AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

École Doctorale SIMPPE

THESE

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : « Génie des Procédés, des Produits et des Molécules »

Par

Abdoulaye MAIHATCHI AHAMED

Valorisation de résidus miniers riches en fer :

Conception et développement d'un procédé de production de fer électrolytique à partir de matrices complexes

---

29 mai 2020

Membres du jury :

Rapporteurs :	Karine GROENEN SERRANO	Pr, Université Paul Sabatier - Toulouse III, Toulouse
	Fabrice GROS	MC, SIGMA Clermont, Aubière-Clermont-Ferrand
Examinateurs :	Valérie LAFOREST	DR, École des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne
	Frédéric GOETTMANN	Dr, Société Extracthive, Bagnols-sur-Cèze
	François LAPICQUE	DR, LRGP – CNRS, Nancy (directeur de thèse)
	Marie-Noëlle PONS	DR, LRGP – CNRS, Nancy (co-directeur de thèse)
Membres invités:		
	Éric MEUX	MC, Université de Nancy, Nancy
	Quentin RICOUX	Dr, Société Extracthive, Bagnols-sur-Cèze

Extracthive, Centre CEA Marcoule, Bât. 51, Bagnols-sur-Cèze

LRGP, UMR 7274, CNRS - Université de Lorraine

A la mémoire de mon grand père

A ma famille

Tanimmert nawan koul.

« *Celui qui veut déplacer une montagne commence par déplacer de petites pierres* »

Confucius

« Nous n'héritons pas de la terre de nos parents, nous l'empruntons à nos enfants »

Antoine de Saint-Exupéry

Remerciements

Ce travail de thèse a constitué une expérience très enrichissante qui m'a permis de faire mes premiers pas dans le monde de la recherche. Il n'aurait pas été aussi fructueux sans l'aide de plusieurs personnes. Comme dans d'autres thèses, ce petit paragraphe de remerciements sera probablement de la partie la plus lue de ce document... même si j'ai l'espoir qu'il n'en soit pas ainsi. Les travaux présentés dans cette thèse ont été financés dans le cadre d'une convention CIFRE entre l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT), la société Extracthive et le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP). Difficile de mesurer les apports de toutes les personnes avec qui j'ai travaillé ou qui m'ont, d'une manière ou d'une autre, assisté durant ces trois dernières années.

En premier lieu, je voudrais dire « merci très sincèrement » à François Lapicque, mon directeur de thèse. Ce fut un honneur pour moi de travailler avec lui et je ne peux qu'admirer son talent et sa patience. Je lui suis infiniment reconnaissant, non seulement parce qu'il a accepté de diriger mes travaux de thèse, mais aussi parce qu'il a partagé ses idées et son sens d'humanisme avec moi. Il a dirigé ma thèse avec beaucoup d'intérêt et il a dédié beaucoup de temps à mon travail malgré son emploi de temps toujours chargé. En deuxième lieu, il ya ma co-directrice Marie-Noëlle Pons à qui j'adresse mes chaleureux remerciements pour son assistance et sa disponibilité à répondre à mes questions et mes emails dans le temps. En plus de la qualité de l'encadrement, ma co-directrice m'a aidé à effectuer certaines analyses et la caractérisation de mes échantillons. Un grand merci à Marie-Noëlle surtout pour son enthousiasme et sa sympathie.

Je tiens très particulièrement à remercier mon encadrant en entreprise, Frédéric Goettmann, Président de la société Extracthive. Il m'a accueilli gentiment chaque fois que je venais l'embêter pour lui poser des questions ou lui envoyer des emails tard la nuit et ses réponses m'ont toujours éclairci les idées. J'admirerai toujours son savoir ainsi que sa capacité à l'exposer et à le partager. Il a aussi dédié beaucoup de son temps à discuter avec moi à propos de mon avenir et je lui en suis très reconnaissant. Mes sincères remerciements, mon profond respect et ma vive gratitude vont à l'endroit de Quentin Ricoux pour ses conseils et pour son soutien autant scientifique qu'humain. Je souhaite aussi exprimer ma gratitude à Christophe Dondeyne, Directeur Général d'Extracthive, pour les moyens financiers qu'il a mis en œuvre pour le bon déroulement de ma thèse.

Mes vifs remerciements vont aux membres du jury (Karine Groenen Serrano, Fabrice Gros, Valérie Laforest et mes encadrants cités plus haut) pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches en acceptant d'examiner ce travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Merci à Vanessa, Olivier, Régis, Manon, Julie, Mehdi, Matthieu, Léana, Issa, Divyesh, Anant, Mainak, Wassim, Pauline, Steve, Karine et toutes les personnes dont les prénoms m'auront échappé. Un merci également à toutes les personnes sympathiques que j'ai pu côtoyer au CEA Marcoule notamment Stéphanie, Dacheux, Adel, Fatima, Daniel, Aziz et Didier.

Résumé

L'augmentation de la démographie mondiale (de 2,5 milliards en 1950 à 10 milliards d'habitants en 2050 selon l'Organisation des Nations Unies) entraine une augmentation des besoins en métaux. Ces métaux proviennent des mines, mais leur production à partir des minerais engendre d'énormes quantités des résidus. Ces derniers occupent de grands espaces de stockage et contiennent encore des métaux qui peuvent être extraits. La valorisation de ces résidus permettrait non seulement de réduire leurs volumes et leurs empreintes écologiques, mais aussi et surtout de produire des métaux à forte valeur ajoutée pour répondre aux besoins des nouvelles technologies.

Deux types de résidus riches en fer ont été étudiés dans ce travail afin d'extraire le fer et le zinc qu'ils contiennent par électrodéposition : les boues rouges et la jarosite. Dans le premier cas, il s'agit des résidus provenant de la production de l'alumine à partir du minerai de bauxite par le procédé Bayer (procédé alcalin). Le deuxième type de résidu, la jarosite, provient de la production du zinc par le procédé « jarosite » en milieu acide. Pour ce faire, deux approches expérimentales ont été mises en place. Une électrodéposition directe dans le cas de boues rouges : les échantillons sont directement mis en suspension dans une solution de NaOH 12,5 mol/L et le fer (sous forme d'hématite et/ou de goethite) est électrodéposé sur une cathode en graphite à une température de 110°C. Pour le cas de la jarosite, une démarche différente a été mise en place : (i) une lixiviation de la jarosite en milieu acide sulfurique, (ii) une lixiviation de blende pour réduire le fer ferrique en fer ferreux et enrichir le bain en zinc, (iii) une cémentation du cuivre par une poudre de zinc et enfin (iv) une étape d'électrodéposition d'alliage fer-zinc. Dans les deux cas de résidus, plusieurs paramètres opératoires ont été testés afin d'optimiser les rendements de lixiviation, de cémentation, la qualité des dépôts et les rendements faradiques.

En ce qui concerne les boues rouges, les meilleurs rendements faradiques (72%) ont été obtenus pour un ratio solide/liquide de 1/3 (g/mL), une concentration en NaOH de 12,5 mol/L, une densité de courant de 41 A/m² et une température de 110°C. Les dépôts du fer électrolytique, analysés par ICP-AES, DRX, MEB/EDX, présentent une pureté supérieure à 97% massique en fer. Pour la jarosite, les meilleurs rendements de lixiviation (en zinc et en fer étaient de 73% et 70% respectivement) ont été obtenus pour une concentration d'acide sulfurique égale à 1,5 M, un rapport solide/liquide 1/10 (g/mL) et une température de 80°C pendant 7 heures. Les essais d'électrodéposition ont permis de produire des alliages zinc –fer à différentes teneurs en fer.

Les rendements faradiques obtenus dans les conditions optimales (densité de courant de 800 A/m² et une température de 20°C) étaient de l'ordre de 89%.

Les résultats obtenus dans cette étude confirment la faisabilité technique d'électrodéposition du fer et d'alliage fer-zinc à partir des matrices complexe. Cela ouvre une nouvelle alternative à la valorisation des résidus miniers par la technique d'électrodéposition des métaux.

Mots clés

Alliages fer-zinc, Boues rouges, Electrodéposition, Hématite, Fer électrolytique, Jarosite.

Abstract

The increase in world population (from 2.5 billion in 1950 to 10 billion in 2050 according to the United Nations) is leading to an increase in the need for metals. These metals come from mines, but their production from ores generates huge quantities of tailings. These tailings occupy large storage areas and very often contain metals that can be extracted. The recovery of these metals would not only make it possible to reduce their volume and ecological footprint, but also and above all to produce metals with high added value to meet the needs of new technologies.

Two types of iron-rich residues were studied in this work in order to extract iron and zinc by electroplating: red mud and jarosite. In the first case, these are residues from the production of alumina from bauxite ore by the Bayer process (alkaline process). The second type of residues, jarosite, comes from the production of zinc by the "jarosite" process. Two experimental approaches have been set up for this purpose. Direct electrodeposition in the case of red mud: the samples are directly suspended in a 12.5 mol/L NaOH solution and the iron (in the form of hematite and/or goethite) is electrodeposited on a graphite cathode at a temperature of 110°C. In the case of jarosite, a different approach has been used: (i) a leaching of the jarosite in a sulphuric acid medium, (ii) a blende leaching to reduce the ferric iron to ferrous iron and to enrich the bath in zinc, (iii) a cementation of the copper by a zinc powder and finally (iv) an iron-zinc alloy electrodeposition step. In both cases of residues, several operating parameters were tested in order to optimize leaching yield, electrodeposition, deposit quality and faradaic yield.

For the red mud, the best faradaic yield (72%) were obtained for a solid/liquid ratio of 1/3 (g/mL), a NaOH concentration of 12.5 mol/L, a current density of 41 A/m² and a temperature of 110°C. The electrolytic iron deposits, analyzed by ICP-AES, DRX, SEM/EDX, have a purity of more than 97% iron by mass. For jarosite, the best leaching yield (for zinc and iron were 73% and 70% respectively) were obtained for a sulphuric acid concentration of 1.5 M, a solid/liquid ratio of 1/10 (g/mL) and a temperature of 80°C for 7 hours. Electrodeposition tests produced zinc-iron alloys with different iron contents. The faradaic yield obtained under optimal conditions (current density of 800 A/m² and a temperature of 20°C) was of the order of 89%.

The results obtained in this study confirm the technical feasibility of iron and iron-zinc alloy electroplating from complex matrices. This opens up a new alternative to the valorisation of mining residues by the metal electrodeposition technique.

Key words

Iron-zinc alloys, Red mud, Electroplating, Hematite, Electrolytic iron, Jarosite.

Sommaire

Remerciements 7

Résumé 9

Abstract 10

Liste des abréviations 19

Glossaire 19

1 INTRODUCTION GENERALE 21

1.1 Contexte général 21

1.2 Valorisation des boues rouges 22

1.3 Valorisation de la jarosite 22

2 CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART 25

2.1 Introduction 25

2.2 Généralité sur les résidus ferreux 25

2.2.1 Cuivre 26

2.2.2 Zinc 26

2.2.3 Aluminium 26

2.3 De la mine de bauxite aux « boues rouges » 28

2.3.1 Mines de bauxite 28

2.3.2 Traitement du minerai de bauxite 30

2.3.3 Gestion et valorisation des boues rouges 32

2.3.3.1 Utilisation des boues rouges 32

2.3.3.2 Extraction des métaux 33

2.3.3.2.1 Extraction du fer 33

2.3.3.2.2 Extraction de l'aluminium 34

2.3.3.2.3 Extraction des terres rares 35

2.3.3.3 Utilisation comme adsorbant de : 35

2.3.3.3.1 Phosphore 35

2.3.3.3.2 Arsenic 35
2.3.3.3.3 Chrome 36
2.3.3.4 Boues rouges comme matériaux de construction 36
2.4 De la mine de zinc à la jarosite 37
2.4.1 Mines de zinc 37
2.4.2 Traitement du minerai de zinc 38
2.4.2.1 Comminution 39
2.4.2.2 Flottation 39
2.4.2.3 Grillage 40
2.4.2.4 Lixiviation 40
2.4.2.5 Élimination du fer 40
2.4.2.5.1 Procédé « goethite » 40
2.4.2.5.2 Procédé « jarosite » 41
2.4.2.5.3 Procédé « hématite » 41
2.4.2.6 Electrodéposition du zinc : 41
2.4.3 Gestion et valorisation de la jarosite 41
2.5 Généralités sur l'électrodéposition 42
2.5.1 Définition de l'électrodéposition 42
2.5.2 Principe de l'électrodéposition 43
2.5.3 Loi de Faraday : rendements faradiques 44
2.5.4 Répartition du courant dans la cellule 45
2.5.5 Transport de matière dans l'électrolyte 46
2.5.6 Notion de surtension (η) 47
2.6 Electrolyse du fer 47
2.6.1 Electrolyse du fer en milieu alcalin 48
2.6.1.1 Électrolyse des espèces dissoutes 48
2.6.1.2 Électrolyse des oxydes de fer en suspension 50
2.6.1.3 Morphologie du dépôt 52

2.6.1.4 Influence de la densité du courant sur les rendements faradiques 54
2.6.1.5 Influence de la teneur en oxyde de fer et la concentration en soude 56
2.6.1.6 Influence de l'hydrodynamique des particules 57
2.6.1.7 Projection sur l'électrodéposition du fer à partir des résidus miniers 59
2.6.1.7.1 Influence du rapport liquide/solide et de la viscosité 59
2.6.1.7.2 Influence d'impuretés : cas du vanadium 60
2.6.2 Electrolyse du fer en milieu acide 64
2.6.2.1 Influence des paramètres opératoires 64
2.6.2.2 Bains riches en chlorures 66
2.6.2.3 Bains riches en sulfates 66
2.7 Electrodéposition d'alliage fer - zinc 67
2.7.1 Définitions 67
2.7.2 Mécanisme d'électrodéposition 68
2.8 Conclusion 71
3 CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES 72
3.1 Introduction 72
3.2 Réactifs et matériaux électrochimiques 72
3.2.1 Résidus solides 72
3.2.1.1 Boues rouges 72
3.2.1.2 Jarosite 73
3.2.2 Blende 74
3.2.3 Métakaolin et vanadium 74
3.2.4 Solutions aqueuses 75
3.3 Matériels électrochimiques et appareils de mesure 75
3.3.1 Cellule 75
3.3.2 Électrode de travail et contre-électrode 76
3.3.3 Électrode de référence Ag/AgCl 77

3.3.4 Électrode redox 78
3.3.5 Potentiostat 79
3.3.6 Viscosimètre Brookfield dv-ii+pro 79
3.4 Méthodologies expérimentales 80
3.4.1 Boues rouges 80
3.4.2 Jarosite 81
3.4.2.1 Lixiviation de la jarosite 82
3.4.2.2 Lixiviation de la blende 82
3.4.2.3 Cémentation du cuivre 83
3.4.2.4 Electrodéposition du fer et du zinc 83
3.5 Analyse et caractérisation des matrices 84
3.5.1 Analyse et caractérisation des boues rouges 84
3.5.1.1 Analyse chimique 84
3.5.1.2 Analyse morphologique 85
3.5.1.3 Caractérisation minéralogique 86
3.5.1.4 Analyse granulométrique 88
3.5.2 Analyse et caractérisation de la jarosite 89
3.5.2.1 Analyse chimique 89
3.5.2.2 Analyse morphologique 89
3.5.2.3 Analyse granulométrique 91
3.5.2.4 Caractérisation minéralogique 91
3.5.3 Analyse et caractérisation de la blende 92
3.5.3.1 Analyse chimique 92
3.5.3.2 Analyse morphologique 93
3.5.3.3 Analyse granulométrique 94
3.5.3.4 Caractérisation minéralogique 94
3.5.4 Caractérisation des suspensions/solutions par PHREEQC 95

3.6 Conclusion 96
4 CHAPITRE 3 : VALORISATION DES BOUES ROUGES 98
4.1 Introduction 98
4.2 Caractérisation chimique de la suspension boues rouges - NaOH 98
4.2.1 Simulation par PHREEQC 98
4.2.2 Viscosités des suspensions 101
4.3 Electrodéposition du fer 102
4.3.1 Réactions électrochimiques en jeu 102
4.3.2 Voltamétrie cyclique 103
4.3.3 Influence de la densité de courant 104
4.3.4 Influence de la concentration en hydroxyde de sodium 109
4.3.5 Influence du rapport solide/liquide 110
4.3.6 Influence de la granulométrie 111
4.3.7 Influence des impuretés dissoutes 112
4.3.8 Influence des aluminosilicates 114
4.3.9 Influence du vanadium 117
4.4 Analyse et caractérisation des dépôts électrolytiques 119
4.4.1 Analyse chimique 120
4.4.2 Analyse morphologique 121
4.4.3 Caractérisation par diffraction des rayons-X 122
4.5 Conclusions 122
5 CHAPITRE 4 : VALORISATION DE LA JAROSITE 124
5.1 Introduction 124
5.2 Simulation par PHREEQC 125
5.3 Essais de lixiviation de la jarosite 126
5.3.1 Influence du rapport solide/liquide 126

5.3.2 Influence de la température 128
5.3.3 Influence de la concentration en acide 130
5.4 Lixiviation de la blende 131
5.4.1 Influence du rapport molaire ZnS/Fe 131
5.4.2 Influence de la température 134
5.5 Élimination du cuivre par cémentation 135
5.5.1 Influence du rapport molaire Zn/Cu 135
5.5.2 Influence du pH 136
5.6 Electrodéposition d'alliage Fe/Zn 137
5.6.1 Voltamétrie cyclique 138
5.6.2 Influence de la densité du courant sur les rendements faradiques 139
5.6.2.1 Conditions opératoires 139
5.6.2.2 Rendements faradiques 139
5.6.2.3 Compositions chimiques des dépôts 141
5.6.3 Influence de la température 144
5.6.3.1 Conditions opératoires 144
5.6.3.2 Rendements faradiques 144
5.6.3.3 Composition chimique des dépôts électrolytiques 146
5.6.4 Essais d'élimination du cuivre par électrodéposition 147
5.6.4.1 Composition chimique de la solution initiale (ICP-AES) 147
5.6.4.2 Voltamétrie cyclique 148
5.6.4.3 Électrodépositions successives 149
5.6.4.3.1 Chronopotentiométrie 150
5.6.4.3.2 Composition chimique de la solution finale 151
5.6.4.3.3 Composition chimique des dépôts 151
5.7 Conclusions et perspectives 152
6 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 154

6.1 Conclusions générales 154

6.2 Perspectives 155

Références bibliographiques 157

Annexes 167

Annexe 1 : Programme PHREEQC de simulation de comportement des phases minéralogiques dans les boues rouges 167

Annexe 2 : Diffractogramme DRX de résidus solides d'électrodéposition du fer à partir du mélange massique composé de 70% et 30% d'aluminosilicate. 169

Annexe 3 : Solubilité de la jarosite 170

Annexe 4 : Diffractogramme DRX de résidus de lixiviation de la jarosite, H_2SO_4 4 mol/L à 80 °C. 176

Annexe 5 : Diffractogramme DRX de résidus de lixiviation de la blende à 50 °C et nZnS/Fe = 0,59. 176

Liste des figures 177

Liste des tableaux 182

Liste des abréviations

a et b : coefficients stœchiométriques

F = constante de faraday dont la valeur est de 96487 $C \cdot mol^{-1}$.

I = intensité de courant en ampère

j = densité de courant

kg = kilogramme

m = masse

M = masse molaire

n : nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction

[Ox] : activité chimique de l'oxydant

R : constante des gaz parfaits, égale à 8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

[Red] : activité chimique du réducteur, égale à 1 s'il s'agit d'un solide.

t = temps

T : température

Φ = rendement faradique

Glossaire

Boues rouges : résidus de la production d'alumine par le procédé Bayer. Leur couleur rouge est due au fer qu'elles contiennent sous forme d'hématite

Calcine : concentré de zinc (ZnO) obtenu après grillage du sulfure de zinc (ZnS).

Densité de courant : intensité du courant appliquée sur une surface d'électrode, elle s'exprime en A/m^2.

Hématite : trioxyde de fer (Fe_2O_3)

Jarosite : résidus de production du zinc par le procédé « jarosite ». La formule chimique de la jarosite est $XFe_3(SO_2)_2(OH)_6$ avec X = Na, K, ½ Pb, NH_4.

Rendement faradique : masse de métal produite lors d'une électrolyse par rapport à celle qui devrait être produite (masse théorique) dans les mêmes conditions expérimentales.

Résidus miniers : résidus produits durant le circuit de production d'un métal ou de son concentré à partir du minerai.

1 INTRODUCTION GENERALE

1.1 Contexte général

L'homme a très tôt eu recours aux métaux pour ses besoins de développement. En effet, dès le 5ème millénaire avant J-C, les peuples néolithiques s'intéressaient à la production et l'utilisation des métaux (le cuivre et ses alliages notamment).

Ces métaux sont souvent produits à partir de leurs minerais par des techniques plus ou moins complexes selon le type de la substance extraite. Dans les faits, le minerai est extrait des mines de manière mécanique ou hydraulique, puis traité physiquement, entrainant la production de résidus souvent complexes et parfois dangereux de par leur forme ou leur composition chimique.

Afin de limiter les risques associés au stockage des résidus miniers, plusieurs voies de gestion et/ou de management ont été proposées [1]:

• rejet des boues dans des bassins,

• remblayage de mines avec les résidus ou stériles,

• déchargement des résidus ou stériles plus ou moins secs sur des terrils,

• rejet des résidus dans les eaux de surface (mer, lac, rivière, etc.) ou souterraines.

Ces méthodes sont grandement insuffisantes car la rupture ou l'effondrement des ouvrages de stockage peut occasionner de graves dommages environnementaux, d'importants dégâts matériels, voire des pertes en vies humaines. A cela s'ajoutent les risques d'infiltration des métaux lixiviés par les eaux naturelles ainsi que des émissions de gaz souvent toxiques. C'est pourquoi il devient urgent de développer des voies de valorisation des résidus miniers et de transformation afin de limiter les volumes mis en décharge et leur dangerosité, voire idéalement résorber les stocks existants, tout en limitant l'impact financier de telles opérations fatalement coûteuses.

Dans le cadre de ce projet de thèse, une démarche générale a été appliquée à la valorisation de des résidus d'une forte importance en termes de tonnage et de danger potentiel sur l'environnement par électrodéposition des métaux : (a) un résidu provenant de la production d'alumine appelé boues rouges (par un procédé alcalin) et (b) un résidu provenant de la production du zinc, jarosite (par un procédé acide). Bien qu'elle ne soit pas encore utilisée à l'échelle industrielle, la technologie d'électrodéposition du fer permettrait de proposer une alternative de production du fer sans générer de gaz à effet de serre (CO_2) ou d'autres gaz

toxiques (CO) contrairement aux techniques actuelles de production de l'acier à partir du minerai de fer.

1.2 Valorisation des boues rouges

Dans un premier temps, ce projet de thèse s'intéresse à la valorisation des résidus de bauxite par électrodéposition du fer contenu. Il s'agit des résidus issus de la production d'alumine par le procédé Bayer [2]. Ces derniers, communément appelés boues rouges et fortement alcalins, contiennent du fer sous formes d'hématite et/ou de goethite à des teneurs d'environ 20 à 50 % en masse. Pour ce faire, des échantillons de boues rouges provenant de la société Altéo (producteur français d'alumine) ont été employés dans ce travail par électrodéposition du fer.

La voie électrochimique a été choisie sur la base des travaux antérieurs sur la production du fer électrolytique à partir de l'hématite commerciale [3], [4] ou de minerais riches en hématite [5], [6]. Ainsi, les essais électrochimiques réalisés sur les boues rouges seront comparés à d'autres effectués avec de l'hématite pure afin de comprendre les mécanismes mis en jeu, comparer les rendements en courant et la qualité des dépôts.

1.3 Valorisation de la jarosite

La jarosite est une phase minérale, de formule $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ avec (A = K, Na, H_3O, NH_4, 1/2 Pb). Dans de nombreuses usines de production de zinc par voie hydrométallurgique, la jarosite est générée par ajout de sels (tels que Na_2SO_4 ou K_2SO_4 par exemple) afin d'éliminer le fer du filtrat riche en zinc. En plus du fer, la jarosite contient du zinc (4 à 6%) et du plomb (6 à 7%) ainsi que d'autres métaux (à l'état de traces) qui sont co-précipités. Afin de mener à bien ce travail, une démarche expérimentale a été mise en place. Elle consiste en :

(i) La mise en solution du fer et du zinc par lixiviation du solide par une solution sulfurique : l'objectif de cette étape est de dissoudre les sulfates de zinc et de fer, et éventuellement les ferrites de zinc. Le choix de l'acide sulfurique comme réactif vient du fait qu'il est bon marché, très stable et disponible sur les sites de production du zinc.

(ii) La réduction du fer(III) en fer(II) : Le fer provenant de l'étape précédente se trouve sous forme de Fe^{3+} dont l'électroréduction en Fe^0 nécessite trois électrons. Pour réduire cette dépense énergétique et également enrichir le bain en zinc, il a été jugé nécessaire/intéressant de réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} par ajout d'un concentré de sphalérite, ce qui permettra d'avoir une solution riche en Fe^{2+} et en Zn^{2+} selon l'équation :

$$2Fe^{3+} + ZnS \rightarrow 2\,Fe^{2+} + Zn^{2+} + S^{0} \quad (1)$$

(iii) Enfin l'électrodéposition d'alliages de zinc et de fer.

Pour obtenir un alliage Fe/Zn, plusieurs paramètres ont été optimisés durant les différentes étapes du procédé : concentration d'acide, ratio solide/liquide g/mL, température, densité de courant.

La nouveauté de ce travail réside dans le fait que les protocoles expérimentaux mis en place portent sur la valorisation des résidus miniers par des techniques électrochimiques. L'idée était d'extraire les métaux d'intérêt par une suite d'opérations hydrométallurgiques (minéralurgie, lixiviation, génie des procédés) et électrométallurgiques. Ces technologies éco-responsables devraient permettre de produire des métaux à forte valeur ajoutée et être facilement industrialisables à des coûts acceptables.

Les travaux ont été menés dans le laboratoire de la société Extracthive (sur le site du Commissariat à l'Énergie Atomique de Marcoule) en collaboration avec le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP). Le travail a porté sur des études à l'échelle laboratoire des différentes étapes des procédés, ce qui rendra par la suite possible leur extrapolation et l'estimation de leurs coûts opératoires et d'investissement.

Dans les deux cas (résidus de bauxite et jarosite), les principaux objectifs sont de (i) réduire le volume de déchets, (ii) produire du fer ou des alliages fer-zinc de pureté élevée afin d'en maximiser la valorisation, (iii) éventuellement pouvoir accéder à d'autres métaux présents dans ces résidus, le fer en fortes proportions étant souvent un frein majeur à leur extraction et (iv) générer des résidus qui pourront être employés dans d'autres secteurs (notamment dans la fabrication de géopolymères) pour limiter la quantité mise en décharge.

Ainsi, le manuscrit est subdivisé en quatre chapitres principaux. Le premier chapitre porte sur un état de l'art ayant pour but de faire un tour d'horizon sur la production et la gestion des résidus miniers riches en fer (particulièrement les résidus de production d'alumine et ceux issus de la production du zinc) ainsi que quelques rappels d'électrochimie appliquée. Le second chapitre présente les matériels et méthodes employés dans ce projet de thèse ainsi que les différentes techniques d'analyse et caractérisation des résidus miniers employés. Par la suite, le troisième chapitre est consacré à la production du fer électrolytique à partir des boues rouges en milieu fortement alcalin. Le dernier chapitre porte sur la valorisation des déchets solides riches en jarosite en milieu acide sulfurique. Enfin, ce document se termine par une conclusion

et des perspectives sur la valorisation des boues rouges et de la « jarosite » par des procédés faisant appel aux techniques électrochimiques.

2 CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

2.1 Introduction

Bien que l'économie mondiale profite largement du secteur minier, il faut reconnaitre que le prix des erreurs du passé – notamment dans la gestion des déchets générés - demeure élevé pour les générations actuelles à cause de cette gestion insuffisante. En effet, la production des métaux ferreux et non ferreux à partir de minerais engendre d'énormes quantités des résidus miniers. Il s'agit des résidus produits durant toutes les étapes de production du métal (exploitation minière, attaque chimique, flottation, précipitation notamment). Ces derniers, généralement polymétalliques, sont habituellement « gérés » en utilisant des méthodes habituelles telles que l'entreposage dans des halles à stériles, dans des digues ou simplement le remblayage des sites miniers. Mais force est de remarquer que ces résidus ne sont pas stabilisés (risque de lixiviation au contact des eaux de pluie) et qu'un simple entreposage de ces derniers nécessite de grands espaces à cause de leurs volumes importants. Face à cette problématique, la valorisation et la gestion durable de ces résidus miniers s'avèrent donc une option intéressante, car elles permettraient non seulement de réduire les volumes de ces derniers, mais aussi et surtout d'économiser les ressources primaires d'une part et d'en extraire les métaux (création de la valeur) d'autre part. Une des techniques intéressantes est l'extraction des métaux contenus dans ces résidus par des techniques électrochimiques (dont l'avantage réside notamment dans la simplicité de mise en œuvre et la facilité de transfert à l'échelle industrielle). L'objectif de ce chapitre est (i) de faire un tour d'horizon de différents types de résidus miniers riches en fer en mettant l'accent sur les résidus de bauxite et la jarosite ; (ii) de décrire les différentes voies de valorisation existantes ; (iii) de faire un rappel des techniques d'électrodéposition des métaux et d'expliquer les avantages de ces dernières dans le domaine de la valorisation des résidus miniers riches en fer.

2.2 Généralité sur les résidus ferreux

Les déchets riches en fer sont multiples et multiformes. Dans notre étude, nous nous limiterons aux déchets issus de la production de zinc et d'aluminium qui représentent des déchets ferreux riches en fer. Ces résidus contiennent généralement du fer à des teneurs variant de 30 à 60 %. Ainsi, compte tenu des teneurs élevées en fer dans ces déchets, nous proposerons d'appliquer des technologies d'électrodéposition pour valoriser le fer contenu dans ces derniers. Ces résidus sont principalement composés d'oxydes de fer, d'aluminosilicates de sodium, d'alumine et d'oxydes de titane.

2.2.1 Cuivre

Le cuivre est extrait de la mine sous différentes formes. Il se trouve généralement en association avec d'autres éléments comme le fer. Les minerais de cuivre les plus connus sont la chalcopyrite ($CuFeS_2$), la chalcocite (Cu_2S) et la cuprite (Cu_2O). Environ la moitié de la production de cuivre provient de la chalcopyrite, qui produit des déchets riches en fer. Aujourd'hui, les gisements de chalcopyrite les plus exploités dans le monde sont situés au Canada, aux États-Unis, en République Démocratique du Congo et au Chili.

2.2.2 Zinc

Le zinc est généralement présent dans l'écorce terrestre sous forme de sulfures dont le plus connu est la blende (ZnS). On rencontre aussi les minerais oxydés ou carbonatés tels que la zincite (ZnO), l'hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) et la smithsonite ($ZnCO_3$) qui résultent de l'oxydation des sulfures [7]. La blende représente 95 % de la production minière. Ce sulfure est traité par flottation pour le séparer de ses impuretés. Le minerai ainsi concentré est ensuite grillé, puis l'oxyde de zinc résultant est raffiné dans des fours, sous atmosphère réductrice, pour obtenir du zinc métal. Les déchets générés par la flottation des minerais peuvent contenir des quantités importantes de fer et de zinc.

2.2.3 Aluminium

L'aluminium est, quant à lui, produit à partir de la bauxite. Cette dernière est un minerai riche en oxyde d'aluminium (plus de 40% d'Al_2O_3) contenant également de 10 à 20% d'oxydes de fer (III) sous formes d'hématite, de goethite et/ou de sidérite, qui lui donnent sa couleur rouge, et des teneurs variables en silice (SiO_2), en général inférieures à 5%.

D'une manière générale, il est fréquent de constater que les compositions chimiques des résidus varient d'un industriel à un autre et/ou d'un pays à un autre. Le Tableau 2-1 présente quelques exemples de compositions chimiques des résidus solides de production d'aluminium, de zinc, et de cuivre.

Les données présentées dans le Tableau 2-1 confirment bien que la composition chimique des résidus miniers varie selon les pays et les producteurs. Toutefois, les résidus de production d'aluminium, du cuivre et du zinc présentent une caractéristique commune : leur teneur en fer. On note aussi, la présente d'autre métaux dans ces résidus (Zn, Ti, Cu, Pb) qui peuvent être valorisés en plus du fer qui est l'élément majoritaire. Il faudrait cependant mentionner que la présence des impuretés, même à l'état de trace, peux gêner certaines opérations de valorisation.

Tableau 2-1: Composition chimique des résidus selon le pays (% massique)

	Algérie	**Chine**	**Chine**	**Turquie**	**Turquie**	**Congo, RDC**	**France**	**Inde**	**Corée du Sud**
	ALZINC [8]	Baiyin Metals Group [9]	Hunan Province [10]	Black Sea Copper [11]	Black Sea CopperWorks [12]	Lumunbashi [13]	Altéo [14]	Nalco [15]	Production Company of Korea [16]
	Métal : Zn	Métal : Zn	Métal : Zn	Métal : Cu	Métal : Cu	Métal : Cu	Métal : Al	Métal : Al	Métal : Al
Fe	19,72	19,92	22,93	41,32	47,34	20 ,7	34,97	43,91	29,74
Al	-	-	1,15	1,57	0,49	2,56	7,41	7,94	9,71
Ti	-	-	0,057	0,10	0,06		9,18	3,01	5,63
Si	-	10,12	4,47	18,38	14,94	15,4	3,60	3,94	3,62
Na	-	-	-	0,01	-	-	2,17	3,02	4,38
Ca	-	-	2,21	0,37	0,39	6,26	3,08	0,13	5,12
P	-	-	-	0,02	-	-	-	0,36	
V	-	-	-		-	-	-	0,21	
Mg	-	-	-	0,55	0,22	2,53	-		
K	-	-	-	0,40	0,40		-		
Zn	20,3	7,06	18,43	2,02	2,23	8,90	-		
Mn	2,09	-	1,53	0,02	0,09	-	-	0,85	
Cu	0,43	0,21	1,04		0,78	1,43	-	-	
S	-	38,17	-	-	0,87	0,59	-	-	
Pb	6,78	4	4,35	-			-	-	
Cd	0,21	-	0,49	-				-	
PAF (20/100°C)	-	-	-	-		-	9,00	9,50	9,55

2.3 De la mine de bauxite aux « boues rouges »

Composées majoritairement de plusieurs oxydes d'aluminium hydratés et de quantités variables en silice, oxydes de fer et de titane et de silicates, les bauxites ont été formées essentiellement par des processus d'altération superficielle des roches en climat alterné semi-aride à tropical [17]. En effet, les bauxites sont considérées comme des roches issues des érosions météoritiques en pays chaud et humide. Par exemple, un calcaire argileux soumis à ce climat voit sa partie calcaire entièrement dissoute (après des milliers d'années), laissant sur place une roche résiduelle fortement enrichie en silicates d'alumine : c'est la bauxite. En d'autres termes, les bauxites se forment à la suite d'une longue évolution pédogénétique de roches silico-alumineuses, dans un climat chaud et humide. Sous ce climat, et pourvu que certaines conditions soient remplies – bon drainage, notamment – il se produit une hydrolyse intense des silicates de la roche mère. Les alcalins, les alcalino-terreux et la silice sont majoritairement éliminés, tandis que l'aluminium, le fer et le titane se concentrent par accumulation relative. Les bauxites sont classées en trois catégories principales [18]:

- La bauxite monohydratée (boehmite ou diaspore : $Al_2O_3 \cdot (H_2O)$), dont le composant principal est la boehmite que l'on trouve surtout sous les climats méditerranéens (France, Grèce, Turquie)

- La bauxite trihydratée (gibbsite : $Al_2O_3 \cdot (H_2O)_3$), dont le composant principal est la gibbsite, qui est principalement présente dans les zones tropicales (Afrique de l'Ouest dont Guinée, Amérique du Sud, Inde, Australie).

- La bauxite intermédiaire, c'est-à-dire contenant à la fois boehmite et gibbsite.

2.3.1 Mines de bauxite

Comme la plupart des minerais, la bauxite peut être extraite en mine souterraine ou à ciel ouvert. Une fois que le minerai est extrait de la mine, ce dernier est chargé sur des camions ou convoyeurs pour être amené à l'usine de traitement. L'exploitation de la bauxite remonte aux années 1800, les principales dates étant :

- 1822 : Le minéralogiste et ingénieur des mines français Pierre Berthier (1782-1861) découvre des échantillons de bauxite près du village des Baux-de-Provence (proche d'Avignon en France), auxquels il donnera le nom de bauxite.

- 1860 : Le chimiste Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881) parvient à produire de l'aluminium à Paris, à partir d'un procédé de réduction du chlorure d'aluminium par le sodium qu'il a mis au point en 1854.
- 1886 : Le procédé d'électrolyse de l'alumine, toujours utilisé aujourd'hui, est mis au point simultanément et indépendamment par le Français Paul Héroult (1863-1914) et l'Américain Charles Hall (1863-1914).
- 1887 : Le chimiste autrichien Karl Bayer fait breveter un procédé de transformation du minerai de bauxite en oxyde d'aluminium (alumine). Ce procédé est aujourd'hui appelé « procédé Bayer ».

En 2001, la bauxite était extraite dans 22 pays, mais les 12 plus grands pays producteurs représentaient environ 97% de la production mondiale [19]. L'Australie est actuellement le principal producteur avec environ 53,3 millions de tonnes de minerai (Mt) extraites en 2001, suivie de la Guinée (15,7 Mt), du Brésil (13,9 Mt), de la Jamaïque (12,4 Mt), de la Chine (9,5 Mt) et de l'Inde. (8,39 Mt). La production annuelle de bauxite en Russie, au Surinam et au Vénézuela s'est élevée à plus de 4 Mt, tandis que la Guyane (en Amérique du Sud) a annoncé une production de près de 2 Mt [20]. D'après des études récentes, les ressources exploitables en bauxite sont estimées à 55-75 milliards de tonnes et sont principalement situées en Afrique (33%), en Océanie (24%), en Amérique du Sud et dans les Caraïbes (22%), en Asie (15%) et ailleurs (6%) [21]. La Figure 2-1 montre la répartition des réserves mondiales de bauxite.

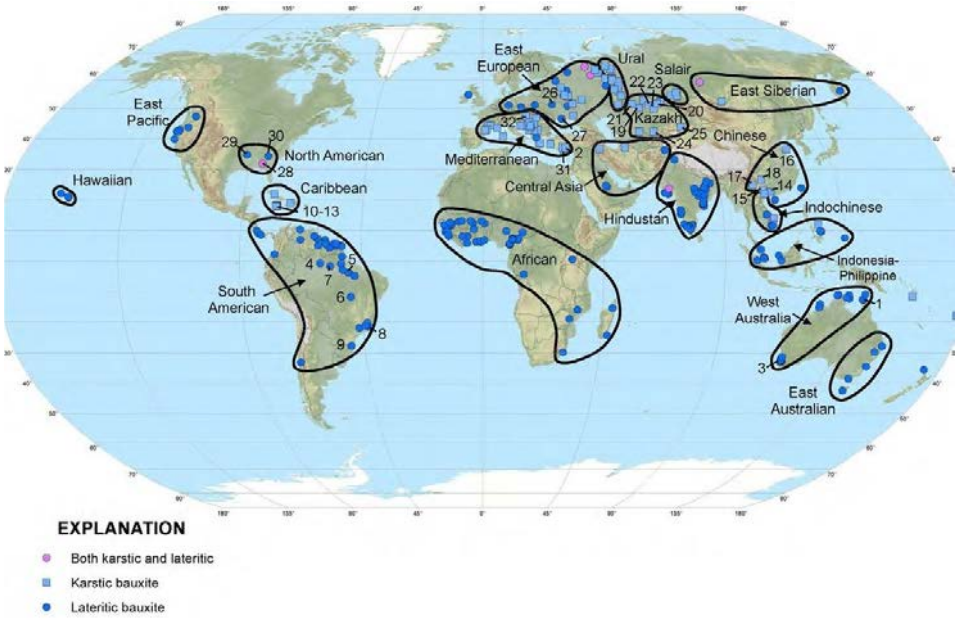


Figure 2-1: Répartition de la bauxite (intermédiaire, quartzitique (Boehmite) et latéritique (Gibbsite) dans le monde [22].

2.3.2 Traitement du minerai de bauxite

Le traitement de la bauxite par le procédé Bayer (Figure 2-2), industrialisé depuis 1893, génère d'énormes quantités de déchets appelés « résidus de bauxite » ou « boues rouges » dans la suite de ce manuscrit. En effet, il faut environ quatre tonnes de bauxite pour produire deux tonnes d'alumine qui donneront une tonne d'aluminium.

