premier temps, le coût d'achat et de transport (CATE) peut être estimé pour chacun des équipements en prenant en compte la capacité de l'équipement, le facteur de mise à l'échelle, l'indice Marshall and Swift Equipment Cost Index et la valeur des équipements à l'origine.

Le CATE et les autres dépenses comme les coûts liés aux installations et isolations des équipements, à l'instrumentation et contrôle, au système électrique, etc., constituent la totalité des coûts directs totaux en capitaux (CDTC). À partir du coût direct, les coûts indirects totaux en capitaux (CITC), soit les coûts liés à l'ingénierie et supervision, la dépense de construction, etc. peuvent être déterminés. L'addition des coûts directs, coûts indirects, des frais de gestion de construction et des frais contingents constitue les coûts fixes totaux en capitaux (TCFC). À la fin, le coût total d'investissement (INVE) ([Tableaux 5-8](#) et [5-9](#)) est déterminé à partir des coûts d'INVE et du montant du fond de roulement (TFOR). Dans le cas de l'implantation d'une usine de décontamination des PA, les coûts totaux d'investissement pour les deux méthodes de

traitement des effluents (précipitation et électrodéposition) sont estimés à 26,25 M\$ et 22,13 M\$ respectivement, pour une capacité de traitement de l'usine de 100 t de PA par jour.

**Tableau 5-8 Récapitulatif des coûts totaux d'investissement pour le procédé de décontamination des PA et de valorisation du Zn par précipitation**

Items	Base de calcul	Gamme	Valeur	Coûts (\$Can)
<b>Coûts directs</b>				
Équipements				
Achat et transport des équipements (FOB)		100%		9 618 419 \$
Installation et isolation des équipements	% équipements livrés	19-76%	20	1 923 684 \$
Instrumentation et contrôle	% équipements livrés	3-18%	7,5	721 381 \$
Conduites et tuyauterie	% équipements livrés	7-120%	10	961 842 \$
Système électrique	% équipements livrés	8-25%	10	961 842 \$
Bâtiments de procédés et services	% équipements livrés	18-50%	7,5	721 381 \$
Aménagement du terrain	% équipements livrés	3-22%	0	0 \$
Facilités et services	% équipements livrés	14-70%	10	961 842 \$
Acquisition du terrain	% équipements livrés	4-8%	0	0 \$
Taxes sur les équipements	% équipements livrés		15	1 442 763 \$
Total des coûts directs				17 313 153 \$
<b>Coûts indirects</b>				
Ingénierie et supervision	% équipements livrés	32-43%	15	1 442 763 \$
Dépenses de construction	% équipements livrés	10-43%	15	1 442 763 \$
Total des coûts indirects				2 885 526 \$
Frais de gestion de construction	% capital (directs + indirects)	9-33%	3	605 960 \$
Frais contingents	% capital (directs + indirects)	26-42%	10	2 019 868 \$
Total des coûts fixes en capitaux				22 824 507 \$
Fonds de roulement	% coûts fixes en capitaux	15%	15	3 423 676 \$
Total du coût d'investissement				26 248 183 \$

**Tableau 5-9 Récapitulatif des coûts totaux d'investissement par le procédé de décontamination des PA et de valorisation du Zn par électrodéposition**

Items	Base de calcul	Gamme	Valeurs	Coûts (\$Can)
<b>Coûts directs</b>				
Équipements				
Achat et transport des équipements (FOB)		100%		8 107 662 \$
Installation et isolation des équipements	% équipements livrés	19-76%	20	1 621 532 \$
Instrumentation et contrôle	% équipements livrés	3-18%	7,5	608 075 \$
Conduites et tuyauterie	% équipements livrés	7-120%	10	810 766 \$
Système électrique	% équipements livrés	8-25%	10	810 766 \$
Bâtiments de procédés et services	% équipements livrés	18-50%	7,5	608 075 \$
Aménagement du terrain	% équipements livrés	3-22%	0	0 \$
Facilités et services	% équipements livrés	14-70%	10	810 766 \$
Acquisition du terrain	% équipements livrés	4-8%	0	0 \$
Taxes sur les équipements	% équipements livrés		15	1 216 149 \$
Total des coûts directs				14 593 791 \$
<b>Coûts indirects</b>				
Ingénierie et supervision	% équipements livrés	32-43%	15	1 216 149 \$
Dépenses de construction	% équipements livrés	10-43%	15	1 216 149 \$
Total des coûts indirects				2 432 298 \$
Frais de gestion de construction	% capital (directs + indirects)	9-33%	3	510 783 \$
Frais contingents	% capital (directs + indirects)	26-42%	10	1 702 609 \$
Total des coûts fixes en capitaux				19 239 481 \$
Fonds de roulement	% coûts fixes en capitaux	15%	15	2 885 922 \$
Total du coût d'investissement				22 125 403 \$

## 5.6 Revenus

L'estimation des revenus d'exploitation prend en considération les revenus issus de la gestion des poussières d'EAF ainsi que les revenus liés aux produits finaux générés lors du traitement des effluents (précipitation ou précipitation/électrodéposition). Les revenus de gestion des poussières d'EAF ont été estimés à 100 \$CAN/t en se basant sur les coûts de gestion des déchets solides variant entre 40 et 150 \$CAN/t lors de l'enfouissement ou de l'incinération (Environment Canada, 2004). Les revenus de la valorisation des poussières d'EAF ont été estimés en se basant sur 1 t de poussières d'EAF traité à la sortie du procédé de décontamination (lixiviation + traitement des effluents) pour une tonne métrique d'EAF entrant dans le procédé. Les revenus du procédé de décontamination des poussières d'EAF et de traitement des effluents par précipitation sont donc estimés à 302 \$CAN/t, alors que les revenus du procédé de décontamination des poussières d'EAF et de traitement des effluents par électrodéposition sont de 502 \$CAN/t.

## 5.7 Bilan des coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé

Les [Tableaux 5-10](#) et [5-11](#) ainsi que les [Annexes 2](#) et [3](#) présentent le bilan des coûts totaux du procédé développé au cours de ce projet et ce, pour différents scénarios de traitement des effluents. La consommation en produits chimiques varie en fonction des teneurs initiales en métaux présents dans les PA ainsi que des conditions opératoires utilisées lors de l'application du procédé, notamment la concentration en produits chimiques. Les revenus du procédé de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF développé ont été déterminés en additionnant les coûts de gestion des poussières d'EAF estimés à 100 \$CAN/t et le profit engendré par les produits finaux du procédé, à savoir le précipité de  $Zn(OH)_2$  pour le traitement par précipitation et la poudre de Zn métallique obtenue lors du traitement par électrodéposition. Cependant, le procédé de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF ne s'avère pas très compétitif par rapport aux modes actuels de gestion de ces déchets chez Arcelor Mittal Montréal dont les coûts varient entre 50 et 60 \$CAN/t. La possibilité de l'enfouissement à faible coût peut faire l'objet de changement à tout moment selon

l'autorisation de gouvernement. Ainsi, avec la prolifération de ce procédé, le marché du procédé peut s'ouvrir à l'échelle internationale.