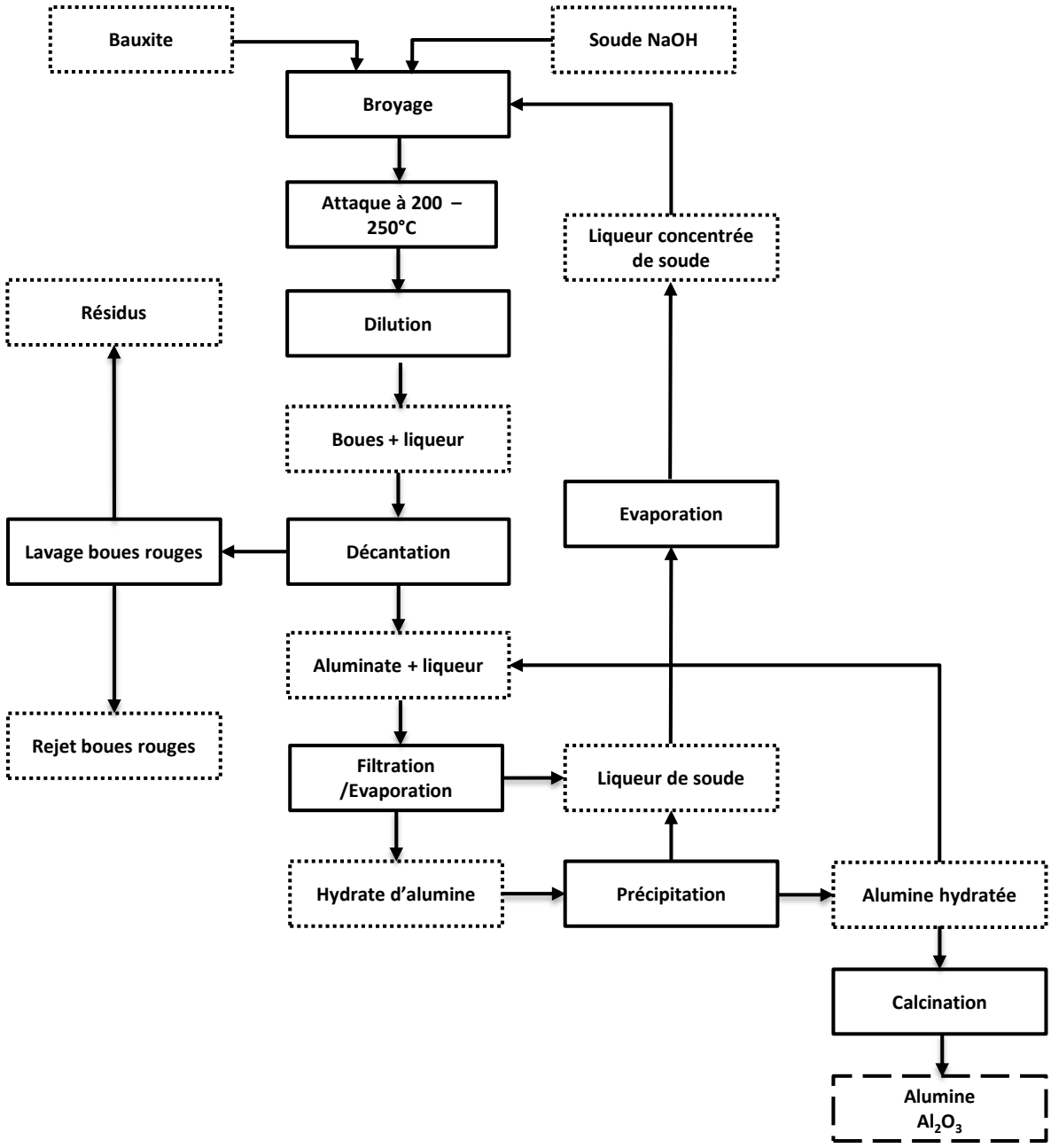


Figure 2-2 : Schéma simplifié du procédé Bayer.

Le procédé Bayer consiste à :

- Attaquer le minerai de bauxite broyé par une solution de soude à une concentration de l'ordre de 200 à 250 g/L dans des réacteurs à haute température (200 à 220°C) et une pression de l'ordre de 2 à 2,4 MPa.
- Décanter et séparer la phase liquide, riche en aluminium, de la phase solide, riche en oxydes de fer, dans des clarificateurs. Les résidus, riches en oxydes de fer, sont lavés et forment ce qu'on appelle les boues rouges. Leur couleur est due à leur forte teneur en Fe_2O_3.
- Précipiter l'alumine à partir de la phase liquide, refroidie, sous forme d'hydrate d'alumine (Al_2O_3, $3H_2O$).

Par la suite, l'alumine est obtenue par calcination, puis peut être utilisée pour la production d'aluminium par le procédé dit « procédé Hall-Héroult » consistant en une électrolyse en sels fondus dans un bain fluoré entre 950 °C et 1000 °C. La production de l'alumine à partir de bauxite génère d'énormes quantités de boues rouges. En effet, le traitement de deux tonnes de bauxite par le procédé Bayer génère une tonne de boues rouges. En 2018, selon les estimation de USGS, la production d'alumine dans le monde était d'environ 112 millions de tonnes (Figure 2-3).

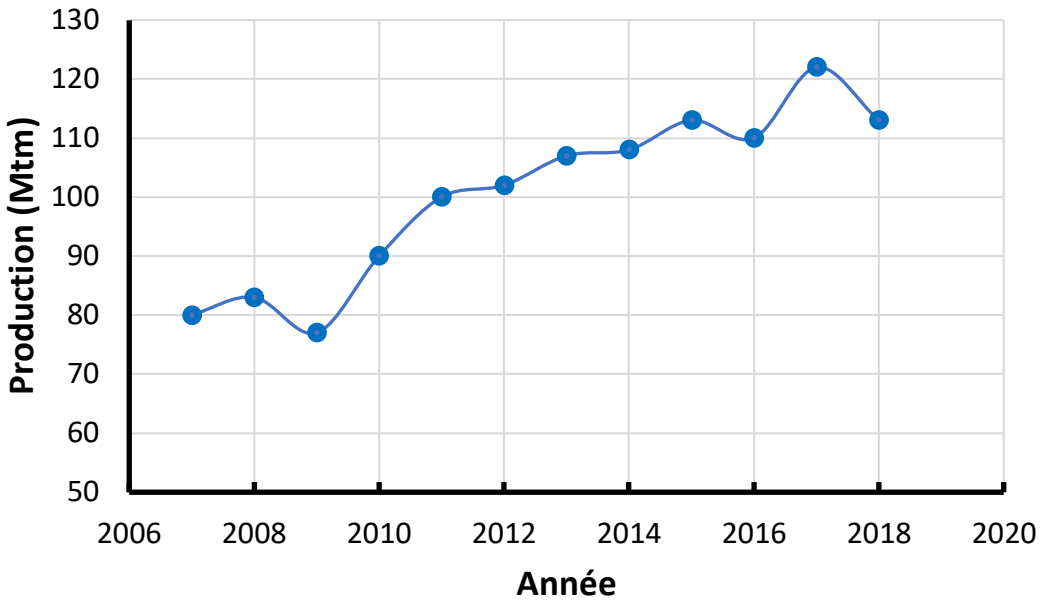


Figure 2-3 : Évolution mondiale de la production d'alumine [19].

2.3.3 Gestion et valorisation des boues rouges

Le cas des déchets contenant du fer est aujourd'hui une réelle problématique car ce métal, généralement combiné avec du soufre sous forme de pyrite, est responsable du phénomène de drainage minier acide (phénomène de production d'une solution d'acide sulfurique par l'oxydation des sulfures métalliques contenus dans les résidus). Par ailleurs, les boues riches en fer du traitement de la bauxite présentent également un risque avéré de pollution pour l'environnement en raison d'autres éléments toxiques qu'elles contiennent (As, Cd par exemple).

Les pratiques de gestion des résidus et des stériles les plus couramment utilisées à l'échelle industrielle sont : le rejet des boues dans des bassins, le remblayage de mines avec les résidus, le déchargement des résidus ou stériles plus ou moins secs sur des terrils, et le rejet des résidus dans la mer, les lacs ou les rivières [23]. Mais ces méthodes classiques sont insuffisantes car :

- Les résidus sont généralement sous la forme de suspensions humides, ce qui provoque la contamination des sols par infiltration et/ou ruissellement,
- Ces déchets occupent des grandes surfaces,
- La rupture ou l'effondrement des ouvrages de stockage peut occasionner de graves dommages environnementaux, voire des pertes en vies humaines. Le cas récent de l'usine Ajka (2010) en Hongrie où des bassins contenant des déchets ont cédé, déversant un « tsunami de boue » en est une parfaite illustration [24].

2.3.3.1 Utilisation des boues rouges

Les principaux éléments constituant les boues rouges sont : Fe, Al, Si, Ti, Na et Ca, ainsi que des éléments mineurs tels que V, Cr, Zr ou Nb. On estime qu'environ 70 millions de tonnes de boues rouges sont produites chaque année dans le monde [25]. La gestion de ces déchets reste complexe en raison (i) de leur nature corrosive (résidus alcalins), (ii) de la difficulté de stockage des matières humides pouvant entraîner la contamination des sols par infiltration et / ou ruissellement, (iii) du risque de défaillance ou d'effondrement des installations de stockage pouvant causer de graves dommages humains et environnementaux. Plusieurs propositions ont été faites pour recycler et/ou réemployer les boues rouges. Cependant, ces méthodes restent insuffisantes compte tenu des énormes quantités de boues rouges produites dans le monde. En effet, seulement 15% de la boues rouges sont utilisés aujourd'hui dans diverses applications [26]. Nous exposerons les paragraphes suivants l'utilisation des boues rouges comme sources des métaux, comme absorbants des polluants et comme matériaux de construction.

2.3.3.2 Extraction des métaux

Les boues rouges contiennent des quantités importantes des métaux. Ainsi, environ 1,0 à 1,5 tonnes des boues rouges sont produites par tonne d'aluminium à partir de la bauxite. Plusieurs travaux ont été effectués pour extraire les métaux contenus dans ces boues. Cependant, bien qu'ils fonctionnent de manière assez satisfaisante, il est important de noter les procédés proposés génèrent également des résidus (solides et liquides) dont la gestion reste toujours complexe.

2.3.3.2.1 Extraction du fer

Les boues rouges peuvent être considérées comme une source de fer. Le fer peut être séparé des autres oxydes par une simple séparation magnétique [27]. Mais cette technique est limitée par le fait que les boues rouges ne contiennent pas de magnétite (l'hématite ayant une susceptibilité magnétique très faible). D'autres procédés ont été proposés pour en extraire le fer. L'approche consiste à réduire l'hématite présente par du monoxyde de carbone dans les boues rouges en magnétite, puis de faire une séparation magnétique pour séparer le fer des autres oxydes [27], [28]. Un ajout d'additifs comme les carbonates de sodium, de magnésium ou de calcium semble permettre d'augmenter les rendements de réduction [29] car cela réduit l'énergie d'activation des oxydes. Il est aussi possible de produire de la fonte à partir des boues rouges [30]. La Figure 2-4 présente de manière synthétique les différentes voies d'extraction du fer sous forme hématite ou de magnétite.

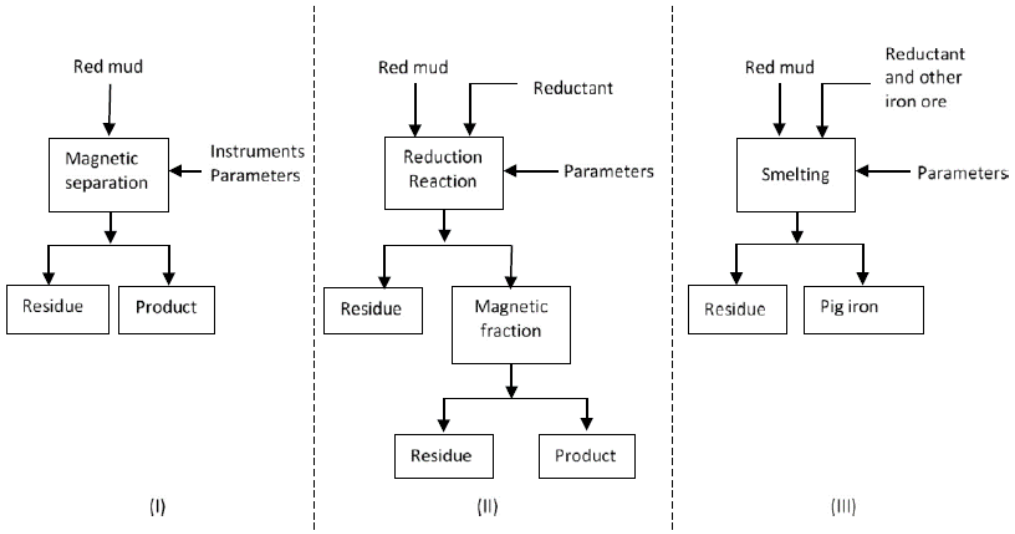


Figure 2-4 : Voies d'extraction du fer contenu dans les boues rouges (I) Séparation magnétique directe, (II) Réduction et séparation magnétique, (III) production de la fonte [30].

Certains auteurs [31] ont étudié l'extraction du fer et de l'aluminium à partir des boues rouges. Pour ce faire, les auteurs ont procédé à la réduction de l'hématite par une poudre de carbone suivie d'une lixiviation alcaline (NaOH) du produit pour solubiliser l'aluminium et d'une séparation magnétique appliquée sur le résidu de lixiviation pour produire un concentré riche en magnétite. Avec ce procédé, les auteurs ont extrait 90% de l'aluminium et 62% du fer présents dans les boues rouges.

En étudiant la réduction des boues rouges par une poudre de carbone, Liu et al. [32] ont pu extraire 81% du fer sous forme de fer métallique par séparation magnétique. Les conditions optimales ont été obtenues en mélangeant 18 g de poudre de carbone à 6 g d'additifs (3 g de $CaCO_3$ + 3 g de $MgCO_3$) et 100 g de boue rouge à 1300°C pendant 110 minutes.

D'autres auteurs ont testé la production de pépites de fer à partir de boulettes de boues rouges en utilisant du charbon comme agent réducteur. Guo et al. [26] ont obtenu un produit contenant 96,5% de Fe, 3% de C et des traces de Si (0,051%), Mn (0,013%), P (0,076%) et S (0,091 %). Les auteurs rapportent que le fer non réduit serait probablement présent sous forme de fayalite (Fe_2SiO_4).

D'autres auteurs [33] ont calciné les boues rouges à 600°C pendant deux heures, puis lixivié le résidu en milieu acide sulfurique (H_2SO_4 3 mol/L). Ils ont extrait 97,5 % du fer et 64,4 % d'aluminium. Das et Pramanik [34] ont extrait 47% du fer en testant la lixiviation directe de boues rouges à 100°C pendant 24 heures en milieu H_2SO_4 4 mol/L, avec un rapport massique solide/liquide (rapport S/L) de 5/100 [34].

2.3.3.2.2 Extraction de l'aluminium

Dans les boues rouges, on note encore la présence d'importantes quantités d'aluminium, généralement sous formes d'aluminosilicates de sodium ou d'alumine (Al_2O_3). Généralement, l'extraction de l'aluminium est faite après une calcination des boues rouges : réduction des boues en présence de carbonates de sodium ou de calcium, suivie d'une séparation magnétique et d'une lixiviation alcaline pour extraire l'aluminium. Il a été rapporté qu'on peut extraire environ 76 % d'aluminium par ce procédé [35]. Le résidu de lixiviation subit une séparation magnétique pour en extraire le fer et le solide amagnétique pauvre en fer et en aluminium pourra être employé dans la production de ciment Portland.

2.3.3.2.3 Extraction des terres rares

Les boues rouges contiennent en moyenne 0,03% en masse de terres rares [43]. En raison de la criticité de certaines d'entre elles, plusieurs chercheurs ont proposé des techniques pour extraire notamment le scandium, le néodyme, le césium, le lanthane et le samarium . Généralement, les terres rares sont extraites selon une séquence de deux procédés : grillage chlorurant ou sulfatant (HCl ou H_2SO_4) suivi d'une lixiviation à l'eau acidifiée par l'acide nitrique (0,5 N à 1,5 N) à des températures comprises entre 25 et 90 °C avec un rapport massique solide/liquide de 1/25 [40]. Les rendements d'extraction atteignent environ 40% pour le scandium, 55% pour le néodyme, 77% pour le lanthane et 72% pour le cérium.

2.3.3.3 Utilisation comme adsorbant de :

2.3.3.3.1 Phosphore

Le phosphore se trouve généralement à des concentration anormalement élevées dans des eaux. Il est rapporté que les boues rouges peuvent également être employées pour l'adsorption du phosphore, pour dépolluer les eaux. Le procédé le plus connu consiste dans un premier temps à malaxer les boues rouges avec de l'acide et puis effectuer un grillage à haute température pour l'activation les boues rouges. Puis les boues rouges activées sont mises en contact avec des solutions contenant du phosphore sous forme de phosphate. Les capacités maximales d'adsorption seraient dépendantes de la méthode de grillage et de la surface spécifique des boues rouges. La capacité d'adsorption du phosphore pourrait atteindre 155 mg de phosphore par gramme de boues rouges activées [41]. alors qu'elle était seulement de 95,8 mg pour les boues n'ayant subi aucun traitement.

2.3.3.3.2 Arsenic

L'arsenic est un élément chimique très toxique pour l'homme et son environnement et malheureusement on le trouve souvent dans les eaux naturelles à de fortes quantités qui peuvent atteindre jusqu'à 3000 µg/L notamment à côté des anciens sites miniers. L'adsorption de cet arsenic sur des boues rouges a été testée par plusieurs auteurs [42]. Altundogan et al.[43] ont testé l'adsorption de l'arsenic (III) et l'arsenic (V) sur des échantillons de boues rouges à température ambiante. L'équilibre était atteint après 45 et 90 min pour l'As (III) et l'As (V) respectivement. Les auteurs ont montré que l'adsorption de l'arsenic dépend de son degré d'oxydation et du pH du milieu. En effet, l'adsorption de l'arsenic (V) est plus facile à des pH compris entre 1,1 et 3,2 alors que l'arsenic (III) s'adsorbe mieux à pH 9,5. Les expériences ont

été conduites dans une solution contenant 133,5 µmol/L d'arsenic sous forme d'As (III) et d'As (V) ainsi que 20 g/L de boues rouges sèches à pH 9,5. Dans ces conditions, l'adsorption maximale d'As (III) et d'As (V) était respectivement d'environ 48 et 26%.

2.3.3.3.3 Chrome

Les boues rouges peuvent également être employées pour l'adsorption du chrome. En traitant deux effluents synthétiques contenant respectivement 20 et 50 ppm de Cr (VI), Pradhan et al., [44] ont démontré qu'il est possible d'adsorber entre 60 et 73% de Cr(VI) sur des boues rouges activées. Les meilleures conditions d'adsorption étaient obtenues à un pH de 5,2 pour une température de 30 °C et une concentration en Cr (VI) de 20 mg/L avec un rapport massique solide/liquide de 1/500.

2.3.3.4 Boues rouges comme matériaux de construction

Selon Klauber et al. [45], la production mondiale annuelle de ciment en 2008 était de 2,9 milliards de tonnes et comme le ciment ne représente qu'environ 10 à 15% du volume de béton, la production mondiale annuelle de béton était donc d'environ 29 milliards de tonnes. Par conséquent, l'incorporation de résidus de bauxite dans le béton via le ciment à seulement 0,4% serait suffisante pour consommer toute la production annuelle de résidus de bauxite**.** La composition chimique des matériaux de construction est donnée dans le Tableau 2-2. D'après ces données, les boues rouges ne peuvent pas être utilisées directement dans les produits de construction car leur teneur en fer est élevée. Ainsi, l'utilisation des résidus d'électroextraction du fer à partir de ces boues pourrait être envisagée dans le domaine des géopolymères. Par définition, les géopolymères sont des matériaux innovants qui sont majoritairement composé d'aluminosilicates de sodium. En raison de leur résistance mécanique et chimique, ces derniers apparaissent aujourd'hui comme une meilleure alternative au ciment Portland [46]. Toutefois, l'utilisation des boues rouges dans les géopolymères est soumise à certaines limites de concentration afin de produire un matériau de qualité et qui résisterait aux contraintes environnementales (durabilité, résistance physique par exemple).

Tableau 2-2: Limites admissibles d'utilisation des argiles dans les matériaux de construction [47].

Nature des éléments	Formulation	Tolérance (%)
Silice	SiO_2	35 – 85 ± 1
Alumine	Al_2O_3	9 – 45 ± 0,8
Magnésie	MgO	0 – 5 ± 0,3
Chaux	CaO	0 – 25 ± 0,7
Hématite	Fe_2O_3	0 – 9 ± 0,2
Oxyde de titane	TiO_2	0,3 – 2 ± 0,1
Oxydes alcalins	$Na_2O + K_2O$	1 – 5 ± 0,2
Gaz carbonique	CO_2	0 – 13 ± 0,8
Anhydride sulfurique	SO_3	0 – 3 ± 0,2
Eau de combinaison	H_2O	5 – 11 ± 0,5

2.4 De la mine de zinc à la jarosite

2.4.1 Mines de zinc

Le zinc ne se trouve jamais à l'état natif mais très souvent combiné au soufre ou à l'oxygène. Selon la profondeur du gisement, le minerai est extrait soit à ciel ouvert soit en mine souterraine (Figure 2-5). Les plus grandes mines de zinc sont celles de Red Dog (Alaska), de Rampura Agucha (Inde), d'Antamina (Pérou), de Mc Arthur River (Australie), de Peñasquito (Mexique), de Cerro Lindo (Brésil), de Tara (Irlande), de Dugald River (Australie) et de Gamsberg (Afrique du Sud) [7]. Les minerais de zinc sont essentiellement des minerais sulfurés comme la blende (ZnS) et la würtzite (ZnS), deux phases qui se distinguent par leur minéralogie cristalline. Dans la plupart des cas, le fer se substitue au zinc dans le sulfure pour donner un mélange de blende-pyrite (solution solide (Zn,Fe)S) [7]. On rencontre également des minerais oxydés ou carbonatés telles que la zincite (ZnO), l'hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) et la smithsonite ($ZnCO_3$) ou silicatés comme la willémite (Zn_2SiO_4) et l'hémimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2.2H_2O$) [48]. La production du concentré de zinc a doublé en quarante ans comme le montre la Figure 2-6.



Figure 2-5 : Mine à ciel ouvert de cuivre-plomb-zinc de Las Cruces, en Espagne [49] (à gauche) et mine souterraine de zinc de plomb-zinc de Languedoc, en France [50] (à droite).

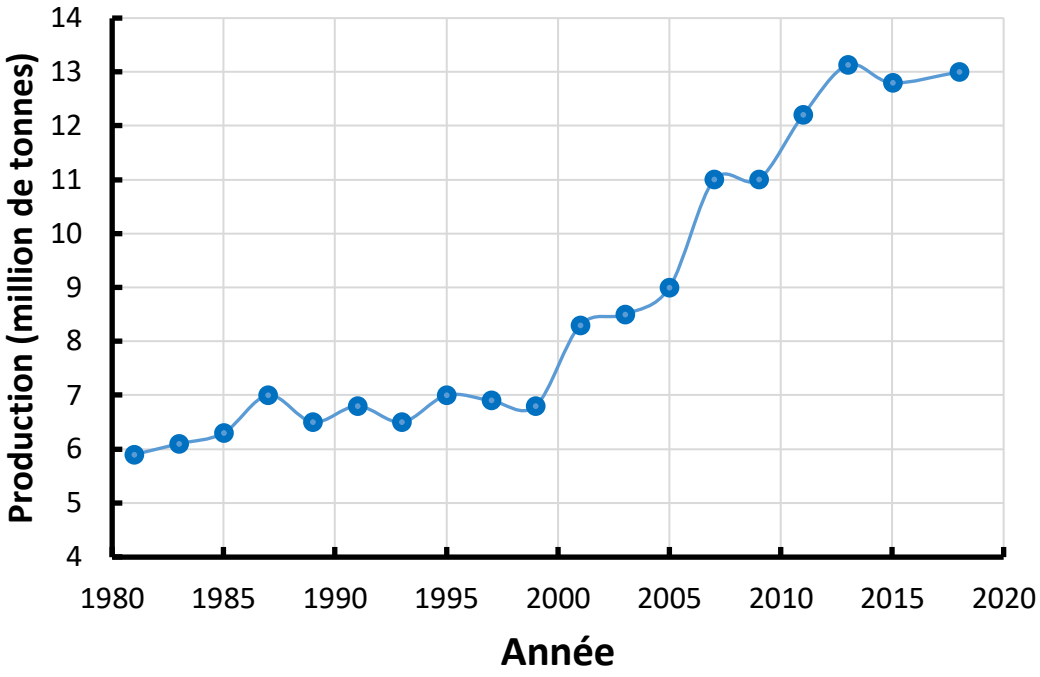


Figure 2-6 : Évolution de la production mondiale de minerai du concentré de zinc de 1981 à 2018 [51].

2.4.2 Traitement du minerai de zinc

Pour produire du zinc, le minerai extrait de la mine subit un ensemble d'étapes de traitements hydro et/ou pyrométallurgiques comme le montre la Figure 2-7.

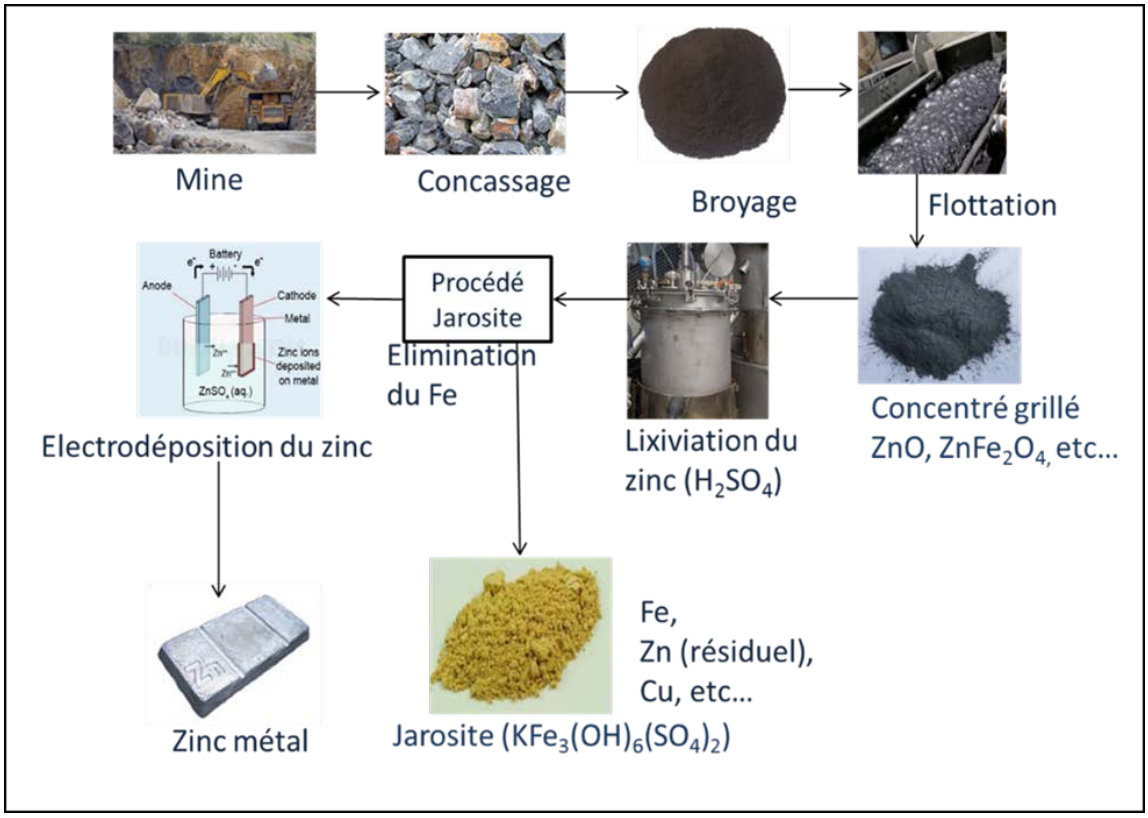


Figure 2-7 : Flow sheeting simplifié de production du zinc à l'échelle industrielle.

2.4.2.1 Comminution

Le broyage est la première étape de fragmentation du minerai. Le but est de préparer le minerai pour appliquer les procédés hydrométallurgiques et/ou pyrométallurgiques. Le minerai extrait de la mine est d'abord concassé, généralement dans des concasseurs giratoires, puis broyé afin de libérer les sulfures de zinc [52].

2.4.2.2 Flottation

Le but de ce procédé est de séparer le sulfure du zinc des autres impuretés. Le minerai broyé est mis dans des cuves en milieu aqueux ; une injection d'air crée des mousses, stabilisées par ajout de tensioactifs (collecteurs, moussants, activants, déprimants et dispersants), ce qui permet de faire flotter les sulfures de zinc [53]. Par la suite, la mousse chargée en zinc est raclée puis séchée pour obtenir un concentré titrant à environ 60 à 70 % en blende (ZnS). Le concentré contient également certains sulfures, initialement présents dans le minerai, comme du sulfure de fer (FeS_2), de plomb (PbS) ou de cuivre-fer ($CuFeS_2$).

2.4.2.3 Grillage

Le grillage consiste à transformer les sulfures en oxydes sous l'effet de la chaleur (entre 900 et 960 °C) en présence d'air [54]. Ainsi, le concentré sulfuré de zinc (blende) provenant de l'étape précédente subit un grillage qui fournit de l'oxyde de zinc ZnO, mélangé à d'autres oxydes métalliques, et de la gangue. Le minerai de zinc, après grillage, est appelé calcine et la réaction globale s'écrit sous la forme :

$$ZnS + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow ZnO + SO_2 \qquad (2)$$

Le dioxyde de soufre issu de ce grillage est oxydé en trioxyde de soufre (SO_3) par action de l'air en présence de pentoxyde de vanadium. Par la suite, le trioxyde de soufre est refroidi dans un échangeur thermique où il est dissous dans de l'acide sulfurique concentré afin de produire de l'oléum ($H_2SO_4O_7$). Il est à noter qu'au cours de cette étape de grillage, il se forme d'autres composés oxydés tels que des oxydes de plomb et de fer, ainsi que des ferrites de zinc.

2.4.2.4 Lixiviation

Industriellement, la lixiviation de l'oxyde de zinc se fait par attaque du concentré grillé (calcine) par l'acide sulfurique produit sur site. L'équation de la réaction s'écrit :

$$ZnO\,(s) + 2H_3O^+ \rightarrow Zn^{2+}(aq) + 3H_2O \qquad (3)$$

Au cours de cette lixiviation, d'autres oxydes sont dissous et l'on se retrouve avec un filtrat final contenant du zinc, du fer, du plomb, de cuivre.

2.4.2.5 Élimination du fer

Pour purifier le filtrat, il existe trois voies utilisées à l'échelle industrielle : le procédé « goethite » [55], le procédé « jarosite » [56] et le procédé « hématite » [57].

2.4.2.5.1 Procédé « goethite »

L'idée de ce procédé est de précipiter le fer sous forme de goethite FeO(OH). Ainsi, le filtrat issu de la lixiviation est maintenu à une température de l'ordre de 80 °C et neutralisé par ajout de calcine (jusqu'à un pH voisin 3). Grâce à une injection d'air, on oxyde le sulfate de fer présent dans le milieu en oxohydroxyde de fer(III) FeO(OH) ; cette opération permet de précipiter la goethite qui sera séparée du filtrat riche en fer par filtration.

2.4.2.5.2 Procédé « jarosite »

Le procédé jarosite consiste à précipiter le fer contenu dans le filtrat de lixiviation sous forme de jarosite $XFe_3(OH)_6(SO_4)_2$ où X = Na, K, (H_3O), (NH_4). Cette précipitation a lieu autour de pH 5 et à 60°C, par ajout d'un sel tel que le sulfate de sodium, de potassium ou d'ammonium. Comme dans le cadre du procédé goethite, le pH est ajusté par ajout de la calcine. L'équation de la précipitation s'écrit sous la forme suivante :

$$X^+ + 3\,Fe^{3+} + 2\,SO_4^{2-} + (OH)^- \rightarrow XFe_3(OH)_6(SO4)_2 \qquad (4)$$

2.4.2.5.3 Procédé « hématite »

L'objectif de ce procédé est de précipiter le fer sous forme d'hématite (Fe_2O_3). Pour ce faire, la lixiviation, à pH neutre, des oxydes issus du grillage est faite dans des conditions réductrices en présence de dioxyde de soufre produisant ainsi le fer à l'état divalent selon la réaction :

$$2\,Fe^{3+} + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4\,H^+ \qquad (5)$$

Le fer est ensuite précipité à 200°C sous oxygène à 18 bars, selon la réaction [57] :

$$2\,FeSO_4 + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 + 2H_2SO_4 \qquad (6)$$

2.4.2.6 Electrodéposition du zinc :

Une fois débarrassé de ces impuretés, le filtrat riche en zinc est envoyé à l'atelier d'électrolyse du zinc. Ainsi le métal est électrodéposé dans des cellules de l'ordre de 10 m^3 de volume selon les usines, avec des densités de courant pouvant aller de 400 à 2000 A/m^2 [58], [59] et des pH compris entre 0,5 et 2. L'équation de la réduction à la cathode peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Zn\,(s) \qquad (7)$$

2.4.3 Gestion et valorisation de la jarosite

La gestion de la jarosite constitue une réelle problématique pour les industriels du zinc [60]. En termes de quantités, la production d'une tonne de zinc métallique génère environ 0,5 à 0,9 tonne de jarosite [61]. En 2001, les principaux producteurs de jarosite (par ordre décroissant de production) dans le monde sont l'Espagne, les Pays-Bas, le Canada, la France, l'Australie, la Yougoslavie, la Corée du Sud, le Mexique, la Norvège, la Finlande, l'Allemagne, l'Argentine, la Belgique et le Japon [62]. En plus du zinc et du fer, la jarosite contient de l'arsenic (0,18%),

du cadmium (0,14%) et du plomb (5%), ce qui classe la jarosite parmi les déchets dangereux [63]. Aussi, selon des études récentes sur le comportement à long terme de la jarosite, celle-ci peut être une source de drainage minier acide [64].

Plusieurs études ont été effectuées pour trouver des voies de valorisation de la jarosite. Dans le domaine de la construction, la jarosite peut être employée dans la production du ciment Portland en mélangeant 0,25 à 5 % de jarosite avec un clinker [60], [65], [66]. La jarosite a également fait l'objet de plusieurs travaux pour en extraire le zinc et le fer qu'elle contient. Les travaux les plus connus sont orientés vers une combinaison de procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques par (i) grillage réducteur à environ 700°C, (ii) lixiviation avec de l'eau ou de l'acide sulfurique dilué pour extraire le zinc et (iii) une étape de séparation magnétique. Le grillage consiste à convertir la jarosite en $ZnSO_4$ et Fe_2O_3, puis à réduire la ferrite de zinc en ZnO, $ZnSO_4$ et Fe_2O_3. La lixiviation consiste à dissoudre le zinc provenant de l'étape de grillage. Le résidu solide de lixiviation subit ensuite une étape de séparation magnétique pour produire un concentré du fer sous forme de magnétite. Selon d'autres travaux, les ions ferriques peuvent être séparés du zinc par précipitation sous forme d'hématite entre 220 et 225 °C en autoclave [70].

2.5 Généralités sur l'électrodéposition

2.5.1 Définition de l'électrodéposition

L'électrochimie peut être considérée comme l'étude de tous les phénomènes oxydo-réducteurs engendrés lorsqu'un milieu est traversé par un courant électrique entre deux électrodes. L'électrodéposition d'un métal, présent sous forme ionique ou en suspension sous forme d'oxydes dans un bain électrolytique, consiste à réduire ces espèces en métal sur une électrode. Par définition, l'électrode où se produit la réduction est appelée cathode et l'électrode qui est le siège de l'oxydation est appelée anode. De manière générale, la Figure 2-8 montre schématiquement une cellule d'électrolyse.

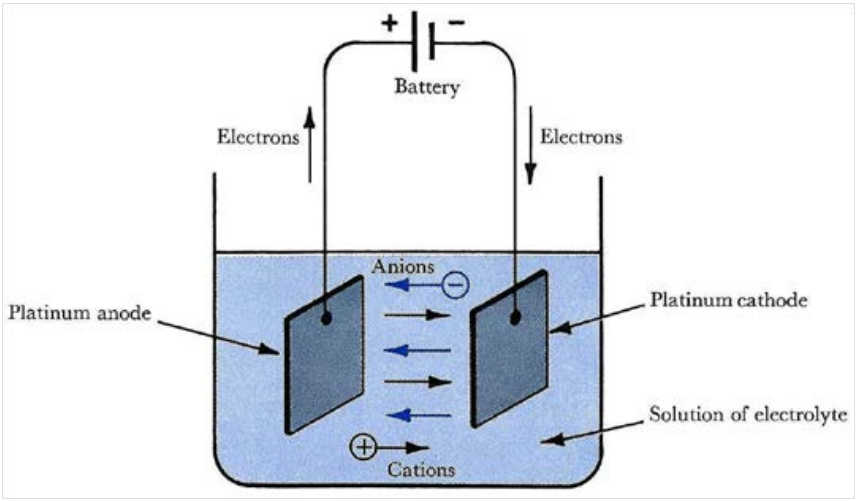


Figure 2-8 : Vue schématique d'une cellule d'électrolyse [71]

2.5.2 Principe de l'électrodéposition

Le principe de l'électrodéposition consiste à plonger une anode et une cathode, reliées à une source de courant (généralement continu), dans une cellule d'électrolyse contenant un bain électrolytique conducteur dans lequel se trouvent des ions (ou des suspensions) du métal Me à déposer. Le courant va provoquer la migration de ces cationiques espèces vers la cathode où le métal se dépose. Pour choisir le courant (I) ou le potentiel d'électrode (E) adéquat, il est nécessaire d'étudier le comportement du couple redox Me^{n+}/Me (par exemple Cu^{2+}/Cu) par voltamétrie cyclique ou linéaire et notamment de tracer la courbe intensité-potentiel I = f(E). Pour qu'il y ait réduction, il faut que le potentiel imposé soit inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction. De manière générale, lors d'une réaction d'oxydo-réduction, on emploi l'équation de Nernst [72] pour déterminer le potentiel d'équilibre (E_{eq}) de l'électrode par rapport au potentiel standard (E_0) du couple redox mis en jeu, selon la composition de la solution. Elle n'a réellement de sens que si un seul couple redox est présent en solution (l'équation de Nernst ne s'applique donc pas aux potentiels mixtes) et que si les deux espèces de ces couples sont présentes. Toutefois, elle peut être utilisée en milieu plus complexe contenant plusieurs espèces : dans ce dernier cas, les mesures effectuées restent indicatives. De manière général, on écrit la réaction sous la forme :

$$a\mathrm{Ox} + n\,e^- \rightarrow b\,\mathrm{Red} \qquad (8)$$

Le potentiel redox de cette réaction s'écrit :

$$\mathrm{Eeq} = \mathrm{Eo} + \frac{R\,T}{nF}\ln\frac{[\mathrm{Ox}]^a}{[\mathrm{Red}]^b} \qquad (9)$$

Afin d'évaluer l'efficacité d'un procédé d'électrolyse d'un métal, on fait généralement appel à la loi de Faraday qui permet de relier le courant de cellule à la vitesse de l'électrodéposition du métal, ou plus généralement, à la vitesse de consommation de l'espèce électroactive. Par ailleurs, le fonctionnement d'un procédé d'électrolyse est fonction de plusieurs paramètres (en plus de la géométrie de la cuve) dont la température du bain, la répartition du courant, le transport et le transfert de matière, la nature de l'électrolyte et l'existence de réactions secondaires. C'est pourquoi les rendements sont généralement inférieurs à l'unité, comme on le présente dans ce qui suit.

2.5.3 Loi de Faraday : rendements faradiques

Lors d'une électrodéposition, la quantité de métal déposée peut être reliée au courant qui traverse le milieu par la loi de Faraday. En supposant que tous les électrons échangés sont utilisés à l'électrodéposition du métal Me, cette équation s'écrit :

$$n_{Me} = n.F.I \qquad (10)$$

Où n_{Me} est le flux molaire de production du métal produit (en mol/s). Ainsi, on peut calculer la masse théorique de l'espèce déposée en fonction de la durée de l'opération et du courant.

$$m_{Me} = \frac{M_{Me}.I.\Delta t}{n.F} \qquad (11)$$

Malheureusement, la masse théorique calculée est très souvent différente de la masse réelle déposée, à cause de la consommation du courant par des réactions secondaires notamment. On définit alors le rendement faradique ϕ_e comme le rapport de la masse réelle déposée sur la masse théorique calculée par la loi de Faraday :

$$\phi e = \frac{\text{Masse réelle (g)}}{\text{Masse théorique (g)}} \leq 1 \qquad (12)$$

- Si $\phi e = 1$, on dit que la réaction électrochimique est parfaitement sélective : il n'y a pas de réactions secondaires, ou alors la géométrie de la cellule et les conditions opératoires permettent que seule l'électrodéposition de Me puisse avoir lieu.
- Si $\phi e < 1$, alors la réaction électrochimique est partielle : la présence des réactions secondaires et/ou une géométrie de la cellule inadaptée peut expliquer ce rendement. Ce cas est le plus courant dans le cadre de l'électrodéposition de métaux contenus dans une matrice complexe (électrodéposition d'un métal contenu dans un minerai par exemple).

On admet généralement que la fraction (1- ϕe) du courant est consommée par d'autres réactions comme l'électrolyse de l'eau par exemple, l'électrodéposition d'un autre métal présent dans le bain ou la dissolution chimique indésirable d'une partie du métal déposée.

2.5.4 Répartition du courant dans la cellule

Pour évaluer la distribution du courant dans la cellule, on fait davantage appel à la notion de densité du courant (j). Elle représente donc le nombre d'ampères passant par mètre carré de section du conducteur. Cette densité décrit le courant électrique qui circule à l'échelle locale, en un point du matériau de la cathode ou de la solution électrolytique. Son unité est l'ampère par mètre carré (A/m²). On note :

$$j = \frac{I}{S} \qquad (13)$$

Où I : intensité du courant en ampère (A)

S : section ou aire du matériau (m²).

La répartition du courant dans une cellule électrochimique est l'un des critères importants à prendre en compte dans les procédés d'électrodéposition des métaux. Considérons une cellule contenant un bain (particules, ions, électrolyte) homogène où la répartition du courant est uniforme en tout point de l'électrode : il est alors possible d'obtenir un rendement égal à l'unité. Si, en revanche, certaines parties de l'électrode sont soumises à des courants différents (répartition non uniforme) et donc à des potentiels différents, alors le rendement est inférieur à 100 % et le reste du courant est consommé par des réactions secondaires. En conséquence, s'il est facile d'imposer la tension de cellule ou son courant global, des facteurs tels que la géométrie de la cellule, la présence de particules ou de bulles de gaz, la viscosité du milieu peuvent être une source importante de répartition non-uniforme de la densité de courant. Ainsi, le flux spécifique de l'espèce électro-générée n'est pas le même en tout point de l'électrode.

D'une manière générale, les répartitions de potentiel et/ou de courant sont influencées par [73]:

- La géométrie de la cellule, c'est-à-dire sa forme, ses dimensions et l'agencement des électrodes,
- La conductivité du milieu électrolytique,
- La conductivité des électrodes,
- La densité du courant,

- Le rapport liquide/solide dans le cas de particules en suspension,
- La cinétique de transfert à l'interface métal-solution,
- Le niveau d'agitation de la solution ou de la suspension, et donc l'intensité des transferts de matière à l'électrode,
- La surface de l'électrode de travail.

2.5.5 Transport de matière dans l'électrolyte

La vitesse d'électrodéposition peut être parfois limitée par la cinétique des phénomènes de transport de masse au sein de l'électrolyte. Cette situation est rencontrée lorsque la cinétique de transfert de charges (cinétique électrochimique) est nettement plus rapide que celles du transfert de l'espèce électroactive (Me^{n+}) du sein de la solution à la surface de l'électrode). C'est pourquoi, pour obtenir des rendements faradiques élevés tout en maintenant une productivité élevée, le renouvellement en espèces électroactive doit être assuré à la surface de l'électrode. De manière générale, le transport de matière résulte de plusieurs phénomènes de transport :

- Electro-migration : sous l'action du courant électrique dans le milieu, les cations se déplacent vers la cathode et les anions vers l'anode. Dans le cadre d'espèces non-chargées, le flux de migration est nul.
- Diffusion : il s'agit d'un phénomène créé par un gradient de concentration : les espèces des zones de concentrations les plus élevées se déplacent vers les zones de concentration les moins élevées.
- Convection : on désigne par le terme général de transport par convection le mouvement d'ensemble des espèces dissoutes et du solvant qui résulte en particulier de l'agitation mécanique de la solution (convection forcée) ou de la différence locale de masse volumique (convection naturelle). Une espèce non chargée ne peut migrer : elle ne peut être transportée que par diffusion et convection (cas de l'électrodéposition du fer à partir de l'hématite et/ou des boues rouges).

Aussi, contrairement aux fluides Newtoniens (eau, huile, suspension d'hématite en milieu NaOH) qui sont définis par une viscosité constante, les suspensions des boues rouges en milieu NaOH sont des fluides complexes en raison de la présence des diverses phases minéralogiques et de leurs granulométries hétérogènes. C'est pourquoi, ces derniers peuvent présenter une grande variété de comportement hydrodynamique. Pour caractériser un écoulement d'un fluide, on fait généralement appel à la notion de nombre de Reynolds (Re). Il s'agit d'un nombre sans

dimension liant la viscosité, la masse volumique, et le diamètre de la conduite (cellule). La formule empirique telle que rapporté par son inventeur, l'ingénieur Reynolds, est définie par :

$$Re = \frac{\rho * \upsilon * D}{\mu} \qquad (14)$$

Re = nombre de Reynolds,

D = Diamètre en (m),

ρ = masse volumique de particules (kg/m^3) ,

ν = vitesse moyenne (m/s),

μ = viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

2.5.6 Notion de surtension (η)

Dans un système électrochimique porté à un courant d'intensité « I », on définit la surtension électrochimique comme étant la différence entre la valeur expérimentale du potentiel à appliquer à l'électrode pour obtenir cette intensité et celle du potentiel thermodynamique d'oxydoréduction [74]. En d'autres termes, lorsqu'une électrode est traversée par un courant, son potentiel E est différent de son potentiel d'équilibre en l'absence du courant E_{eq}. La relation de la tension de cellule (U) s'écrit donc :

$$U = U_0 + RI + \eta a + |\eta c| \qquad (15)$$

Avec

Où $U = U_{anode} - U_{cathode}$, U_0 est la tension réversible de la cellule, correspondant à l'équilibre thermodynamique au niveau des deux électrodes, RI = chute ohmique et η_a et η_c étant les surtensions à l'anode et à la cathode respectivement.

2.6 Electrolyse du fer

L'électrolyse du fer peut être effectuée en milieu alcalin, en milieu acide ou en sel fondu. Dans les faits, l'électrodéposition du fer date des années 1800, mais elle n'est pas appliquée industriellement au cas du minerai du fer. C'est en 1889, que Siemens déposa le premier brevet sur l'électroextraction du fer contenu dans le minerai de la pyrite [75] en milieu acide sulfurique. Par la suite, Fischer [76] décrivit le processus de production du fer électrolytique dans des bains de chlorures, en étudiant notamment l'influence de la température sur la qualité

du dépôt. En 1937, Benjamin et Fink [77] déposèrent un brevet portant sur la production de tubes en fer électrolytique également en milieu acide chlorure. En milieu alcalin, Estelle [78] décrivit pour la première fois dans l'histoire la production de fer électrolytique à partir des bains de soude caustique. La faisabilité du procédé a également été démontrée dans des bains en sels fondus [79].

2.6.1 Electrolyse du fer en milieu alcalin

Plusieurs auteurs ont étudié la production du fer électrolytique à partir de l'hématite en milieu alcalin. Les résultats sont intéressants car les rendements faradiques peuvent atteindre 96%. Des telles études constituent le point de départ de ce travail de thèse portant sur la production du fer à partir des résidus riches en hématite. L'hématite présente une très faible solubilité en milieu fortement alcalin [4] qui est de l'ordre de 2.10^{-3} M à 110°C, l'espèce ionique du fer identifiée étant $Fe(OH)_4^-$. L'hydroxyde de sodium est généralement choisi pour ses multiples avantages, notamment pour sa bonne conductivité (donc plus intéressant que le KOH). En milieu aqueux, les espèces peuvent se trouver sous forme ionique ou sous forme d'oxydes ou hydroxydes, c'est-à-dire sous forme de particules en suspension. Ainsi, selon le cas, le mécanisme d'électrodéposition diffère.

2.6.1.1 Électrolyse des espèces dissoutes

C'est le cas d'électrolyse le plus connu. Le mécanisme d'électrodéposition du fer à partir des ions ferriques, obtenus par dissolution d'une poudre d'hématite (7,5 µm) en milieu alcalin a été rapporté par Allanore et al. [4] à 110°C. Pour ce faire, les essais ont été conduits de telle sorte que la poudre d'hématite ne soit pas en contact avec les électrodes grâce à un diaphragme de maille voisine de 1 µm. A l'équilibre de dissolution, la concentration en espèces ferriques était de 2,64 x 10^{-3} M sous forme de $Fe(OH)_4^-$. Par la suite, l'électrodéposition du fer a été effectuée sur une cathode en graphite. Ces travaux ont permis de comprendre qu'il est possible de réduire le fer (III) en fer métallique en milieu NaOH 50 % à 110°C. Les équations de réactions électrochimiques pourraient être résumées par :

$$Fe_2O_3 + 3H_2O + 2OH^- \rightarrow 2Fe(OH)_4^- \qquad (16)$$

$$Fe(OH)_4^- + e^- \rightarrow Fe(OH)_3^- + OH^- \qquad E = -870\ mV\ /SHE \qquad (17)$$

$$Fe(OH)_3^- + 2e^- \rightarrow Fe + 3OH^- \qquad E = -1300\ mV\ /SHE \qquad (18)$$

En étudiant l'électrodéposition à partir de la solution saturée en ions $Fe(OH)_4^-$, les auteurs ont obtenu de très faibles rendements faradiques comme le montre le Tableau 2-3. Dans les faits, selon Allanore [80], la magnétite se transforme en fer divalent, $Fe(OH)_3^-$ et trivalent, sous forme de $Fe(OH)_4^-$. Le fer divalent généré se réduit alors en fer métallique.

Tableau 2-3: Influence de la densité du courant sur les rendements faradiques moyens de l'électrodéposition de Fe (solution NaOH 50% contenant 2,64 x 10^{-3} M de $Fe(OH)_4^-$ [4]).

Densité de courant (mA/cm^2)	Rendement faradique (%)
0,75	3 ± 0,15
2,6	5 ± 0,25
5,2	8 ± 0,4
13,4	1,4 ± 0,07
21,6	1,6 ± 0,08

Pour comprendre l'effet de la teneur en fer dans le bain sur le rendement faradique, les auteurs ont effectué l'électrodéposition du fer à partir d'une solution contenant 0,019 M de $Fe(OH)_4^-$; cette solution avait été préparée par dissolution anodique de fer dans un milieu 50% massique en soude. Dans ce milieu plus concentré en Fe (III), les auteurs ont obtenu des rendements faradiques nettement plus élevés, mais ne dépassant toutefois pas 67 % (Tableau 2-4).

Tableau 2-4: Influence de la densité du courant sur le rendement faradique de l'électrodéposition de Fe à partir d'une solution NaOH 50% (0,019 M de $Fe(OH)_4^-$).

Densité de courant (mA/cm^2)	Rendements faradiques (%)
7	37 ± 1,8
16	48 ± 2,8
23	67 ± 3,3
29	53 ± 2,5
38	50 ± 2,5

L'examen des tableaux 3 et 4 montre que les rendements d'électrodéposition augmentent avec l'augmentation de la densité du courant. En effet, pour une densité de courant de 21,6 mA/cm^2, le rendement n'était que de 1,6 % pour une teneur en ions ferriques de 2,64 x 10^{-3} M, alors que, pour une teneur en fer de 0,019 M (sous forme de $Fe(OH)_4^-$), ce rendement atteint 48 % et 67% à 16 et 23 mA/cm^2, respectivement. En ce qui concerne la densité de courant, on peut estimer

la densité de courant limite diffusionnel, valeur maximale de cette densité lorsque les processus à l'électrode sont très rapides et que la réaction globale est contrôlée par le transfert de matière. Cette densité de courant est exprimée selon :

$$i_L = n_e \, \mathrm{F} \, K_L \, [\mathrm{Fe\ (III)}] \qquad (19)$$

Le nombre n_e d'électrons échangés dans la conversion globale est égal à trois (ions ferriques). Le coefficient de transfert de matière k_L est considéré ici à quelques 5 x 10^{-5} m/s [73]. Pour les deux concentrations en fer trivalent (2,64 x 10^{-3} M et 0,019 M), cette densité de courant limite est estimée à environ 4 et 26 mA/cm^2. En comparant ces estimations aux densités de courant choisies expérimentalement dans ces travaux, on retrouve que les essais à des densités de courant nettement supérieures à i_L ne peuvent conduire à des valeurs élevées du rendement faradique. En fait, à forte concentration en ions ferriques, les rendements peuvent être satisfaisants, mais cette situation n'est pas envisageable pour la conversion électrochimique en fer métallique dans notre cas. En effet, dans le cas des boues rouges, il faut bien comprendre que le fer est principalement sous forme d'hématite. C'est justement pour cette raison qu'on envisage l'électrodéposition du fer directement à partir des oxydes en suspension.

2.6.1.2 Électrolyse des oxydes de fer en suspension

Les lois électrochimiques sur la réduction des métaux à partir de suspensions d'oxydes sont différentes de celles pour lesquelles les métaux se trouvent sous formes ioniques en solution. Le mécanisme d'électrodéposition du fer à partir des oxydes de type hématite a été étudié par plusieurs auteurs. En déposant du fer sur une cathode en cuivre dans un milieu alcalin (NaOH 50 % et à 80°C), Zou et al. [81] ont montré qu'il était possible de produire du fer électrolytique par réduction d'hématite. Toutefois, les auteurs avaient observé une phase intermédiaire qui serait probablement de la magnétite (Fe_3O_4) confirmant les observations d'Allanore et al. [82] et de He et al. [83]. Ainsi, le schéma d'électrodéposition du fer serait : hématite → magnétite → fer électrolytique. Les réactions de réduction de l'hématite en fer en milieu alcalin peuvent donc s'écrire de la manière suivante :

$$3\,Fe_2O_3 + 2e^- + H_2O \rightarrow 2Fe_3O_4 + 2OH^- \qquad (20)$$

$$Fe_3O_4 + 8e^- + 4\,H_2O \rightarrow 3Fe + 8OH^- \qquad (21)$$

Pour comprendre le mécanisme d'électrodéposition du fer, Xingli et al. [84] ont fabriqué des boulettes de diamètre 8 mm (Figure 2-9) d'hématite par compression (6 MPa) et frittage (900°C) d'une poudre de Fe_2O_3.

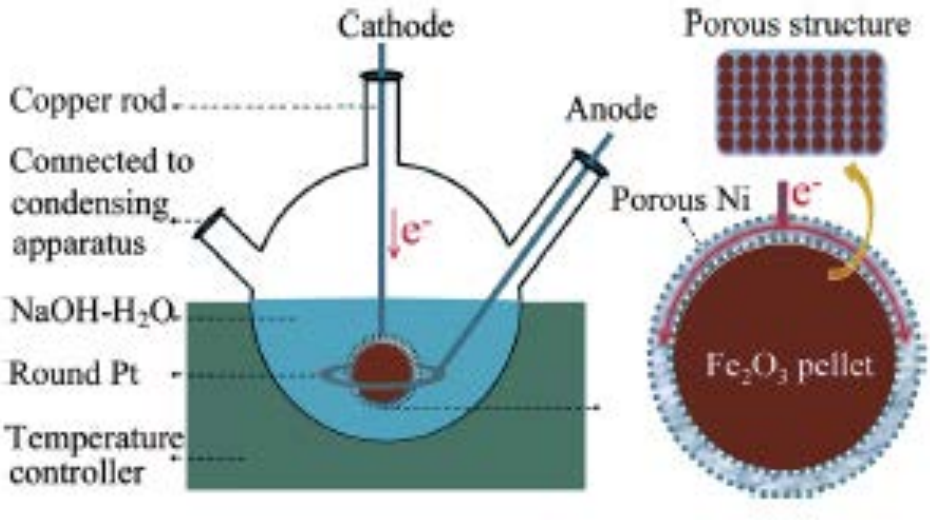


Figure 2-9: Illustration schématique de la réduction des « boulettes » de Fe_2O_3 en milieu NaOH [84].

Ces dernières ont été utilisées comme substrat pour l'électrodéposition du fer dans un bain contenant du NaOH 60% à 110°C. Les auteurs ont ainsi mis en évidence la présence de la magnétite comme phase intermédiaire dans la production du fer à partir de l'hématite comme le montre la Figure 2-10.

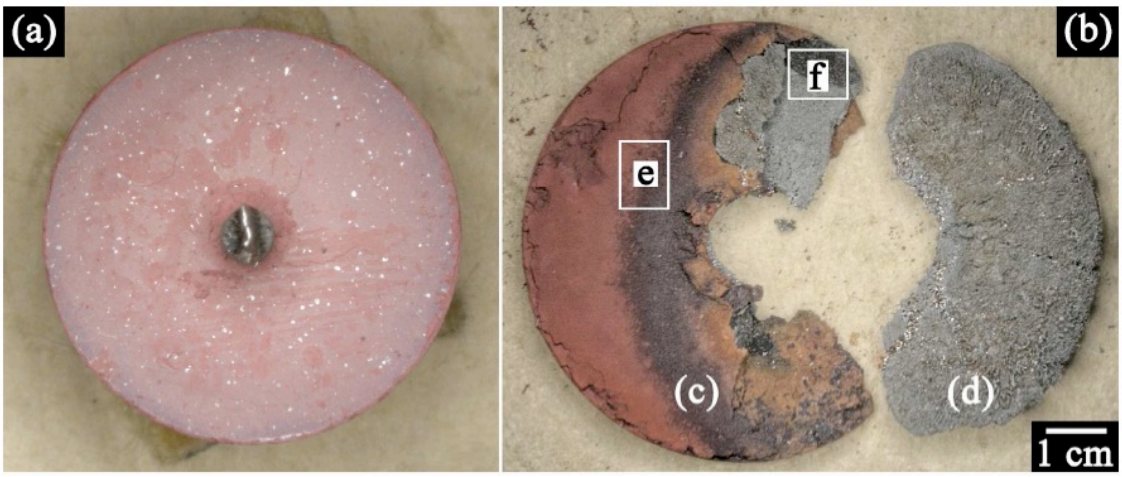


Figure 2-10: Images obtenues par microscopie optique des produits obtenus dans NaOH 60 % à 1,65 V et 110°C pendant 2h. (a) boulette de Fe_2O_3 avant électrodéposition, (b) produit après l'opération.

Des caractérisations par diffraction des rayons X ont montré que les produits obtenus comportent trois phases distinctes : (c) magnétite, (d) fer métallique, (e) hématite et (f) l'interface fer-magnétite. Cela confirme bien l'existence d'une phase intermédiaire dans le cadre de la production du fer à partir de l'hématite.

2.6.1.3 Morphologie du dépôt

Généralement, le dépôt se présente sous forme d'un empilement des grains métalliques dont la taille peut varier entre une fraction micrométrique pour un dépôt très fin à plusieurs dizaines de micromètres pour des dépôts grossiers ou présentant des dendrites ou des aiguilles. La taille des grains et la surface du dépôt dépendent de la densité de courant, de la température, de la granulométrie des particules et de la durée d'électrodéposition. La morphologie de surface des dépôts électrolytiques dépend principalement de la température du bain. En étudiant les morphologies des dépôts du fer électrolytique à partir des bains chlorures, Yoshimur et al. [85], ont rapporté que l'augmentation de la température accélérerait le transport de masse des ions métalliques vers la cathode à partir d'une solution contenant 1,57 mol/L de chlorure de fer (II) à pH 2 et une densité de courant de 500 A/m^2 sur une cathode en cuivre. Aussi, l'augmentation de la température (viscosité plus faible) du bain peut aider à réduire le risque de fissuration des films de dépôt (Figure 2-11). En effet, le dépôt obtenu à la température la plus basse, 20 °C, présente une structure non homogène sous forme de poudre comme le montre la figure 2-11a. Pour des températures plus élevées, on obtient des dépôts plus compacts et des grains plus gros.

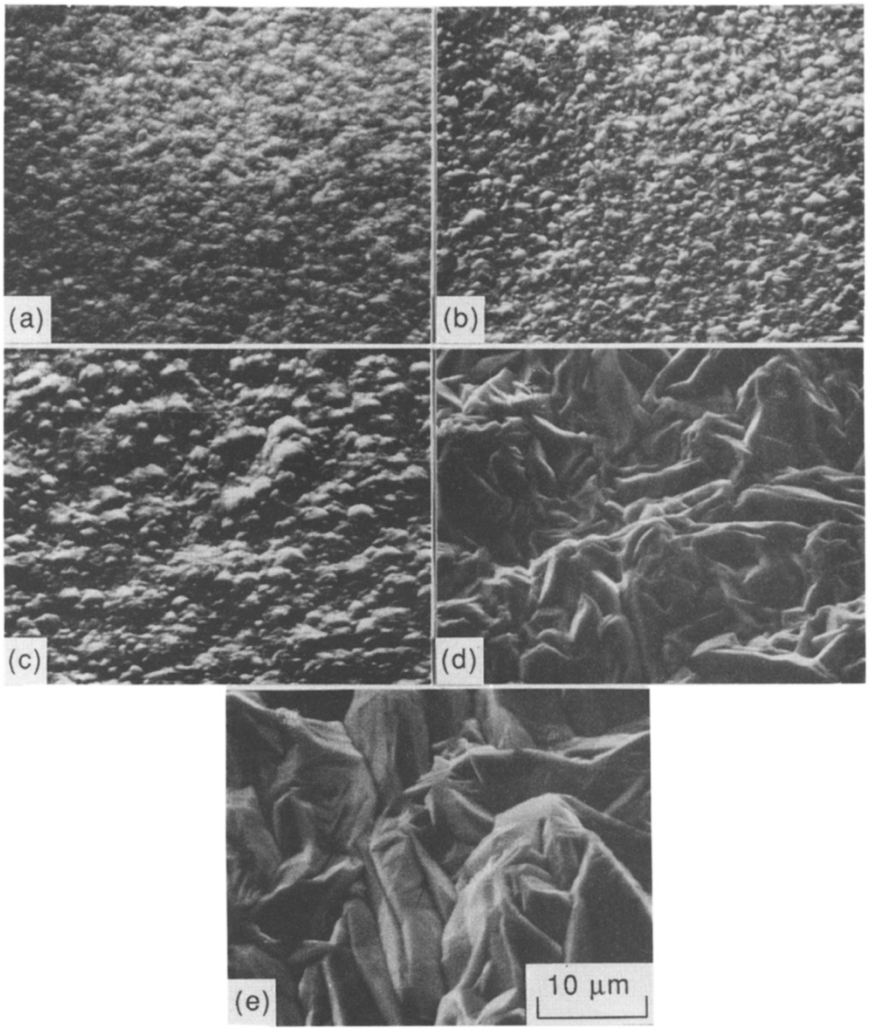


Figure 2-11: Morphologie des dépôt du fer électrolytique en fonction de la température à partir solution contenant 1,57 mol/L de chlorure de fer (II) à pH 2 et une densité de courant de 500 A/m^2 sur une cathode en cuivre: (a) 20 °C; (b) 30 °C; (c) 40 °C; (d) 50 °C; (e) 60 °C [85].

Les auteurs ont également montré que la morphologie de la surface des dépôts variait considérablement d'un dépôt pulvérulent à un dépôt dendritique avec l'augmentation de la densité de courant (Figure 2-12). Ces tendances de la morphologie des dépôts suggèrent que l'augmentation de la densité de courant appliqué favoriserait la croissance rapide des dépôts.

L'orientation des grains, quant à elle, dépend de la structure du métal à déposer et de la composition de la solution, selon que la croissance soit inhibée ou non [4]. D'une manière générale, la morphologie du dépôt de fer, tout comme les rendements faradiques, dépend fortement de l'ensemble des conditions opératoires, notamment de la teneur en ions Fe(III) ou Fe(II) (Figure 2-13), la température, la concentration en soude, la température et le système d'agitation mis en place.

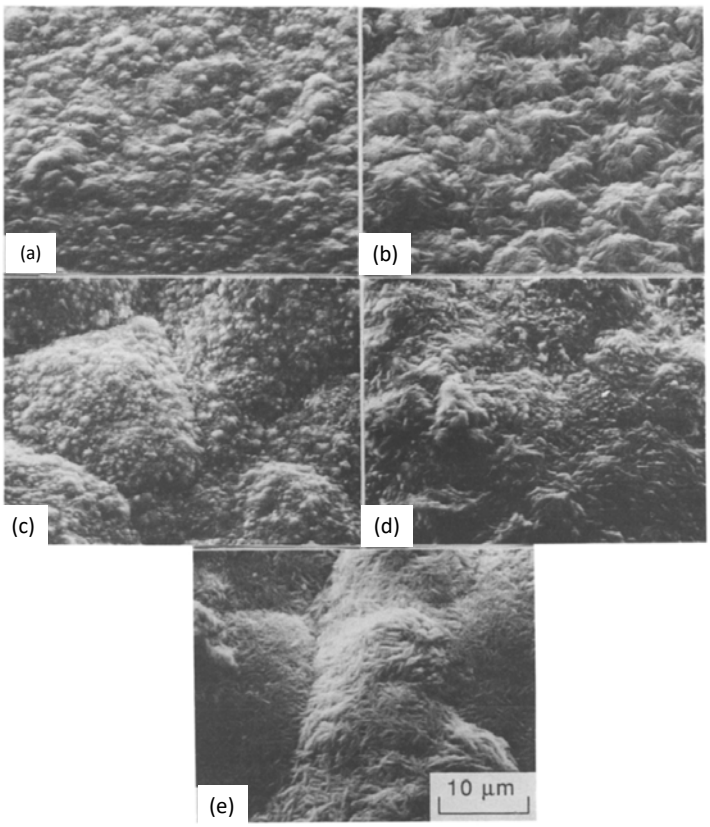


Figure 2-12: Morphologie des dépôt du fer électrolytique en fonction de la densité de courant : (a) 5 mA/cm^2; (b) 10 mA/cm^2; (c) 20 mA/cm^2; (d) 50 mA/cm^2; (e) 100 mA/cm^2 [85].

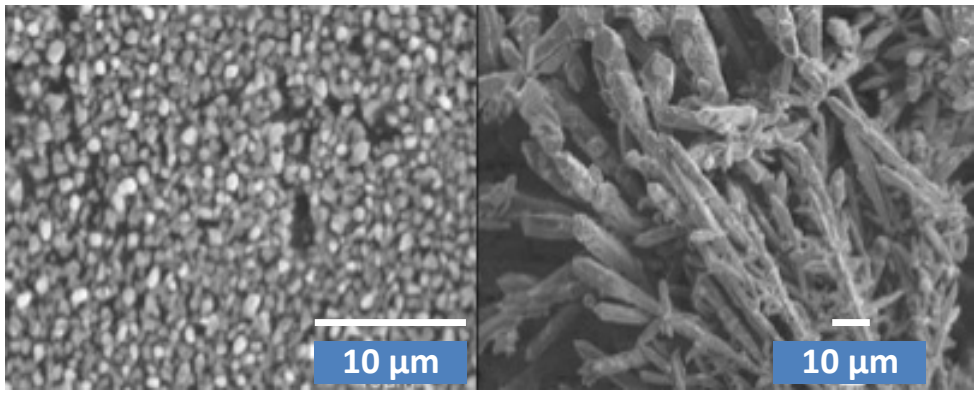


Figure 2-13: Exemples de morphologies des dépôts obtenus dans une solution NaOH 50 wt% à 110°C, avec 2,64. 10^{-3} M de Fe(III), E= -1,25 V/SHE (gauche) et 0,019 M de Fe(II) et 0,1 A/cm² (droite), à l'échelle 10 µm [4].

2.6.1.4 Influence de la densité du courant sur les rendements faradiques

L'augmentation de la densité du courant (Tableau 6), peut entrainer une diminution de l'efficacité du courant dans certains cas. Ainsi Leduc et al. [86] ont observé que, dans un bain

contenant 400 g/L de NaOH, 50 g/L de Fe_2O_3 et à 90°C, les rendements chutent de 55% pour 430 A/m^2 à seulement 3% pour 25800 A/m^2. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant la densité du courant, on favorise l'apparition d'une réaction secondaire, ici la production d'hydrogène, entrainant une fragilisation du métal et une perte en rendement (une partie du courant sert à produire de l'hydrogène et non à réduire le métal). Il est vraisemblable que la réduction globale de l'hématite en fer, même impliquant des phases solides, soit limitée par des phénomènes de transfert, comme celui des ions OH^- impliqués dans la réduction, depuis la solution vers la surface du solide, ce qui fait que la densité du courant doit probablement rester en deçà d'un certain seuil. Selon ces auteurs, le meilleur rendement faradique (80%) a été obtenu à des faibles densités du courant (430 A/m^2) et une concentration en soude de 765 g/L (voir Tableau 2-5).

Tableau 2-5 : Effet de la densité du courant sur les rendements faradiques (hématite à 50 g/L, 90°C [86]).

Densité du courant (A/m²)	Rendement faradique (%)	
	NaOH 400 g/L	NaOH 765 g/L
430	55 ± 2,5	80 ± 2,8
800	ND	75 ± 2,7
900	45 ± 2,2	ND
1600	ND	68 ± 3,7
1700	35 ± 0,15	ND
3200	20 ± 0,3	ND
6500	15 ± 0,1	ND
12900	15 ± 0,1	ND
25800	3 ± 0,08	ND

Dans leur étude sur l'électrodéposition du fer sur un disque tournant en milieu alcalin, Yuan et al. [87] ont également rapporté que les rendements faradiques augmentent de 62 à 90 % pour des densités variant de 600 à 1000 A/m². A 4000 A/m² le rendement était de l'ordre de 88%. Au-delà de cette densité, les rendements chutent comme le montre la Figure 2-14.

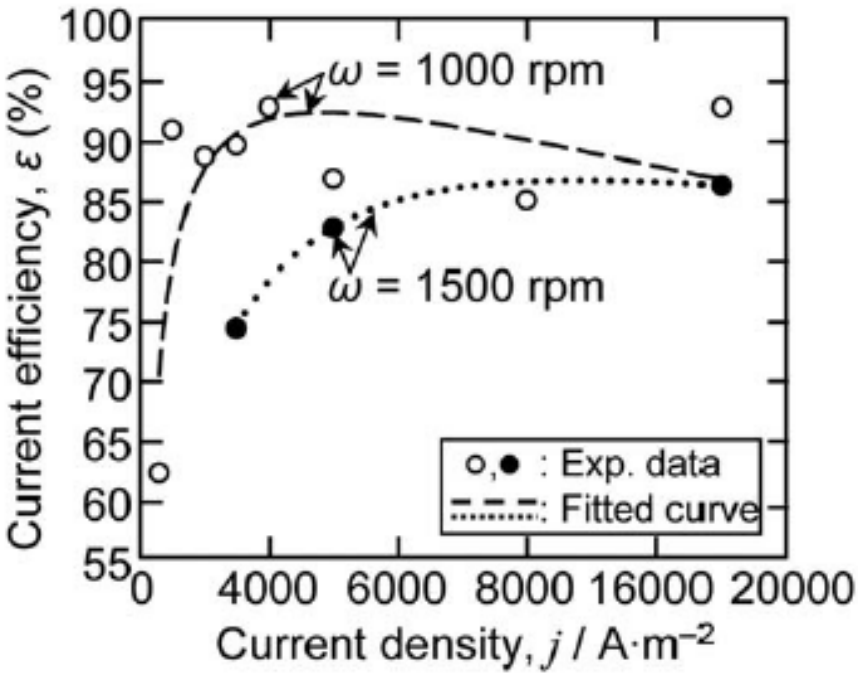


Figure 2-14: Variation de l'efficacité du courant en fonction de la densité du courant dans un bain contenant NaOH 50 %, 33 % de Fe2O3 à 114°C dans un modèle proche du notre [87].

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Allanore, dans ses travaux sur la production du fer électrolytique à partir de l'hématite [80]. Ainsi, une densité du courant de 1000 A/m² permettrait d'obtenir un rendement faradique supérieur à 80% sur une électrode à disque tournant à 110°C, dans un électrolyte composé de NaOH 50% avec une fraction massique d'hématite de 33%.

2.6.1.5 Influence de la teneur en oxyde de fer et la concentration en soude

Les rendements faradiques sont aussi fonction de la teneur en fer dans le milieu [4], [88]. Les rendements augmentent avec la concentration d'oxyde dans le bain électrolytique. En effet, LeDuc et al. [86] ont rapporté qu'à 90°C, 400 g/L de NaOH et 430 A/m², l'efficacité du courant varie de 46% dans un milieu contenant 25 g/L d'hématite à 74% en présence de 75 g/L d'hématite. Ceci n'est pas le fait des phénomènes de transfert de matière trop lents, mais plutôt de la nécessité d'un contact entre les particules d'hématite et la surface de la cathode, comme l'avait observé Allanore. Dans tous les cas, il faut bien optimiser l'agitation de la suspension pour éviter des gradients de concentration au voisinage de la cathode. Yuan et al. [89] ont également montré que l'efficacité du courant augmente en augmentant le pourcentage en oxyde de fer en suspension dans le milieu. En effet, le rendement faradique était passé de 77 %, pour 5 % de Fe_2O_3, à 85% pour une teneur de 30 % massique de Fe_2O_3. A 50% en Fe_2O_3 le rendement

était d'environ 90%. Lorsque le rapport solide/liquide est fixé à 1/3 (massique), le rendement faradique passe de 62 % à environ 90 % lorsque la concentration en soude varie de 17% à 57% en masse dans le bain électrolytique (Figure 2-15, à droite).

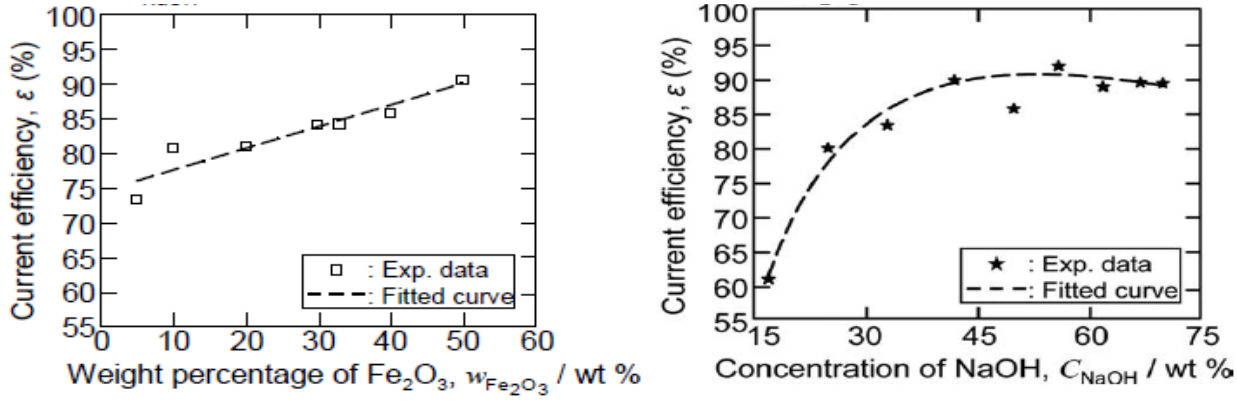


Figure 2-15: Variation de l'efficacité du courant, à 4000 A/cm² (0,4 A/cm²) en fonction de la teneur en oxyde de fer (à gauche, avec NaOH 50%) et la concentration en soude (à droite, avec 33% en masse de Fe2O3) à 114°C [3].

2.6.1.6 Influence de l'hydrodynamique des particules

Si la teneur en hématite dans le milieu joue un rôle important, le comportement hydrodynamique de la suspension constitue également un facteur clé. En effet les particules d'hématite, ayant une densité élevée (environ 5 g/cm^3) et une faible solubilité en milieu alcalin, peuvent décanter rapidement, surtout si leur taille dépasse quelques dizaines micromètres, lorsque le bain n'est pas agité. Dans le cas d'une agitation insuffisante, la répartition des particules à la surface de l'électrode peut être très hétérogène. Par conséquent, non seulement le dépôt obtenu n'est pas uniforme en raison de la mauvaise répartition de la densité du courant, mais aussi le rendement de l'électrodéposition peut être faible en raison du gradient de concentration en hématite en suspension. Le maintien des particules en suspension reste donc un paramètre clé lors de l'électrodéposition pour permettre aux particules d'entrer en contact avec la surface de la cathode. Le mécanisme de réduction des particules d'hématite est décrit sur la Figure 2-16.

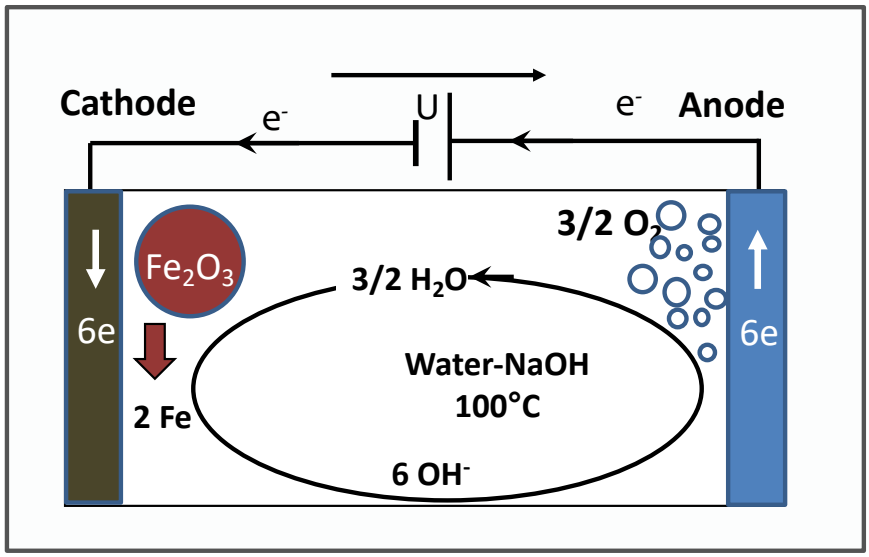


Figure 2-16 : Mécanisme de réduction des particules d'hématite en fer métallique [82]

En étudiant l'électrodéposition du fer à partir d'un bain composé de 33% en Fe_2O_3 et avec une configuration en plaques parallèles, Allanore et al. [90] ont travaillé avec un nombre de Reynolds de l'ordre de 1600, caractéristique d'un écoulement laminaire (on estime qu'un écoulement devient turbulent pour un nombre de Reynolds supérieur à 2000). Par ailleurs, si l'écoulement est trop turbulent, les particules sont totalement transportées dans la cellule et ne peuvent s'adsorber facilement sur la cathode. Mais si l'agitation est trop faible, les particules sédimentent, ce qui n'est pas favorable non plus. Dans la littérature, on trouve par exemple les travaux de Yuan et al. [3] qui, sur une cathode cylindrique de 8 mm de diamètre, ont obtenu des rendements supérieurs à 90% pour une agitation comprise entre 1000 et 2000 rpm, ce qui correspond à des vitesses de liquide en bout de pale d'environ 0,84 et 1,67 m/s respectivement (vitesse en bout de pale = diamètre du mobile * pi * vitesse de rotation de la cathode). Lorsque le bain n'est pas agité, le rendement faradique était de l'ordre de 10% seulement. Le Tableau 2-6 reporte les résultats obtenus par Yuan et al., [3]. D'après ces résultats, on peut admettre qu'une agitation trop importante n'est pas nécessaire car, à partir d'une agitation supérieure à 1500 rpm, le rendement commence à chuter. En effet, une agitation forte pourrait entrainer un détachement du métal déposé à la cathode, ce qui expliquerait les rendements plus faibles.

Tableau 2-6: Influence de la vitesse d'agitation sur l'efficacité du courant pour une cathode de diamètre 8 mm [3].

Agitation (rpm)	0	1000	1500	2000	2200	2500
Rendement (%)	10 ± 1	90,7 ± 0,15	92,1 ± 0,12	91,8 ± 0,11	86,8 ± 0,15	82,1 ± 0,11

2.6.1.7 Projection sur l'électrodéposition du fer à partir des résidus miniers

Comme décrit précédemment, l'électroextraction du fer à partir d'hématite en milieu alcalin est largement documentée. Cependant, à notre connaissance, ils n'existent pas de travaux publiés sur l'électroextraction du fer à partir des boues rouges. Ces résidus contiennent en moyenne 20 à 50% d'hématite, ce qui est une source non négligeable en fer. L'objectif principal de ce projet de thèse est de valoriser ces boues sous forme de fer électrolytique et de trouver un débouché pour les résidus dont le volume ne cesse de croître. Cependant, la présence d'autres éléments métalliques dans ces boues pourrait gêner le procédé d'électrodéposition et par conséquent influencer les rendements faradiques. En effet, lorsqu'il y'a plusieurs espèces dans le bain électrolytique, la probabilité de contact (et donc d'électroréduction) des particules d'hématite en fer métallique est automatiquement diminuée. Donc, en partant d'une suspension composée de 50% d'hématite et 50 % d'impuretés (sous forme de particules) en milieu NaOH, on réduit la probabilité de contact de l'hématite à la cathode de moitié. Il existe donc un certain nombre de paramètres à prendre en compte dans la conception d'un procédé de récupération du fer par voie électrochimique, principalement :

- Le rapport solide/ liquide
- Le système d'agitation
- La présence d'impuretés
- La viscosité du bain
- Le design de la cellule
- La nature des électrodes
- La granulométrie des résidus.

2.6.1.7.1 Influence du rapport liquide/solide et de la viscosité

Le rapport solide/liquide doit être bien maîtrisé pour obtenir des rendements faradiques élevés. Dans le cas de l'hématite pure, par exemple, les meilleurs rendements faradiques (supérieurs à

90 % [3]) ont été obtenus dans des milieux contenant 33 % en masse de Fe_2O_3. Dans le cas des boues rouges, 33 % de solide pourrait être envisagé, mais cela réduirait de moitié la teneur en Fe_2O_3. En augmentant le pourcentage de solide, une augmentation très forte de la viscosité ainsi qu'une résistance au passage électrique et au transfert de matière du milieu pourraient être observées. Ceci s'explique par le fait que, plus la teneur en solide augmente, plus les interactions sont fortes dans le milieu, plus la viscosité sera forte [91]. Cette situation peut gêner la circulation des particules d'hématite et réduire la fréquence de chocs entre les particules et la surface de la cathode, et donc le rendement en dépôt. Dans le cas présent, la présence d'une espèce gélifiante comme les aluminosilicates initialement présents dans les solides pourrait encore aggraver la situation. De plus, il est probable que la présence de gangue (ensemble des éléments présents dans le minerai mais qui ne présentent aucun intérêt économique) affecte le rendement faradique comme l'a montré Feynerol [5] dans ses travaux de thèse sur l'électrodéposition du fer à partir des minerais riches en hématite et en goethite.

2.6.1.7.2 Influence d'impuretés : cas du vanadium

La présence d'impuretés dans le bain électrolytique peut entraîner une diminution du rendement faradique. En effet, il pourrait se produire un ensemble des réactions secondaires qui consommeraient une partie du courant destiné à électrodéposer le fer. Les éléments majoritaires dans les boues rouges sont essentiellement des oxydes de fer, d'aluminium, de silicium et de titane. On y retrouve également des traces d'autres métaux, notamment le vanadium sous forme de V_2O_5 [92] à une teneur de 744 ppm qui peut influencer l'électrodéposition du fer. Le comportement redox du vanadium en milieu alcalin n'est pas très bien connu. En milieu alcalin (pH> 13), l'oxyde de vanadium se dissout et le vanadium au degré d'oxydation +5 est majoritairement sous forme d'ions vanadate VO_4^{3-} selon Dorin et al. [93] (Figure 2-17).