Selon les [Tableaux 5-10](#) et [5-11](#), quel que soit le mode de traitement des effluents appliqué (précipitation ou électrodéposition) dans le procédé de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF, le procédé est en déficit. En général, le traitement par électrodéposition s'avère plus avantageux que le traitement par précipitation d'un point de vue économique. Le déficit minimum pour le procédé incluant le traitement par précipitation est de 268 \$CAN/t, alors que le déficit minimum estimé pour le procédé incluant le traitement par électrodéposition est de 7 \$CAN/t. Par conséquent, le mode de traitement des effluents par électrodéposition semble avoir davantage de possibilités de développement à l'échelle industrielle. De plus, des simulations ont été réalisées en faisant varier la capacité de traitement de l'usine de 50 à 200 t/j. Une diminution des coûts totaux de 491 \$CAN/t à 368 \$CAN/t peut être observée pour le procédé incluant le traitement des effluents par précipitation-coagulation et de 220 \$CAN/t à 107 \$CAN/t pour le procédé incluant le traitement des effluents par électrodéposition. La capacité d'usine dépend majoritairement de la quantité de poussières d'EAF à traiter. Une prolifération du procédé à l'échelle internationale peut faire diminuer significativement le montant des coûts totaux estimés. De plus, une allocation du gouvernement envers les entreprises concernées peut être aussi une solution envisageable pour régler le problème de déficit du procédé, si le procédé est accepté par le gouvernement en tant que solution à long terme pour la décontamination et la valorisation des poussières d'EAF.

**Tableau 5-10 Bilan des coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé par lixiviation acide des poussières d'EAF et traitement des effluents par précipitation (Procédé 1) en fonction de la capacité de traitement de l'usine (revenus de Zn(OH)<sub>2</sub> est estimé à 1,2 \$/kg)**

Coûts et revenus (\$/t)	Capacité de l'usine (t/j)			
	50	100	150	200
<b>Coûts directs</b>				
Produits chimiques				
Acide sulfurique	63,30	63,30	63,30	63,30
Acide phosphorique	80,67	80,67	80,67	80,67
Hydroxyde de sodium	38,53	38,53	38,53	38,53
Hydroxyde de calcium	17,89	17,89	17,89	17,89
Peroxyde d'hydrogène	78,82	78,82	78,82	78,82
Main d'œuvre	44,88	24,05	16,69	12,89
Utilités				
Électricité	23,06	22,82	22,72	22,66
Eau	3,31	3,31	3,31	3,31
Carburant	52,11	52,11	52,11	52,11
Déchets (Transport + Gestion)	75,31	75,31	75,31	75,31
Autres	29,12	21,92	18,55	16,51
Sous-total	507,0	478,7	467,9	462,0
<b>Coût indirects et généraux</b>	<b>186,0</b>	<b>141,0</b>	<b>120,5</b>	<b>108,0</b>
<b>Coûts totaux</b>	<b>693,0</b>	<b>619,7</b>	<b>588,4</b>	<b>570,0</b>
<b>Revenus</b>	<b>201,8</b>	<b>201,8</b>	<b>201,8</b>	<b>201,8</b>
<b>Déficits (-)/Bénéfices (+)</b>	<b>-491</b>	<b>-418</b>	<b>-386</b>	<b>-368</b>

**Tableau 5-11 Bilan des coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé par lixiviation acide des poussières d'EAF et traitement des effluents par précipitation/électrodéposition (Procédé 2) en fonction de la capacité de traitement de l'usine (revenus de Zn métallique est estimé à 5 \$/kg)**

Coûts et revenus (\$/t)	Capacité de l'usine (t/j)			
	50	100	150	200
<b>Coûts directs</b>				
Produits chimiques				
Acide sulfurique	63,30	63,30	63,30	63,30
Acide phosphorique	80,67	80,67	80,67	80,67
Hydroxyde de sodium	41,60	41,60	41,60	41,60
Hydroxyde de calcium	-	-	-	-
Peroxyde d'hydrogène	78,82	78,82	78,82	78,82
Main d'œuvre	32,16	25,85	17,94	13,85
Utilités				
Électricité	39,23	39,02	38,94	38,89
Eau	3,15	3,15	3,15	3,15
Carburant	23,17	23,17	23,17	23,17
Déchets (Transport + Gestion)	64,73	64,73	64,73	64,73
Autres	41,77	18,99	15,98	14,22
Sous-total	468,6	439,3	428,3	422,4
<b>Coût indirects et généraux</b>	<b>158,4</b>	<b>120,1</b>	<b>102,7</b>	<b>92,03</b>
<b>Coûts totaux</b>	<b>627,0</b>	<b>559,4</b>	<b>531,0</b>	<b>514,4</b>
<b>Revenus</b>	<b>407,1</b>	<b>407,1</b>	<b>407,1</b>	<b>407,1</b>
<b>Déficits (-)/Bénéfices (+)</b>	<b>-220</b>	<b>-152</b>	<b>-124</b>	<b>-107</b>

Les coûts du procédé de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF développé ne sont pas compétitifs par rapport au mode de gestion actuel de ces déchets, à savoir l'enfouissement avec des coûts allant de 50 à 60 \$CAN/t. Afin de rendre le procédé de décontamination développé plus intéressant d'un point de vue économique, il est important d'identifier les secteurs les plus coûteux et de déterminer s'il est possible d'en réduire les coûts. Concernant la répartition des dépenses pour l'exploitation du procédé de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF, les coûts d'investissement totaux (64,6 \$CAN/t pour le Procédé 1 et 54,6 \$CAN/t pour le Procédé 2) inclus dans les coûts indirects et généraux

représentent environ 20% des coûts totaux et ce, pour les deux procédés proposés. Ces coûts en investissement sont difficiles à réduire. Les coûts liés à la main d'œuvre d'opération et de supervision (entre 12,9 et 44,89 \$CAN/t pour le Procédé 1 et entre 13,9 et 32,2 \$CAN/t pour le Procédé 2) et les coûts reliés à la consommation en électricité, en eau et en carburant sont des paramètres de dépenses relativement fixes, difficiles à réduire. Par contre, les coûts reliés aux produits chimiques, estimés à 279 \$CAN/t pour le Procédé 1 et 264 \$CAN/t pour le Procédé 2, représentent autour de la moitié des coûts totaux (570 \$CAN/t pour le Procédé 1 et 514 \$CAN/t pour le Procédé 2) des procédés développés. Des améliorations peuvent être apportées afin de réduire les consommations en produits chimiques. Par exemple, le remplacement d'acide sulfurique commercial par de l'acide sulfurique industriel usagé pourrait permettre de diminuer les coûts en acide de 63,3 \$CAN/t à près de la moitié. De plus, l'acide phosphorique utilisé lors de l'étape d'inertage peut être remplacé par des engrais contenant du P ou par d'autres formes de P moins coûteuses afin de réduire de manière importante les coûts directs liés à l'utilisation d'acide phosphorique qui sont actuellement de 80,7 \$CAN/t. Les coûts liés au traitement des effluents et notamment à l'utilisation de NaOH pour l'ajustement du pH pourraient éventuellement être réduits. En effet, une substitution de NaOH par d'autres agents neutralisants tels que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , qui coûtent moins cher et qui ont des efficacités de traitement similaires, peut être une solution pour réduire les coûts liés à l'utilisation de NaOH qui sont actuellement estimés à 40,6 \$CAN/t. Les coûts liés au transport et à la gestion des déchets (boues métalliques) issus du procédé de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF sont estimés à 75,3 \$CAN/t pour le Procédé 1 et à 64,7 \$CAN/t pour le Procédé 2. Ces coûts pourraient éventuellement être réduits en évaluant leur potentiel de recyclage en industrie ou dans le domaine de la construction des routes.

Éventuellement, le développement du procédé et une augmentation de la capacité de traitement de l'usine, les coûts indirects et d'investissement par tonne de poussières d'EAF pourraient être réduits. Par exemple, une augmentation de la capacité usine, de 50 t/j à 200 t/j, permettrait de diminuer les coûts totaux du Procédé 1 de 693 \$CAN/t à 570 \$CAN/t et de 627 \$CAN/t à 514 \$CAN/t pour le Procédé 2.