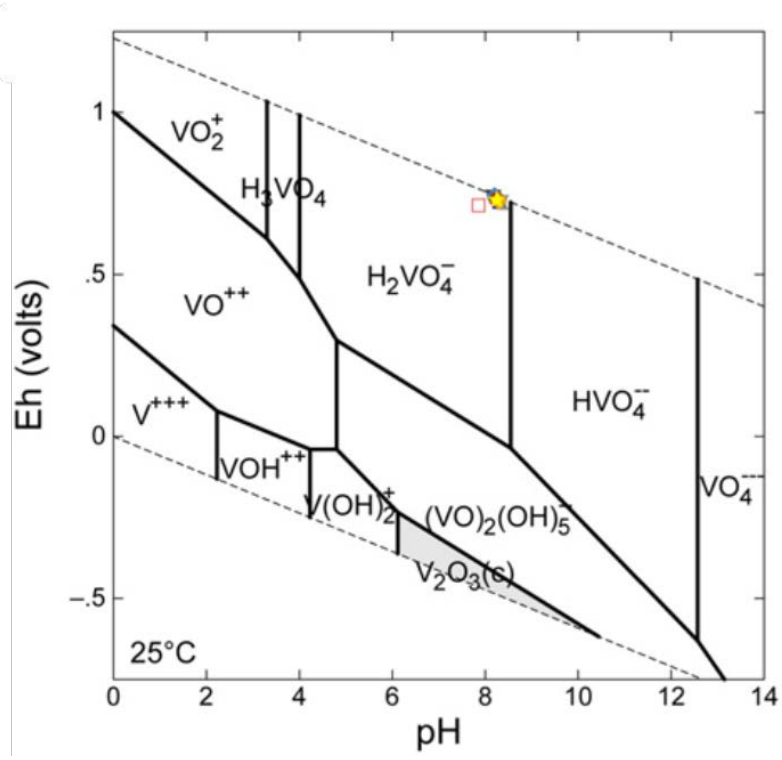


Figure 2-17 : Diagramme E-pH du vanadium [93].

Dorin et al. ont étudié l'effet du vanadium pentavalent - V (V) - sur l'électrodéposition du gallium à partir d'effluents du procédé Bayer [94] à 40°C dans un bain contenant 4,5 mol/L NaOH, 0,2 mol/L Na_2CO_3, 0,3 mol/L NaCl et 1,7 mol/L $Al(OH)_3$. Liu et al., [95] ont étudié l'influence du vanadium et du fer sur l'électroextraction du Ga. Les expérimentations ont été faites à partir d'une solution contenant 1 à 2 g/L de Ga (III) en milieu alcalin (NaOH 10 % à 40°C) et une densité du courant est 1000 A/m^2 pendant 1 heure [95]. Bien que le mécanisme de réduction ne soit pas expliqué, on remarque qu'en absence de vanadium (V), les rendements faradiques sont faibles, de l'ordre de 6,4% et chute à 0,2% en présence de seulement 30 ppm de V (V). Ces résultats (Figure 2-18) montrent que le vanadium présente une influence très néfaste sur l'électrodéposition du gallium. Les dépôts de gallium obtenus à la cathode contiennent des traces de vanadium. De plus, les auteurs expliquent que cette chute de rendement est due en partie au dégagement de l'hydrogène à la cathode : il est possible que la présence d'ions vanadates et de fer en solution, ou bien de traces de vanadium métallique sur l'électrode, inhibent la cinétique de réduction des ions gallium, favorisant ainsi le dégagement d'hydrogène.

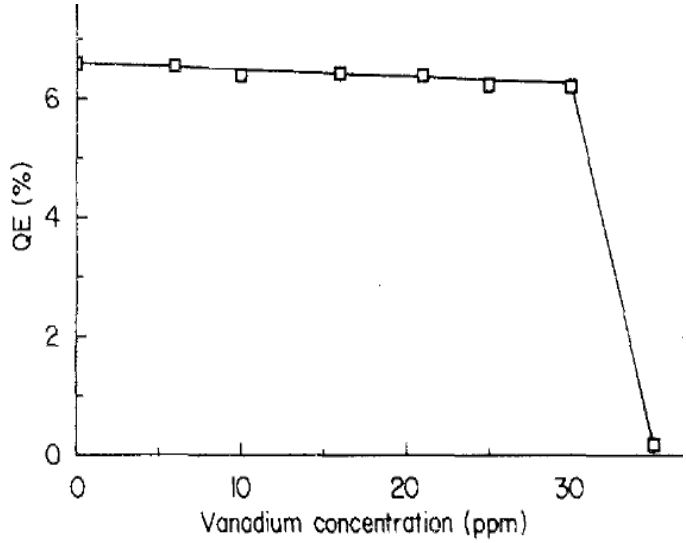


Figure 2-18: Effet du vanadium sur l'efficacité du courant de l'électrodéposition de gallium (200 A/m²)[94].

Les auteurs ont observé une chute brusque de l'efficacité du courant de 3,7% à seulement 1,7 % en présence de seulement 1 mg/L en vanadium, soit une diminution de 58 %. En ajoutant jusqu'à 10 mg/L d'ions vanadium dans le bain électrolytique, l'efficacité du courant décroît de manière continue et atteint 0,98 % à comme on peut le voir sur la Figure 2-19.

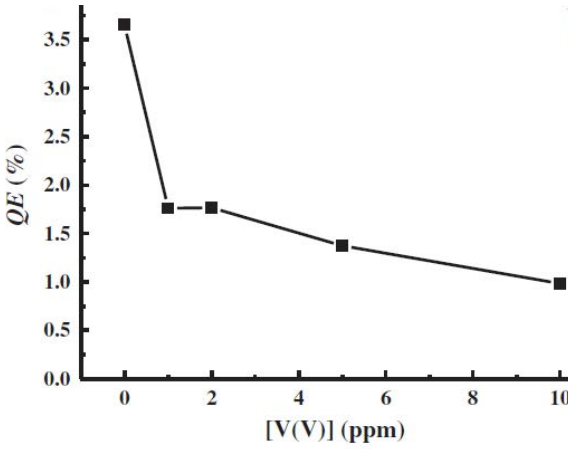


Figure 2-19: Effet du vanadium sur l'efficacité du courant dans le cadre de l'électrodéposition du Ga, avec NaOH 10%, Température = 40°C et densité du courant 100 A/cm ^{2} [94].

En effet, dans un milieu alcalin (NaOH 1 M) contenant 4 mM $NaVO_3$ Liu et al. [95] ont montré que les ions $VO4^{3-}$ sont réduits en V(II) à la surface de la cathode (Figure 2-20). Le vanadium (II) formé s'oxyde en vanadium $V(OH)_3$ à l'anode, puis à nouveau en vanadium (V) VO_4^{3-} [96]. Ainsi, cette boucle électrochimique pourrait expliquer les faibles rendements obtenus dans le cadre de la production du fer à partir des boues rouges par exemple.

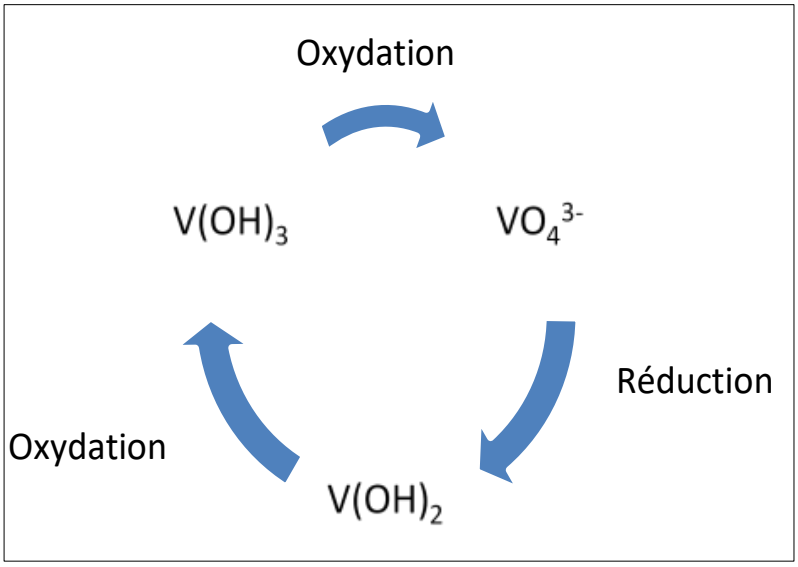


Figure 2-20: Boucle électrochimique du vanadium en milieu alcalin

Les réactions correspondantes aux différents pics observés sur la Figure 2-21 sont présentées dans les équations 22, 23 et 24.

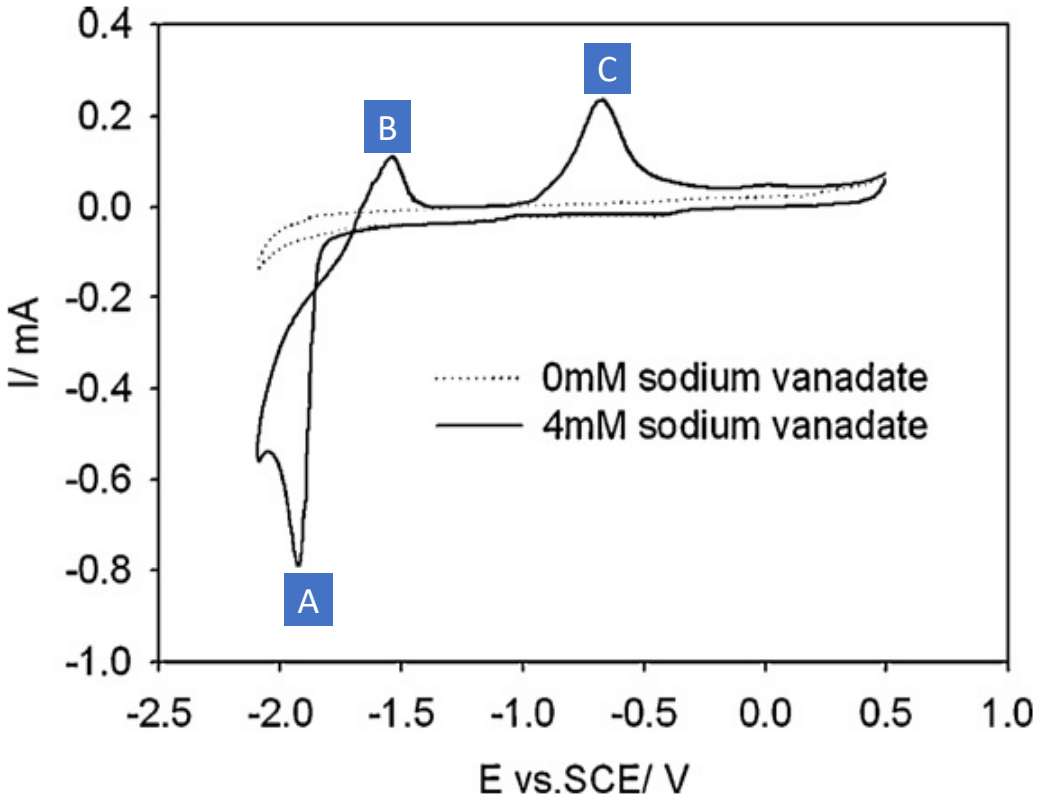


Figure 2-21: Comportement redox du vanadium (E= -2,1 V à 0,6 V/ECS, Balayage à 100mV/s) dans 1 M NaOH à 40 °C [96].

$$\boldsymbol{A}: VO_4^{3-} + 4H_2O + 3e^- \rightarrow V(OH)_2 + 6OH^- \qquad E = -1{,}93\ V \qquad (22)$$

$$\mathbf{B}: V(OH)_2 + OH^- \rightarrow V(OH)_3 + e^- \qquad E = -1{,}54\ V \qquad (23)$$

$$\mathbf{C}: V(OH)_3 + 5OH^- \rightarrow VO_4^{3-} + 4H_2O + e^- \qquad E = -0{,}68\ V \qquad (24)$$

D'autres auteurs [97] indiquent, en étudiant la réduction du vanadium, qu'en milieu plus alcalin (6 M NaOH + 0,0034 M NH_4VO_3), les ions vanadates pentavalents sont réduits en vanadium V(IV) vers - 0,60 V et ce dernier est réduit en vanadium (III) à des potentiels compris entre - 0,75 et - 0,90 V/ Ag/AgCl , (Ag/AgCl vs. ENH= 0,210 V).

2.6.2 Electrolyse du fer en milieu acide

2.6.2.1 Influence des paramètres opératoires

L'électrodéposition du fer peut également se faire à partir de bains électrolytiques acides, alcalins ou composés de sels fondus. L'objectif de cette partie est de définir les conditions opératoires à tester au laboratoire en se basant sur la littérature d'une part et, d'autre part, sur la composition des déchets. Gaout et al. rapportent dans leurs études sur la solubilité de l'hématite en milieu HCl que la vitesse de lixiviation [98] à différentes granulométries entre 0,1 µm et 20 µm est fonction de la taille de particules, de la porosité interne et de la cristallinité des oxydes. Dans la pratique, plus la surface mouillée des particules est importante, plus rapide sera la dissolution. Les particules d'oxydes de fer, de type hématite, sont également solubles dans l'acide sulfurique à haute température (10 à 200° C) [99]. Selon le pH et le potentiel, on peut tracer un diagramme montrant la dominance des espèces (Figure 2-22).

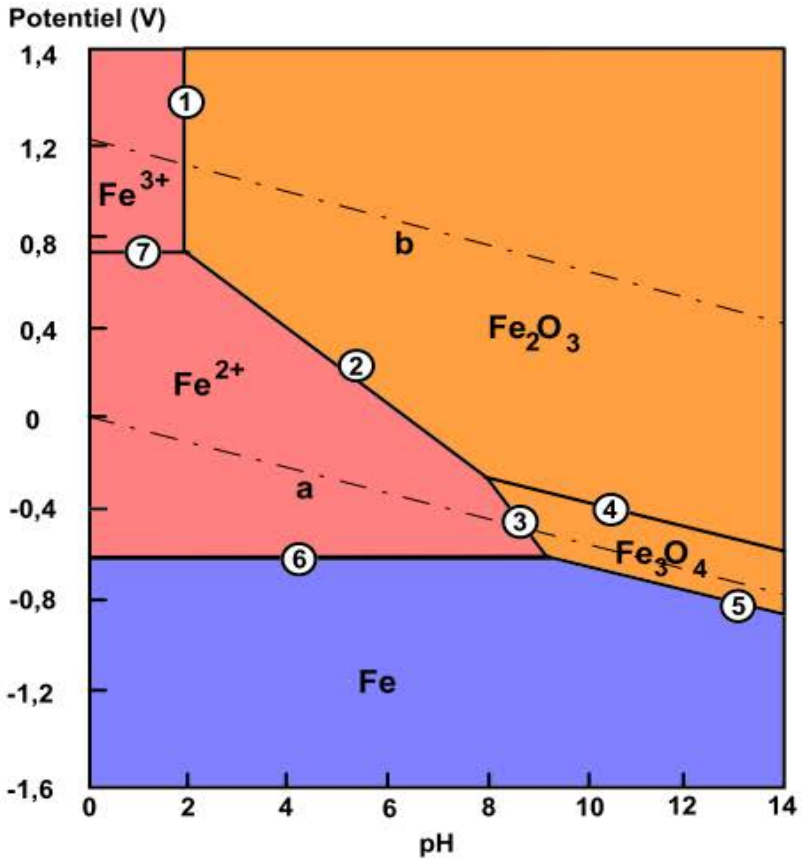


Figure 2-22: Diagramme de Pourbaix du fer [100]. Les droites en pointillés désignent le dégagement de l'oxygène par oxydation de l'eau (en haut), et celle du bas correspond au dégagement d'hydrogène (en bas) pour une concentration en fer de 1 mol/L.

Deux oxydes solides ont été pris en compte pour la construction de ce diagramme simplifié : l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4. Les différentes frontières représentées correspondent respectivement aux équilibres suivants :

1 : $2Fe^{3+} + 3\,H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6\,H^+$ (25)

2 : $2Fe^{2+} + 3\,H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6\,H^+ + 2\,e^-$ (26)

3 : $3Fe^{2+} + 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8\,H^+ + 2\,e^-$ (27)

4: $2Fe_3O_4 + H_2O \rightarrow 3\,Fe_2O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^-$ (28)

5: $3\,Fe + 4\,H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8\,H^+ + 8\,e^-$ (29)

6 : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2\,e^-$ (30)

2.6.2.2 Bains riches en chlorures

La première description d'une production de fer électrolytique à partir d'électrolyte acide remonte aux années 1910 où Fischer décrivit l'influence de la température sur la ductilité du fer électrolytique produit à partir de solutions de chlorures ferreux [76]. L'électrodéposition du fer peut également se faire à partir de bains acides de sulfate de fer. Les rendements sont alors deux fois plus faibles que dans les bains de chlorures de fer, mais ils présentent l'avantage de pouvoir être utilisés à température ambiante, contre des températures de l'ordre de 80 °C dans le cadre des chlorures (complexes).

2.6.2.3 Bains riches en sulfates

Les bains de sulfate de fer(II) produisent des dépôts lisses mais fragiles et souvent épais. Les vitesses de dépôt sont lentes et les densités du courant sont environ moitié plus faibles que celle des bains de chlorure. Ils peuvent être utilisés à température ambiante (environ 25 °C), contrairement aux bains de chlorures (chlorure de calcium et ferreux par exemple). Les bains de sulfates les plus courants sont ceux contenant du sulfate d'ammonium ferreux seul ou avec d'autres sels plus acides tels que du sulfate de sodium, de magnésium ou d'aluminium. La présence d'ions ammonium permet de réduire la vitesse d'oxydation des ions Fe(II) en Fe(III). En se positionnant en milieu acide (pH 2 ou moins) on va éviter la précipitation du Fe(III) sous forme d'hydroxydes. Cette précipitation intervient pour des pH supérieurs à 2,5 et peut perturber le fonctionnement des cellules. Bien que les ions ferreux ne précipitent sous forme d'hydroxydes que pour des pH supérieurs à 6, ils peuvent facilement être oxydés à l'air et former des précipités/boues d'hydroxyde ferrique. L'électrolyse à partir de ces boues conduit à des métaux soumis à d'importantes contraintes dues à l'inclusion de sels de fer(III). L'électrolyse à partir de bains trop acides conduit à des rendements faibles et augmente également les contraintes au niveau du dépôt. En limitant la concentration en Fe(III) on peut travailler à des pH plus élevés. Cependant l'oxydation partielle du Fe(II) au cours de l'électrolyse conduit souvent à des électrolytes boueux. Bien que ces boues ne causent pas de dommage et n'affectent pas la qualité du dépôt, elles compliquent le contrôle de l'opération. Le principal avantage d'opérer à des pH plus élevés est l'obtention d'un meilleur pouvoir couvrant. L'électrolyse du fer à des températures élevées améliore la ductilité des dépôts et les rendements d'une part, mais accélère également le processus d'oxydation du Fe (II) d'autre part. Par conséquent l'électrodéposition à haute température se fait uniquement à partir de

solutions acides pour éviter la précipitation de fer (III) sous forme d'hydroxydes et, mais est peu répandue.

2.7 Electrodéposition d'alliage fer - zinc

2.7.1 Définitions

Par définition, on parle d'alliage lorsqu'on a une combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres métaux. Le fait d'ajouter d'autres éléments permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques de l'ensemble. Obtenus généralement par fusion, les alliages métalliques existent sous plusieurs formes selon la nature éléments constitutifs. En effet, l'on utilise des alliages pour la protection contre la corrosion (Zn-Cd, Zn-Sn, Cd-Sn, Cr-Ni, Cr-Re, Zn-Ni), qui résistent à haute température (Cr-Mn, Cr-W, Cr-Mo, W-Fe), dans le domaine de l'électronique (Ni-Co, Ni-Fe, Ni-Fe-Co, Co-W, Co-Pt, Fe-Pt) ainsi que pour augmenter la résistance mécanique des métaux (Ni-C, Ni-S, ...) [101]. Les alliages métalliques peuvent aussi être produits par électrodéposition et c'est l'un des objectifs de ce travail de thèse. La Figure 2-23 montre un alliage de deux métaux A et B électrodéposé à la cathode. Comme mentionné dans la partie introductive, la jarosite est un résidu riche en fer et en zinc et l'objectif de sa valorisation est d'en extraire le zinc qu'elle contient sous forme d'alliage avec le fer. Des alliages de zinc associés à d'autres métaux ont été rapportés dans la littérature notamment les alliages zinc - cobalt [102], zinc – cuivre [103], zinc-nickel [104], zinc-fer [105] et zinc – manganese [106].

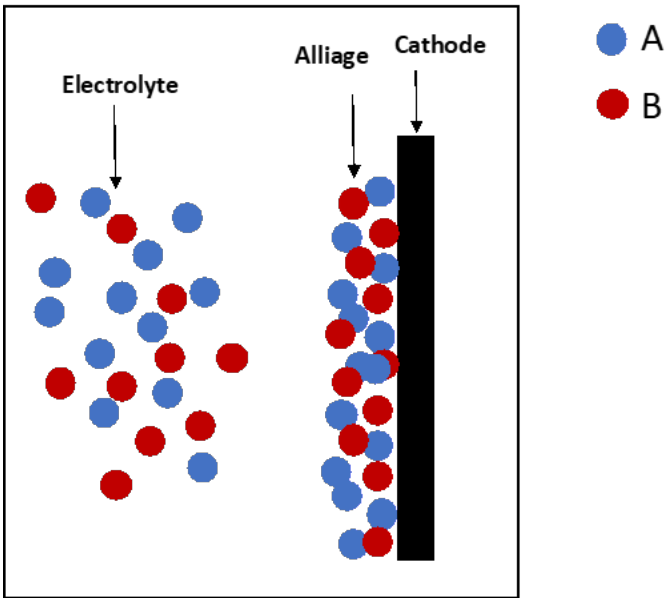


Figure 2-23: Exemple d'électrodéposition d'un alliage métallique (entre les métaux A et B).

2.7.2 Mécanisme d'électrodéposition

Pour avoir un aperçu des différents potentiels d'oxydo-réduction des couples Zn^{2+}/Zn, Fe^{3+}/Fe^{2+} et Fe^{2+}/Fe, nous avons représenté les digrammes de Pourbaix du zinc et du fer sur la Figure 2-24.

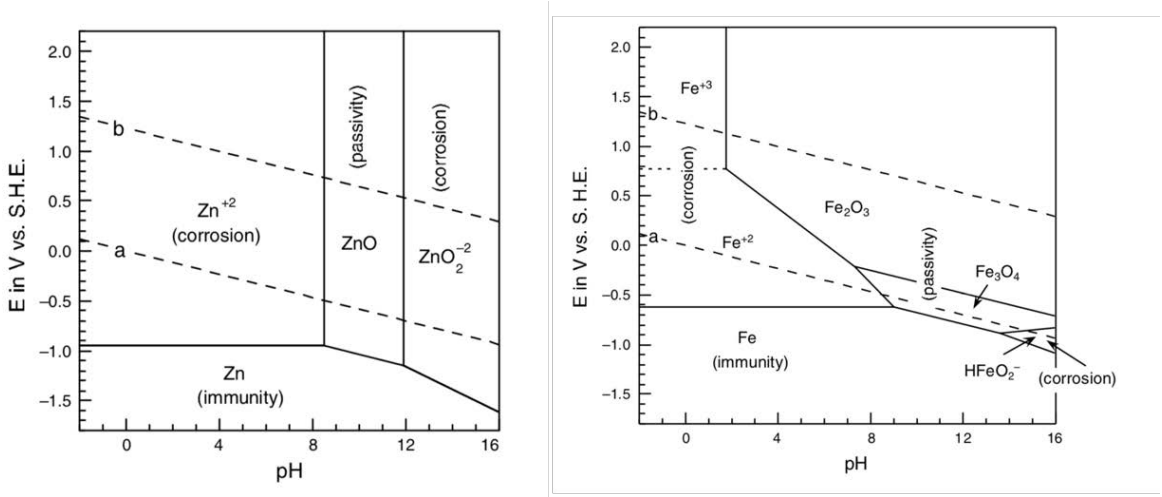


Figure 2-24: Diagrammes de Pourbaix du fer et du zinc [107].

Les réactions électrochimiques de réduction des ions zinc et fer sont présentées comme suit :

$$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn \qquad E^0 = -0{,}76 \text{ V vs. ENH} \qquad (31)$$

$$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe \qquad E^0 = -0{,}44 \text{ V vs. ENH} \qquad (32)$$

Ces deux dernières réactions sont en compétition avec le dégagement d'hydrogène :

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad (pH = 1) \qquad E^0 = -0{,}059 \text{ V vs. ENH} \qquad (33)$$

L'électrodéposition du zinc, tout comme celle d'alliages fer-zinc, peut s'effectuer aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin [105], [108]–[110] et en milieu tampon [111]–[113]. Comme pour d'autres électrodépositions, en particulier avec des métaux de croissance peu inhibée comme le zinc [114], on ajoute des additifs organiques qui inhibent la croissance des cristaux sans changer la cinétique de nucléation, ce qui conduit à des dépôts plus compacts, donc pouvant protéger plus efficacement le substrat de la corrosion. En milieu alcalin, c'est généralement pour produire des alliages fer zinc à faible teneur en fer, alors que les bains acides (sulfates ou chlorures) sont employés pour produire des alliages contenant plus de 10% en fer. Dans tous les cas, la teneur en fer dans le dépôt dépend non seulement de sa concentration dans l'électrolyte, mais aussi des autres paramètres (température, densité du courant, pH). En ce qui

concerne le mécanisme d'électrodéposition, il a été rapporté que, lors de la codéposition Fe - Zn, le métal le moins noble (donc le zinc) se dépose malgré tout préférentiellement. Ce phénomène est appelé codéposition « anormale ». Plusieurs théories ont été proposées pour expliquer la codéposition anormale [115]. La plus connue est celle selon laquelle l'augmentation locale du pH (à la cathode) entraine la précipitation des hydroxydes de zinc ($Zn(OH)_2$) à la cathode à partir de pH 7 et cet hydroxyde fait barrière aux ions Fe^{2+}. Ainsi, c'est l'hydroxyde de zinc qui se réduit en zinc métallique comme montré sur la Figure 2-25. Concernant la coloration, les dépôts à faible teneur en Fe (10%) sont gris clair, évoluant progressivement vers le gris noirâtre au fur et à mesure que la teneur en fer augmente [115].

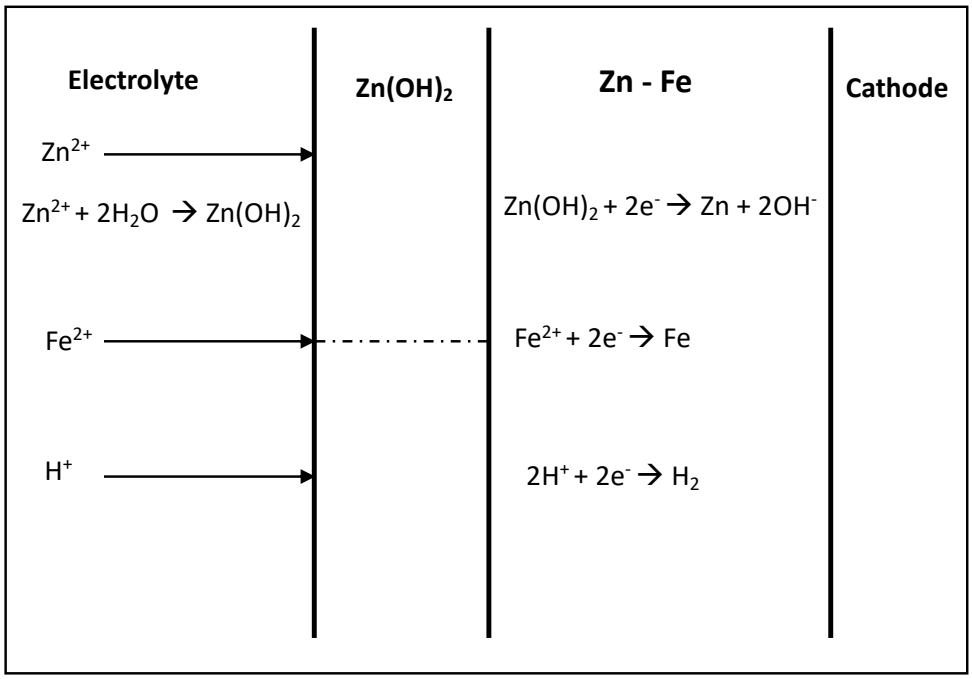


Figure 2-25: Mécanisme d'électrodéposition d'alliage Fe/Zn

Dans la plupart des cas, les dépôts d'alliage sont produits dans des cellules non compartimentées, c'est-à-dire sans séparateur poreux ou sans membrane. A l'anode peut se produire le dégagement d'oxygène selon (en milieu acide) :

$$2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \qquad E^0 = 1{,}229 - 0{,}059\,\text{pH V}\,vs.\,\text{ENH} \qquad (34)$$

La cinétique des deux dégagements gazeux (33) et (34) dépend très fortement des matériaux utilisés : en particulier, il est préférable que la surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode soit très forte, comme c'est possible à la surface de cuivre ou d'aluminium.

Dans le cas d'alliages de zinc avec des métaux comme le cobalt ou le nickel, seule la réaction (34) se produit à l'anode. En revanche, dans le cas de métaux possédant plusieurs valences, comme le fer ou le manganèse, d'autres réactions peuvent se produire à l'anode, en particulier pour le cas du fer :

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-} \qquad E^0 = 0{,}77 \text{ V vs. ENH} \qquad (35)$$

Le problème soulevé par l'existence de la réaction 35 est la possible formation du couple galvanique Fe(II) / Fe(III) qui, au pire, pourrait réduire très fortement les rendements faradiques des deux réactions de l'électrodéposition et celle du dégagement d'oxygène : dans ce cas très défavorable, la réaction principale à la cathode serait la réduction de Fe(III) en Fe(II) :

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+} \qquad E^0 = 0{,}77 \text{ V vs. ENH} \qquad (36)$$

La forte différence des valeurs de potentiel standard des réactions de l'électrodéposition (31) et (32) par rapport à celle de la réduction de fer trivalent peut rendre la réaction cathodique secondaire (36) très compétitive si la concentration en Fe(III) devient suffisamment importante. La nature des matériaux d'électrode (cathode et anode) ainsi que les conditions opératoires telles que le pH, la température ou la densité de courant ont une forte incidence sur le rendement faradique global de dépôt d'alliage qui peut varier entre 10 et 100%, comme observé par Kosugi et al. [113] Classiquement, on observe que le rendement de co-déposition d'alliages Zn/Fe:

- Diminue avec la température : la plupart des auteurs s'accordent à dire que la cinétique de dégagement d'hydrogène est davantage accélérée par l'élévation de la température que celles des électrodépositions,
- Diminue avec la concentration en acide (en particulier, Yang et al. [112]) : il semble en effet logique que la vitesse de dégagement d'hydrogène soit une fonction croissante de la concentration en protons,
- Quant à l'effet de la densité de courant, cela dépend probablement du milieu électrolytique considéré, comme le suggèrent les conclusions opposées de Yang et al [112] et de Kosugi et al., [113].

Dans le cas étudié ici – valorisation de la jarosite – la solution électrolytique est à un pH voisin de 2. S'il serait envisageable d'ajouter un agent alcalin bon marché à bas cout pour augmenter le pH vers 3 ou 4, il semble difficilement envisageable d'ajouter un composé possédant des propriétés tampons tel qu'acide citrique ou sels d'ammonium. De plus, ajouter un agent

inhibiteur de croissance des cristaux comme opéré dans le domaine du traitement de surface semble irréaliste dans une optique de valorisation de déchets hydrométallurgiques

Par ailleurs, la solution réelle contient des concentrations faibles, mais pas totalement négligeables en cations tels que Cu^{2+} et Cd^{2+}, dont la réduction en métal pourraient soulever deux problèmes : (i) la présence de cuivre dans l'alliage fer zinc pourrait réduire son pouvoir protecteur contre la corrosion ; (ii) la présence de cadmium dont la cristallisation est elle aussi très peu inhibée peut affecter la morphologie du dépôt, le rendant plus dendritique, donc moins compact et efficace dans son rôle protecteur [116].

Ainsi, de manière délibérée, nous avons fait quelques essais de dépôts de métaux dans différentes conditions opératoires, mais sans ajout préalable de bases, de tampons, d'autres cations ou d'additifs de l'électrodéposition, et avec un rapport Fe/Zn dans la solution peut être différent du rapport optimal pour la co-déposition, afin de nous placer dans des conditions réelles de valorisation de la jarosite.

2.8 Conclusion

Les données obtenues sur les résidus miniers, provenant de la production d'alumine (boues rouges) et de ceux issus de l'hydrométallurgie du zinc, montrent que ces derniers peuvent être employés comme sources de fer et du zinc. En effet, ces résidus, bien que variés selon les producteurs et les pays, contiennent entre 20 et 50% en oxyde et/ou hydroxyde de fer et environ 4 à 5% de zinc (cas de la jarosite). Par conséquent, extraire le fer et le zinc de ces résidus permettrait non seulement de réduire leurs volumes mais aussi est surtout d'économiser les ressources primaires (minerais). Comme mentionné dans l'introduction de ce travail de thèse, notre objectif est d'extraire ces métaux par combinaison de techniques minéralurgiques et électrochimiques respectueuses de l'environnement. Les informations présentées dans ce chapitre, notamment sur l'électrodéposition du fer à partir de l'hématite ou du sulfate de fer et celle du zinc à partir des bains sulfate, nous permettent d'affirmer la faisabilité technique de ce projet de thèse. En effet, sur la base des travaux cités, l'électrodéposition des métaux à partir des ions ou des oxydes s'avère une piste intéressante pour la valorisation des résidus miniers. Par contre, plusieurs paramètres opératoires doivent être pris en considération pour obtenir des meilleurs rendements faradiques tels que rapport solide/liquide, concentration soude ou en acide, température et agitation du milieu électrolytique ou de la suspension. Le chapitre suivant présentera les matériels et méthodes employées dans ce travail.

3 CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

3.1 Introduction

Les essais de valorisation des boues rouges et de la jarosite par électrodéposition, avec ou sans prétraitement/purification ont été effectués dans diverses conditions expérimentales, détaillées dans ce paragraphe. Par ailleurs, comme montré dans le chapitre 1, la composition chimique et minéralogique des résidus miniers varient d'un site industriel à un autre. C'est pourquoi, avant d'entamer les essais de valorisation des boues rouges, de la jarosite et de la blende, ces matrices ont d'abord été analysées et caractérisées par de multiples techniques (MEB/EDX, ICP-AES, DRX et granulométrie). L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériels utilisés, puis d'expliquer les différentes méthodologies de valorisation selon le résidu et enfin de présenter les résultats d'analyse et de caractérisation des boues rouges, de la jarosite et de la blende.

3.2 Réactifs et matériaux électrochimiques

3.2.1 Résidus solides

3.2.1.1 Boues rouges

Les boues rouges utilisées dans le cadre de ces travaux proviennent d'un producteur français d'alumine (Altéo). Les échantillons (Figure 3-1) ont été prélevés directement sur le site de stockage. Leurs composition chimiques sont présentées dans le tableau 4-1. Les résidus stockés et utilisés ont subi plusieurs étapes de lavage permettant de recycler un maximum de soude et leur stockage en plein air.



Figure 3-1 : Échantillon de boue rouge utilisé dans cette étude

3.2.1.2 Jarosite

Dans de nombreuses usines de production de zinc par voie hydrométallurgique, le fer est éliminé par précipitation sous forme de jarosite par ajout d'un sel de sodium (Na_2SO_4), de potassium (K_2SO_4) ou d'ammonium ($(NH_4)_2(SO_4)$). Ce résidu (Figure 3-2 et Figure 3-3) est obtenu par un procédé dit « procédé jarosite » détaillé dans le chapitre 1.



Figure 3-2 : Bassin de stockage de jarosite à Timmins, Ontario [117]



Figure 3-3 : Échantillon de jarosite Glencore, Allemagne

3.2.2 Blende

La blende (Figure 3-4), quant à elle, est un concentré de sulfure de zinc (ZnS). Dans le cadre de cette étude, la jarosite et la blende proviennent de la société Glencore (Allemagne).



Figure 3-4 : Échantillon de blende Glencore, Allemagne

3.2.3 Métakaolin et vanadium

Dans notre étude, un métakaolin ($Al_2Si_2O_7$, $2H_2O$) commercial a été employé comme aluminosilicate pour le dopage de l'hématite. En d'autres termes, nous effectueront des essais dans lesquels on emploie un mélange contenant par exemple 90% d'hématite et 10% de cet aluminosilicates. Il s'agit d'une espèce soluble en milieu alcalin [118] comme montré qui se dissout pour former des aluminosilicates de sodium non solubles en milieu alcalin selon une suite de réactions chimiques. Sa solubilité est de l'ordre de 1,9 mol/L (Figure 4-2). Les réactions mises en jeu être peuvent écrites sous la forme suivante :

$$Al_2Si_2O_7.2H_2O + 6OH^- \rightarrow 2Al(OH)_4^- + SiO_3^{2-} + H_2O \quad (37)$$

$$Al(OH)_4^- + SiO_3^{2-} \rightarrow [SiO_2.O.Al(OH)_3]^{2-} + OH^- \quad (38)$$

$$6[SiO_2.O.Al(OH)_3]^{2-} + 6Na^+ \rightarrow 3Na_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O + 6OH^- + 4H_2O \quad (39)$$

Pour étudier l'influence du vanadium sur les rendement faradiques, l'hématite commerciale a été dopée (comme le cas d'aluminosilicates) à l'aide d'un pentoxyde de vanadium (V_2O_5) commercial (VWR, MFCD00011457).

3.2.4 Solutions aqueuses

Les solutions chimiques ont étés préparées à l'aide d'eau déminéralisée (résistivité 10-18 MΩ.cm). La solution de NaOH à 12,5 M employée comme électrolyte pour l'électrodéposition du fer à partir des boues rouges a été préparée en dissolvant des pastilles d'hydroxyde de sodium (pureté 98%, VWR, France). Les solutions d'acide sulfurique 1,5 M, 2 M, 3 M et 4 M employées pour la lixiviation de la jarosite ont été obtenues par dilution d'une solution concentrée d'acide sulfurique titrant à 95% massique. L'acide chlorhydrique 1 M utilisé pour le nettoyage de la cathode a été préparé à partir d'une solution d'acide concentré à 37% massique. Pour analyser les dépôts électrolytiques, une solution d'acide chlorhydrique 6 M a été employée pour la dissolution totale.

3.3 Matériels électrochimiques et appareils de mesure

3.3.1 Cellule

La cellule électrochimique a été réalisée sur mesure : elle est constituée d'un réacteur double enveloppe (DE) de volume total de 600 ml et d'un diamètre interne de 80 mm (Figure 3-5). Environ 450 ml de solution de NaOH 12,5 M et 150 g de boues rouges sont introduits dans la cellule pour chaque expérience. La température de la suspension des boues rouges est maintenue à 110 °C par circulation d'huile dans la double enveloppe. Dans le cas de la jarosite, 500 mL de solution sont introduits dans la cellule pour chaque essai à une température fixe (20°C, 40°C ou 80°C).

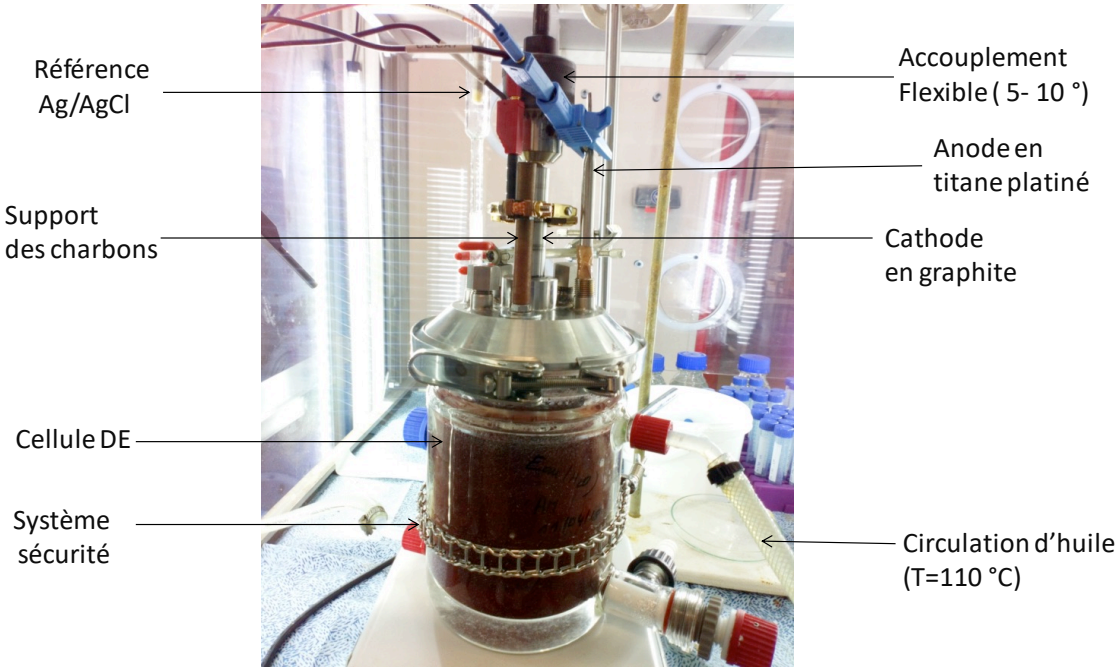


Figure 3-5 : Montage expérimental d'électrodéposition du fer à partir des boues rouges

3.3.2 Électrode de travail et contre-électrode

L'électrode de travail est une électrode sur laquelle se produit l'électrodéposition électrolytique du métal. Les cathodes employées sont des tiges cylindriques (10 mm de diamètre avec une surface active de 19,4 cm^2): une cathode en graphite et une cathode en cuivre (Figure 3-6). Avant chaque essai, la surface de la cathode est polie avec un papier abrasif (grain P800) lavée avec une solution 1 M d'acide chlorhydrique, puis rincée à l'eau déminéralisée et séchée à l'air.



Figure 3-6 : Cathodes : de gauche à droite (i) cathode en cuivre et (ii) cathode graphite.

La cathode en graphite a été employée pour l'électrodéposition du fer à partir des boues rouges. Ce matériau avait été choisi sur la base des travaux de thèse d'Allanore [82]. En ce qui concerne

les essais sur la jarosite, nous avons employé les deux types de cathode. L'anode ou contre-électrode est le siège d'oxydation. Une grille de titane platiné inerte (Figure 3-7) d'une surface active de 121 cm^2 (A.M.P.E.R INDUSTRIE - SAS, 69360 Sérezin du Rhône, France) a été utilisée comme contre-électrode (anode). Le choix de cette anode réside dans le fait qu'elle combine l'excellente performance électrochimique du platine (pour le dégagement d'oxygène) et des propriétés anticorrosion élevées en plus d'un coût abordable. De plus, sa structure en grille a permis de former une surface cylindrique qui doit entourer la cathode à placer au centre dans le réacteur.



Figure 3-7 : Anode, grille en titane platiné

3.3.3 Électrode de référence Ag/AgCl

Une électrode saturée en Ag/AgCl (VWR, France) a été utilisée comme électrode de référence (Figure 3-8). L'électrode est constituée d'un fil d'argent, recouvert en partie d'un film d'AgCl et qui plonge dans une solution saturée de KCl. Son potentiel par rapport à l'électrode normale à hydrogène est d'environ 205 mV à température ambiante. Ce potentiel peut varier en fonction de la température du bain électrolytique.

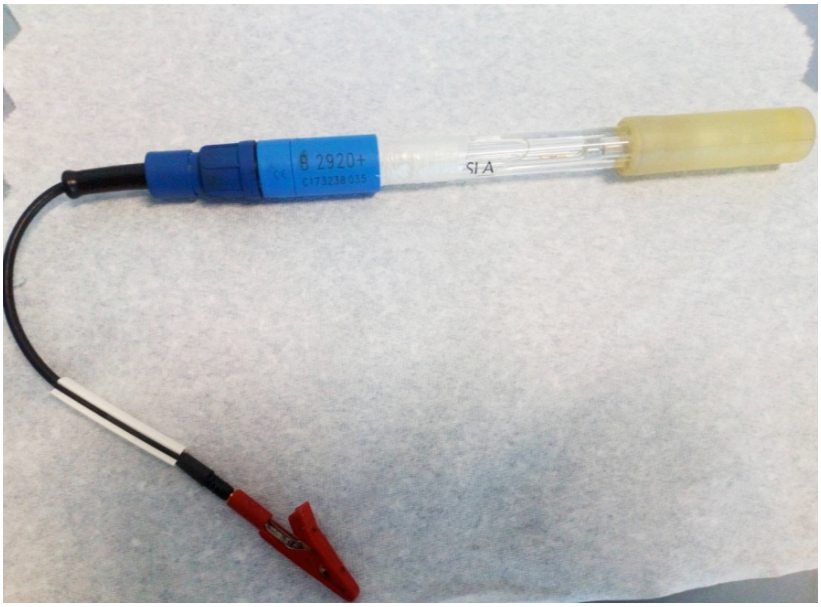


Figure 3-8 : Électrode de référence Ag/AgCl (VWR, XR440)

3.3.4 Électrode redox

Le potentiel d'oxydoréduction (EH), ou potentiel redox sert à renseigner l'état d'oxydation ou de réduction durant les essais de lixiviation de la blende. Il s'agit d'une façon de mesurer l'activité comparée des ions dans le lixiviat. L'électrode redox employée ici, VWR RD 113 (Figure 3-9), est une électrode combinée. Ses capteurs comprennent un système de référence argent/chlorure d'argent (Ag/AgCl) intégré, qui sert de référence avec un potentiel constant (environ 205 mV par rapport à l'électrodes normale à hydrogène, ENH). Comme pour le pH, l'électrode redox est raccordée au pH-mètre numérique pour la lecture de la valeur.



Figure 3-9 : Électrode redox (VWR, RD 113)

3.3.5 Potentiostat

Un potentiostat (Figure 3-10) Bio Logic SP150 a été couplé à un booster de courant (10A Bio-Logic) : le booster permet de pouvoir utiliser les fonctionnalités du potentiostat à des courants supérieurs à 0,8 A. Ainsi, pour chaque expérience, le potentiostat est relié à la cellule au moyen des électrodes (cathode, anode, référence). Son principe repose sur la mesure de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode référence (Ag/AgCl). Pour ce faire, il suffit donc, (i) de placer les électrodes dans la cellule, (ii) de réaliser les connexions électriques électrodes-potentiostat-ordinateur, puis d'utiliser le logiciel EC-Lab pour imposer un courant ou une tension de cellule, et la durée souhaitée pour effectuer l'électrodéposition d'un métal.



Figure 3-10 : Potentiostat SP-150 800 mA et booster 10 A.

3.3.6 Viscosimètre Brookfield dv-ii+pro

Nous avons mesuré la viscosité des différentes suspensions à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD DV-II+PRO (Figure 3-11). Le principe de mesure de la viscosité consiste à appliquer une force de mouvement à la suspension en mettant en rotation, à vitesse constante, un mobile de taille fixe. Ainsi, la viscosité est mesurée au moyen d'un ressort interne par la contrainte exercée par le milieu au mouvement du mobile. Le viscosimètre mesure (module LV-2), en fait, la force de torsion nécessaire à la rotation du cône immergé dans le fluide.



Figure 3-11 : Viscosimètre BROOKFIELD DV-II+ Pro

3.4 Méthodologies expérimentales

Nous avons mis en place une méthodologie expérimentale pour chacun des deux types de déchets. L'objectif de cette section est de présenter et expliquer les différentes étapes du procédé.

3.4.1 Boues rouges

Pour illustrer les différentes étapes du procédé, un schéma de principe est présenté de manière simplifiée dans la Figure 3-12. Sur la base de ce schéma, plusieurs conditions opératoires ont été testées (influence de la densité de courant, présence des aluminosilicates et influence du vanadium) pour obtenir les meilleurs rendements faradiques.

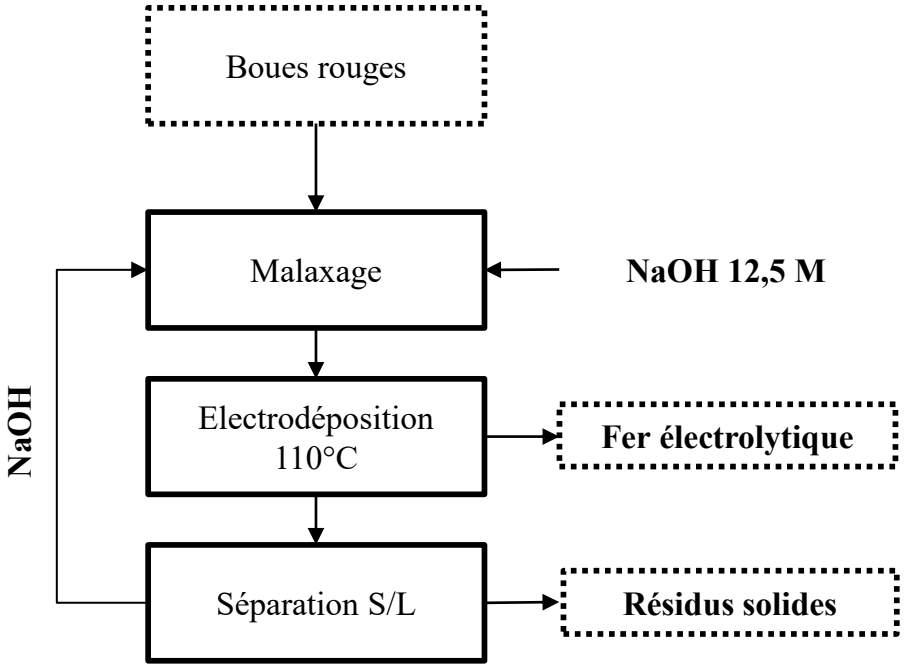


Figure 3-12 : Flowsheet du traitement boues rouges

3.4.2 Jarosite

A la différence des boues rouges où l'on effectue la production du fer électrolytique à partir de particules d'hématite en milieu alcalin, le travail ici porte sur la valorisation des déchets miniers en milieu acide où ils sont solubles. Il s'agit donc de lixivier les métaux dans l'acide sulfurique et de les récupérer par l'électrodéposition. Le schéma global du procédé proposé dans ce travail est présenté dans la Figure 3-13.

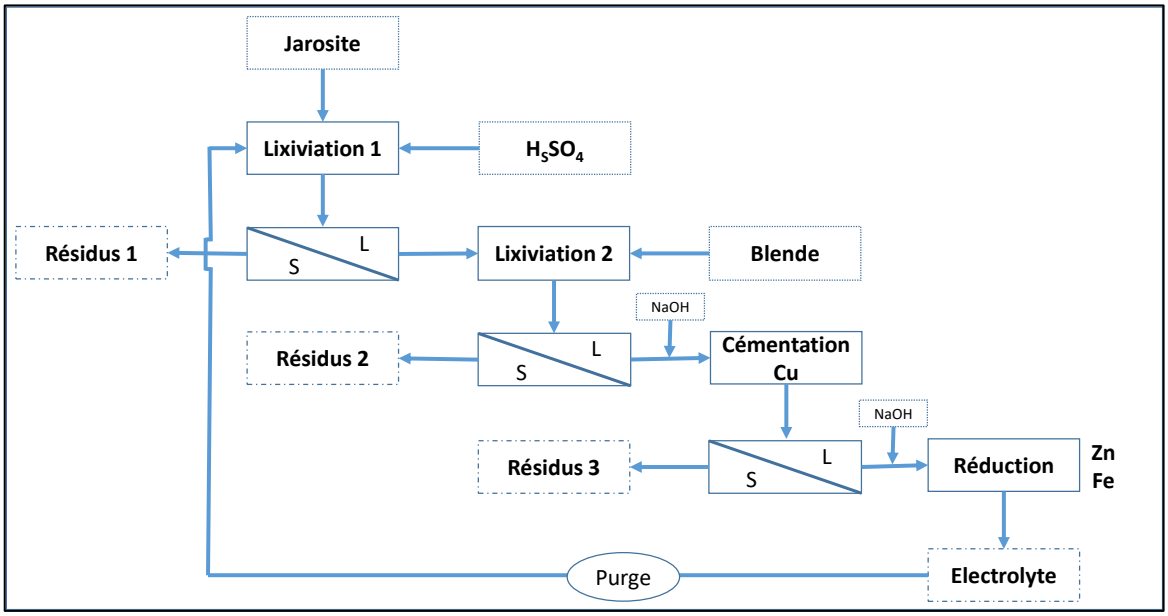


Figure 3-13 : Schéma du procédé de production d'alliage Fe/Zn à partir de la jarosite.

3.4.2.1 Lixiviation de la jarosite

Cette étape consiste à mettre en contact une masse de jarosite et un certain volume de solution sulfurique. L'objectif est de mettre en solution ou plutôt de lixivier le fer, le zinc, le cuivre et éventuellement les ferrites du zinc. La lixiviation a été effectuée dans un flacon de 1L placé dans un bain d'huile ou dans un réacteur en pyrex de 2,5 litres (où la température 20°C, 50°C ou 80°C est maintenue stable par une circulation d'huile dans la paroi double enveloppe). Dans une première opération de lixiviation, 600 g de jarosite sont mis en présence de 2 L d'acide sulfurique 1,5 M pendant sept heures. Pour certains essais, la concentration en acide pouvait être plus importante (2 mol/L, 3 mol/L et 4 mol/L). Quelle que soit la concentration initiale de l'acide, le pH final reste toujours proche de zéro après sept heures de lixiviation. La cinétique de cette opération a été suivie par prélèvement d'un échantillon de solution dans le temps pour déterminer l'évolution des concentrations des espèces. Dans tous les cas, la suspension est agitée à 400 rpm au moyen d'un barreau aimanté de dimensions 5 mm x 2 mm x 10 mm.

3.4.2.2 Lixiviation de la blende

Le fer provenant de l'étape de lixiviation de la jarosite se trouve sous forme de Fe^{3+} et l'électroréduction de Fe^{3+} en Fe^{0} nécessite trois électrons. Pour diminuer cette dépense énergétique, il a été jugé intéressant de réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} par ajout d'un concentré de blende (ZnS). La réduction des ions ferriques par la blende s'écrit comme suit :

$$2Fe^{3+}\,(aq) + ZnS\,(s) \rightarrow 2\,Fe^{2+}\,(aq) + Zn^{2+}\,(aq) + S^{0} \qquad (40)$$

Cette lixiviation, tout en assurant la réduction des ions ferriques, permet d'enrichir le milieu en Zn^{2+}, ce qui peut être intéressant dans la suite du procédé (cf. paragraphes suivants). En pratique, cette lixiviation a consisté à mettre en contact le filtrat provenant de la lixiviation de jarosite avec une masse donnée de blende, selon la quantité d'ions ferriques en solution. Les essais de lixiviation de blende ont été effectués à 50°C en référence au travaux de Elbar [119], sous agitation mécanique (400 rpm) pendant quatre heures, le pH étant toujours inférieur à zéro. La réaction de réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} a été suivie par mesure du potentiel au moyen d'une électrode redox (indicatrice) munie d'une référence Ag/AgCl (0,205V/ENH) et les valeurs du potentiel ont été converties par rapport à l'électrode à hydrogène. Rappelons que :

$$Fe^{3+} + e^{-} = Fe^{2+} \qquad (41)$$

avec un potentiel standard de 0,77 V vs. ENH à température ambiante.

Pour un potentiel supérieur à 0,77 V (valeur qui peut varier en fonction de la température), le fer se trouve majoritairement sous forme trivalente ; pour des potentiels inférieurs ils se trouvent sous forme d'ions ferreux (Fe^{2+}). En théorie, en appliquant la loi de Nernst liant le potentiel réel et le potentiel standard, on devrait pouvoir estimer la proportion en ions divalents et trivalents. En fait, la mesure faite avec cette électrode avec des concentrations équimolaires en Fe(II) et Fe(III), avec une teneur comparable en acide sulfurique, donne un potentiel proche de 0,73 V. De plus, la présence d'autres cations métalliques dans la solution entraine l'existence d'autres potentiels redox et perturbe la valeur du potentiel lors de l'avancement de la réaction. La technique, bien qu'élégante, est plus indicative que quantitative quant à la proportion exacte de Fe(II) produite par cette seconde lixiviation.

3.4.2.3 Cémentation du cuivre

L'objectif de cette étape est d'éliminer le cuivre présent dans le filtrat issu de la lixiviation de la blende. Pour ce faire, le pH du lixiviat de blende est ajusté à 1,5 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium 2 M puis est mis en contact avec une poudre de zinc métallique (dont la granulométrie moyenne était de l'ordre de 5 µm) pendant une durée de 2 heures en références à d'autres travaux similaires [120].

3.4.2.4 Electrodéposition du fer et du zinc

L'électrodéposition (réduction) a pour but de produire des métaux à partir des cations métalliques présents dans le filtrat avec un pH compris entre 2 et 2,3 (correspondant au pH optimal, cf. Chapitre 1). L'ajustement de pH avant l'étape d'électrodéposition est réalisé à l'aide d'une solution de NaOH 12,5 mol/L. La cathode (graphite, cuivre) est une tige cylindrique en cuivre (diamètre = 10 mm) ayant une surface active de 15,7 cm^2. La cathode est entourée de la grille en titane platiné faisant office d'anode, avec une distance inter-électrode de 2 cm. Une électrode en Ag/AgCl a été employée comme électrode de référence. Tous ces essais d'électrodéposition ont été réalisés par chronopotentiométrie (courant fixe) précédés à chaque fois par des voltamétries cycliques. Durant chaque essai, la solution est agitée à 400 rpm au moyen d'un barreau aimanté. A la fin de l'essai, la cathode est retirée du bain, lavée, séchée et pesée pour en détacher le dépôt. Ce dernier est conservé dans un sachet sous vide pour ralentir son oxydation au contact de l'air.

3.5 Analyse et caractérisation des matrices

3.5.1 Analyse et caractérisation des boues rouges

Avant de commencer les expériences de lixiviation ou d'électrodéposition, les échantillons ont été caractérisés par : (i) fusion alcaline suivie d'une spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES), (ii) microscopie électronique à balayage (MEB/EDX) et (iii) diffraction des rayons X (XRD) afin de déterminer leur composition chimique, morphologique et minéralogique et la distribution de la taille des particules.

3.5.1.1 Analyse chimique

Les boues rouges employées dans ce travail ont été analysées par ICP-AES (modèle AMETEK Materials Analysis) après dissolution afin de connaitre leurs compositions chimiques. La dissolution des boues rouges a été réalisée par fusion alcaline : La méthode, définie par l'équipe d'analyse ECCMA LRGP, consiste à faire fondre une masse de chaque échantillon en présence d'une quantité définie de borate de lithium à une température voisine de 1050 °C. Après fusion de l'échantillon, on obtient un sel que l'on dissout ensuite dans l'acide nitrique dilué 2% massique. Chaque échantillon dissous est analysé par ICP-AES. Les conditions expérimentales de la fusion alcaline sont présentées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Masses des échantillons boues rouges utilisées pour la fusion alcaline

	Masse de l'échantillon (mg)	Masse de $LiBO_2$ (mg)	Masse de $LiBrO_3$ (mg)
Boues rouges	154,5 ± 0,3	1971,2 ± 0,3	32,4 ± 0,4

Les éléments constitutifs des boues rouges peuvent être subdivisés en deux catégories : les éléments dits « majeurs » dont la teneur est élevée et ceux qui sont présents à de faibles quantités sont dits « mineurs » dont la teneur est inférieure à 100 ppm. Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans le Tableau 3-2 (exprimés en équivalents oxydes). Comme on peut le voir dans ce tableau, les constituants chimiques majeurs des boues rouges sont : Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, CaO, Na_2O et K_2O. On constate que la phase majeure est l'oxyde de fer(III) sous forme d'hématite (Fe_2O_3).

Tableau 3-2: Compositions chimiques des boues rouges (majeurs)

% massiques	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	CaO	Na_2O	K_2O
Boues rouges	52,7± 0,2	13,9 ± 0,1	7,40 ± 0,2	4,19 ± 0,15	4,10 ± 0,15	2,10 ± 0,2	14,0 ± 0,3

En outre, les boues rouges contiennent plus de 7% de titane (exprimé en TiO_2). Par rapport à la quantité de silicium, plusieurs auteurs s'accordent à dire que le silicium se présente dans les boues rouges sous forme d'aluminosilicates de sodium [121], [122]. Le sodium contenu dans ces boues rouges s'explique par l'utilisation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) dans le procédé Bayer. En plus des éléments principaux, les boues rouges contiennent d'autres métaux en petites quantités (éléments « mineurs ») (Tableau 3-3). Ainsi, nous avons détecté la présence d'arsenic (As), de nickel (Ni), de cobalt (Co), de manganèse (Mn), de strontium (Sr) et de baryum (Ba). Toutefois, on note que ces derniers n'ont pas pu être dissous durant le procédé Bayer, ce qui sous-entend qu'ils sont renfermés dans des phases minéralogiques réfractaires ou qu'ils ont précipité ou été adsorbés sur les boues rouges.

Tableau 3-3: Composition chimique des boues rouges (en ppm des éléments mineurs)

	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Sr (ppm)	Co (ppm)	Ba (ppm)	As (ppm)
Boues rouges	31,8 ± 0,1	48,34± 0,2	7,87 ± 0,1	5,94 ± 0,1	5,28 ± 0,1	6,52 ± 0,15

3.5.1.2 Analyse morphologique

L'analyse morphologique a été réalisée par microscopie électronique à balayage (microscope JSM T330A Jeol). Pour effectuer l'analyse, l'échantillon est d'abord fixé sur un support spécifique à l'aide d'un ruban adhésif double face (ruban de carbone). Pour que l'échantillon soit conducteur, il est recouvert d'une fine couche d'or/palladium métallique (métallisation). Les images microscopiques (Figure 3-14) montrent que les boues rouges se présentent principalement sous la forme des particules agglomérées, ce qui s'explique par deux raisons principales :

- D'abord d'un point de vue minéralurgique : le procédé Bayer n'a pas pour objectif de libérer les particules d'hématite ou de titane par exemple, mais plutôt de libérer sélectivement les phases riches en aluminium. Cela veut dire que seules les phases minéralogiques riches en aluminium sont libérées dans le procédé Bayer. Voilà

pourquoi on peut faire l'hypothèse que les boues sont sous forme d'agglomérats de particules diverses (hématite, titanes, silicates, etc…).

- Du point de vue de manipulation des poudres, la morphologie des échantillons analysés dépend fortement de la manière par laquelle ils ont été préparés (désagrégés par le manipulateur ou non).

Ainsi, finalement, ces observations ne renseignent pas sur la vraie morphologie des boues rouges. Toutefois, elles permettent de voir que ces boues rouges contiennent des particules fines (0,5 à 12 microns) et des agglomérats.

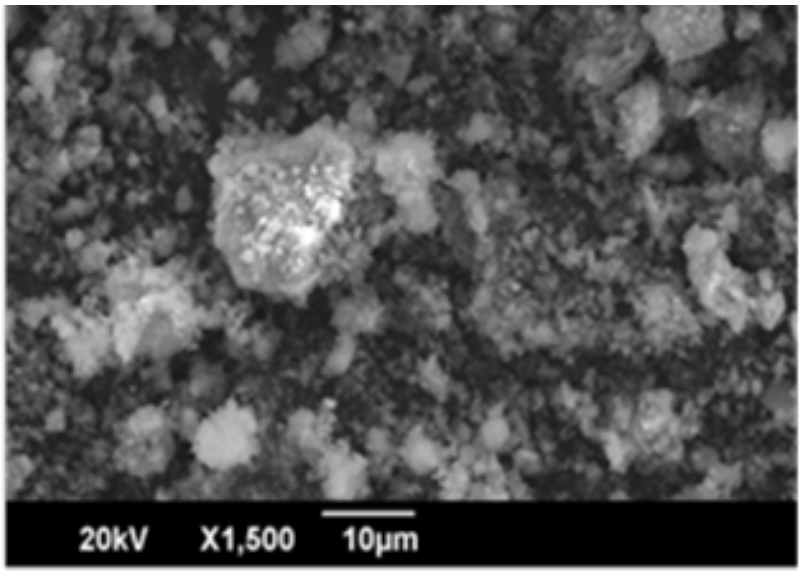


Figure 3-14 : Images microscopiques des boues rouges

3.5.1.3 Caractérisation minéralogique

Pour identifier les phases minéralogiques présentes dans la boue rouge, une caractérisation par diffraction des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre multifonctions Bruker modèle D8 ADVANCE. Le principe consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X produit par une anticathode en cuivre (énergie de rayonnement : 8047 eV, longueur d'onde (Kμ 1) : 1,5405 A). Les résultats sont exprimés sous forme de la variation de l'intensité des rayons X diffractée en fonction des angles de diffraction. Une identification des diffractogrammes par le logiciel EVA [123] a permis de confirmer que la phase commune et majoritaire dans toutes les trois boues rouges est de l'hématite (Figure 3-15 et Tableau 3-4).

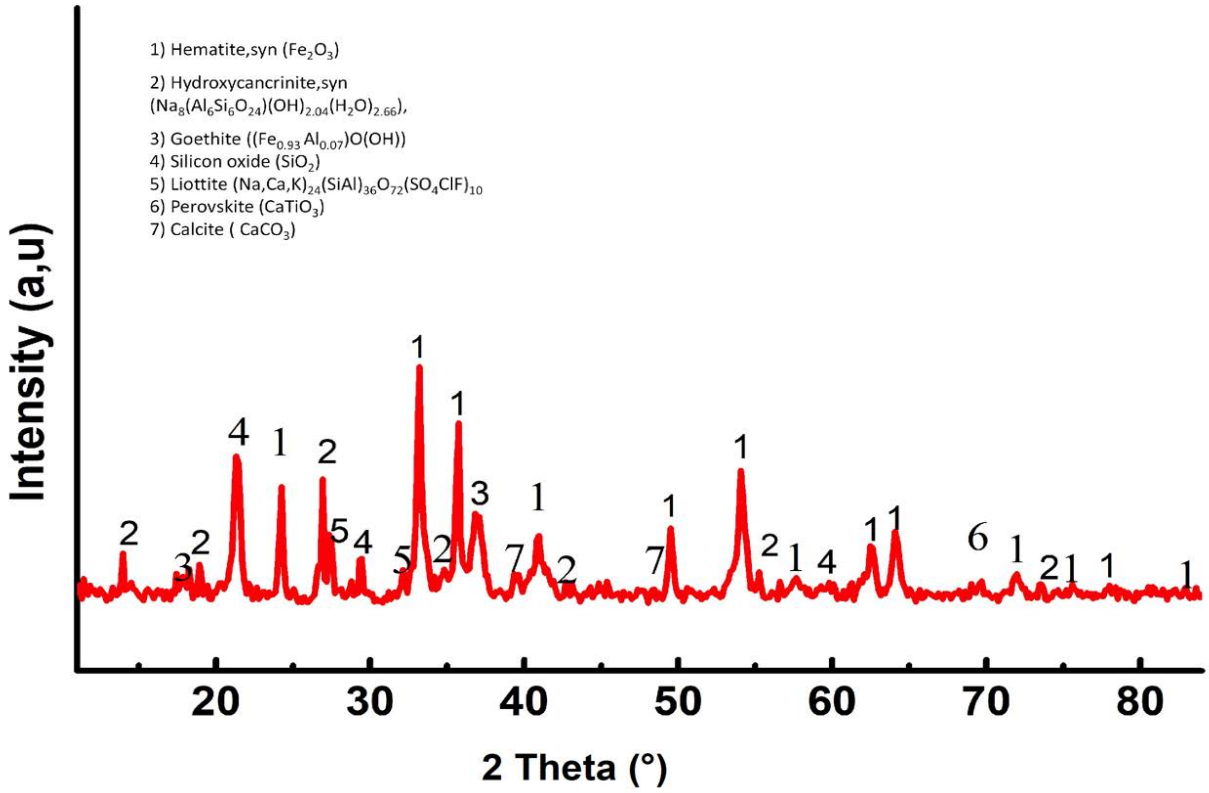


Figure 3-15 : Diffractogramme DRX des boues rouges

Tableau 3-4: Composition minéralogique de boues rouges (phases identifiées)

Boues rouges	(1) Hematite,syn (Fe_2O_3), (2) Hydroxycancrinite,syn ($Na_8(Al_6Si_6O_{24})(OH)_{2.04}(H_2O)_{2.66}$), (3) Goethite (($Fe_{0.93}Al_{0.07}$)O(OH)), (4) Silicon oxide (SiO_2), (5) Liottite $(Na,Ca,K)_{24}(SiAl)_{36}O_{72}(SO_4ClF)_{10}$', (6) Perovskite ($CaTiO_3$), (7) Calcite ($CaCO_3$).

Il est important de mentionner que seules quelques phases ont été identifiées. Ainsi, comme on peut le voir dans la Figure 3-15 et le Tableau 3-4 , le fer se présente principalement sous forme d'hématite (Fe_2O_3) dans les échantillons, ce qui explique en partie la couleur rouge de ces boues. Cette hématite était initialement présente dans les minerais de bauxite et, en raison de sa faible solubilité, elle n'a pas réagi avec la soude durant le procédé Bayer. Ceci est en accord

avec la littérature scientifique car l'hématite a une très faible solubilité en milieu alcalin [80]. On observe également du fer sous forme de goethite associée à l'aluminium. Le titane est, quant à lui, présent sous forme de pérovskite ($CaTiO_3$). En plus de ces phases, des aluminosilicates ont également été identifiés. Cette diversité de composition minéralogique pourrait influencer les rendements faradiques.

3.5.1.4 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique, par le granulomètre laser de type Mastersizer 2000, a permis de déterminer la répartition de taille des particules (supposées sphérique) dans les boues rouges. Initialement les particules sont dispersées dans une solution d'éthanol absolu (pas de réaction entre le solvant et les particules). Le principe de la méthode est d'éclairer les particules à l'aide d'un faisceau laser. L'intensité diffractée et l'angle de diffraction permettent de déterminer la taille des particules (loi de Fraunhofer). Dans le cadre de ce travail, aucun broyage des boues rouges n'a été effectué avant l'analyse, l'idée étant d'avoir la distribution réelle des particules en sortie du procédé Bayer. Pour s'assurer de la désagglomération des particules, les échantillons ont été soumis à des ultrasons (trois minutes, six minutes et dix minutes) avant chaque mesure. L'examen des courbes granulométriques (Tableau 3-5 et Figure 3-16) montre que les boues rouges une distribution multimodale des classes. En effet, les particules sont réparties en trois tranches granulométriques principales : fines (2 µm), les moyennes (entre 10 et 15 µm) et de plus grosses particules avec une taille allant jusqu'à 200 µm. Il faut néanmoins souligner que la taille d'une particule n'a pas de lien direct avec le fait qu'elle soit libérée (pas sous forme d'agglomérats) ou non.

Tableau 3-5 : Résultats d'analyse granulométrique

D_{10} (µm)	D_{50} (µm)	D_{90} (µm)
2,90 ± 0,1	46,4 ± 0,25	208 ± 0,8

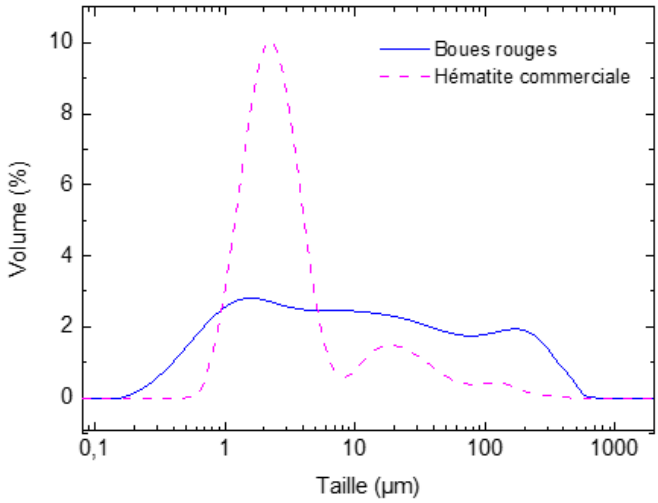


Figure 3-16 : Répartition granulométrique des particules dans les boues rouges et l'hématite commerciale.

3.5.2 Analyse et caractérisation de la jarosite

3.5.2.1 Analyse chimique

La composition chimique de la jarosite a été déterminée après dissolution par fusion alcaline comme dans le cas des boues rouges. Les résultats d'analyses sont présentés dans le Tableau 3-6. Cette analyse chimique montre que la jarosite est principalement composée de fer, plomb, potassium et zinc. On note également la présence d'autres espèces mineures comme le cuivre, l'aluminium, le cadmium et l'arsenic. Il est à noter que le soufre et l'oxygène n'ont pas pu être quantifiés lors de cette analyse.

Tableau 3-6 : Composition chimique de la jarosite, en pourcentage massique

	Fe	Zn	Pb	Cu	Al	Ti	Si	Ca	Na	K	Cd
% wt	26,8 ± 0,2	5,79 ± 0,1	4,30 ± 0,1	0,29 ± 0,1	0,93 ± 0,1	0,03 ± 0,1	2,44 ± 0,1	0,79 ± 0,1	1,47 ± 0,1	8,22 ± 0,1	0,03 ± 0,1

3.5.2.2 Analyse morphologique

L'analyse morphologique (Figure 3-17) de la jarosite montre principalement une structure homogène avec des particules ayant une granulométrie de l'ordre de 10 micromètres. On note également la présence de quelques grosses particules qui sont probablement des agglomérats

qui n'ont pas pu être désagrégés lors de l'analyse. La jarosite a été caractérisée par EDX et les résultats, en pourcentage atomique, sont regroupés dans le Tableau 3-7. Il s'agit d'une analyse semi-quantitative, permettant d'avoir une idée sur la composition chimique en surface de la jarosite. Comme démontré par l'analyse chimique, on peut voir que la jarosite est principalement composée de fer, de plomb, de zinc et de potassium.

Tableau 3-7 : Résultats d'analyse EDX de la jarosite (moyenne)

Élément	Fe	Zn	Pb	Si	Ca	Na	K	O	S
% wt.	13,5 ± 0,1	11,2 ± 0,1	4,12 ± 0,1	1,22 ± 0,05	1,97 ± 0,05	0,17 ± 0,05	1,65 ± 0,06	47,1 ± 0,25	19,0 ± 0,15

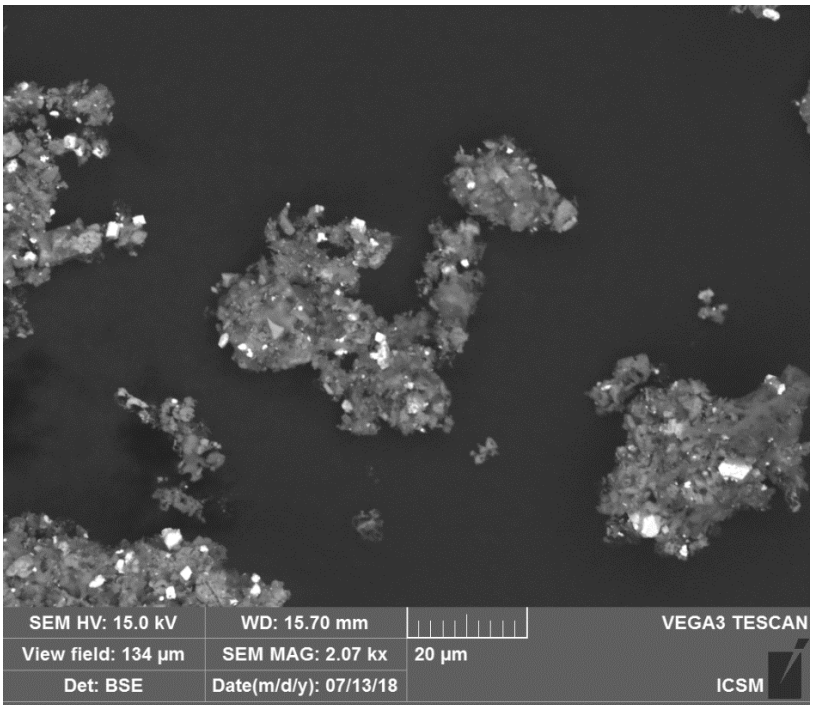


Figure 3-17 : Morphologie de la jarosite en mode BSE.

Le cuivre n'a pas été détecté par EDX lors de cette analyse. D'un point de vue comparatif entre le Tableau 3-6 et le Tableau 3-7, on remarque que les teneurs en fer sont cohérentes 25,6% (EDX) et 28,6% (ICP-AES). En ce qui concerne le zinc, on observe une grande différence entre les résultats d'analyse par ICP-AES (5,79% et ceux de l'EDX (21,2%). Comme pour le zinc, on remarque que les teneurs de autres éléments sont nettement différentes (à l'exception du

silicium) entre l'analyse ICP-AES et l'EDX. Nous soupçonnons que l'échantillon analysé par EDX ne soit pas représentatif de la jarosite traitée dans ce travail.

3.5.2.3 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique a permis de déterminer les tranches granulométriques de la jarosite traitée dans ce travail. Comme on peut le voir sur la Figure 3-18, la jarosite présente trois classes granulométriques : (a) de fines particules d'environ 10 µm, (b) des particules de taille moyenne d'environ 120 µm et (c) des grosses particules (supérieures à 600 µm). Les particules de catégorie (c) sont probablement des agglomérats qui n'ont pas pu être désagglomérés par les ultrasons.

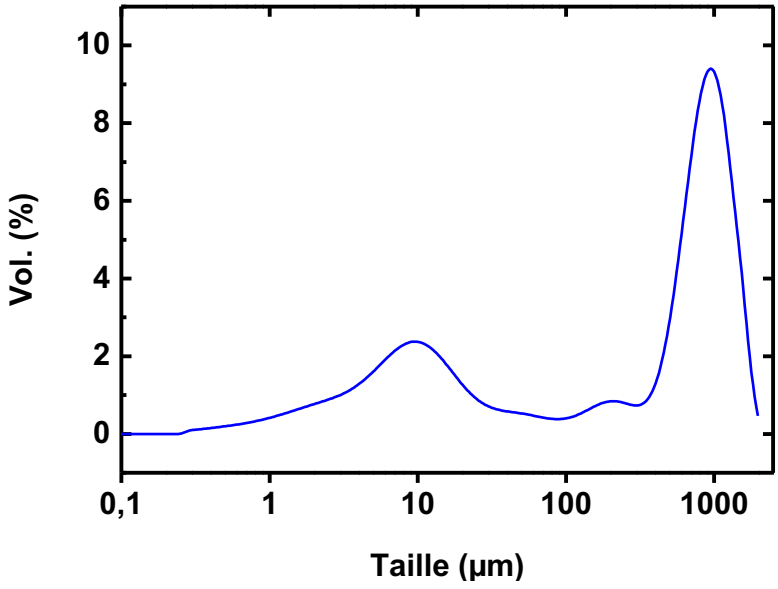


Figure 3-18 : Analyse granulométrique de la jarosite.

3.5.2.4 Caractérisation minéralogique

Afin de connaître les formes minéralogiques sous lesquelles se trouvent les éléments présents dans la jarosite, une analyse par diffraction des rayons X a été effectuée (Figure 3-19). L'analyse du diffractogramme montre que ce déchet est essentiellement constitué de sulfate de fer sous forme de jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$. On y retrouve également du sulfate de zinc ($ZnSO_4$) et de plomb ($PbSO_4$) ayant précipité en même temps que la jarosite, ainsi que des ferrites de zinc ($ZnFe_2O_4$) provenant du grillage de la blende.

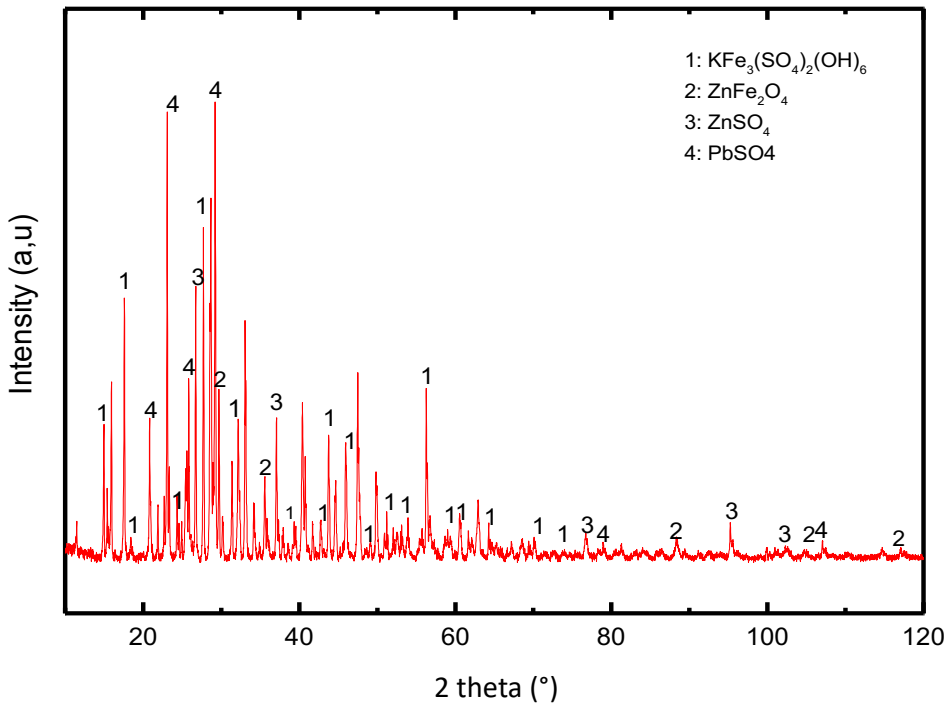


Figure 3-19 : Diffractogramme de la jarosite

3.5.3 Analyse et caractérisation de la blende

Afin d'identifier et de quantifier les éléments présents dans ce concentré, une série d'analyses et de caractérisations a été menée.

3.5.3.1 Analyse chimique

Pour déterminer la composition chimique de la blende, 100 mg de de blende ont été dissous dans 100 mL d'eau régale (70 mL HCl 37% + 30 mL de HNO_3 68%). Après dissolution totale de l'échantillon, un aliquot a été prélevée et dilué pour l'analyse par ICP-AES. La composition chimique de la blende est présentée dans le Tableau 3-8. L'examen de ce tableau montre que la blende est composée majoritairement de zinc (52,4 % en masse). Toutefois, on note aussi la présence de fer, de plomb, de soufre, d'aluminium, de calcium et de sodium.

Tableau 3-8 : Composition chimique de la blende Glencore (ICP-AES)

Elément	Fe	Zn	Na	Pb	Al	S	Ca
% wt.	6,37 ± 0,15	52,4 ± 0,30	6,44 ± 0,15	3,14 ± 0,15	0,57 ± 0,1	27,1 ± 0,2	2,65 ± 0,2

Une analyse chimique par EDX a également été effectuée (Tableau 3-9). Cette analyse, bien que semi-quantitative, confirme l'analyse par ICP-AES car elle a permis de mettre en évidence la présence de zinc, de fer, de soufre, d'aluminium et de plomb. Cependant, les mesures faites par EDX restent moins précises que celle effectuées par analyse ICP-AES. Toutefois, les deux analyses (ICP-AES et EDX) ont donné des résultats concordants quant au zinc, au fer et au plomb.

Tableau 3-9 : Composition chimique de la blende déterminée par EDX

Elément	Fe	Zn	O	Pb	Al	S	Si
% wt.	2,42 ± 0,15	31,51 ± 0,11	36,36 ± 0,2	1,27 ± 0,05	0,3 ± 0,15	26,47 ± 0,25	1,68 ± 0,15
% wt. Sans O	3,8 ± 0,15	49,5 ± 0,4	-	2,00 ± 0,15	0,47 ± 0,15	41,6 ± 0,35	2,64 ± 0,15

3.5.3.2 Analyse morphologique

Un échantillon de la blende étudiée dans ce travail a également été observé au microscope électronique à balayage (Figure 3-20). L'observation en mode BSE (Back Scattered Electron) de ce sulfure de zinc montre la présence de deux phases principalement : une phase à forte brillance correspondant probablement au sulfure de plomb (en raison du numéro atomique de plomb) et une phase complexe riche en sulfure de zinc contenant des traces de fer.