## 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Au cours des dernières décennies, la production de PA issues de la fabrication d'acier à l'aide d'un four à arc électrique (EAF) a représenté un problème international dû à la généralisation de ce mode de fabrication de l'acier à travers le monde. À l'échelle internationale, plus de 3,7 Mt de PA sont produites chaque année. Les poussières d'EAF, composées principalement d'oxydes métalliques (Zn, Fe, Ca, etc.), sont considérées comme des déchets dangereux par différents organismes gouvernementaux au Canada et à l'international comme l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis (USEPA), en raison du potentiel de risque de lixiviation des métaux toxiques présents dans les résidus, tels que le Cr et le Pb (Donald *et al.*, 1996, Havlik *et al.*, 2012). Cependant, la présence en fortes concentrations de Zn, ayant un grand potentiel de valorisation, et le risque de lixiviation du Pb dans l'environnement sont les deux enjeux majeurs motivant le développement d'un procédé hydrométallurgique de décontamination et de valorisation des PA.

Des procédés hydrométallurgiques de lixiviation en milieu acide et basique ont été étudiés au cours de ce projet de recherche afin de favoriser la valorisation et la décontamination des PA. Ce procédé de traitement se compose de plusieurs étapes de lixiviation et de plusieurs étapes de rinçage. La lixiviation en milieu basique réalisée en présence d'hydroxyde de sodium a été abandonnée en raison des faibles rendements de solubilisation obtenus pour le Pb et le Zn sur l'ensemble du domaine expérimental testé. Après avoir réalisé de nombreux essais de caractérisation, des études cinétiques de solubilisation des composés inorganiques et d'optimisation des conditions opératoires à l'aide d'un plan d'expériences (Box Behnken) en milieu acide ont été réalisés. Les résultats obtenus mettent en évidence que la concentration en  $H_2SO_4$ , la densité de pulpe et le nombre d'étapes de lixiviation ont un effet significatif sur la solubilisation du Zn et du Mn présents dans ces résidus. Selon les équations mathématiques obtenues à l'aide du logiciel des plans d'expériences, la concentration en  $H_2SO_4$  et l'augmentation du nombre d'étapes de lixiviation de 1 vers 2 ont un effet significatif positif sur la solubilisation des métaux alors que la densité de pulpe possède un effet négatif. Les meilleurs rendements de solubilisation du Zn obtenus ont été de l'ordre de 70% dans les

conditions optimales définies à savoir, trois étapes de lixiviation ( $[H_2SO_4] = 1\text{ N}$ , ratio S/L = 15%,  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Le Pb, quant à lui, reste toujours insoluble et ce, quel que soit les conditions de lixiviation acide appliquées et les teneurs mesurées lors des tests TCLP réalisés sur les résidus finaux indiquent un dépassement de la norme définie pour le Pb. Afin de diminuer la disponibilité du Pb présent dans les poussières d'EAF, une étape d'inertage du Pb en présence d'acide phosphorique a été réalisée en aval des étapes de lixiviation en milieu acide. Après cette étape d'inertage, les critères des tests TCLP réalisés sur les résidus finaux sont respectés pour le Pb; les résidus finaux peuvent donc être considérés comme non dangereux pour l'environnement selon les exigences du gouvernement du Québec. Cependant, une optimisation du procédé d'inertage devra être réalisée dans des travaux ultérieurs, en faisant varier la nature (phosphore de roche, amendement de phosphore et leur combinaison) et la quantité utilisée de phosphore, dans le but de réduire les coûts du procédé liés à l'utilisation d'acide phosphorique et d'améliorer l'efficacité d'inertage du Pb présent dans les poussières d'EAF. Une ou plusieurs étapes de rinçage à l'eau ont été réalisées entre les étapes de lixiviation acide et d'inertage du Pb et à la fin du procédé hydrométallurgique afin de neutraliser les résidus et d'optimiser les rendements d'enlèvement des métaux présents dans les résidus. Le nombre d'étapes de rinçage reste encore à étudier afin d'identifier les meilleures conditions opératoires.

Une étude de traitement des effluents concentrés en Zn, générés au cours du procédé de lixiviation acide a été menée afin de développer une filière de traitement permettant la récupération du Zn présent dans les PA sous une forme valorisable (Zn métallique,  $Zn(OH)_2$ , etc.). Deux modes de récupération du Zn basés sur la précipitation sélective et/ou l'électrodéposition ont été étudiés. La précipitation sélective qui est composée de trois étapes (oxydation et précipitation du Fe à  $\text{pH} = 4$ , dilution, précipitation du Zn à  $\text{pH} = 7$ ) s'avère être très efficace pour récupérer le Zn sous forme d'un précipité d'hydroxyde ayant une pureté de 98,3% pour le produit final  $Zn(OH)_2$  lors de l'utilisation de  $Ca(OH)_2$  et de NaOH comme agent de précipitation et de l'application d'une dilution par un facteur de 2 sur le surnageant issu de l'étape de précipitation du Fe à  $\text{pH} = 4$ .

Pour les essais réalisés par électrodéposition sur le surnageant 1, plus de 75% du Zn présent en solution a été déposé sur la cathode en acier inoxydable après 150 min d'électrodéposition avec une intensité de courant fixée à 10 A (densité de courant = 11,4 mA/cm<sup>2</sup>). Le traitement des effluents issus des étapes de lixiviation par électrodéposition a permis d'obtenir une poudre de zinc métallique sur la cathode en acier ayant une pureté de plus de 99%. Un temps de rétention d'électrodéposition plus longtemps (> 150 min), l'augmentation du nombre de cathodes ou la réalisation d'une seconde étape est recommandé pour les essais d'électrodéposition, étant donné que 25% du Zn reste en solution afin d'améliorer la récupération de cet élément. Ainsi, les résultats intéressants et prometteurs obtenus concernant le traitement et la valorisation des PA encouragent l'applicabilité de ce procédé à plus grande échelle afin d'étudier les performances et la robustesse de ce procédé de remédiation à l'échelle pilote afin de consolider les observations réalisées à l'échelle laboratoire.

En se basant sur les conditions optimales obtenues ci-dessus, l'étude technico-économique a été réalisée sur les procédés de traitement optimaux. Le revenu total d'exploitation du procédé par lixiviation acide des poussières d'EAF et traitement des effluents par précipitation/électrodéposition (Procédé 2) avec une capacité de traitement de l'usine de 200 t/j est estimée comme étant le plus favorable d'un point de vue économique, même si cette filière présente un déficit de 107 \$/t.

Pourtant, quelques recommandations peuvent être apportées afin de poursuivre le développement de ce procédé de décontamination et de valorisation des poussières d'EAF :

- Optimiser les conditions opératoires de l'inertage du Pb en faisant varier la nature (phosphore de roche, l'amendement de phosphore et leur combinaison) et le dosage utilisé de P afin d'accroître l'immobilisation du Pb et de diminuer les coûts en produits chimiques.
- Tester d'autres agents d'oxydation pour oxyder les ions ferreux lors de l'étape de précipitation à pH = 4, tels que les bactéries oxydant le fer (ex. *Acidithiobacillus ferrooxidans*) qui nécessite un temps de réaction plus long, mais qui pourrait être plus

intéressantes d'un point de vue économique. Le pH d'oxydation est ainsi un paramètre délicat à étudier pour évaluer son influence sur la précipitation sélective du fer.