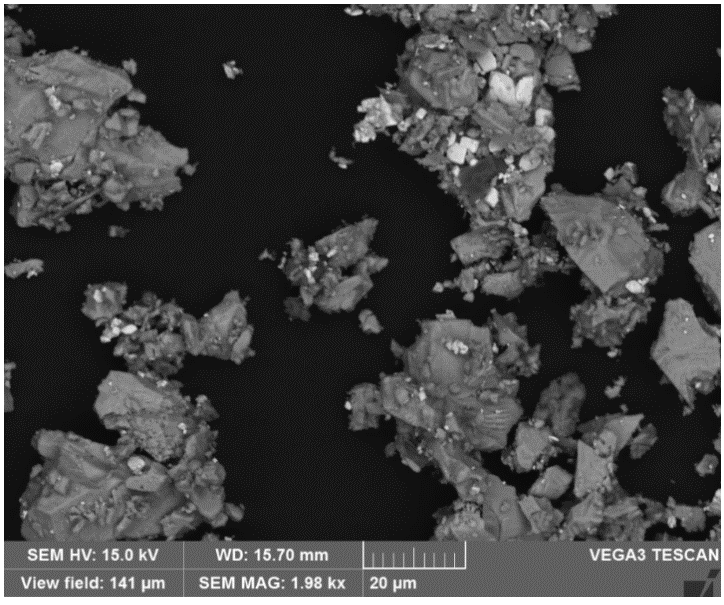


Figure 3-20 : Image microscopique (MEB) de la blende

3.5.3.3 Analyse granulométrique

Pour connaitre la distribution granulométrique de la blende, une analyse granulométrique a été effectuée (Figure 3-21). Cette analyse a permis de montrer que la blende présente une distribution granulométrique homogène, avec une taille moyenne d'environ 60 micromètres.

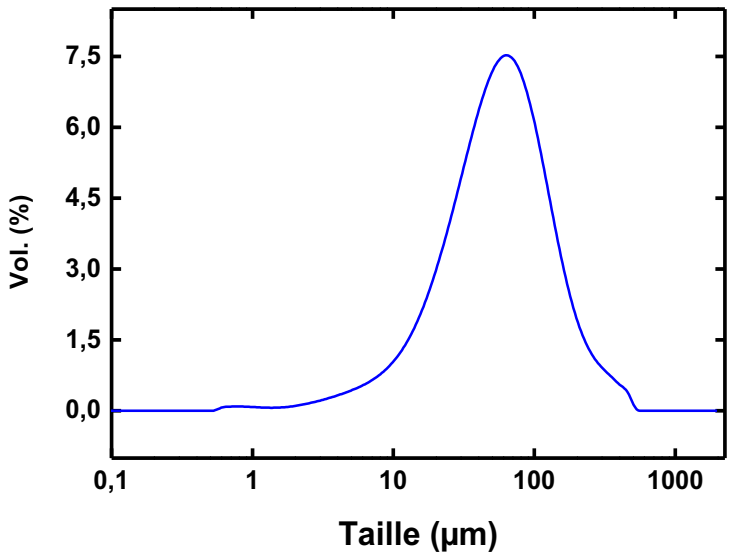


Figure 3-21 : Analyse granulométrique de la blende Glencore

3.5.3.4 Caractérisation minéralogique

Afin d'identifier les phases minéralogiques présentes dans l'échantillon de blende, nous avons effectué une analyse par diffraction des rayons X (DRX) sur un échantillon (Figure 3-22) . Le diffractogramme obtenu montre que l'échantillon contient majoritairement du sulfure de zinc ou blende (ZnS) ; on constate également la présence de pyrite (FeS_2), de galène (PbS), de chalcopyrite ($CuFeS_2$) et d'anglésite ($PbSO_4$).

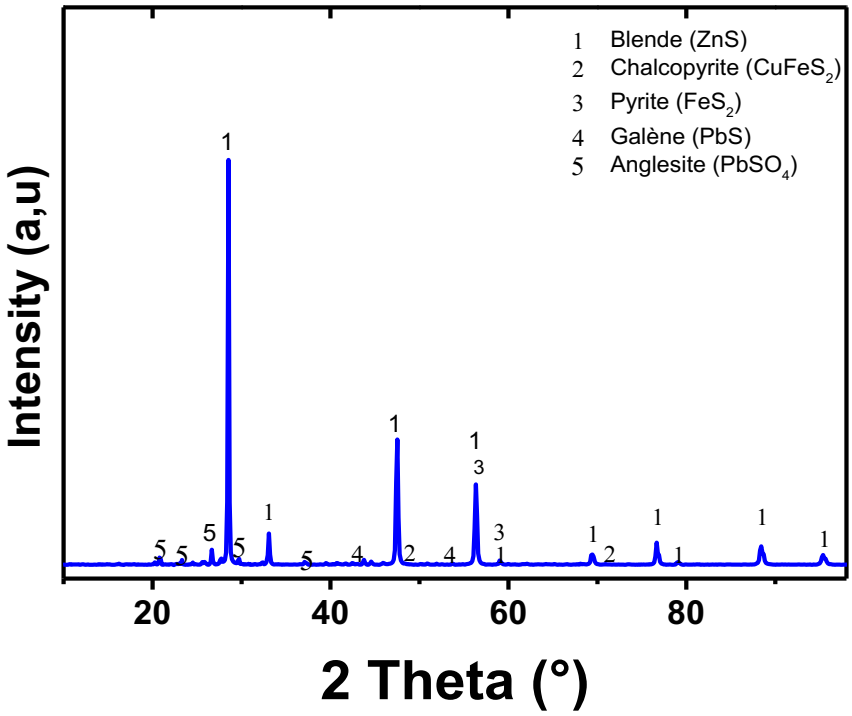


Figure 3-22 : Diffractogramme de la blende et les phases minéralogiques correspondantes.

3.5.4 Caractérisation des suspensions/solutions par PHREEQC

Pour estimer la solubilité des espèces et des phases nous avons utilisé le logiciel thermodynamique PHREEQC version 3. PHREEQC est un logiciel informatique écrit en langage C et C ++ qui a été conçu pour effectuer une grande variété de calculs géochimiques en phase aqueuse. Ainsi, il permet de calculer la spéciation et l'indice de saturation de minéraux ou de sels ainsi que d'effectuer des calculs de transport par réaction en conditions statiques ou dynamiques.

Les résultats obtenus seront indicatifs car, comme tout logiciel de modélisation, PHREEQC possède certaines limites dans la représentation des réactions chimiques. On peut citer par exemple les insuffisances suivantes :

- PHREEQC effectue la modélisation implicitement à partir d'informations thermodynamiques entrées dans les bases de données (minteq.dat, minteq.v4, ColdChem.dat, Core10.dat, frezChem.dat, iso.dat, llnl.dat, phreeqc.dat, pitzer.dat, sit.dat et wateq4f.dat).

- Les informations contenues dans ces bases de données sont issues de données bibliographiques disponibles.
- Les résultats des simulations dépendent fortement de la validité et l'exhaustivité des bases de données.

Pour des raisons liées à la présence ou à l'absence des phases minéralogiques dans les différentes bases de données, nous avons choisi la base llnl.dat qui nous semble être la plus complète (elle contient toutes les phases minéralogiques mises en jeu dans notre étude). Dans tous les cas, les résultats seront approximatifs car le calcul de la force ionique est fait par défaut avec le modèle de Debye-Hückel (0,5 mol/kg). L'ensemble de ces calculs permettront de mieux comprendre qualitativement les possibles dissolutions ou cristallisations.

3.6 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de présenter les matériels et les différentes méthodologies de valorisation des boues rouges et de la jarosite. Ces deux résidus, issus de production d'alumine (procédé alcalin) et du zinc (procédé acides), ont en commun la forte teneur en fer. Dans le premier cas, une démarche expérimentale a été mise en place pour produire du fer électrolytique à partir des particules des boues rouges et/ou des ions ferriques milieu alcalin. Quant à la jarosite, l'approche expérimentale consiste en une succession d'étapes (lixiviation de la jarosite en milieu acide sulfurique, réduction des ions ferriques à l'aide d'un concentré blende, cémentation du cuivre par une poudre de zinc et électrodéposition d'alliage fer/zinc).
Différentes techniques analytiques (MEB/EDX, fusion alcaline, ICP-AES, DRX, granulométrie), ont été employées dans le but de doser les éléments en solution et de caractériser les phases solides. Ces analyses ont permis de montrer que les boues rouges contiennent principalement du fer sous forme d'hématite et de goethite, du titane sous forme de perovskite ainsi que des aluminosilicates de la famille de cancrinite. D'un point de vue morphologie, les particules de boues rouges se présentent sous forme de gros grains et de fines particules. Ces observations ont été confirmées par une analyse granulométrique qui a permis de montrer que 10% des particules ont un diamètre inférieur à 2,9 µm et que 50% sont inférieures à 46,6 µm alors que les grosses particules ont une taille de l'ordre de 200 µm. Pour la jarosite, les analyses ont montré qu'elle contient environ 26% du fer essentiellement sous forme de jarosite, 6 % de zinc forme de sulfate de zinc, 4% de plomb sous forme sulfate et 0,3% de cuivre sous forme de sulfate également. On a observé également la présence de ferrite de zinc dans la jarosite grâce à l'analyse DRX. Comme dans le cas des boues rouges, les particules de jarosite présentent des

grains fins d'environ 10 µm et de très grosses particules de l'ordre de millimètre. En ce qui concerne le concentré de blende, l'analyse chimique a montré qu'il contient 52% de zinc, 27% de soufre, 6% de fer et 3% de plomb. Contrairement aux boues rouges et à la jarosite, la blende présente une distribution granulométrique homogène avec une taille moyenne de particules de l'ordre de 60 µm.

Les essais de valorisation des boues rouges (chapitre 3) et de la jarosite (chapitre 4) ont été entrepris à partir des méthodologies et des résultats d'analyse et de caractérisation présentés dans ce chapitre.

4 CHAPITRE 3 : VALORISATION DES BOUES ROUGES

4.1 Introduction

Comme mentionné précédemment, les boues rouges sont des résidus issus de la production d'alumine à partir de la bauxite par le procédé Bayer. Ces résidus contiennent entre 20 et 50% en masse d'oxyde de fer sous forme d'hématite et/ou de mélanges hématite/goethite (cf. Chapitre 2). C'est pourquoi ils peuvent être une source de production du fer et donc une alternative à la voie classique de production à partir des minerais.

L'objectif de ce chapitre est de présenter et de discuter les résultats de notre travail sur la production du fer électrolytique à partir de boues rouges par voie électrochimique. Dans un premier temps, une simulation du comportement de boues rouges a été effectuée à l'aide du logiciel PHREEQC pour déterminer les solubilités des phases minéralogiques en milieu fortement alcalin. Par la suite, les essais ont été conduits par chronopotentiométrie. Plusieurs paramètres (rapport solide/liquide, concentration de la solution d'hydroxyde de sodium, présence des impuretés, granulométrie, densité de courant) ont été étudiés pour optimiser les conditions opératoires dans le but d'améliorer les rendements faradiques. En fin, les dépôts métalliques ont été analysés et caractérisés par des techniques classiques (ME, EDX, ICP-AES et DRX).

4.2 Caractérisation chimique de la suspension boues rouges - NaOH

4.2.1 Simulation par PHREEQC

Expérimentalement, nous considérons des suspensions contenant 150 g de boues rouges pour 450 mL de solution d'hydroxyde de sodium à différentes concentrations en hydroxyde de sodium (NaOH), soit un rapport solide/liquide = 1/3 (g/mL), à une température de 110°C. L'analyse par diffraction des rayons X (Cf. Chapitre 2) a permis d'identifier les phases minéralogiques composant les résidus de bauxite (Tableau 4-1). Ces dernières se sont formées durant le procédé Bayer ou existaient dans le minerai initial et n'ont donc pas réagi dans le procédé. La composition des résidus a été déterminée par affinement de Rietveld [124], [125]. La méthode d'affinement consiste à interpréter la position des pics et les intensités des raies de pour les phases minéralogiques en œuvre. Ainsi, pour effectuer la simulation, les phases et les proportions retenues sont :

- L'hématite (Fe_2O_3) et la goethite (FeO(OH)), à des teneurs respectives de 22,7 % et 22 % en masse.
- Le dioxyde de titane sous forme d'anatase (TiO_2) et la pérovskite ($CaTiO_3$), respectivement 4% et 5,3% en masse.
- Enfin les aluminosilicates se trouveraient sous forme de cancrinite ($Na_8(Al_6Si_6O_{24})(OH)_{2,04}(H_2O)_{2,66}$), à des teneurs de l'ordre de 30% en masse.

Tableau 4-1: Composition minéralogique des boues rouges obtenue sur la base des hypothèses ci-dessus (Alum = aluminosilicates) ; PAF = perte au feu.

	Fe_2O_3	FeO(OH)	TiO_2	$CaTiO_3$	Alum	autres	PAF
% massique	22,7 ± 1,4	22,0 ± 1,1	4,0 ± 0,2	5,3 ± 0,2	30,0 ± 1,2	5,0 ± 0,11	11,0 0 ±
Masse (g)	34,1 ± 1,7	33,0 ± 1,6	6,0 ± 0,3	8,0 ± 0,4	45,0 ± 2,3	7,5 ± 0,2	ND
Masse molaire (g/mol)	160,0 ± 8,0	88,8 ± 4,4	79,9 ± 5,1	135,9 ± 6,80,2	980,5 ± 0,2	ND	ND
Concentration (mol/L)	0,47 ± 0,8	0,83 ± 0,4	0,17 ± 0,01	0,13 ± 0,2	0,10 ± 0,2	ND	ND

Comme dans le cas des oxydes, le code de simulation a été défini par les valeurs obtenues dans le tableau 1. Ainsi, le programme mis en place est présenté en annexe 1. La Figure 4-1 présente de manière schématique la variation des indices de saturation des différentes phases minéralogiques présentes dans les boues rouges en milieu alcalin. Ces résultats, bien que théoriques, montrent que les phases minéralogiques présentes dans les boues rouges ont des indices de saturation proche de zéro (0) quelle que soit la concentration en solution d'hydroxyde de sodium à 110°C. On peut donc déduire que ces phases minéralogiques sont stables (très faiblement solubles) dans ces conditions malgré les fortes concentrations en solution d'hydroxyde de sodium (NaOH). Ces résultats sont en accord avec la littérature [28]. Pour rappel, l'indice de saturation (SI) permet de déterminer l'état de la solution : si la solution est sous saturée alors $SI < 0$; si la solution à l'équilibre : $SI = 0$; ou si la solution sursaturée : $SI > 0$.

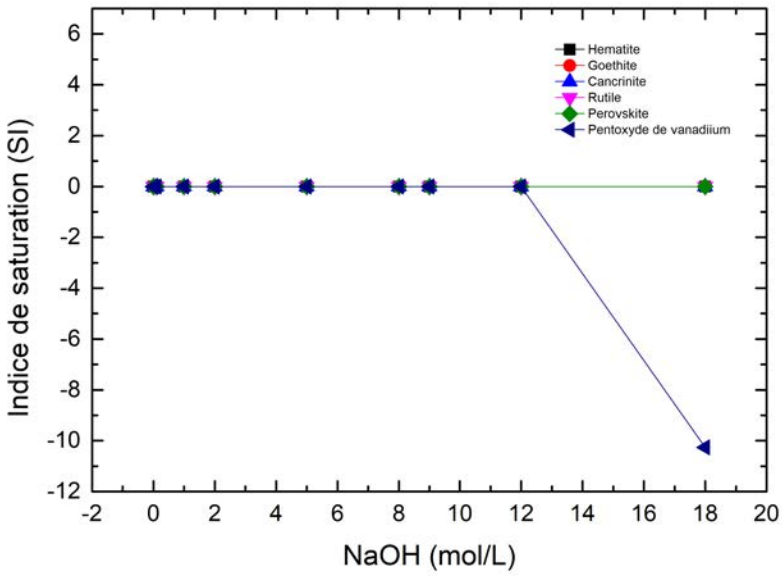


Figure 4-1 : Indice de saturation des phases en fonction de la concentration en solution d'hydroxyde de sodium à 110°C

La solubilité des espèces a ensuite été déterminée par le calcul à 110°C et 12,5 mol/L en NaOH. Ainsi, les valeurs de solubilité de l'hématite, de la cancrinite, du rutile et de la pérovskite dans ces conditions sont de l'ordre respectivement de 2,3 10^{-3} mol/L ; 9,2 10^{-4} mol/L ; 1,2 10^{-3} mol/L et 0,5 10^{-3} mol/L. Les valeurs de solubilité de l'hématite et de la goethite sont proches de celles obtenues expérimentalement par Allanore [82].

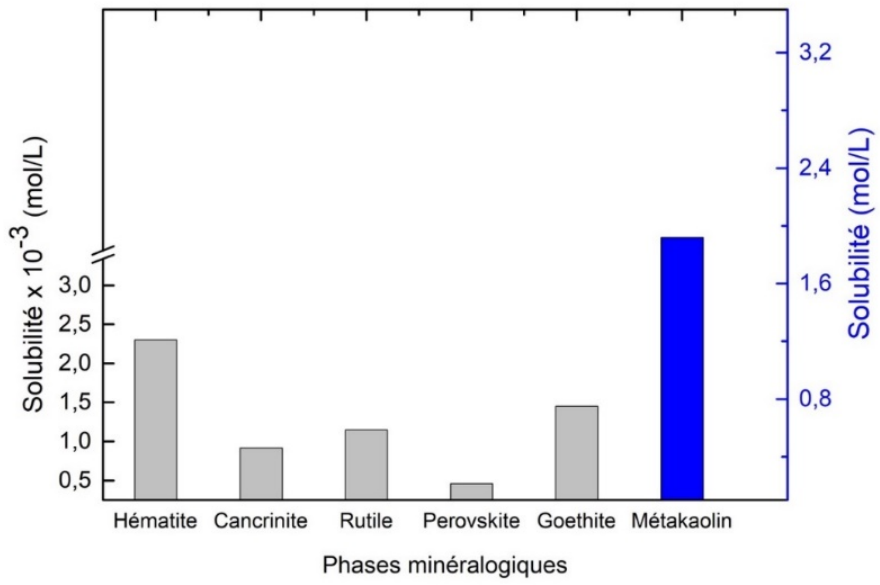


Figure 4-2 : Solubilité des phases minérales présentes dans les boues rouges à 12,5 mol/L de NaOH et 110°C.

4.2.2 Viscosités des suspensions

Le transport des particules en suspension jusqu'à la cathode, lieu de la réduction, est fortement dépendant de la viscosité de la suspension. Des mesures de viscosité ont donc été réalisées sur différentes suspensions électrolyte-particules afin de pouvoir éventuellement les corréler par la suite aux rendements faradiques lors des essais d'électrodéposition.

Les mesures ont été effectuées à 110°C sur des suspensions composées de solutions de NaOH à 12,5 mol/L et de particules solides avec un rapport solide/liquide de 1/3 (Brookfield dv-ii+pro). Les particules solides ajoutées étaient constituées i- de 100% d'hématite, ii- de 90% d'hématite et 10% $Al_2Si_2O_7,2H_2O$ et iii- de 70% d'hématite + 30% $Al_2Si_2O_7,2H_2O$. Une comparaison est faite entre la viscosité de la suspension d'hématite utilisée au cours de ce travail et celle employée dans le cadre des travaux d'Allanore [82]. Le principe de la mesure est détaillé dans le chapitre 2. La Figure 4-3 représente la viscosité apparente des différentes suspensions. Pour un même rapport solide/liquide, une suspension de boues rouges présente une viscosité de 11 mPa.s contre 3,2 mPa.s pour une suspension d'hématite. Cette importante différence de viscosité pourrait s'expliquer d'une part par la présence des silicates [126], [127] et d'autre part par la présence de particules plus fines dans les boues rouges. En effet, généralement, plus les particules sont fines (en dessous de 10 µm), plus la viscosité apparente de la suspension augmente [128]. Concernant les suspensions d'hématite dopées avec des aluminosilicates, on constate que la viscosité augmente avec la teneur en $Al_2Si_2O_7,2H_2O$. Cet aluminosilicate est soluble en milieu fortement alcalin et sa dissolution favorise la précipitation d'autres phases notamment la sodalite ($3Na_2O.3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O$), mais la cinétique de formation/précipitation n'a pas été étudiée dans ce travail. Les valeurs de viscosité mesurées sont présentées dans la Figure 4-3. Ces essais ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentale avec une vitesse de rotation du mobile (LV-2) de 100 tr/min.

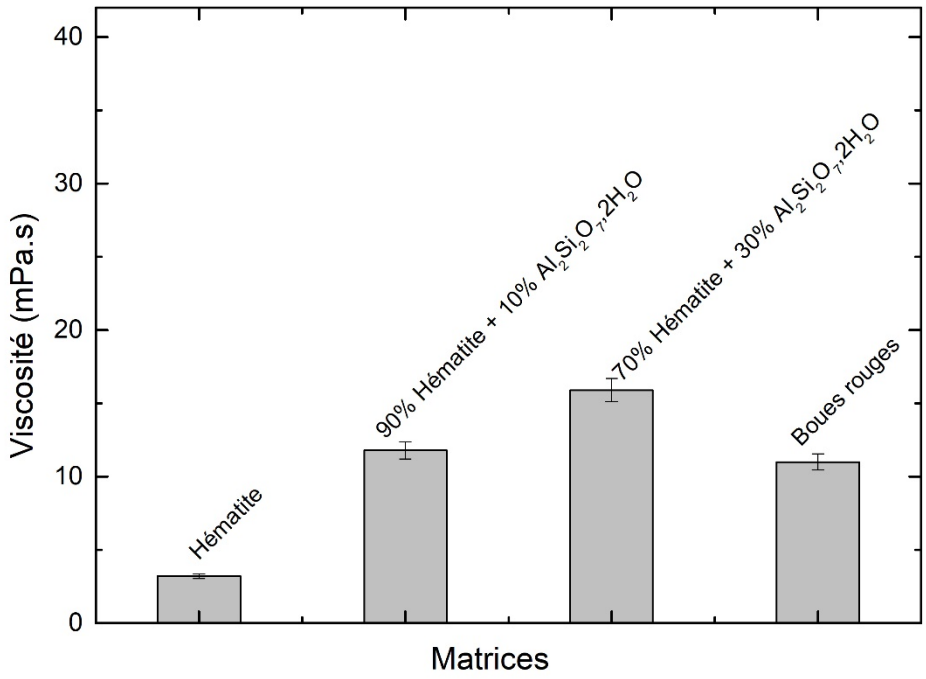


Figure 4-3 : Viscosités des suspensions en milieu NaOH 12.5 mol/L à 110°C, (*) travaux d'Allanore [82].

4.3 Electrodéposition du fer

4.3.1 Réactions électrochimiques en jeu

La production du fer électrolytique est effectuée à partir de suspensions de boues rouges et de NaOH 12,5 mol/L à 110 °C. Comme nous venons de le voir, le fer se trouve sous des formes minéralogiques ayant de très faibles solubilités (de l'ordre de 10^{-3} mol/L). Nous pouvons donc considérer que les réactions dominantes sont des réactions de type solide-solide durant lesquelles les particules d'hématite sont réduites en fer électrolytique. Cependant, cela ne veut pas dire que l'on puisse exclure la production du fer à partir des ions ferriques en solution. Dans tous les cas, on se doute bien que, pour de faibles densités de courant, les réactions prédominantes sont différentes de celles ayant lieu à d'importantes densités de courant : à faible densité, le fer dissous a le temps d'être renouvelé, mais plus difficilement à forte densité de courant.

4.3.2 Voltamétrie cyclique

Afin de comparer le comportement électrochimique des boues rouges et de l'hématite du commerce, une voltamétrie cyclique a été réalisée entre -1,5 et -1,0 V vs. Ag/AgCl à différentes vitesses de balayage (20, 40 et 60 mV/s) sur une cathode en graphite et une anode en titane platiné (Cf. Chapitre 2). Les courbes présentées sur la Figure 4-4 (vitesse de balayage de 40 mV/s) fournissent des ordres de grandeur de la densité de courant de la cathode et du potentiel des réactions considérées. Les courbes de voltamétrie cyclique montrent la présence de plusieurs pics de réduction, principalement pour les potentiels plus cathodiques que -1,2 V vs. Ag/AgCl, soit approximativement -1.0 V vs. ENH.

Dans la partie cathodique des courbes, les points C1 observés près de -1,3 V vs. Ag/AgCl pour l'hématite et vers -1,32 V vs. Ag/AgCl avec les suspensions de boues rouges - solution d'hydroxyde de sodium pourraient correspondre à la réduction des ions $Fe(OH)_4^-$ en ions $Fe(OH)_3^-$ [129]. Les pics C2 observés vers - 1,43 V pour le cas de l'hématite et vers -1,44 V pour les boues rouges ont été attribués à la réduction de la magnétite en fer métallique. On estime que la forte augmentation du courant cathodique vers -1,45 V est due à la fois à la réduction des ions $Fe(OH)_3^-$ en fer(0) et au dégagement d'hydrogène comme rapporté dans la littérature [129], [130]. Le pic anodique A_1 proche de -1,05 V traduit la dissolution anodique du fer métallique et l'oxydation du fer divalent $Fe(OH)_3^-$ en fer trivalent $Fe(OH)_4^-$.

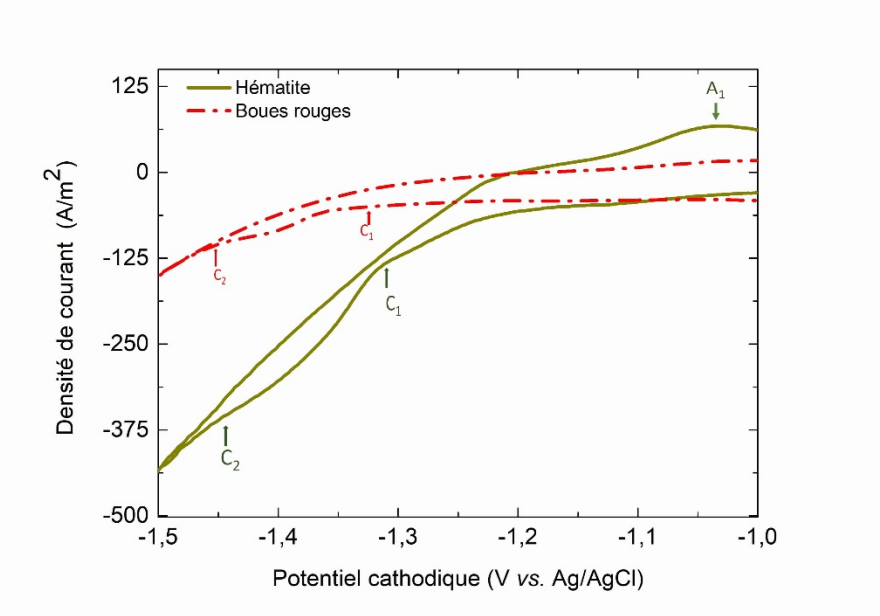


Figure 4-4: Voltamétrie cyclique sur le cylindre de graphite avec des suspensions de boues rouges de d'hématite dans 12,5 mol/L de NaOH à 110 °C, vitesse de balayage : 40 mV/s.

Par la suite, des expériences d'électrodéposition ont été effectuées à courant constant et en suivant la tension de cellule en fonction du temps. Plusieurs paramètres (densité du courant, concentration en NaOH, température, concentration en aluminosilicates et en vanadium, rapport solide/liquide) ont été étudiés afin de mieux comprendre les effets notamment de la densité du courant et des impuretés sur les rendements faradiques.

4.3.3 Influence de la densité de courant

La densité de courant (cd) est un facteur important dans les procédés électrochimiques, car elle régit le taux de production, le dimensionnement de l'installation et les coûts. Travailler à des densités de courant importantes permettra des installations plus compactes, et donc souvent moins coûteuses à l'investissement et à l'entretien. En revanche pour des densités de courant trop importantes, c'est-à-dire se rapprochant de la densité de courant limite, les risques de production de dihydrogène à la cathode augmentent, pouvant causer des baisses dans les rendements faradiques et engendrer des atmosphères explosives.

Afin de déterminer la densité de courant optimale pour l'électrodéposition de fer à partir de boues rouges, plusieurs tests ont été effectués à 110 ° C et avec un rapport solide/liquide de 1/3 (g/mL). Comme on peut le voir sur la Figure 4-6, les rendements faradiques globaux de réduction des particules de boues rouges en fer électrolytique dépendent de la densité de courant (cd). A très basse densité de courant (25 A/m^2), le rendement est proche de 40%. Lorsque la densité de courant augmente à 41 A/m^2, le rendement faradique atteint 72%. Au-delà de cette densité de courant, le rendement diminue régulièrement pour atteindre 26% à 250 A/m^2 et 20,5% à 1000 A/m^2. À titre de comparaison, le rendement faradique lors de la réduction de l'hématite est de l'ordre de 90% pour une densité de courant de 1000 A/m^2 en accord avec les résultats rapportés par Feynerol [5]. En considérant un coefficient de diffusion de 10^{-5} m/s, un nombre d'électrons échangés à n =3 et en se basant sur la concentration en fer dans la suspension de 2,08 mol/m^3, on peut alors estimer la valeur de densité de courant limite à 2700 A/m^2. L'augmentation de la viscosité en présence de boues rouges est un paramètre pouvant être, en partie, responsable de la chute des rendements. En fait, lorsque le milieu est visqueux les bulles de gaz produites aux électrodes ne peuvent pas être facilement évacuées par les forces d'Archimède et elles réduisent ainsi la répartition du courant dans la cellule. Aussi, lorsqu'elles remontrent, ces bulles forment une écume de mousse stable en surface.

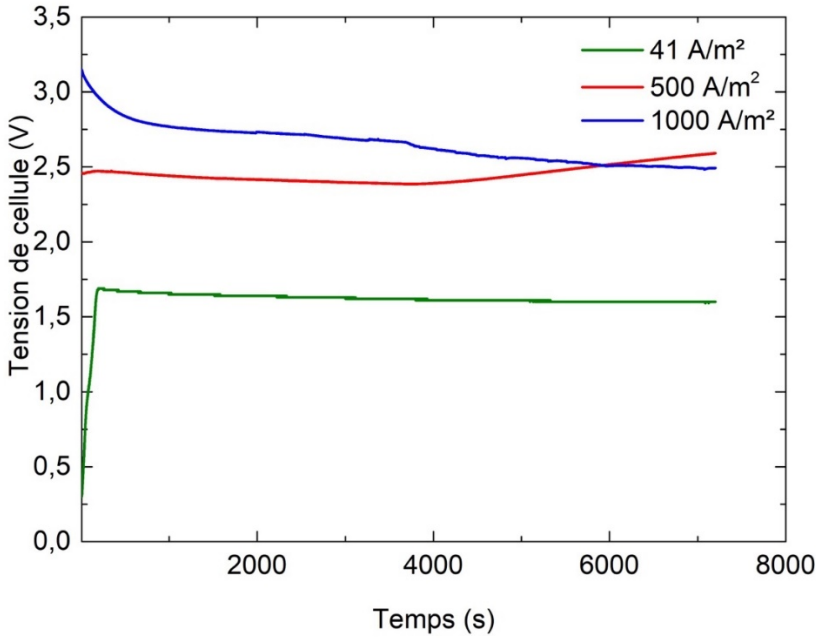


Figure 4-5: Evolution de la tension de cellule en fonction du temps à différente densités de courant.

Les tensions de cellule (Figure 4-5) obtenues étaient de 1,65 V pour une densité de courant de 41 A/m² et d'environ 2,5 V pour 500 et 1000 A/m² (Figure 4-7). Dans ses travaux de thèse, V. Feynerol avait observé par chronoampérométrie (tension de cellule fixée à 1,66 V), une densité de courant optimal de 1000 A/m^2 pour la réduction des particules d'hématite en fer métallique alors que, dans notre cas, cette tension était de 1,37 V pour une densité de courant de 1000 A/m^2. Cette diffrénce de tension peut s'expliquer par la configuration différente des cellules utilisées. Par ailleurs, l'augmentation de la tension de cellule peut s'expliquer par la forte production d'hydrogène à la cathode en compétition avec la production de fer électrolytique.

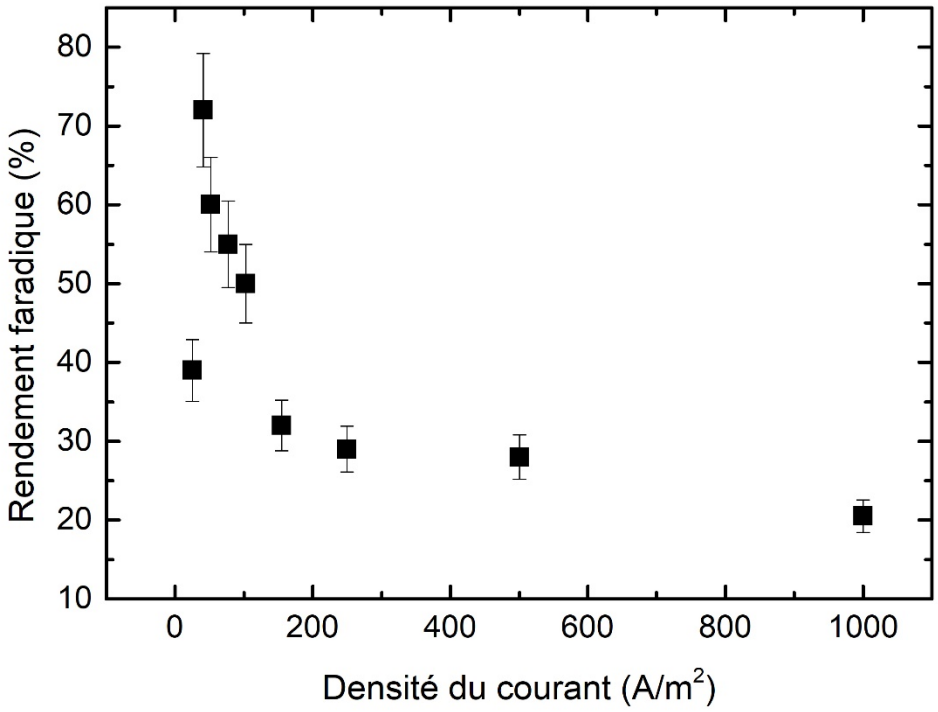


Figure 4-6: Influence de la densité de courant sur les rendements faradiques, cas des boues rouges avec un rapport solide/liquide de 1/3 (g/mL), NaOH 12,5 mol/L, 2h, 110 ° C.

Cette augmentation de la tension de cellule peut également provenir de l'augmentation de la chute ohmique. En effet, plus la densité de courant augmente, plus il y a production des bulles de gaz et plus la résistance au passage du courant augmente (les bulles d'air dévient les lignes du courant). Cela entraine une augmentation de la chute ohmique et de surtensions anodiques et cathodiques, ce qui entraine l'augmentation des tensions de cellule avec la densité du courant. Le taux de gaz produit varie donc d'une expérience à une autre en fonction de la densité de courant appliquée.

La relation de la tension s'écrit de manière génerale (rappel) :

$$U' = U_0 + RI + |\eta_c| + \eta_a \qquad (15)$$

Avec :

U_O : la tension minimale à appliquer pour declencher la réaction (U (cathode) – U (anode))

U' : la tension à appliquer

I : l'intensité

R : la résistance de la cellule

$\eta_c + \eta_a$: surtensions cathodiques et anodiques.

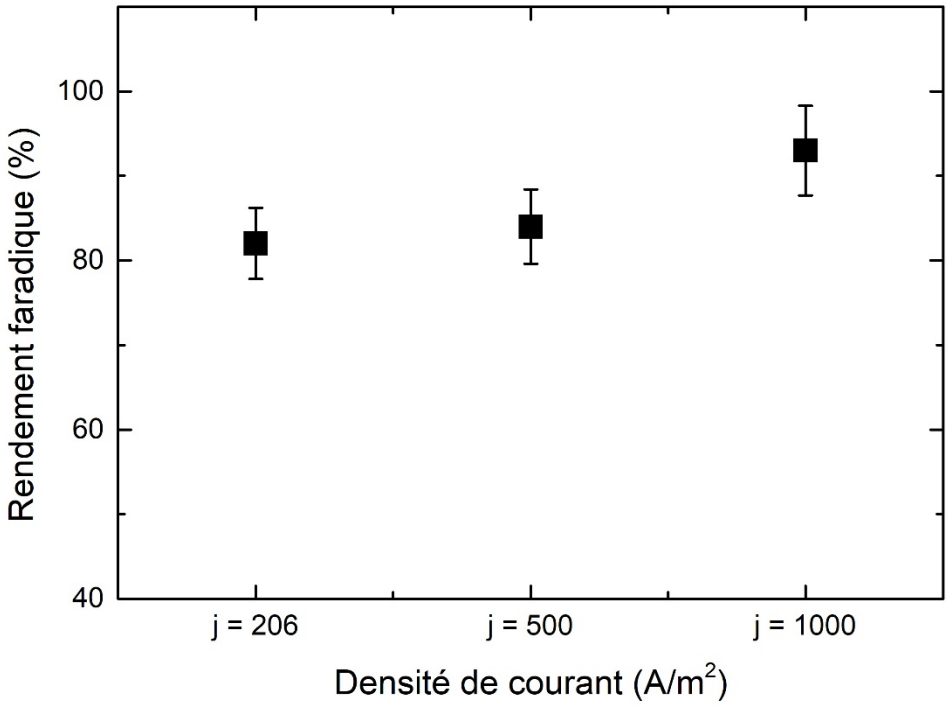


Figure 4-7: Influence de la densité de courant sur les rendements faradiques, cas de l'hématite avec un rapport S/L =1/3 (g /mL), NaOH 12,5 mol/L, 2h, 110 ° C.

Le mécanisme de l'électrodéposition du fer à partir d'hématite en milieu alcalin a fait l'objet de nombreux travaux bien qu'il ne soit pas encore totalement élucidé. Il fait intervenir i- l'adsorption de l'hématite sur la cathode, ii- la réduction chimique de l'hématite adsorbée à la cathode en magnétite dans un processus complexe lié au dégagement d'hydrogène, puis iii- la réduction électrochimique de la magnétite, via la formation de Fer(II), en Fer(0) [84]. Dans tous les cas, plus la densité de courant augmente, plus la production des bulles de gaz devient importante (Figure 4-8). Par ailleurs, le produit du rendement faradique et de la densité de courant appliquée correspond à la densité de courant partielle du dépôt de fer : sa variation avec la densité de courant appliquée est montrée en Figure 4-9. L'échelle logarithmique de la Figure 4-9 n'a été utilisée qu'en raison de la large gamme de densité de courant. Le courant consommé pour les dépôts de fer augmente avec la densité de courant. Toutefois, on observe une sorte de

plateau à environ 45 A/m^2, pour les densités de courant comprises entre 80 et 150 A/m^2. Dans ce domaine, l'électrodéposition du fer est principalement le résultat de la réduction cathodique des ions $Fe(OH)_4^-$. L'électrodéposition du fer à partir de boues rouges semble comparable à celle réalisée à partir d'hématite, avec un rendement relativement constant dans la plage de 20 à 25%, laissant penser à des mécanismes comparables avec notamment une étape d'adsorption des particules à la cathode. Les faibles rendements faradiques pourraient s'expliquer par la présence d'impuretés, soit dissoutes au cours du processus, soit présentes à la surface de particules d'hématite des boues rouges. En plus de cela, il est probable que, dans le cas de boues rouges, l'adsorption soit moins efficace, ce qui conduirait à des rendements faradiques plus faibles. Dans les faits, les aluminosilicates, outre l'augmentation de viscosité, pourraient modifier le potentiel zêta des particules et donc affecter leur réactivité à la cathode. Par ailleurs, les impuretés présentes en surface de particules peuvent rendre leur adsorption moins efficace : les deux phénomènes pourraient expliquer les rendements faradiques nettement plus faibles avec ces déchets solides. L'application de densités de courant plus élevées permet toutefois d'augmenter la quantité de fer électrodéposé, en dépit d'une importante production d'hydrogène et donc de la sécurité et de la rentabilité.

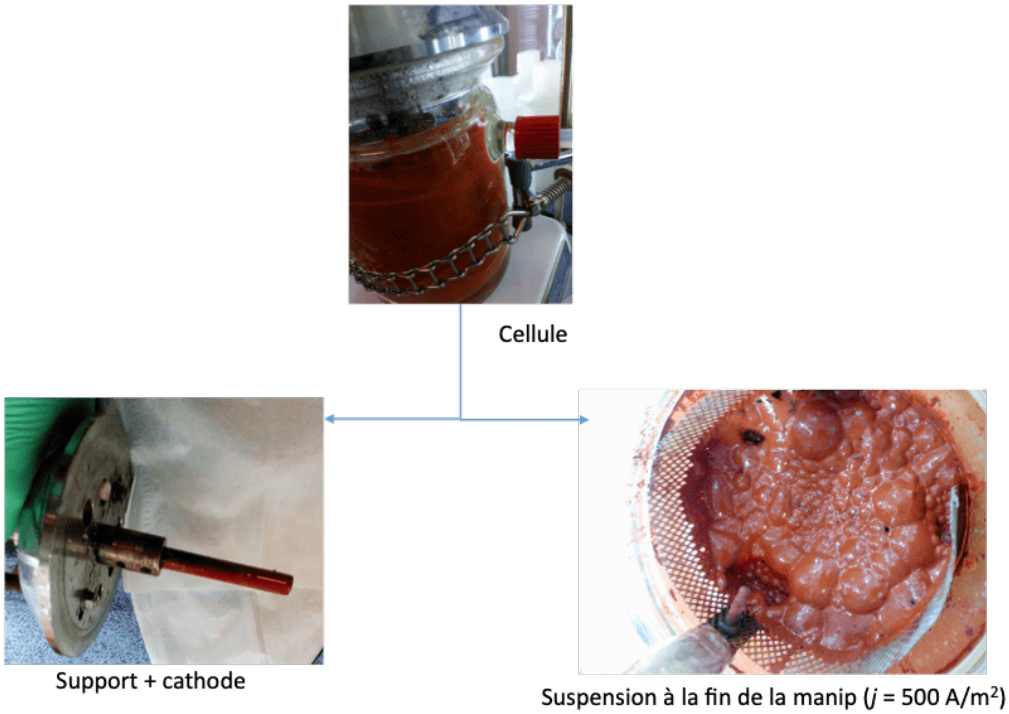


Figure 4-8: Mise en évidence des bulles de gaz après un test d'électrodéposition à la fin de l'expérience.

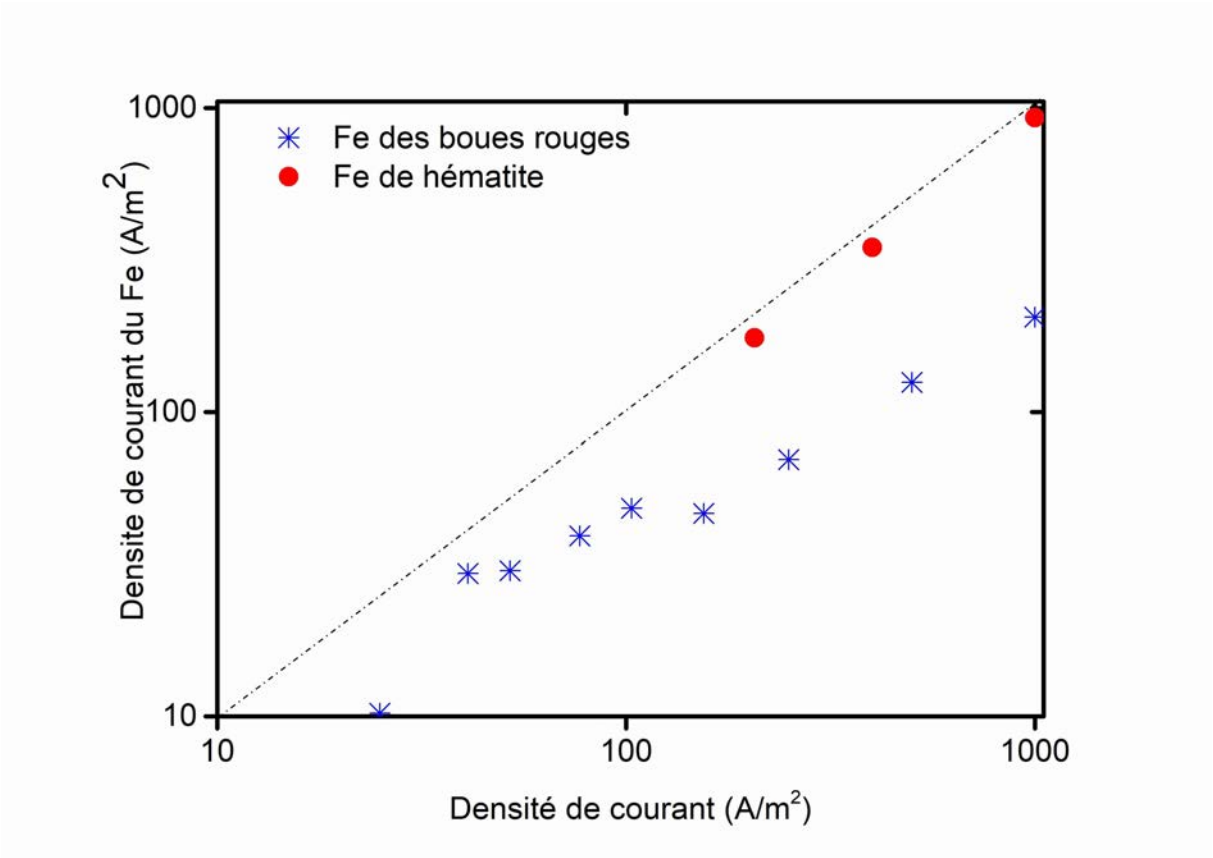


Figure 4-9 : Densité de courant partielle des dépôts de fer en fonction de la densité de courant appliquée. La ligne en pointillé indique l'efficacité du courant à l'unité. Le bleu est pour les boues rouges, le rouge pour l'hématite.

4.3.4 Influence de la concentration en hydroxyde de sodium

L'influence de la concentration en solution d'hydroxyde de sodium a également été étudiée. La mise en solution de l'aluminium, comme décrite dans le procédé Bayer, se fait à l'aide de solutions alcalines avec des concentrations en hydroxyde de sodium de l'ordre de 8 à 10 mol/L. Cette liqueur pourrait donc avantageusement faire office d'électrolyte en évitant un ajout trop important d'hydroxyde de sodium. Pour valider cette hypothèse, nous avons effectué des essais d'électrodéposition à 5 mol/L en hydroxyde de sodium, 12,5 mol/L et à 18 mol/L. La concentration en solution d'hydroxyde de sodium de 18 mol/L a été testée en référence aux travaux antérieurs sur la production du fer électrolytique à partir de l'hématite commerciale [80]. Pour rappel, la solution d'hydroxyde de sodium est employée dans cette étude non seulement pour sa bonne conductivité, mais surtout pour réduire l'activité de l'eau, et donc limiter thermodynamiquement le dégagement secondaire d'hydrogène. Comme on peut le remarquer sur la Figure 4-10, les rendements faradiques obtenus dans les cas de 12,5 et 18

mol/L en NaOH étaient respectivement de 20,5 et 22%. La tension de cellule était de l'ordre de 2,5 V. Cela signifie qu'à de fortes concentrations en solution d'hydroxyde de sodium, on ne remarque pas d'influence notable de cette concentration. Par contre, l'essai effectué à une concentration en solution d'hydroxyde de sodium de 5 mol/L montre que le rendement faradique n'était que de 12,3%. Ces résultats confirment la nécessité d'opérer avec des concentrations de solution d'hydroxyde de sodium importantes. C'est pour cette raison que nous avons choisi une concentration de 12,5 mol/L en NaOH comme concentration optimale, permettant des rendements importants avec des ajouts modérés en hydroxyde de sodium.

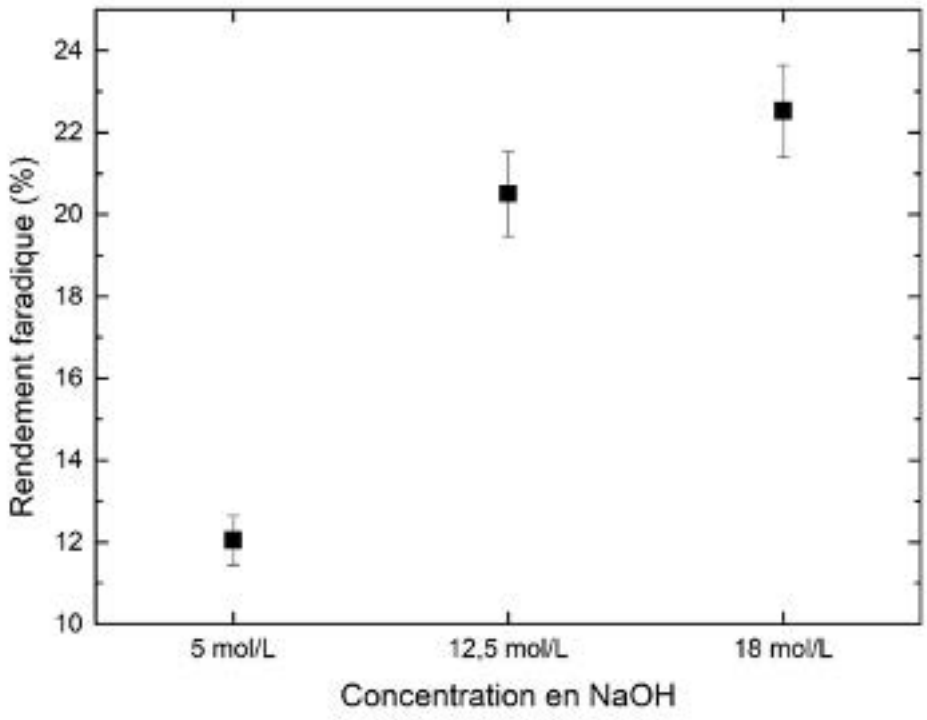


Figure 4-10: Influence de la concentration en solution d'hydroxyde de sodium sur les rendements faradiques, 1000 A/m^2, 2h, 110°C.

4.3.5 Influence du rapport solide/liquide

Plusieurs conditions ont été étudiées pour comprendre l'influence de la teneur en solide en suspension sur les rendements faradiques à 110°C en milieu NaOH 12,5 mol/L. Pour ce faire, nous avons opéré des essais d'électrodéposition avec différents rapports solide/liquide de 1/10, 1/6, 1/3 et 1/2 (g/ml) à la densité de courant optimale (S/L = 1/3) de 41 A/m^2 (Figure 4-11). L'objectif spécifique de cette étude était de déterminer la quantité maximale de boues rouges à

introduire dans la cellule électrochimique pour une efficacité de dépôt élevée. Les tests ont été effectués à 41 A/m^2 correspondant au rendement faradique optimal (à cette densité de courant, on soupçonne que le mécanisme prédominant est la réduction ces ions ferriques). Cependant, avec un rapport solide/liquide de 1/2, le rendement faradique était sensiblement plus faible à 51%. Cette baisse de rendement s'explique principalement par la forte viscosité du milieu (cf. figure 4-3) et une agitation magnétique moins efficace, résultant sur la décantation des particules et un transfert de matière plus difficile. Par ailleurs, si on diminue le rapport solide/liquide en dessous de 1/10, on diminue l'intensité de turbulence entre particules et particules/surface d'électrode. L'optimum est donc entre 1/10 et 1/3, où l'on a un effet assez faible de rapport solide/liquide. Le rapport solide/liquide de 1/3 (g/mL) a été choisi comme rapport de référence pour l'électrodéposition du fer à partir des boues rouges.

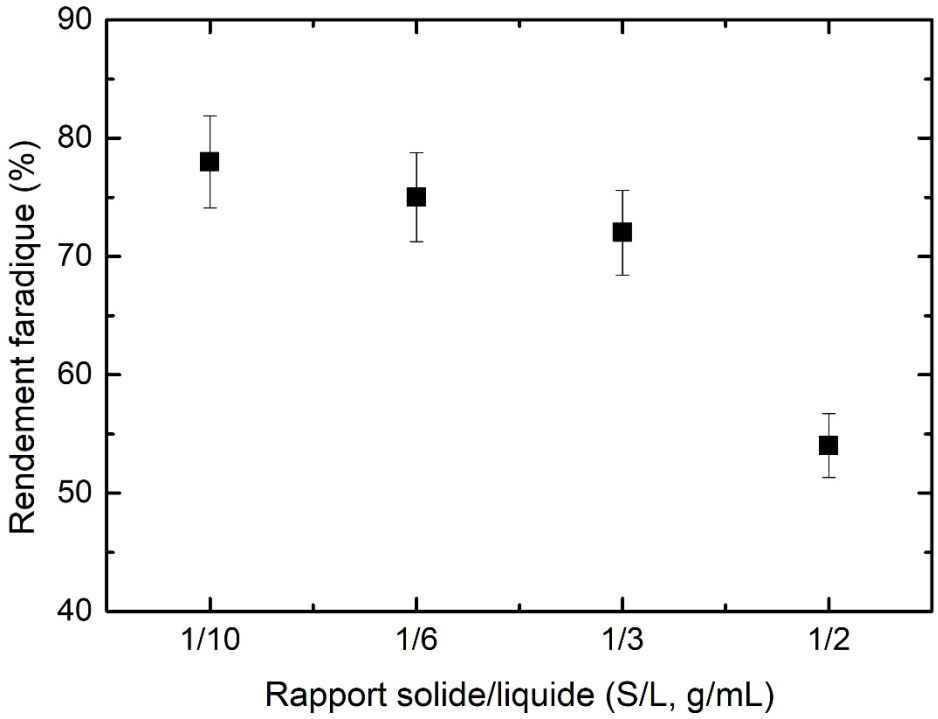


Figure 4-11: Influence du rapport solide/liquide sur le rendement faradique d'électrodéposition, densité de courant 41 A/m^2, 110 °C, 2 h.

4.3.6 Influence de la granulométrie

Une hypothèse permettant d'expliquer les faibles rendements avec les résidus de bauxite à haute densité de courant serait que les particules d'hématite ne soient pas libres, c'est-à-dire qu'elles soient emprisonnées dans des agglomérats, voire revêtues d'aluminosilicates précipités. Cette

situation pourrait réduire la réactivité de ces particules à la cathode lors de leur réduction en fer métallique.

Pour pallier ce problème, les boues rouges ont été soumises à l'action d'un broyeur à boulets (model Retsch PM 100) pendant 20 minutes avant mise en contact avec l'électrolyte et réalisation d'un essai d'électrodéposition à 1000 A/m^2. Avec un rendement faradique de 19,7% contre 20,5% à partir des boues rouges non broyées, on peut considérer que la granulométrie des boues rouges n'est pas un facteur limitant les rendements faradiques. Cependant, les boues rouges broyées n'ont pas été caractérisées pour pouvoir confirmer que l'hématite a été libérée ou non.

4.3.7 Influence des impuretés dissoutes

Certains composés présents dans les résidus de bauxite pourraient se redissoudre dans l'électrolyte et influencer l'électrodéposition du fer à la cathode via i- une augmentation notable de la viscosité, limitant le mouvement des particules en suspension et surtout ii- des réactions électrochimiques parasites avec la cathode. En effet, il a été démontré que la présence de vanadium – que l'on retrouve dans les résidus de bauxite sous forme de vanadium pentavalent (V_2O_5), pouvait réduire les rendements faradiques lors de l'électrodéposition de métaux, par exemple celle du gallium [94] par l'apparition des boucles électrochimiques, avec formation de V(II) ou V(III) à la cathode et leur oxydation en retour en V(V) à l'anode.

Cette section vise donc à mettre en évidence l'effet des impuretés, contenues dans les résidus de bauxite, sur les rendements faradiques. Dans un premier temps, nous avons mis en évidence la mise en solution d'espèces provenant des résidus de bauxite et leur impact sur l'électrodéposition. Dans un second temps, nous avons dopé des solutions synthétiques avec différents composés (aluminosilicates et pentoxyde de vanadium) afin d'identifier les impuretés responsables des chutes de rendements. Tous les essais de cette section ont été réalisés sur 2 heures avec un rapport solide/liquide fixé à 1/3 g/mL.

Afin de montrer la mise en solution dans l'électrolyte d'espèces provenant des résidus de bauxite et leur impact sur l'électrodéposition, une première mise en suspension des boues a été réalisée dans une solution de NaOH 12,5 mol/L portée à 110°C pendant 2 heures avec un rapport S/L de 1/3 g/mL ; la suspension a ensuite été filtrée à température ambiante afin de pouvoir utiliser la phase liquide comme électrolyte lors d'un essai d'électrodéposition avec de l'hématite commerciale (Figure 4-12). La phase solide a été lavée, séchée puis mise en

suspension dans une solution de solution d'hydroxyde de sodium NaOH 12,5 mol/L faisant office d'électrolyte. Les deux suspensions ont été employées pour des essais d'électrodéposition du fer à 110°C pendant 2 heures.

Dans le cas où l'électrolyte contiendrait des composés dissous provenant de résidus de bauxite et responsables des faibles rendements faradiques, une baisse du rendement faradique serait observée en comparaison des rendements habituellement observés avec de l'hématite.

Les résultats des essais sont regroupés dans le Tableau 4-2. On peut noter d'une part que l'électrodéposition de fer réalisée à partir d'hématite pure mise en suspension dans l'électrolyte produit lors de la mise en suspension des résidus de bauxite présente des rendements faradiques très en deçà des rendements obtenus habituellement à partir de suspension de l'hématite (20% contre 93%), mais du même ordre de grandeur que ceux obtenus à partir des résidus de bauxite. D'autre part, les rendements faradiques obtenus après une première mise en suspension des résidus de bauxite dans une solution d'hydroxyde de sodium, en guise de prétraitement, sont légèrement supérieurs à ceux observés lors des essais impliquant directement les boues rouges, mais restent toutefois du même ordre de grandeur (25,4% après une première étape de mise en suspension contre 20,5%).

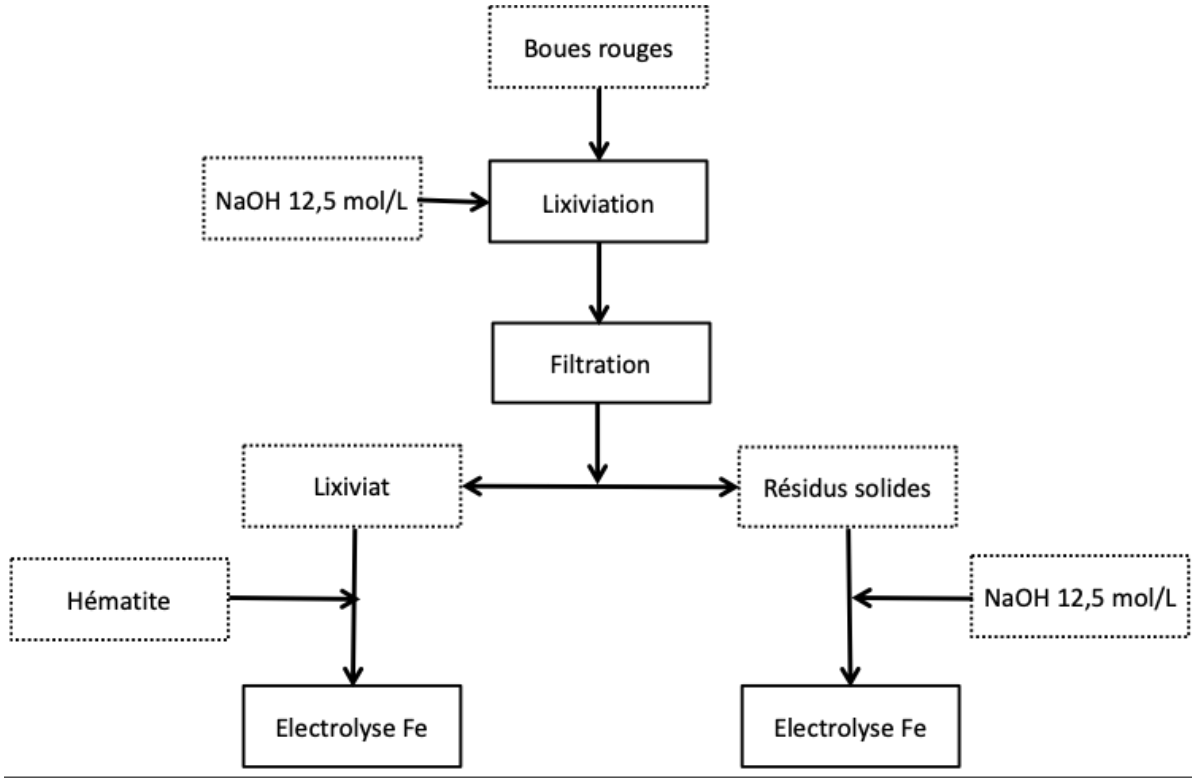


Figure 4-12: Étude de l'influence des impuretés sur les rendements faradiques.

On peut donc déduire de ces essais i – que certaines phases minéralogiques se dissolvent lors des essais d'électrodéposition, les éléments en solution peuvent inhiber la réduction du fer à la cathode. Il est possible qu'une lixiviation plus poussée (durée plus longue) ou avec des rapports S/L plus faibles aurait permis de réduire les impuretés présentes dans les boues rouges et permettrait des rendements plus importants, mais cela reste encore à démontrer. Ces deux essais démontrent que les impuretés solubles dans l'électrolyte sont fortement responsables des chutes de rendements faradiques lors de la production du fer électrolytique à partir des boues rouges.

Tableau 4-2 : Rendements faradiques obtenus : 2h, 110°C, NaOH 12,5 mol/L, j = 1000 A/m^2

Matrices	U moyenne (V)	Rendement faradique (%)
Résidus solides + NaOH 12,5 mol/L	1,52	25,4 ± 0,1
Lixiviat + hématite	1,58	22,8 ± 0,1

Afin d'identifier les espèces responsables de ces chutes de rendement, des dopages systématiques avec les espèces retrouvées classiquement dans les résidus de bauxite ont été réalisés sur des suspensions d'hématite utilisées pour la réalisation d'essais d'électrodéposition du fer.

4.3.8 Influence des aluminosilicates

Pour simuler le comportement des boues rouges, des tests d'électrodéposition du fer ont été réalisés en dopant l'hématite commerciale avec un aluminosilicate commercial ($Al_2Si_2O_7$, $2H_2O$). Les essais ont été effectués à différentes teneurs en aluminosilicates : 5%, 10%, 20, et 30% en masse de la phase solide mise en jeu. Cet aluminosilicate (métakaolin) a été choisi en raison de sa composition chimique (Al/Si = 1) proche de la famille de la cancrinite et de la plupart des aluminosilicates présents dans les boues rouges. Par commodité, on emploiera le terme de chronopotentiométrie, bien que ce que nous mesurons est la tension de cellule et non le potentiel cathodique par rapport à une référence. Ainsi les essais ont été effectués à 41 A/m^2 (densité de courant optimale) et à 110°C en milieu NaOH 12,5 mol/L par chronopotentiométrie (Figure 4-13). La tension de cellule était de de l'ordre d'environ 1,64 V. Toutefois, on note que plus on augmente la quantité des aluminosilicates, plus la tension de cellule augmente, principalement à cause d'une augmentation de la viscosité du milieu et d'une accumulation de bulles de gaz sur les deux électrodes (H_2 à la cathode, O_2 à l'anode). Comme on peut le remarquer sur la Figure 4-14 les aluminosilicates présentent une réelle influence sur les rendements faradiques.

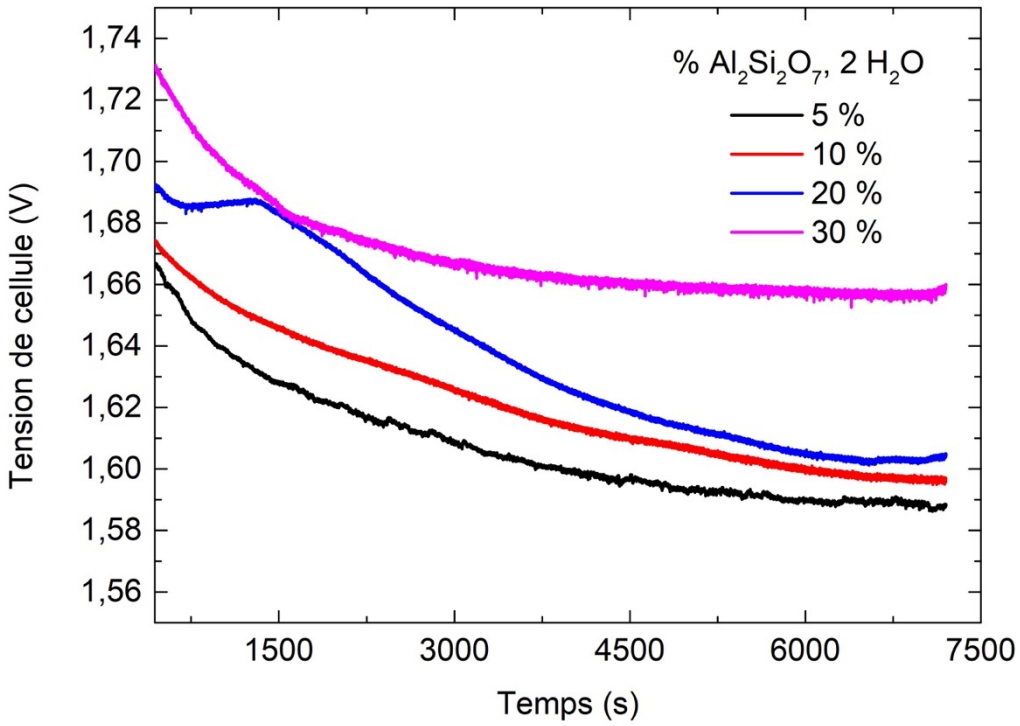


Figure 4-13: Évolution de la tension de cellule en fonction de la quantité d'aluminosilicates ajoutés pour une densité de courant fixée à 41A/m².

Ainsi à masse de solide égale, les rendements chutent de 85% avec une suspension d'hématite pure à 63% avec un dopage de 10% en aluminosilicates, ce qui correspond à une réduction d'environ 29%. En présence de 30% d'aluminosilicates, le rendement chute à 36%, soit une baisse des rendements de 57% par rapport à un milieu ne contenant pas d'aluminosilicates (rendement de 85%). Ces résultats peuvent s'expliquer par une augmentation de la viscosité de la suspension, ou par la faible réactivité des particules à la cathode. En effet, l'aluminosilicate employé ici est soluble et il se pourrait qu'en se dissolvant il favorise la précipitation d'autres aluminosilicates à la surface des particules d'hématite, ce qui réduirait leur réactivité (voir annexe 2). Des essais supplémentaires ont été effectués à des densités de courant plus élevées (Figure 4-15). On remarque qu'avec une suspension contentant 90% d'hématite et 10% d'aluminosilicates, les rendements faradiques passent de 93% et 85% à 77% et 63% pour des densités de courant respectives de 1000 et 500 A/m^2.

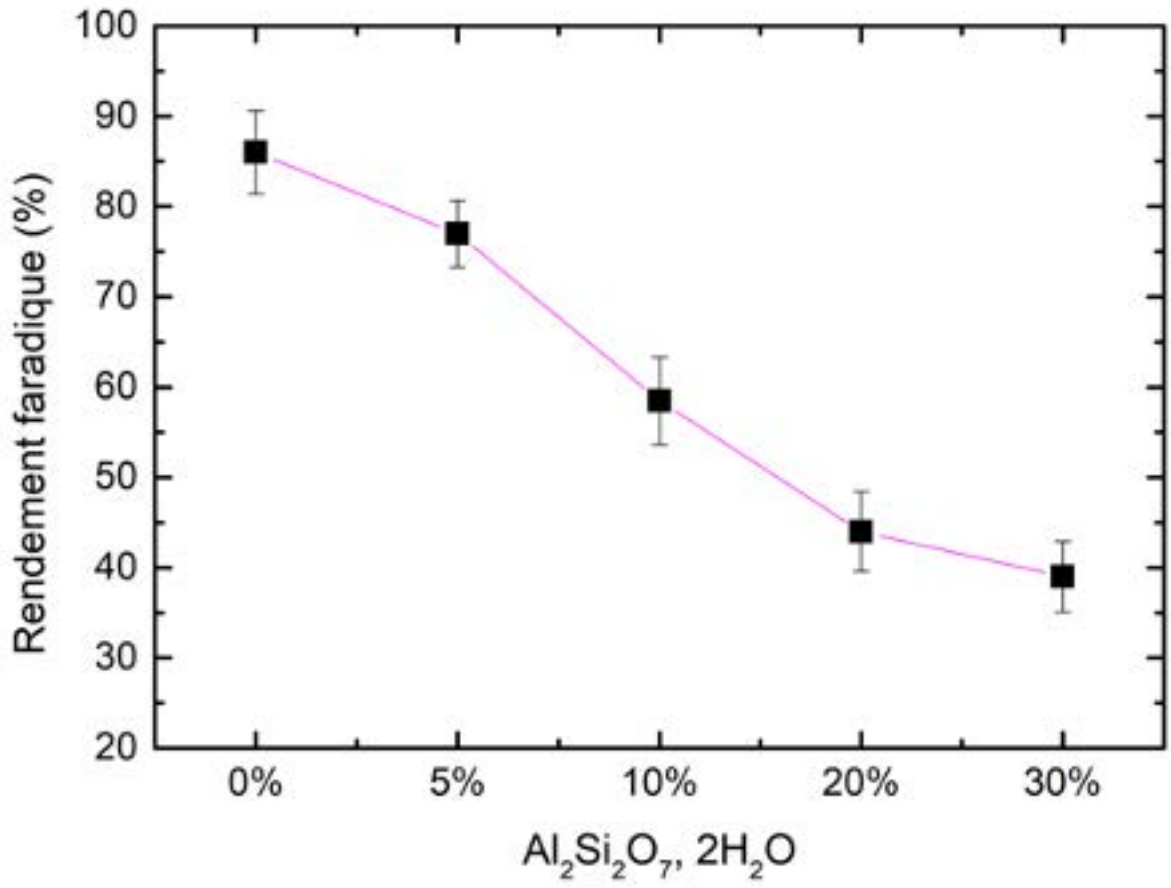


Figure 4-14: Variation du rendement faradique en fonction de la quantité d'aluminosilicates (% poids) ajoutée dans le milieu à 110 °C et 41 A/m^2.

Les résultats présenté dans la Figure 4-14 montrent que les rendements faradiques baissent de manière régulière au fur et à mesure que la quantité d'aluminosilicates augmente. Cela signifie qu'un prétraitement des boues rouges serait une option intéressante pour enlever ou réduire la teneur en aluminosilicates. En effet, les rendements faradiques faibles dans le cas de boues rouges montrent qu'un procédé d'électrodéposition directe sur ces boues serait difficilement envisageable en raison de la présence des impuretés dans le milieu. Un prétraitement présenterait l'avantage, non seulement de minimiser les volumes des boues rouges, mais aussi et surtout d'avoir un concentré riche en hématite : (i) lixivier les boues rouges en milieu NaOH, (ii) décanter et recycler la solution d'hydroxyde de sodium dans le procédé Bayer et (iii) employer le concentré d'hématite pour l'électrodéposition du fer.

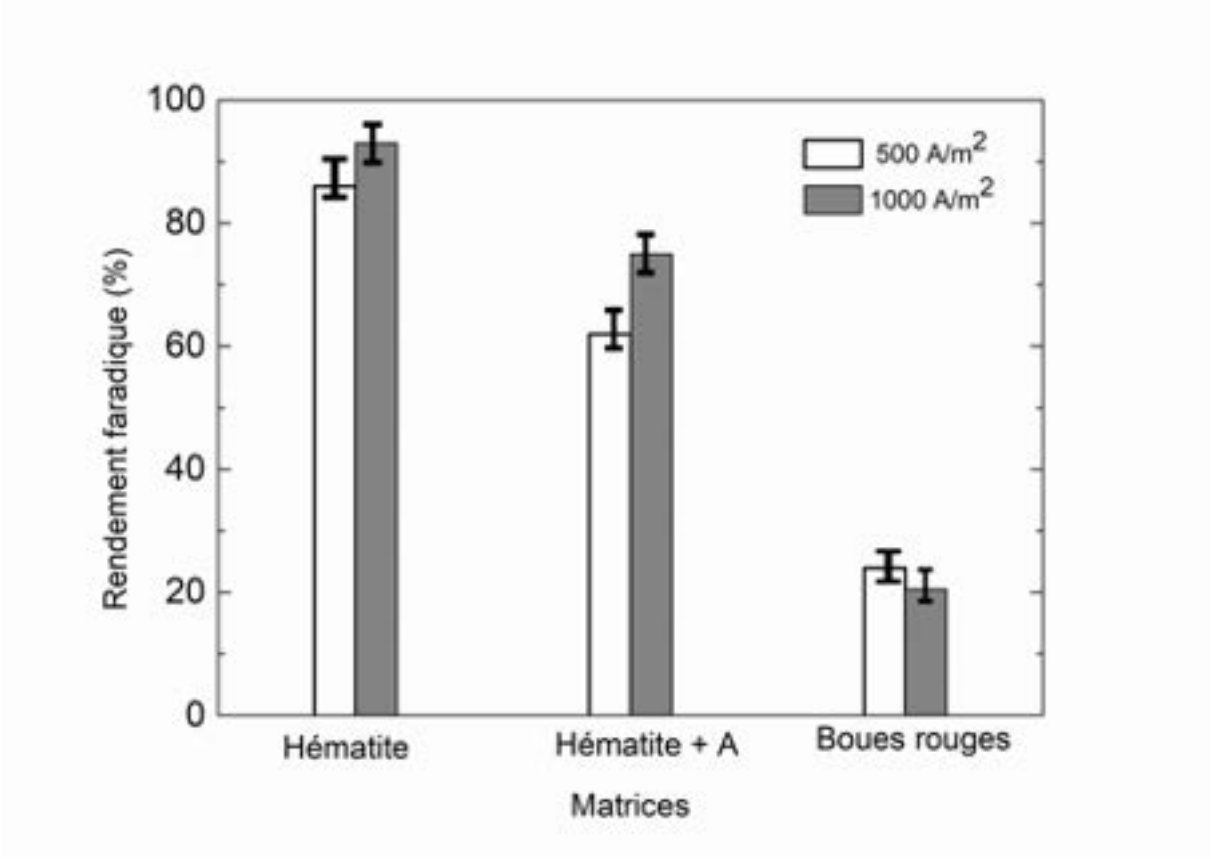


Figure 4-15: Rendements faradiques pour l'hématite, l'hématite dopée à 10% d'aluminosilicates (Hem + A) et les suspensions rouges à fortes densités de courant (500 et 1000 A/m^2).

4.3.9 Influence du vanadium

Le vanadium est connu pour être à l'origine de boucles électrochimiques en milieu alcalin [95]. En présence de vanadium en solution, une partie des électrons acheminés à la cathode pourrait être consommée par des réactions parasites impliquant le vanadium, réduisant de fait les rendements faradiques de la production du fer électrolytique (cf. chapitre 1). Par ailleurs, il est important de noter que le comportement redox du vanadium en milieu alcalin n'est pas très bien connu [96]. A pH > 13, l'oxyde de vanadium se dissout et les ions vanadates seraient au degré d'oxydation +5 sous forme d'ions VO_4^{3-} . Dans un milieu alcalin (NaOH 1 M) contenant 4 mM $NaVO_3$, Liu et al., [131] ont montré que les ions VO_4^{3-} sont réduits en V(II) ; ensuite le vanadium (II) formé s'oxyde en vanadium V(III), puis ce dernier s'oxyde en vanadium (V) sous forme de VO_4^{3-} (cf. chapitre 1). C'est pourquoi on pourrait s'attendre à ce que cette boucle électrochimique influence les rendements faradiques. Néanmoins, dans le cas des boues rouges, il est probable que le vanadium soit associé à des aluminosilicates [132] sous forme des solutions solides insolubles dans nos conditions expérimentales. Ceci pourrait expliquer

pourquoi il est difficile d'affirmer que le vanadium présente ou non une influence. Toutefois les résultats de cette étude montrent que l'effet de la présence du vanadium est minime. Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse, trois essais d'électrodéposition à 1000 A/m^2 ont été effectués après dopage d'une suspension d'hématite commerciale dans une solution alcaline (NaOH 12,5 mol/L) avec du pentoxyde de vanadium (V_2O_5), à hauteur de 100 ppm, 500 ppm et 1500 ppm de V. Les résultats des essais sont présentés sur les Figure 4-16 et Figure 4-17. On ne remarque pas directement d'effet du vanadium sur la variation des tensions de la cellule. A cette densité de courant et ces concentrations en vanadium, la tension semble être peu affectée par la concentration du vanadium dans l'électrolyte. Les rendements faradiques sont également peu affectés par les variations de la concentration du vanadium. En effet, les rendements faradiques déterminés étaient respectivement de 86,4% , 78,5% et 77,7% pour des teneurs en vanadium respectives de 100 ppm, 500 ppm et 1500 ppm.

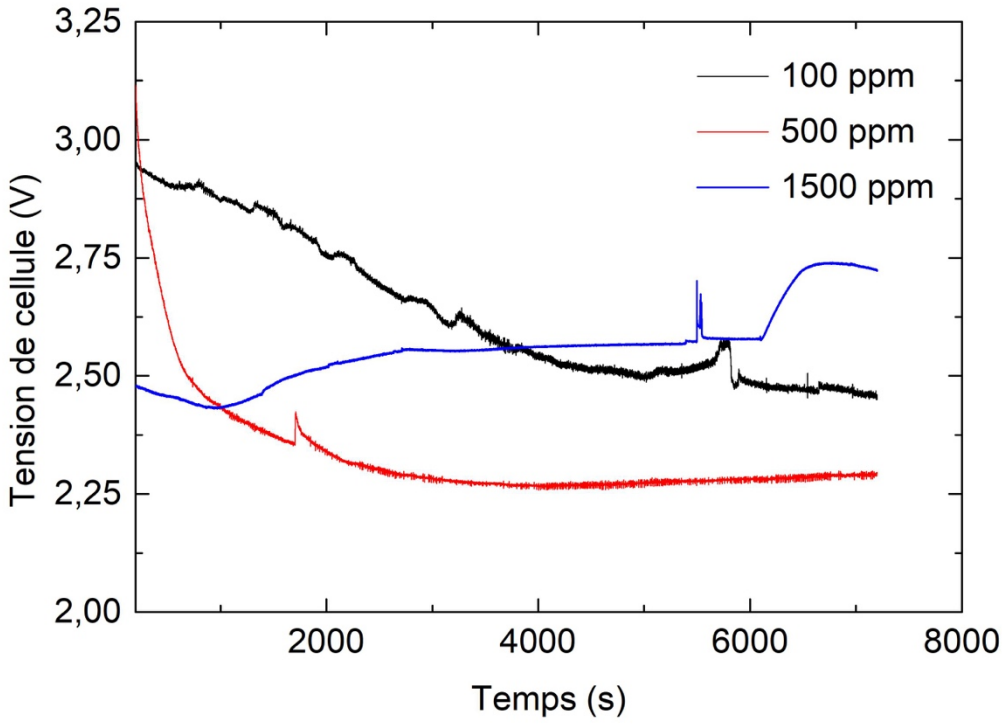


Figure 4-16: Variation de la tension de cellule en fonction du temps et de la quantité de vanadium en solution

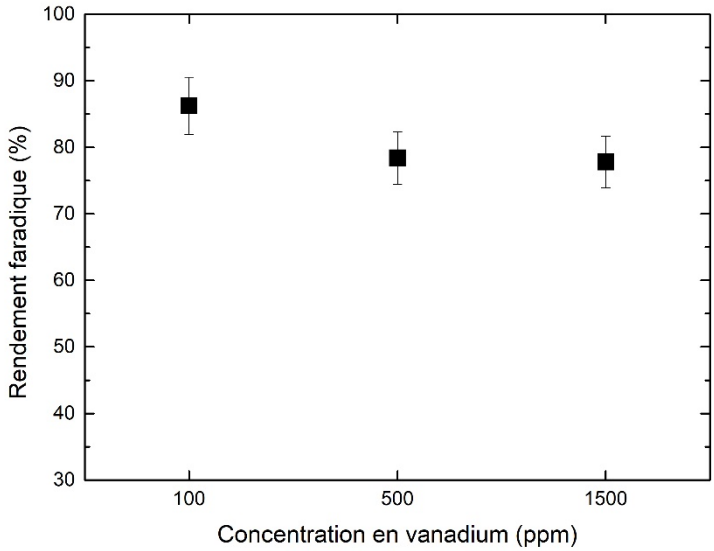


Figure 4-17: Rendements faradiques en fonction de la quantité de vanadium ajoutée dans le milieu à 110 °C, NaOH 12,5 mol/L et j = 1000 A/m^2 (densité de courant).

4.4 Analyse et caractérisation des dépôts électrolytiques

Les dépôts de fer ont d'abord été séchés et placés sous vide pour éviter leur oxydation au contact de l'air. Par la suite, ils ont été analysés par diverses techniques (ICP-AES, MEB, EDX, DRX) pour déterminer leur compositions chimique et minéralogique. Des vues des dépôts sur une cathode en graphite sont illustrées en Figure 4-18. Comme on peut le voir sur cette image, le fer électrolytique adhère bien à la cathode en graphite, cependant avec des irrégularités de répartition du dépôt. Ces phénomènes peuvent avoir plusieurs sources notamment (i) un gradient de concentration en hématite au contact de cathode (suspension hétérogène) ou (ii) un détachement des particules du fer réduit sous l'effet de frottement d'autres particules (agitation de la suspension) ou (iii) que la grille anodique perturbe un peu la mise en suspension des particules. Sur l'image de droite (figure 4-18a), on remarque que le dépôt adhère parfaitement à l'aimant (barreau magnétique) et est donc magnétique, laissant supposer qu'il s'agisse bien de fer électrolytique, même si la magnétite se comporte aussi de la même manière au contact d'un aimant.



Figure 4-18: Images d'un dépôt de fer électrolytique sur une cathode en graphite (a : gauche) et d'un dépôt de fer adhérant à un aimant (b : droite).

4.4.1 Analyse chimique

Les dépôts électrolytiques ont été dissous en milieu acide chlorhydrique 6 mol/L et analysés par ICP-AES (spectrométrie à plasma à couplage inductif). Comme montré dans les Tableau 4-3 et Tableau 4-4, les dépôts de fer électrolytiques produits à partir de boues rouges ont une pureté de l'ordre de 97% (pourcentage par rapport à la masse de solide mise en solution). Néanmoins, on détecte des traces d'aluminium et de sodium. La présence de ces derniers éléments s'explique par le fait qu'ils seraient probablement piégés dans les dépôts de fer en raison de la porosité et/ou dans la matrice d'hématite initiale. Il convient également de noter que le sodium provient de la solution de NaOH utilisée et que l'aluminium provient des matrices minérales (boues rouges et hématite commerciale). Le complément de la composition chimique des dépôts est probablement du graphite provenant de la cathode lors du détachement du dépôt.

Tableau 4-3: Composition chimique des dépôts déterminée par ICP-AES de fer électrolytiques (% en masse) pour un rapport solide/liquide de 1/3 (g/mL)

	% Fe	% Na	% Al
Fe- Hématite	99,6 ± 0,2	0,12 ± 0,1	0,25± 0,1
Fe – Boues rouges	97,3 ± 0,2	0,22 ± 0,1	0,13 ± 0,1

Une analyse semi-quantitative, par EDX, des dépôts a également été effectuée (Tableau 4-4). Bien qu'indicatifs, les résultats de cette analyse permettent de mettre en évidence la présence de l'oxygène (entre 0,7 et 1,3% en masse) dans les dépôts. Cependant, on n'a pas pu déterminer la phase dans laquelle se trouve cet oxygène. Dans tous les cas, on remarque que les dépôts électrolytiques obtenus sont essentiellement composés du fer.