- Réaliser des essais de décontamination en mode contre-courant en recirculant les effluents issus des étapes de lixiviation, de rinçage et de précipitation afin de réduire la consommation en produits chimiques et, par conséquent, les coûts du procédé.
- Étudier à plus grande échelle la séparation S/L des boues métalliques et la déshydratation des précipités de Zn obtenus. La méthode de séparation S/L sur filtre-presses pourrait être envisagée afin de réduire les coûts liés à la centrifugation (testée au cours de ce projet).
- Économiser sur les coûts liés aux produits chimiques tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique (utilisation d'acides usagés) et l'hydroxyde de sodium (remplacement par  $\text{Ca(OH)}_2$  ou  $\text{Mg(OH)}_2$ ).
- Évaluer le potentiel de recyclage des boues métalliques contenant le Fe dans l'industrie ou la construction de route afin de réduire les coûts liés au transport et à la gestion de ces déchets.

## 7 RÉFÉRENCES

- Acharya R, Ghosh MK, Anand S & Das RP (1999) Leaching of metals from Indian ocean nodules in  $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$  medium. *Hydrometallurgy* 53(2):169-175.
- Adeline T (2006) *Optimisation de la précipitation des métaux lourds en mélange et valorisation des boues d'hydroxyde métalliques obtenues: Application aux effluents de traitement de surfaces*. Mémoire de thèse, France, 295 p.
- AISI (2014) *The Basic Oxygen Steelmaking (BOS) Process*. Association of iron and steel institute. Disponible à l'adresse: <https://www.steel.org/Making%20Steel/How%20Its%20Made/Processes/Processes%20Info/The%20Basic%20Oxygen%20Steelmaking%20Process.aspx>. Consulté le 07-08-2014.
- Amit C (2010) *Sponge Iron Production By Direct Reduction Of Iron Oxide*. PHI Learning Pvt. Ltd. 26-31 p. <https://books.google.ca/books?id=lcT6-tg1uz4C&dq=primus+process&hl=fr> Consulté le 04-04-2015
- APHA (1998) Standard methods for examination of water and wastewater. *American Public Health Association, Washington, DC, USA, 541 p.*
- Aslan N & Cebeci Y (2007) Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. *Fuel* 86(1–2):90-97.
- Assis G (1998) Emerging pyrometallurgical processes for zinc and lead recovery from zinc-bearing waste materials. *Zinc and Lead Processing Symposium, Calgary, Canada.*
- ATSDR (2007) Toxicological profile for lead. U.S. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Public Health Service USDO, Washington, DC, USA, 582 p.
- Baik D & Fray D (2000) Recovery of zinc from electric-arc furnace dust by leaching with aqueous hydrochloric acid, plating of zinc and regeneration of electrolyte. *mineral Processing and Extractive Metallurgy* 109(3):121-128.
- Bisson M, Diderich R & Hulot C (2005) Zinc et ses dérivés. INERIS, France, 69 p.
- Blais J (2013) Assainissement des eaux usées. Notes de cours, Institut National de la Recherche Scientifique, Québec, QC, Canada, 726 p.
- Blais J, Djedidi Z, Cheikh R, Tyagi R & Mercier G (2008) Metals Precipitation from Effluents: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 12(3):135-149.
- Borode J & Ndlovu S (2006) Sulphuric acid leaching of zinc and copper from Nigerian complex sulphide ore in the presence of hydrogen peroxide, *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 106, 6 p.
- Brown S, Christensen B, Lombi E, McLaughlin M, McGrath S, Colpaert J & Vangronsveld J (2005) An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environmental Pollution* 138(1):34-45.

- Cao X, Ma LQ, Rhue DR & Appel CS (2004) Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. *Environmental Pollution* 131(3):435-444.
- CEAEQ (2003a) Détermination des métaux et du phosphore dans les sédiments: méthode par spectrométrie d'émission au plasma d'argon après minéralisation acide MA.205-Mét/P 1.0.18, ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 18 p.
- CEAEQ (2003b) Méthode d'analyse: Détermination de la matière organique par incinération:méthode de perte au feu (PAF). MA. 1010-PAF 1.0:9, ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 9 p.
- CEAEQ (2012) Méthode d'analyse: Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques. ministère de l'Environnement du Québec, Québec, QC, Canada, 17 p.
- Charpentier PE, Laurent R & Cyril T (2008) Traitement d'extraction des métaux lourds. *Techniques de l'ingénieur Innovations - Matériaux avancés* base documentaire: TIB186DUO(ref. article: in70), France, 11 p.
- Chen, Wright JV, Conca JL & Peurrung LM (1997) Effects of pH on Heavy Metal Sorption on mineral Apatite. *Environ Sci Technol* 31(3):624-631.
- Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 38(1):11-41.
- Chen M, Ma LQ, Singh SP, Cao RX & Melamed R (2003) Field demonstration of in situ immobilization of soil Pb using P amendments. *Advances in Environmental Research* 8(1):93-102.
- Colombano SS A, Guerin V & Bataillard P (2010) Quelles techniques pour quels traitements, Disponible à l'adresse : [http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Quelle\\_technique\\_quel\\_traitement-brgm-v-final.pdf](http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Quelle_technique_quel_traitement-brgm-v-final.pdf). Consulté le 02-07- 2015.
- Coudert L (2013) *Décontamination de déchets de bois traité à base de composés cuivrés en vue de leur revalorisation*, Mémoire de docotrat, INRS-ETE, Québec, QC, Canada, 320 p.
- Coudert L, Blais J, Mercier G, Morris P, Gastonguay L, Janin A & Zavisca F (2013) Optimization of Copper Removal from ACQ-, CA-, and MCQ-Treated Wood Using an Experimental Design Methodology. *Journal of Environmental Engineering* 139(4):576-587.
- Couillard D & Mercier G (1992) Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *The Canadian journal of chemical engineering* 70:1021-1029.
- Crannell BS, Eighmy TT, Krzanowski JE, Eusden Jr JD, Shaw EL & Francis CA (2000) Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate. *Waste Management* 20(2-3):135-148.
- CREUST (1993) Caractérisation et technologies de traitement des poussières d'aciérage à Sorel-Tracy, Rapport du Ministère de l'environnement, Contrecoeur, Québec, Canada, 500 p.

- Curvat D (2013) *Impact d'une carence martiale sans anémie sur la performance sportive, intérêt d'une supplémentation? Mémoire de Doctorat, Université Joseph Fourier Grenoble, France, 138 p.*
- De Araújo JA & Schalch V (2014) Recycling of electric arc furnace (EAF) dust for use in steel making process. *Journal of Materials Research and Technology* 3(3):274-279.
- Debela F, Arocena J, Thring R & Whitcombe T (2010) Organic acid-induced release of lead from pyromorphite and its relevance to reclamation of Pb-contaminated soils. *Chemosphere* 80(4):450-456.
- Derda W & Mierzwa K (2009) The thermal treatment of electric arc furnace dust under low gas phase pressure. *Metallurgija*, 48(2):91-94.
- Deugnier Y, Moirand R & Mendler M (2000) *Surcharges en fer non hémochromatosiques*, Cours de l'université médicale virtuelle francophone, Disponible à l'adresse : <http://campus.cerimes.fr/rhumatologie/enseignement/rhumato33/site/html/cours.pdf> Consulté le 02-07-2015.
- Donald JR & Pickles CA (1996) Reduction of electric arc furnace dust with solid iron powder. *Canadian Metallurgical Quarterly* 35(3):255-267.
- Dreisinger D, Peters E & Morgan G (1990) The hydrometallurgical treatment of carbon steel electric arc furnace dusts by the UBC-Chaparral process. *Hydrometallurgy* 25(2):137-152.
- Dutra AJB, Paiva PRP & Tavares LM (2006) Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *minerals Engineering* 19(5):478-485.
- Duval J (1993) AGRO-BIO - 310 - 05 Ecological Agriculture Projects, McGill University (Macdonald Campus) - Le Phosphate de Roche. Disponible à l'adresse : <http://eap.mcgill.ca/agrobio/ab310-05.htm>. Consulté le 25-05-2015.
- Dvorak P & Jandova J (2005) Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash. *Hydrometallurgy* 77(1-2):29-33.
- Environnement Canada (2014) Code de pratiques pour réduire les émissions fugitives de matières particulaires totales et de composés organiques volatils provenant du secteur de l'acier, du fer et de l'ilménite, Environnement Canada, Canada, 28 p.
- ESDEP (2002) *Métallurgie appliquée: Les procédés de fabrication et de laminage des aciers*, European Steel Design Education Programme, 21 p.
- Farfel MR, Orlova AO, Chaney RL, Lees PSJ, Rohde C & Ashley PJ (2005) Biosolids compost amendment for reducing soil lead hazards: a pilot study of Orgro® amendment and grass seeding in urban yards. *Science of The Total Environment* 340(1-3):81-95.
- Fathi H (1997) *Handbook of extractive metallurgy*. Wiley-VCH, 2000 p.
- Freeman MHM, C.R (2008) A comprehensive review of copper-based wood preservatives: with a focus on new micronized or dispersed copper systems. *Forest products journal* 58(11): 7.

- Gouvernement du Québec (2015) Règlement sur les matières dangereuses - Loi sur la qualité de l'environnement. Disponible à l'adresse: [http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q\\_2/Q2R32.HTM](http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R32.HTM), Consulté le 15-05-2015.
- Guezennec A (2004) *La formation des poussières de Four Électrique d'Acierie: De la Genèse des particules à leur évolution morphologique*. 242 p
- Havlik T, Kukurugya F, Orac D & Parilak L (2012) Acidic Leaching of EAF Steelmaking Dust. *World of Metallurgy* 65(no.1):48-57.
- Havlik T, Turzakova M, Stopic S & Friedrich B (2005) Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 77(1-2):41-50.
- Havlik T, Vidor e Souza B, Bernardes AM, Schneider IA & Miskufova A (2006) Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. *Journal of hazardous materials* 135(1-3):311-318.
- Haynes WM (2015) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. ISBN 978-0-8493-0488-0, USA, 476 p.
- Heiri O, Lotter A & Lemcke G (2001) Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results. *Journal of Paleolimnology* 25(1):101-110.
- Hoang Trung Z (2007) *Hydrometallurgical treatment of steelmaking dusts*. Mémoire de thèse de l'université technique de Kosice, Slovénie, 89 p.
- Holloway PC & Etsell TH (2008) Evaluation of options for metal recovery from altasteel EAF dust. *Canadian Metallurgical Quarterly* 47(2):149-162.
- Hughes S, Reuter MA, Baxter R & Kaye A (2008) Ausmelt technology for lead and zinc processing. *Proceedings: Lead and Zinc*:25-29.
- International Zinc Association (2010) Le zinc, un matériau durable. International Zinc Association. Disponible à l'adresse: <http://www.galvaunion.com/pdf/zinc-materiau-durable.pdf>. Consulté le 02-07-2015.
- Jha MK, Kumar V & Singh RJ (2001) Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resour Conserv Recy* 33(1):1-22.
- Jin YP, Wu YH, Cao JL & Wu YY (2014) Optimizing decolorization of Methylene Blue and Methyl Orange dye by pulsed discharged plasma in water using response surface methodology. *J Taiwan Inst Chem E* 45(2):589-595.
- Jin F & Al-Tabbaa A (2014) Evaluation of novel reactive mgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc. *Chemosphere* 117(0):285-294.
- Jones JAT, Bowman B & Lefrank PA (1998) *The Making, Shaping and Treating of Steel*. The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, USA, 767 p.

- Jun S, Irudayaraj J, Demirci A & Geiser D (2003) Pulsed UV-light treatment of corn meal for inactivation of *Aspergillus niger* spores. *International Journal of Food Science & Technology* 38(8):883-888.
- Keating J & Wright P (1994) Plomb. Dans: Annuaire des minéraux du Canada: Aperçu et perspectives. Canada Ottawa, ON, Canada, 21 p.
- Laforest G & Duchesne J (2006) Characterization and leachability of electric arc furnace dust made from remelting of stainless steel. *Journal of hazardous materials* 135(1-3):156-164.
- Langova S & Matysek D (2010) Zinc recovery from steel-making wastes by acid pressure leaching and hematite precipitation. *Hydrometallurgy* 101(3-4):171-173.
- Langová Š, Riplová J & Vallová S (2007) Atmospheric leaching of steel-making wastes and the precipitation of goethite from the ferric sulphate solution. *Hydrometallurgy* 87(3-4):157-162.
- Lillo DCP & Viveros RV (2010) Alkaline electro-hydrometallurgical process for Zn extraction from electric arc furnace dust. Patents US7815709, 25 p.
- Ma G, Fan W, Xue Z, Wang W & Tang H (2010) Leachability and fractionation of heavy metals in stainless steelmaking plant dusts. *Acta Metallurgica Sinica-English Letters* 23(4):267-276.
- Ma QY, Logan TJ & Traina SJ (1995) Lead Immobilization from Aqueous Solutions and Contaminated Soils Using Phosphate Rocks. *Environ Sci Technol* 29(4):1118-1126.
- Ma QY, Logan TJ, Traina SJ & Ryan JA (1994a) Effects of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> on Pb<sup>2+</sup> Immobilization by Hydroxyapatite. *Environ Sci Technol* 28(3):408-418.
- Ma QY, Traina SJ, Logan TJ & Ryan JA (1994b) Effects of Aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb Immobilization by Hydroxyapatite. *Environ Sci Technol* 28(7):1219-1228.
- Ma QY, Traina SJ, Logan TJ & Ryan JA (1993) In situ lead immobilization by apatite. *Environ Sci Technol* 27(9):1803-1810.
- McGowen SL, Basta NT & Brown GO (2001) Use of Diammonium Phosphate to Reduce Heavy Metal Solubility and Transport in Smelter-Contaminated Soil. *J. Environ. Qual.* 30(2):493-500.
- Melamed R, Cao X, Chen M & Ma LQ (2003) Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Science of The Total Environment* 305(1-3):117-127.
- Metahni S (2014) *Décontamination à l'échelle pilote des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes*. Mémoire de Maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada, 188 p.
- Michel T (2014) Exigences techniques pour la réalisation du projet d'établissement d'un lieu de dépôt définitif de poussières d'aciérage sur le territoire de la ville de Contrecoeur par ArcelorMittal Montréal inc. *Dossier 3211-21-011:17*, Québec, QC, Canada, 15 p.

- Michio N (2011) New EAF dust treatment process: ESPF. *Steel Plantech*, Event 2013 SEASI Conference & Exhibition, 2 p.
- Milliard A (2011) *Méthodologie combinant la fusion automatisée à la chromatographie d'extraction pour la dissolution de l'uranium dans des échantillons environnementaux pour la détermination par spectrométrie de masse*. Mémoire de ??, Université Laval, Québec, QC, Canada, 11 p.
- Miquel G (2001) Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 365 p.
- Miretzky P & Fernandez-Cirelli A (2008) Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. *Environ Chem Lett* 6(3):121-133.
- Mocellin J, Mercier G, Morel JL, Blais JF & Simonnot MO (2015) Factors influencing the Zn and Mn extraction from pyrometallurgical sludge in the steel manufacturing industry. *Journal of Environmental Management* 158(0):48-54.
- Morcali M, Yucel O, Aydin A & Derin B (2012) Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace. *Journal of mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 48(2):173-184.
- Myers RH & Montgomery DC (1988) Response surface methodology. Ed. Taylor & Francis, , John Wiley & Sons inc., USA, 1247 p.
- OCDE (1993) Risk reduction monograph no. 1: lead. Background and national experience with reducing lead. Organisation de coopération et de développement économiques, 277 p.
- Olper M, Fracchia PL & Maccagni M (1993) *Process for recovering zinc and lead from dusts from electrical steel works and for recycling said purified metals to the furnace, and installation for implementing said process*. Brevet EP 551 155.
- Oreščanin V, Mikelić L, Sofilić T, Rastovčan-Mioč A, Užarević K, Medunić G, Elez L & Lulić S (2007) Leaching properties of electric arc furnace dust prior/following alkaline extraction. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 42(3):323-329.
- Orhan G (2005) Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy* 78(3-4):236-245.
- Oustadakis P, Tsakiridis PE, Katsiapi A & Agatzini-Leonardou S (2010) Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD): Part I: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. *Journal of hazardous materials* 179(1-3):1-7.
- Panagapko D (2009) Annuaire des minéraux du Canada 2009 - Plomb. Édit Ressources Naturelles Canada, Ottawa, ON, Canada, Disponible à l'adresse : <https://www.rncan.gc.ca/mines-materiaux/marches/annuaire-mineraux-canada/2009/8483>. Consulté le 02-07-2015.

- Reliasoft Corporation (2011) Box-Behnken Designs for Optimizing Product Performance. Ed. *Reliability Hotwire*, Disponible à l'adresse: <http://www.weibull.com/hotwire/issue130/hottopics130.htm>. Consulté le 30-06-2015.
- Ricardo VV & Duberlis CPL (2008) *Alkaline electro-hydrometallurgical process for Zn extraction from electric arc furnace dust*. Espagne, EP 1878806A2, 25 p.
- Rizet L & Charpentier P (2000) Métallurgie extractive - Hydrométallurgie. *Edition techniques de l'ingénieur*, M2 235:1-14.
- Salihoglu G, Pinarli V, Salihoglu NK & Karaca G (2007) Properties of steel foundry electric arc furnace dust solidified/stabilized with Portland cement. *Journal of Environmental Management* 85(1):190-197.
- Santé Canada (2013) Rapport final sur l'état des connaissances scientifiques concernant les effets du plomb sur la santé humaine. Santé Canada, Canada, 115 p.
- Santisteban J, Mediavilla R, López-Pamo E, Dabrio C, Zapata MB, García MJ, Castaño S & Martínez-Alfaro P (2004) Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? *Journal of Paleolimnology* 32(3):287-299.
- Scheckel kg, Ryan JA, Allen D & Lescano NV (2005) Determining speciation of Pb in phosphate-amended soils: method limitations. *Science of The Total Environment* 350(1):261-272.
- Serbent H, Reuter G, Schnabel W & Kossek G (1980) *Waelz process of volatilizing zinc and lead from iron oxide-containing materials* Brevet 4,238,222.
- Shakeel F, Haq N, Alanazi FK & Alsarra IA (2014) Development of dilutable green nanoemulsions for removal of Eriochrome black T from aqueous solution and optimization by Box-Behnken design. *Journal of Molecular Liquids* 196(0):340-347.
- Shawabkeh RA (2010) Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust. *Hydrometallurgy* 104(1):61-65.
- Sidbec-Dosco Inc. (1990) Entreposage des poussières d'aciérage. Rapport interne Arcelor Mittal, Canada, 42 p.
- SRI (2013) Steel: North America's Most Recycled Material 2013 *Steel Recycling Rates* Disponible à l'adresse: <http://www.recycle-steel.org/~media/Files/SRI/Releases/Steel%20Recycling%20Rates%20Sheet.pdf>. Consulté le 22-06-2015.
- Srinivasan M, Ferraris C & White T (2006) Cadmium and Lead Ion Capture with Three Dimensionally Ordered Macroporous Hydroxyapatite. *Environ Sci Technol* 40(22):7054-7059.
- Stanforth R & Qiu J (2001) Effect of phosphate treatment on the solubility of lead in contaminated soil. *Environ Geol* 41(1-2):1-10.
- Strawn D, Hickey P, Knudsen A & Baker L (2007) Geochemistry of lead contaminated wetland soils amended with phosphorus. *Environ Geol* 52(1):109-122.

- Tokuda H, Kuchar D, Mihara N, Kubota M, Matsuda H & Fukuta T (2008) Study on reaction kinetics and selective precipitation of Cu, Zn, Ni and Sn with H<sub>2</sub>S in single-metal and multi-metal systems. *Chemosphere* 73(9):1448-1452.
- USGS (2014a) 2012 minerals Yearbook. *U.S. Department of the Interior Zn*, USA, 12 p.
- USGS (2014b) 2012 minerals Yearbook. *U.S. Department of the Interior*, USA, 20 p.
- Vargas AMM, Martins AC & Almeida VC (2012) Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. *Chem Eng J* 195:173-179.
- Wang W (2012) *Cost Optimization of Scrap When Making Steel with an Electric Arc Furnace*. Mémoire de ?, Université de Mc Gill, Montréal, QC, Canada, 120 p.
- Wells RC (1923) *Sodium sulphate: Its sources and uses*. US Government Printing Office, USA, 47 p.
- WGNHS (2011) Iron mining in Wisconsin. Wisconsin geological and natural history survey, USA, 2 p.
- Worldsteel Association (2012) Steel Statistical Yearbook 2012. Worldsteel Association, USA, 112 p.
- Worldsteel Association (2013) Steel Statistical Yearbook 2013 Worldsteel Association, USA, 121 p.
- Yang J & Mosby D (2006) Field assessment of treatment efficacy by three methods of phosphoric acid application in lead-contaminated urban soil. *Science of The Total Environment* 366(1):136-142.
- Yildirim IZ & Prezzi M (2011) Chemical, mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. *Advances in Civil Engineering* 2011:1-13.
- Zaviska F, Drogui P, Blais J-F & Mercier G (2012) Electrochemical treatment of bisphenol-A using response surface methodology. *J Appl Electrochem* 42(2):95-109.

## ANNEXE 1

**Composition chimique des effluents produits lors de la lixiviation acide réalisée sur les poussières d'EAF (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,75 M, DP = 15%, et T = 20°C)**

Métaux	Concentration (mol/L)	Distribution (%)
<b>Fer (II)</b>		
Fe <sup>2+</sup>	2,70 x 10 <sup>-2</sup>	15,8
FeSO <sub>4</sub> (aq)	1,43 x 10 <sup>-1</sup>	83,4
Total	1,71 x 10 <sup>-1</sup>	100
<b>Fer (III)</b>		
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,21 x 10 <sup>-12</sup>	67,8
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5,55 x 10 <sup>-13</sup>	31,2
Total	1,78 x 10 <sup>-12</sup>	100
<b>Manganèse</b>		
Mn <sup>2+</sup>	2,60 x 10 <sup>-3</sup>	19,9
MnCl <sup>+</sup>	1,43 x 10 <sup>-4</sup>	1,10
MnSO <sub>4</sub> (aq)	9,92 x 10 <sup>-3</sup>	76,0
MnHPO <sub>4</sub>	3,95 x 10 <sup>-4</sup>	3,00
Total	1,27 x 10 <sup>-2</sup>	97,0
<b>Plomb</b>		
Pb <sup>2+</sup>	7,54 x 10 <sup>-7</sup>	5,70
PbCl <sub>2</sub> (aq)	2,28 x 10 <sup>-7</sup>	1,70
PbCl <sup>+</sup>	1,17 x 10 <sup>-6</sup>	8,80
PbSO <sub>4</sub> (aq)	7,94 x 10 <sup>-6</sup>	59,7
Pb(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	1,03 x 10 <sup>-6</sup>	7,70
Anglesite	2,17 x 10 <sup>-6</sup>	16,3
Total	1,11 x 10 <sup>-5</sup>	83,7
<b>Zinc</b>		
Zn <sup>2+</sup>	2,36 x 10 <sup>-2</sup>	14,9
ZnCl <sup>+</sup>	2,58 x 10 <sup>-3</sup>	1,60
Zn(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	2,08 x 10 <sup>-2</sup>	13,1
ZnSO <sub>4</sub> (aq)	1,11 x 10 <sup>-1</sup>	70,2
Total	1,58 x 10 <sup>-1</sup>	100



## ANNEXE 2

### Coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé 1 (précipitation) (cas optimal)

Paramètres			Coûts/Revenus	
			(\$Can/tst)	(\$Can/an)
<b>Paramètres d'exploitation de base</b>				
Période d'opération	350	jr/an		
Capacité de traitement de l'usine	200	t/jr		
Période d'opération quotidienne	24	h/jr		
Temps de fonctionnement des équipements	60	min/h		
Facteur d'efficacité d'opération	90	%		
Facteur de sécurité sur le dimensionnement	20	%		
Capacité annuelle	63000	t/an		
<b>Paramètres de marché</b>				
Taux d'inflation annuel	2	%/an		
Taux d'intérêt annuel	5	%/an		
Taux d'escompte annuel	6	%/an		
Taux d'imposition sur le revenu	30	% des revenus bruts		
Taux d'échange	1	\$/US/\$Can		
Chemical Engineering Plant Cost Index	568,3			
<b>Investissement</b>				
Période d'amortissement	10	années		
Durée de vie des équipements	10	années		
Fonds de roulement	15	% coûts fixes en capitaux		
Total des coûts fixes en capitaux	35 368 253	\$Can		
Fonds de roulement	5 305 238	\$Can		
Investissement total	40 673 491	\$Can		
<b>Coûts directs d'opération</b>				
<b>A. Matériaux bruts (produits chimiques)</b>				
	Consommation (kg/tst)	Coût unitaire (\$Can/kg)		
<b>Acides</b>				
Acide sulfurique (H2SO4)	718,7	0,088	(63,30 \$)	(3 988 041 \$)
Acide chlorhydrique (HCl)	0	0,622	0,00 \$	0 \$
Acide nitrique (HNO3)	0	0,328	0,00 \$	0 \$
Acide phosphorique (H3PO4)	82,7	0,976	(80,67 \$)	(5 082 457 \$)
<b>Bases</b>				
Hydroxyde de sodium (NaOH)	110,1	0,35	(38,53 \$)	(2 427 147 \$)
Hydroxyde de calcium (Ca(OH)2)	162,6	0,11	(17,89 \$)	(1 127 126 \$)
Hydroxyde de magnésium (Mg(OH)2)	0	0,3	0,00 \$	0 \$
<b>Oxydants</b>				
Peroxyde d'hydrogène (H2O2)	49,3	1,6	(78,82 \$)	(4 965 689 \$)
<b>B. Main-d'œuvre d'opération</b>				
	Coût unitaire	25	\$Can/h	
	Supervision	20	% M.O. opération	
	Heures d'opération (h/tst)			
1. Opération	0,43		(10,74 \$)	(676 568 \$)
2. Supervision	0,09		(2,15 \$)	(135 314 \$)
<b>C. Utilités</b>				
1. Electricité	Coût unitaire de l'électricité	0,07	\$Can/kWh	
	Consommation électrique	323,78	kWh/tst	(22,66 \$)
2. Eau de procédé	Coût unitaire de l'eau de procédé	0,5	\$Can/m <sup>3</sup>	
	Consommation eau de procédé	6,61	m <sup>3</sup> /tst	(3,31 \$)
3. Carburants	Coût unitaire du carburant	3,5	\$Can/M Btu	
	Consommation de carburant	14,89	M Btu/tst	(52,11 \$)
4. Chargement et transport des résidus				
	Coût unitaire de chargement des camions	2,5	\$Can/t	
	Coût unitaire de transport par camion	0,15	\$Can/t/km	
	Qté produite (t/tst)	Distance de transport (km)		
Déchets réguliers	1,883	50	(18,83 \$)	(1 186 096 \$)
Déchets spéciaux	0	0	0,00 \$	0 \$
Déchets dangereux - organiques	0	0	0,00 \$	0 \$
Déchets dangereux - métalliques	0	0	0,00 \$	0 \$
Déchets dangereux - mixtes	0	0	0,00 \$	0 \$

Paramètres			Coûts/Revenus	
			(\$Can/tst)	(\$Can/an)
5. Disposition des résidus	Qté produite (t/tst)	Coût unitaire de disposition (\$Can/t)		
Déchets réguliers	1,883	30	(56,48 \$)	(3 558 287 \$)
Déchets spéciaux	0	60	0,00 \$	0 \$
Déchets dangereux - organiques	0	500	0,00 \$	0 \$
Déchets dangereux - métalliques	0	300	0,00 \$	0 \$
Déchets dangereux - mixtes	0	500	0,00 \$	0 \$
<b>D. Entretien et réparation</b>	% coûts fixes en capitaux/an	2	(11,23 \$)	(707 365 \$)
<b>E. Matériaux courants</b>	% coûts fixes en capitaux/an	0,8	(4,21 \$)	(265 262 \$)
<b>F. Frais de laboratoire</b>	% M.O. opération	10	(1,07 \$)	(67 657 \$)
<b>G. Brevets et redevances</b>	\$Can/tst	0	0,00 \$	0 \$
<b>Sous-total</b>			<b>(462,00 \$)</b>	<b>(29 106 241 \$)</b>
<b>Coûts indirects et généraux</b>				
Dépenses administration	% M.O. opération et supervision	0	0,00 \$	0 \$
Avantages sociaux et marginaux	% M.O. opération et supervision	22	(2,84 \$)	(178 614 \$)
Frais généraux	% M.O. opération et supervision	0	0,00 \$	0 \$
Assurances et taxes	% coûts fixes en capitaux/an	0	0,00 \$	0 \$
Marketing et ventes	% coûts totaux	0	0,00 \$	0 \$
Recherche et développement	% coûts totaux	0	0,00 \$	0 \$
Amortissement			(64,56 \$)	(4 067 349 \$)
Financement (remboursement des intérêts)			(40,60 \$)	(2 557 934 \$)
<b>Sous-total</b>			<b>(108,00 \$)</b>	<b>(6 803 897 \$)</b>
<b>Coûts totaux d'exploitation</b>			<b>(570,00 \$)</b>	<b>(35 910 138 \$)</b>
<b>Revenus d'exploitation</b>				
<b>Revenus de décontamination de solide</b>				
<b>Décontamination de solide</b>				
Tonnage annuel de solide décontaminé	63000	tst/an		
Revenus unitaires	100	\$Can/tst		
<b>Sous-total</b>			100,00 \$	6 300 000 \$
<b>Revenus de valorisation de composés métalliques</b>				
Métaux	Qté récupérée (kg/tst)	Revenus unitaires (\$Can/kg)		
Zinc	84,83	1,2	101,79 \$	6 412 889 \$
<b>Sous-total</b>			101,79 \$	6 412 889 \$
<b>Revenus totaux d'exploitation</b>			<b>201,79 \$</b>	<b>12 712 889 \$</b>
<b>Bilan d'exploitation du procédé</b>			<b>Déficit d'exploitation de: (368,21 \$) (23 197 248 \$)</b>	

## ANNEXE 3

### Coûts et revenus totaux d'exploitation du procédé 2 (Électrodéposition) (cas optimal)

Paramètres			Coûts/Revenus	
			(\$Can/tst)	(\$Can/an)
<b>Paramètres d'exploitation de base</b>				
Période d'opération	350	jr/an		
Capacité de traitement de l'usine	200	t/jr		
Période d'opération quotidienne	24	h/jr		
Temps de fonctionnement des équipements	60	min/h		
Facteur d'efficacité d'opération	90	%		
Facteur de sécurité sur le dimensionnement	20	%		
Capacité annuelle	63000	t/an		
<b>Paramètres de marché</b>				
Taux d'inflation annuel	2	%/an		
Taux d'intérêt annuel	5	%/an		
Taux d'escompte annuel	6	%/an		
Taux d'imposition sur le revenu	30	% des revenus bruts		
Taux d'échange	1	\$US/\$Can		
Chemical Engineering Plant Cost Index	568,3	41334		
<b>Investissement</b>				
Période d'amortissement	10	années		
Durée de vie des équipements	10	années		
Fonds de roulement	15	% coûts fixes en capitaux		
Total des coûts fixes en capitaux	29 926 175	\$Can		
Fonds de roulement	4 488 926	\$Can		
Investissement total	34 415 101	\$Can		
<b>Coûts directs d'opération</b>				
<b>A. Matériaux bruts (produits chimiques)</b>	Consommation (kg/tst)	Coût unitaire (\$Can/kg)		
<b>Acides</b>				
Acide sulfurique (H2SO4)	718,7	0,088	(63,30 \$)	(3 988 041 \$)
Acide chlorhydrique (HCl)	0	0,622	0,00 \$	0 \$
Acide nitrique (HNO3)	0	0,328	0,00 \$	0 \$
Acide phosphorique (H3PO4)	82,7	0,976	(80,67 \$)	(5 082 457 \$)
<b>Bases</b>				
Hydroxyde de sodium (NaOH)	118,8	0,35	(41,60 \$)	(2 620 614 \$)
Hydroxyde de calcium (Ca(OH)2)	0	0,11	0,00 \$	0 \$
Hydroxyde de magnésium (Mg(OH)2)	0	0,3	0,00 \$	0 \$
<b>Oxydants</b>				
Peroxyde d'hydrogène (H2O2)	49,3	1,6	(78,82 \$)	(4 965 689 \$)
<b>B. Main-d'œuvre d'opération</b>				
	Coût unitaire	25	\$Can/h	
	Supervision	20	% M.O. opération	
	Heures d'opération (h/tst)			
1. Opération	0,46		(11,54 \$)	(727 209 \$)
2. Supervision	0,09		(2,31 \$)	(145 442 \$)
<b>C. Utilités</b>				
1. Électricité	Coût unitaire de l'électricité	0,07	\$Can/kWh	
	Consommation électrique	555,63	kWh/tst	(38,89 \$)
2. Eau de procédé	Coût unitaire de l'eau de procédé	0,5	\$Can/m <sup>3</sup>	
	Consommation eau de procédé	6,31	m <sup>3</sup> /tst	(3,15 \$)
3. Carburants	Coût unitaire du carburant	3,5	\$Can/M Btu	
	Consommation de carburant	6,62	M Btu/tst	(23,17 \$)

Paramètres			Coûts/Revenus	
			(\$Can/tst)	(\$Can/an)
<b>4. Chargement et transport des résidus</b>				
	Coût unitaire de chargement des camions	2,5	\$Can/t	
	Coût unitaire de transport par camion	0,15	\$Can/t/km	
	Qté produite (t/tst)		Distance de transport (km)	
Déchets réguliers	1,618	50		(16,18 \$) (1 019 646 \$)
Déchets spéciaux	0	0		0,00 \$ 0 \$
Déchets dangereux - organiques	0	0		0,00 \$ 0 \$
Déchets dangereux - métalliques	0	0		0,00 \$ 0 \$
Déchets dangereux - mixtes	0	0		0,00 \$ 0 \$
<b>5. Disposition des résidus</b>				
	Qté produite (t/tst)		Coût unitaire de disposition	
Déchets réguliers	1,618	30		(48,55 \$) (3 058 938 \$)
Déchets spéciaux	0	60		0,00 \$ 0 \$
Déchets dangereux - organiques	0	500		0,00 \$ 0 \$
Déchets dangereux - métalliques	0	300		0,00 \$ 0 \$
Déchets dangereux - mixtes	0	500		0,00 \$ 0 \$
<b>D. Entretien et réparation</b>	% coûts fixes en capitaux/an	2		(9,50 \$) (598 524 \$)
<b>E. Matériaux courants</b>	% coûts fixes en capitaux/an	0,8		(3,56 \$) (224 446 \$)
<b>F. Frais de laboratoire</b>	% M.O. opération	10		(1,15 \$) (72 721 \$)
<b>G. Brevets et redevances</b>	\$Can/tst	0		0,00 \$ 0 \$
<b>Sous-total</b>				<b>(422,41 \$) (26 612 076 \$)</b>
<b>Coûts indirects et généraux</b>				
Dépenses administration	% M.O. opération et supervision	0		0,00 \$ 0 \$
Avantages sociaux et marginaux	% M.O. opération et supervision	22		(3,05 \$) (191 983 \$)
Frais généraux	% M.O. opération et supervision	0		0,00 \$ 0 \$
Assurances et taxes	% coûts fixes en capitaux/an	0		0,00 \$ 0 \$
Marketing et ventes	% coûts totaux	0		0,00 \$ 0 \$
Recherche et développement	% coûts totaux	0		0,00 \$ 0 \$
Amortissement				(54,63 \$) (3 441 510 \$)
Financement (remboursement des intérêts)				(34,35 \$) (2 164 347 \$)
<b>Sous-total</b>				<b>(92,03 \$) (5 797 841 \$)</b>
<b>Coûts totaux d'exploitation</b>				<b>(514,44 \$) (32 409 917 \$)</b>
<b>Revenus d'exploitation</b>				
<b>Revenus de décontamination de solide</b>				
<b>Décontamination de solide</b>				
Tonnage annuel de solide décontaminé	63000	tst/an		
Revenus unitaires	100	\$Can/tst		
<b>Sous-total</b>			100,00 \$	6 300 000 \$
<b>Revenus de valorisation de composés métalliques</b>				
Métaux	Qté récupérée (kg/tst)		Revenus unitaires (\$Can/kg)	
Aluminium	0	1,752		0,00 \$ 0 \$
Cadmium	0	3,462		0,00 \$ 0 \$
Chrome	0	10,101		0,00 \$ 0 \$
Cobalt	0	27,6		0,00 \$ 0 \$
Cuivre	0	7,155		0,00 \$ 0 \$
Étain	0	23		0,00 \$ 0 \$
Fer	0	0,21		0,00 \$ 0 \$
Lithium	0	32,026		0,00 \$ 0 \$
Manganèse	0	2,1		0,00 \$ 0 \$
Nickel	0	13,725		0,00 \$ 0 \$
Plomb	0	2,043		0,00 \$ 0 \$
Zinc	61,41	5		307,07 \$ 19 345 314 \$
<b>Sous-total</b>			307,07 \$	19 345 314 \$
<b>Revenus totaux d'exploitation</b>			<b>407,07 \$</b>	<b>25 645 314 \$</b>
<b>Bilan d'exploitation du procédé</b>			<b>Déficit d'exploitation de: (107,37 \$) (6 764 602 \$)</b>	