Tableau 4-4: Composition chimique des dépôts déterminée par EDX de fer électrolytiques (% en masse) pour un rapport solide/liquide de 1/3 (g/mL)

Matrice	%O	%Na	%Al	%Si	%Fe
Fe- Hématite	0,71 ± 0,1	0,27 ± 0,2	0,15 ± 0,2	-	98,8 ± 0,5
Fe – Boues rouges	1,3 ± 0,2	0,72 ± 0,2	0,82 ± 0,2	0,15 ± 0,2	96,9 ± 0,5

4.4.2 Analyse morphologique

Les dépôts électrolytiques de fer, obtenus à partir d'hématite et de boues rouges, ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage. La Figure 4-18 montre que, dans les deux cas, les dépôts ont un aspect homogène et assez compact et sont formés de dendrites. Les grains se présentent sous la forme de nodules empilés les uns sur les autres pour former des dendrites. Dans le cas de l'hématite, les nodules de fer ont une taille de plusieurs micromètres, alors que les dépôts de fer provenant des boues rouges sont plus compacts avec des dendrites plus grandes. Dans les deux cas, on observe la structure cristalline du fer, sous forme de dendrites hexagonales, ce qui est en commun accord avec les observations d'Allanore et al., [124].

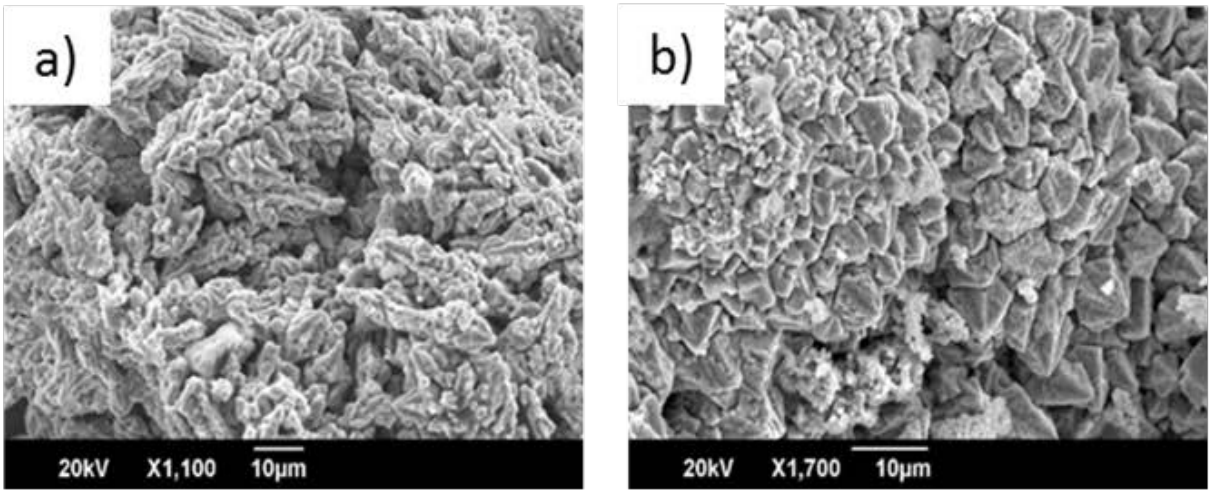


Figure 4-19: Images de fer électrolytique: a) Fe-hématite; b) Fe-boues rouges

4.4.3 Caractérisation par diffraction des rayons-X

La Figure 4-20 présente les diffractogrammes RX des dépôts obtenus à l'issue des expériences d'électrodéposition du fer à partir de l'hématite et des boues rouges. On remarque que les deux dépôts sont principalement constitués de fer électrolytique bien cristallisé. Le pic à 2 thêta = 26 ° visible sur les deux courbes correspond au graphite provenant de la cathode. Ce résultat confirme les puretés obtenues par analyse chimique (analyse par ICP-AES) puisqu'aucune autre phase minéralogique n'a été détectée.

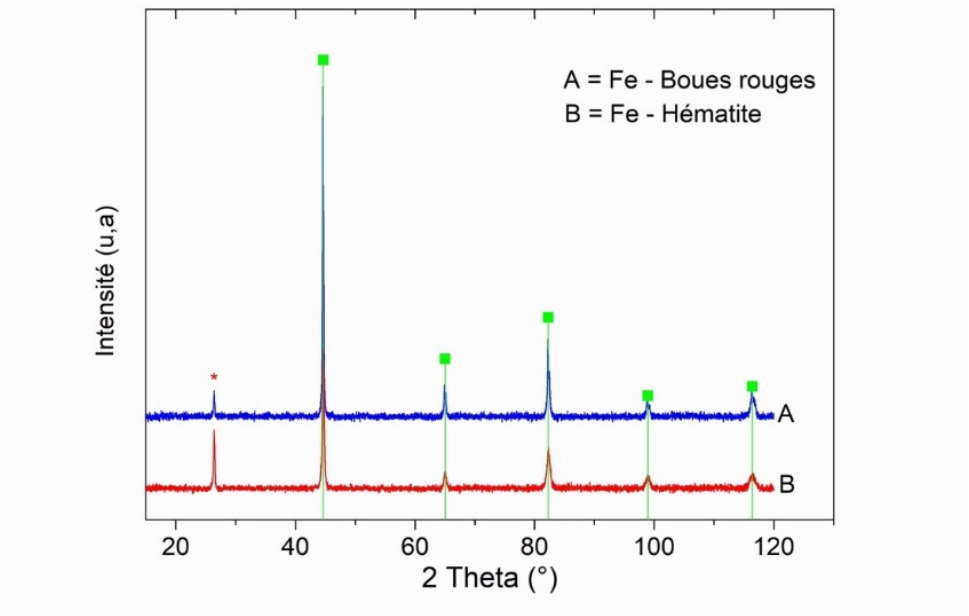


Figure 4-20: Diffractogrammes des dépôts de fer électrolytiques: rouge = Fe - hématite, bleu = Fe - boues rouges, * = oxyde de graphite, en vert les pics théoriques du fer électrolytique.

4.5 Conclusions

L'objectif principal de ce chapitre était de démontrer la faisabilité de produire du fer électrolytique à partir des boues rouges en milieu fortement alcalin. Avant de commencer les tests d'électrodéposition, des tests de simulation par PHREEQC ont été effectués pour comprendre le comportement thermodynamique des constituants des boues rouges en milieu alcalin. Ensuite, une étude par voltamétrie cyclique a été réalisée sur des suspensions de boues rouges et d'hématite en milieu NaOH à 12,5 mol/L à 110 °C. Les voltamogrammes ont montré qu'il existait deux processus réactionnels de réduction : (i) réduction des ions ferriques et (ii) réduction des particules d'hématite en fer électrolytique. Plusieurs paramètres, tels que la densité de courant, la concentration en solution d'hydroxyde de sodium, le rapport

solide/liquide ont été étudiés afin d'optimiser les conditions opératoires du procédé. L'impact des impuretés dissoutes, notamment des aluminosilicates et du vanadium, a également été étudié dans l'objectif de mieux comprendre les mécanismes de l'électrodéposition. Le meilleur rendement faradique obtenu était d'environ 72% pour une densité de courant de 41 A/m^2 dans le cas des boues rouges. À 1 000 A/m^2, le rendement faradique était de 20,5% pour les boues rouges, alors qu'il était d'environ 93% pour l'hématite. Pour envisager une industrialisation de ce procédé, il serait judicieux de pousser cette étude jusqu'à obtenir des densités de courant de l'ordre de 600 A/m^2. Nous soupçonnons que les particules de boues rouges n'ont pas la même réactivité électrochimique par rapport à l'hématite commerciale, en raison de la présence des impuretés dans ces matrices complexes. En dopant l'hématite avec un aluminosilicate commercial, on a observé également une chute de rendement faradique en fonction de la teneur de cet aluminosilicate. Le fer électrolytique obtenu présente un degré de pureté supérieur à 97% avec des traces de sodium, d'aluminium et d'oxygène. La présence du graphite a également été mise en évidence par diffraction des rayons-X. Cette étude ouvre donc une nouvelle alternative pour la valorisation des boues rouges.

En perspective, il serait judicieux de raffiner cette étude en travaillant sur un certain nombre de paramètres tels que :

- Déterminer les compositions minéralogiques des différentes phases dans les boues rouges en appliquant la méthode de Rietveld et/ou par OEMSCAN.
- Trouver d'autres techniques de caractérisation des suspensions pour déterminer le facteur limitant d'électrodéposition (mesure du potentiel zêta des particules par exemple en milieu alcalin).
- Modéliser la trajectoire d'une particule ou d'une famille des particules d'un point A à un point B. Cela permettra de déterminer la probabilité qu'une particule entre en contact avec la cathode placée au centre de la cellule.
- Faire des essais avec une agitation plus efficace et une électrode tournante.
- Proposer un prétraitement des boues rouges pour éliminer les impuretés gênantes en testant plusieurs voies comme la gravimétrie ou la flottation.

5 CHAPITRE 4 : VALORISATION DE LA JAROSITE

5.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à la mise en place d'une voie de valorisation de cette jarosite par des procédés hydrométallurgiques.

Nos objectifs sont principalement la réduction du volume des déchets et la production d'une valeur ajoutée (alliage Fe/Zn). La production d'alliage Fe-Zn a fait l'objet de plusieurs études aussi bien en milieu acide [105], [133] qu'en milieu alcalin [134]. Les alliages fer/zinc sont utilisés pour la protection contre la corrosion des automobiles et le mécanisme de l'électrodéposition serait type « électrodéposition anormale » où le zinc se dépose préférentiellement au fer [135]. La composition souhaitée du dépôt dépend de l'utilisation ciblée. Il a été rapporté qu'un alliage Fe/Zn contenant 30 à 90% en zinc serait plus résistant à la corrosion que du zinc pur [136]. Le schéma global du procédé défini dans ce travail est résumé dans le chapitre 2. Dans un premier temps, une simulation de conditions de lixiviation de la jarosite en milieu acide sulfurique a été effectuée à l'aide du logiciel thermodynamique PHREEQC pour déterminer le comportement thermodynamique des constituants de la jarosite. Cette simulation a permis de prédire les concentrations des espèces (fer notamment) en solution après les essais de lixiviation.

Le protocole proposé dans ce travail consiste en une succession d'étapes. Les compositions chimiques des solutions peuvent légèrement varier d'une étape à une autre car nous préparons des nouvelles solutions à chaque fois : (i) lixiviation de la jarosite à l'aide d'une solution sulfurique pour dissoudre le fer, le cuivre et le zinc, (ii) le filtrat provenant de l'étape (i) est mis en contact avec une masse donnée de blende (concentré de zinc sous la forme ZnS, pour réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} par le sulfure et enrichir le bain en sels de zinc, (iii) le cuivre contenu dans la solution de l'étape (ii) est extrait par cémentation à l'aide d'une poudre de zinc métallique, (iv) la solution provenant de l'étape (iii) est employée pour l'électrodéposition d'un alliage Fe/Zn. Aussi, des essais d'électrodéposition du cuivre ont été effectués sur les solutions provenant de l'étape (iii) afin d'éliminer le cuivre avant l'électrodéposition d'alliage fer/zinc (alternative à la cémentation). Les dépôts électrolytiques présentent différentes teneurs en métaux selon les conditions d'électrodéposition et les conditions optimales dépendent des applications visées.

5.2 Simulation par PHREEQC

Avant d'entamer les essais de lixiviation de la jarosite, des simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel thermodynamique PHREEQC [137]. Le but était de comprendre le comportement des constituants de la jarosite en fonction du pH. Pour ce faire, nous avons considéré une suspension contenant 240 g de jarosite et 800 mL de solution à différents pH. En milieu acide, les simulations ont été effectuées en milieu H_2SO_4 à différentes concentrations. En milieu basique, la jarosite a été lixiviée à l'aide d'une solution de NaOH. On peut alors calculer la masse de chaque phase minéralogique présente dans la jarosite (Tableau 5-1). Les phases minéralogiques prises en considération dans cette simulation avaient été déterminées par diffraction des rayons - X (Cf. Chapitre 2). Pour cette simulation, nous faisons l'hypothèse que tout le fer est sous forme de jarosite et que tout le zinc sous forme de sulfate de zinc (pas de présence de ferrite de zinc). Le présent calcul prend uniquement en considération les espèces suivantes : Fe, Zn, Cu, Ca, Pb et Al (voir annexe 3).

Tableau 5-1 : Données d'entrées pour la simulation à l'aide du logiciel PHREEQC

	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	$PbSO_4$	$Al_2(SO_4)_3,6H_2$	$CaSO_4$	$KFe_3(SO_4)_2(OH$
Concentrations (g/L)	43,2 ± 0,2	2,3 ± 0,2	18,9 ± 0,2	25,2 ± 0,2	8,2 ± 0,2	202,3 ± 0,2

Pour effectuer la simulation, nous utilisons la base de données llnl.dat (PHREEQC 3.4.0). Les résultats de simulation après l'équilibre thermodynamique sont présentés dans la Figure 5-1. Bien que théorique, l'examen de ces résultats montre que la solubilité de la jarosite dépend du pH. Malheureusement, le logiciel ne permet pas de faire des simulations à des fortes concentration d'acide. Néanmoins, cela a permis d'avoir un ordre d'idée sur la solubilité des espèces pour des pH allant de 0 à 14. On remarque que le zinc est totalement dissous quel que soit le pH, ce qui est normal car il est sous forme de sulfate de zinc ($ZnSO_4$). En ce qui concerne la jarosite, on remarque qu'elle se dissout pour des pH inférieurs à 0,5 et devient stable dans la plage de pH de 0,5 à environ 10,2 ; au-delà de pH 10,2 elle redevient soluble. Quant au sulfate de plomb, on observe que sa solubilité est très faible pour des pH inférieurs à 9, mais devient appréciable en milieu alcalin quand le pH est supérieur à 9 (NaOH). Il conviendrait de mentionner que le logiciel PHREEQC donne des concentrations d'espèces à l'équilibre et non après 7 heures de réaction.

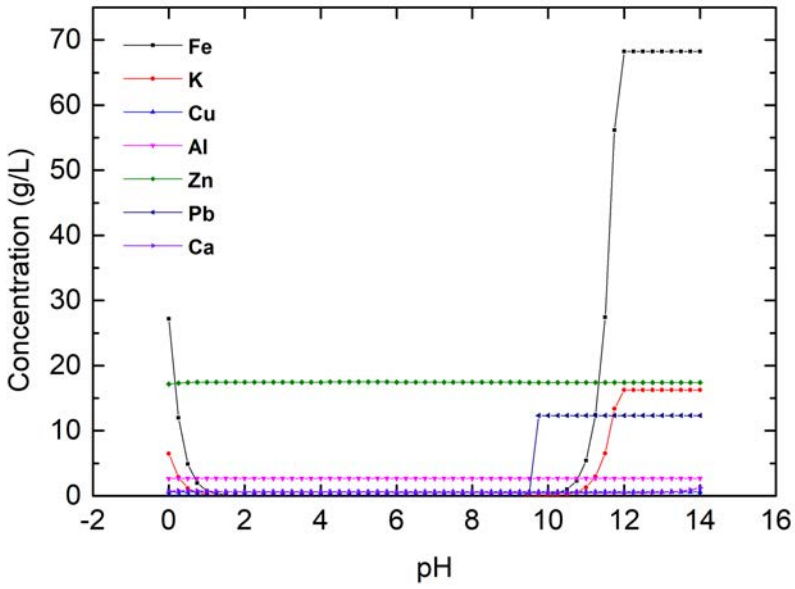


Figure 5-1: Comportement des espèces présentes dans la jarosite en fonction du pH, pour un rapport S (g)/L (mL) de 3/10.

5.3 Essais de lixiviation de la jarosite

Les essais de lixiviation ont été effectués en milieu acide sulfurique. Pour optimiser les conditions opératoires, trois paramètres ont été étudiés à savoir (i) l'influence du ratio solide/liquide, (ii) l'influence de la température et (iii) l'influence de la concentration d'acide. Dans chacun des cas, une cinétique a été effectuée.

5.3.1 Influence du rapport solide/liquide

La lixiviation de la jarosite a été effectuée à différents rapports solide/liquide (1/10, 2/10 et 3/10) en milieu acide sulfurique 1,5 mol/L à 80°C (Tableau 5-2).

Tableau 5-2 : Conditions opératoires de lixiviation en fonction du rapport solide/liquide

Masse (g)	V (mL)	Rapport S/L (g/mL)	[H_2SO_4] (mol/L)	Temp (°C)	Temps (h)
60 ± 0,2	200 ± 0,1	**1/10**	1,5	80	7
60 ± 0,2	200 ± 0,1	**2/10**	1,5	80	7
60 ± 0,2	200 ± 0,1	**3/10**	1,5	80	7

Nous travaillons légèrement en défaut d'acide sulfurique pour minimiser la consommation de soude pour la neutralisation des lixiviats pour les étapes de cémentation et d'électrodéposition. D'une manière générale, la lixiviation de la jarosite par l'acide sulfurique est une voie prometteuse car elle permet de dissoudre du fer, du zinc et du cuivre et de récupérer un résidu solide riche en plomb. Comme on peut le remarquer sur la figure 5-2a, pour un rapport S/L de 1/10 à 80 °C, on lixivie environ 70% du fer et 73% du zinc. Pour un rapport solide/liquide de 2/10, les rendements massiques sont respectivement de 41% et 52% pour le fer et le zinc à cette température, ce qui correspond à des concentrations de l'ordre de 22 g/L en fer et 6,1 g/L en zinc. Toujours à la même température (80°C), on constate que les rendements d'extraction sont respectivement de 33% et 51,5% en fer et en zinc pour un rapport solide/liquide de 3/10 correspondant à des concentrations de 26,6 g/L en fer et 9,81 g/L en zinc. Le plomb n'a pas été détecté à l'ICP-AES, ce qui s'explique par le fait qu'il se trouvait sous forme de sulfate de plomb ($PbSO_4$) qui est très peu soluble en milieu H_2SO_4. Les quantités de matière libérées en fonction de la température ont également été calculées pour tous les éléments présents en solution. La Figure 5-2 représente le taux d'extraction massique du fer et du zinc en fonction du rapport solide/liquide. Ce taux a été déterminé en divisant la masse de l'espèce mise en solution par sa masse initiale dans la jarosite introduite pour chaque essai. Les profils de la concentration en cuivre montrent des taux d'extraction de 70%, 64% et 60% respectivement pour des rapports solide/liquide de 1/10, 2/10 et 3/10 correspondants à des concentrations massiques de 0,21 g/L, 0,4 g/L et 0,5 g/L, respectivement.

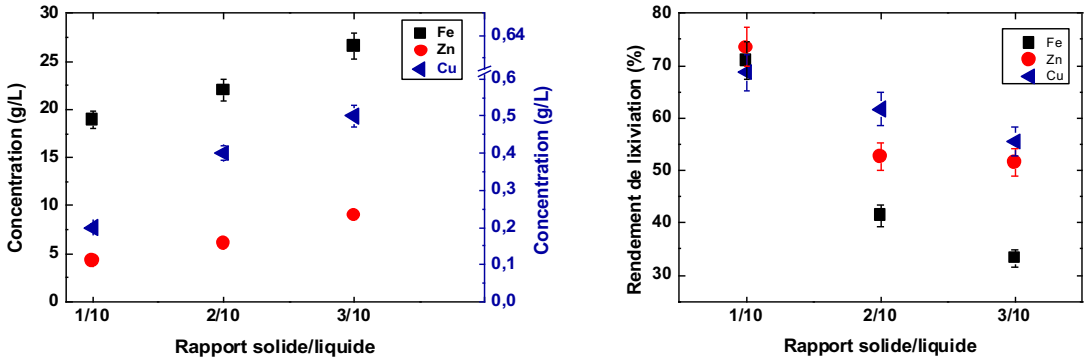


Figure 5-2a et 2b : Influence du rapport solide/liquide (g/mL) sur les rendements d'extraction du fer et du zinc à 80°C : gauche : droite : a= concentrations massiques. A droite b= rendement de lixiviation,

5.3.2 Influence de la température

L'influence de la température a également été étudiée (20°C, 50°C et 80°C) en fonction du rapport solide/liquide (Tableau 5-3).

Tableau 5-3 : Conditions opératoires de lixiviation en fonction de la température

Masse (g)	V (mL)	Rapport S/L (g/mL)	[H_2SO_4] (M)	Temp (°C)	Temps (h)
60 ± 0,2	200 ± 0,1	3/10	1,5	**20**	7
60 ± 0,2	200 ± 0,1	3/10	1,5	**50**	7
60 ± 0,2	200 ± 0,1	3/10	1,5	**80**	7

L'examen des différentes figures (figures 3 à 5) montre que les rendements de lixiviation de la jarosite dépendent des températures quel que soit le rapport solide/liquide utilisé. Pour un rapport S/L = 1/10 g/mL (Figure 5-3), les rendements d'extraction du zinc et du fer maximum étaient de 73% et 70% respectivement à 80°C. A 50°C, on remarque que ces rendements n'étaient que de 40 et 39 % en zinc et fer. Quant aux essais effectués à 20°C pour ce même rapport solide/liquide (1/10), les rendements de lixiviation chutent par rapport aux autres températures. En effet, ces derniers n'étaient que de 26,7 et 10,6 % en zinc et en fer. Le cuivre présente une faible variation de rendement d'extraction de 62 à 69% seulement.

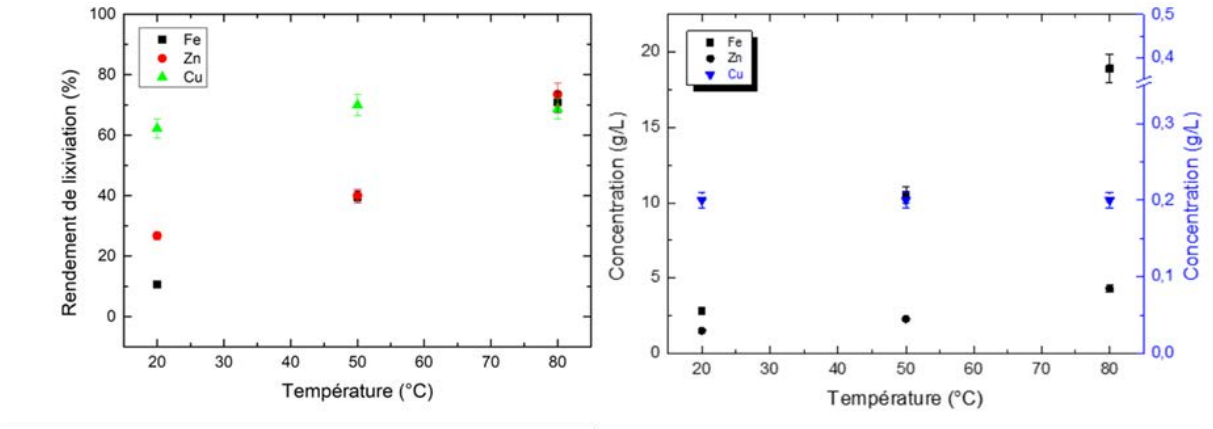


Figure 5-3 : Influence de la température pour un rapport solide/liquide de 1/10 ; gauche : a = rendement de lixiviation, droite : b = concentrations massiques.

Lorsque le rapport solide/liquide est fixé à 2/10 (Figure 5-4), les rendements d'extraction du zinc en fonction de la température étaient de 25%, 37% et 52,7% respectivement à 20 °C, 50

°C et 80 °C. En ce qui concerne le fer, les rendements étaient de 7,5%, 33,5% et 41,4%, respectivement à 20 °C, 50 °C et 80 °C. Pour le cuivre, on obtient des rendements de l'ordre de 60% correspondants à des concentrations de l'ordre de 0,4 g/L quelle que soit la température.

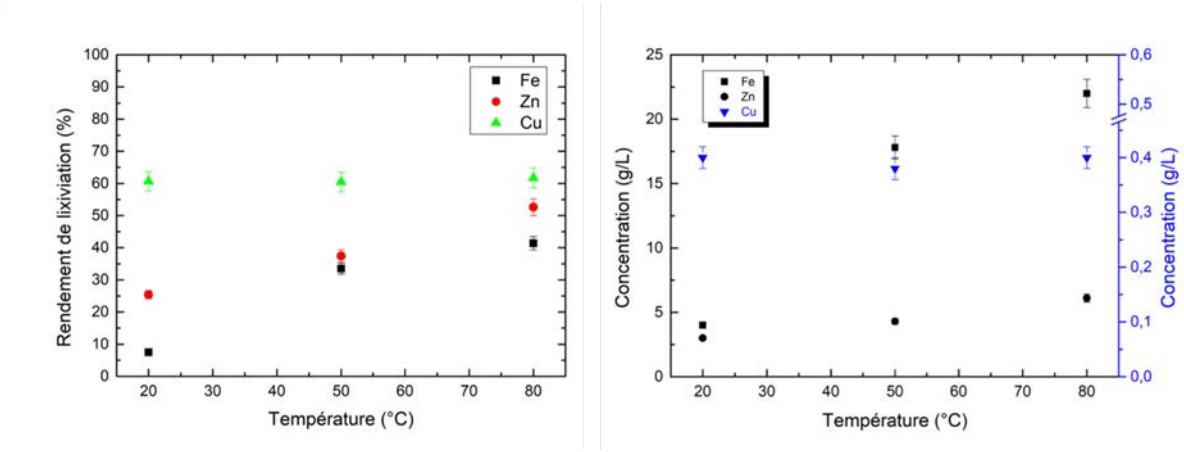


Figure 5-4: Influence de la température pour un rapport solide/liquide de 2/10 ; gauche : a = rendement de lixiviation, droite : b = concentrations massiques.

Pour un rapport S/L = 3/10 g/mL (Figure 5-5), les rendements d'extraction du zinc étaient respectivement de 30,7%, 34,7% et 51,5% pour des températures de 20 °C, 50 °C et 80 °C. Pour le fer, les rendements de lixiviation obtenus étaient respectivement de 7,7%, 27,9% et 33,3% pour des températures de 20 °C, 50 °C et 80 °C. Donc, ces résultats confirment bien que les rendements de lixiviation dépendent de la température du milieu. Toutefois, en ce qui concerne le cuivre, on observe très peu de variation de rendement proche de 57% et de concentration autour de 0,5 g/L.

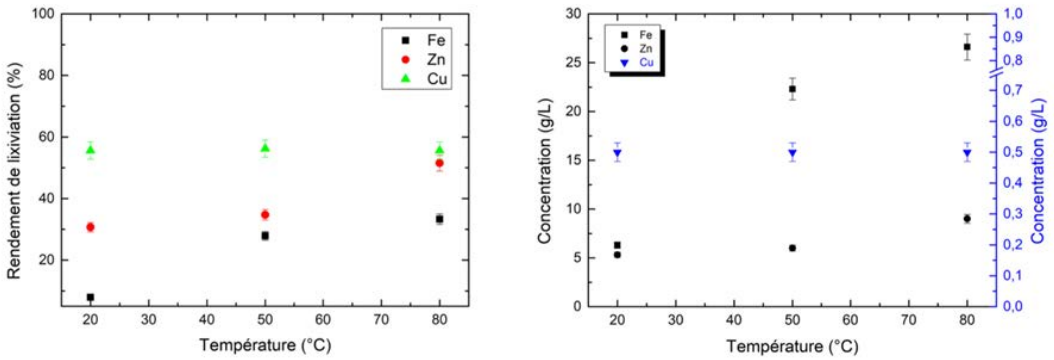


Figure 5-5: Influence de la température pour un rapport solide/liquide de 3/10 ; gauche : a = rendement de lixiviation, droite : b = concentrations massiques.

5.3.3 Influence de la concentration en acide

L'influence de la concentration d'acide sulfurique a également été étudiée en fixant la température à 80°C, le rapport solide/liquide de 3/10 pendant 7 heures (Tableau 5-4). Pour ce faire, outre les essais à 1,5 mol/L, trois autres concentrations d'acide sulfurique ont été testées : 2, 3 et 4 mol/L.

Tableau 5-4 : Conditions opératoires de lixiviation en fonction de la concentration d'acide sulfurique

Masse (g)	V (mL)	Rapport S/L (g/mL)	[H_2SO_4] (M)	Temp (°C)	Temps (h)
60 ± 0,2	200 ± 0,1	3/10	**1,5**	80	7
60 ± 0,2	200 ± 0,1	3/10	**2**	80	7
60 ± 0,2	200 ± 0,1	3/10	**3**	80	7
60 ± 0,2	200 ± 0,1	3/10	**4**	80	7

Comme on peut le voir sur la Figure 5-6, les rendements d'extraction augmentent lorsque la concentration d'acide sulfurique augmente. En effet, pour le fer on observe une augmentation des rendements de lixiviation de 33,1% à 75,9% pour des concentrations respectives d'acide sulfurique de 1,5 mol/L à 4 mol/L.

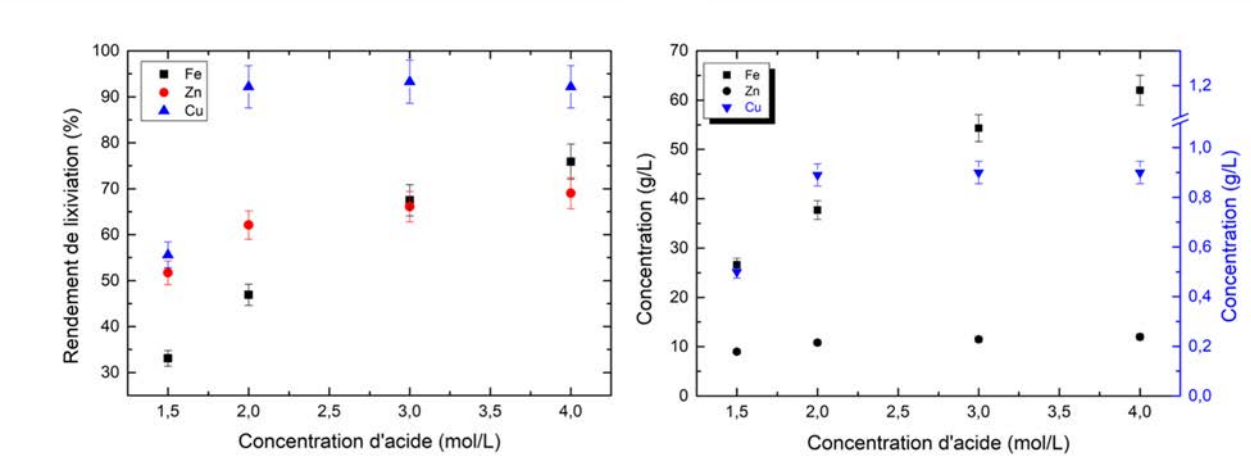


Figure 5-6 : Influence de la concentration d'acide sulfurique sur les rendements d'extraction du Fe et Zn à 80°C pendant 7 heures pour un rapport S/L = 3/10 ; gauche : a = rendement de lixiviation, droite : b = concentrations massiques.

Les concentrations massiques du fer étaient de 26,6 g/L, 37,7 g/L, 54 g/L et 61 g/L pour des concentrations respectives d'acide de 1,5 mol/L, 2 mol/L, 3 mol/L et 4 mol/L. La concentration

d'acide sulfurique à 4 mol/L a été testée dans le but de produire un résidu de lixiviation très riche en sulfate de plomb (annexe 4). En ce qui concerne le zinc, on observe une augmentation des rendements d'extraction de 51,7% (9 g/L) à 62,1% (10,8 g/L) pour des concentrations en acide de 1,5 à 2 mol/L. Par contre, au-delà de 2 mol/L en H_2SO_4, la concentration en acide sulfurique n'a que très peu d'effet sur les rendements d'extraction en zinc. En effet, ces rendements étaient de 66% (11,5 g/L) et 69% (12 g/L) respectivement à 3 mol/L et 4 mol/L en acide sulfurique. Il est probable que les faibles augmentations des rendements d'extraction en zinc pour des concentrations en acide supérieures à 2 mol/L soient dues à la présence d'autres phases minéralogiques difficilement solubles telles que les ferrites de zinc. Les rendements d'extraction du cuivre étaient respectivement de 55,6% à 1,5 mol/L (0,5 g/L) et d'environ 92,5% (0,83 g/L) pour les concentrations d'acides sulfurique de 2 mol/L, 3 mol/L et 4 mol/L.

5.4 Lixiviation de la blende

Comme indiqué dans l'introduction, la lixiviation de la blende a été effectuée sur le filtrat provenant de la lixiviation de la jarosite pour (i) réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} et (ii) enrichir le bain en Zn^{2+}. Aussi, il convient de rappeler que la blende est un concentré de sulfure de zinc contenant 81% en masse de ZnS. L'influence du ratio ZnS/Fe et de la température a été étudiée pour déterminer les conditions optimales de lixiviation de la blende. La réduction électrochimique des ions ferriques par la blende est bien connue dans les procédés de précipitation de la goethite (hydrométallurgie du zinc) [138], [139]. La réduction des ions ferriques par la blende s'écrit comme suit :

$$2Fe^{3+}\,(aq) + ZnS\,(s) \rightarrow 2\,Fe^{2+}\,(aq) + Zn^{2+}\,(aq) + S^{0} \qquad (40)$$

5.4.1 Influence du rapport molaire ZnS/Fe

L'influence du rapport ZnS/Fe a été étudiée ici. Cette étude devrait permettre d'estimer la quantité de sulfure de zinc nécessaire à la réduction des ions ferriques provenant de la lixiviation de la jarosite. Pour calculer la quantité de blende (et donc du ZnS) nécessaire, la concentration des ions ferriques [Fe(3+)] a été prise à 26,6 g/L ce qui correspond à la concentration du fer après l'étape de lixiviation de la jarosite. Cette hypothèse a permis de calculer le nombre de moles de Fe^{3+} et de déduire par la suite celui des sulfures de zinc, ainsi que les masses correspondantes. Sur la base de l'équation 40, deux rapports molaires ZnS/ Fe(iii) ont été étudiés (0,42 et 0,59). Les conditions opératoires testées sont données dans le Tableau 5-5. Une caractérisation par DRX des résidus de lixiviation e la blende avec un rapport molaire de

0,59 est représentée en annexe 5. Les essais de lixiviation ont été effectués sur une solution provenant de la lixiviation de la jarosite (S/L 3/10, 80°C, H_2SO_4 1,5 M pendant 7h). La variation du potentiel d'oxydo-réduction de la solution a été suivie à l'aide d'une électrode redox. Les potentiels finaux (E_f) indiquent bien que l'on est dans un milieu dans lequel les ions ferreux sont stables [140] (E_f inférieur au potentiel redox du coupe Fe^{3+}/Fe^{2+} qui est de l'ordre de +750 mV vs. Ag/AgCl).

Tableau 5-5 : Conditions opératoires de lixiviation de la blende en fonction du ratio molaire

T (°C)	V (mL)	[Fe(3+)] (g/L)	n ZnS/ n Fe (3+)	Masse ZnS (g)	m. bl (g)	Durée (min)	E_i mV vs. Ag/AgCl	E_f (mV vs. Ag/AgCl
50	100 ± 0,1	26,6 ± 0,1	0,42 ± 0,1	1,91 ± 0,1	2,36 ± 0,1	60	+ 573	+506
50	100 ± 0,1	26,6 ± 0,1	0,59 ± 0,1	2,68 ± 0,1	3,31 ± 0,1	60	+ 573	+476

Durant les essais de lixiviation, un changement de couleur de la solution a été observé (du jaune orangé au vert). Pour confirmer que la réduction des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} a bien eu lieu, nous avons effectué un test visuel d'identification des ions en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 2 M. Comme le montre la Figure 5-7, dans le lixiviat de la jarosite (avant lixiviation de la blende) on observe un précipité orangé caractéristique des ions ferriques (Fe^{3+}) et dans le lixiviat de la blende on observe un précipité verdâtre caractéristique des ions ferreux (Fe^{2+}).

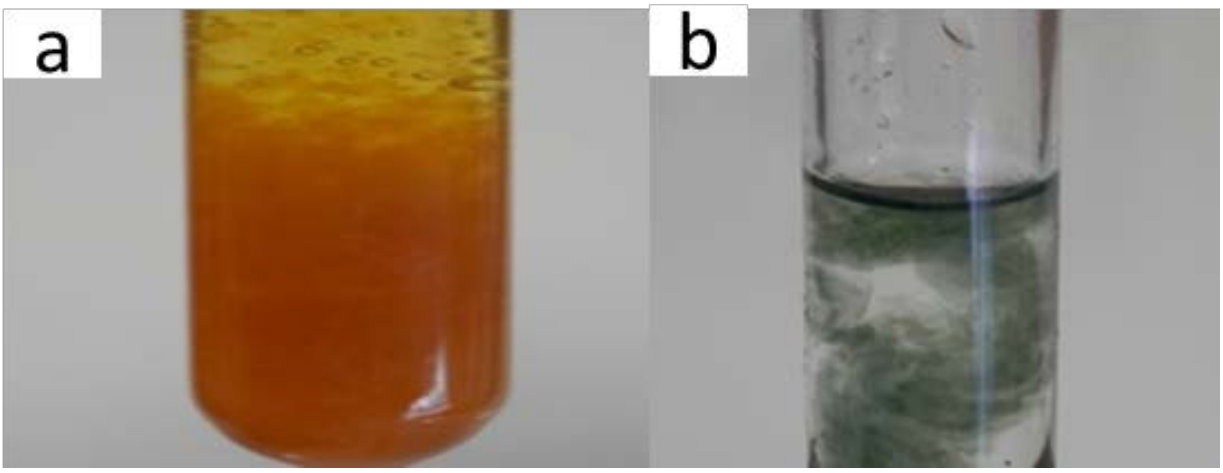


Figure 5-7 : Test d'identification des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à la soude : a) avant lixiviation de blende et b) après lixiviation de la blende.

Les compositions chimiques des lixiviats ont été déterminées par analyse ICP-AES (Tableau 5-6). Une caractérisation par DRX des résidus de lixiviation de la blende avec un rapport molaire de 0,59 est représentée en annexe 5.

Les résultats de l'analyse montre qu'il y a bien un enrichissement du milieu en zinc mais pas pour les autres éléments. En effet, la concentration du zinc est passé de 9,81 g/L (solution initiale provenant de la lixiviation de la jarosite) à 14,3 g/L et 16,8 g/L pour des rapports molaires de 0,42 et 0,59 respectivement. Le plomb n'a pas été détecté par analyse chimique ICP-AES. Une caractérisation par DRX des résidus de lixiviation de la blende avec un rapport molaire de 0,59 est représentée en annexe 5.

Tableau 5-6: Analyse ICP-AES des filtrats de lixiviation de la blende en fonction du rapport molaire

n ZnS/n Fe	Fe (g/L)	Zn (g/L)	Al (g/L)	Cu (g/L)	Ca (g/L)	S (g/L)
Solution i	26,6 ± 0,18	9,81 ± 0,2	1,20 ± 0,1	0,64 ± 0,1	1,1 ± 0,1	56,6 ± 0,7
0,42	25,5 ± 0,21	14,3 ± 0,2	0,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,8 ± 0,1	> 50
0,59	26,4 ± 0,2	16,8 ± 0,2	1,16 ± 0,1	0,65 ± 0,1	0,31 ± 0,1	55,9 ± 0,6

Les variations des potentiels redox de la solution ont été mesurées dans le temps à l'aide d'une électrode redox (Cf. chapitre 2) et les résultats sont présentés dans la Figure 5-8. L'examen cette figure montre que la cinétique de réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} dépend du rapport molaire ZnS/Fe.

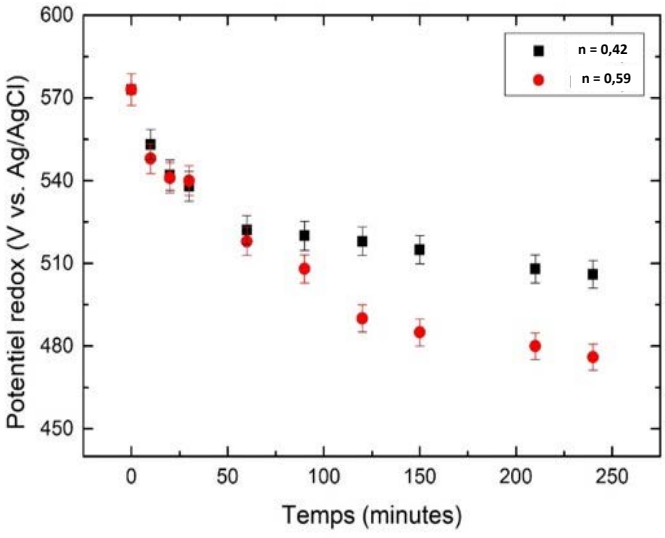


Figure 5-8 : Influence du rapport molaire ZnS/Fe sur la lixiviation de la blende

5.4.2 Influence de la température

La cinétique de réduction des ions ferriques (Figure 5-9) en ions ferreux a été étudiée en fonction de la température (20°C, 50°C et 80°C) avec rapport molaire fixe de ZnS/Fe = 0,59. Les conditions opérations sont présentées dans le Tableau 5-7.

Tableau 5-7: Conditions opératoires de lixiviation de la blende en fonction de la température

T (°C)	V (mL)	[Fe(3+)] (g/L)	n ZnS/n Fe(3+)	Masse ZnS (g)	Durée (min)
20	100 ± 0,1	22 ± 1	0,7 ± 0,1	3,83 ± 0,1	240
50	100 ± 0,1	22 ± 1	0,7 ± 0,1	3,83 ± 0,1	240
80	100 ± 0,1	22 ± 1	0,7 ± 0,1	3,83 ± 0,1	240

Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure 5-9, la réduction électrochimique des ions Fe^{3+} en Fe^{2+} dépend de la température : plus la température est élevée, plus la réduction est rapide. Dans tous les cas, on observe que la réaction atteint l'équilibre au bout d'une heure environ. Ces résultats montrent que la réduction de la blende est effective à une température de 20°C mais la réaction est plus rapide pour une température de 80°C. Toutefois, vu que la lixiviation de la jarosite s'effectue à 80°C, il serait envisageable de réaliser les deux lixiviations en une seule étape au lieu de faire une lixiviation de la jarosite puis une lixiviation de la blende.

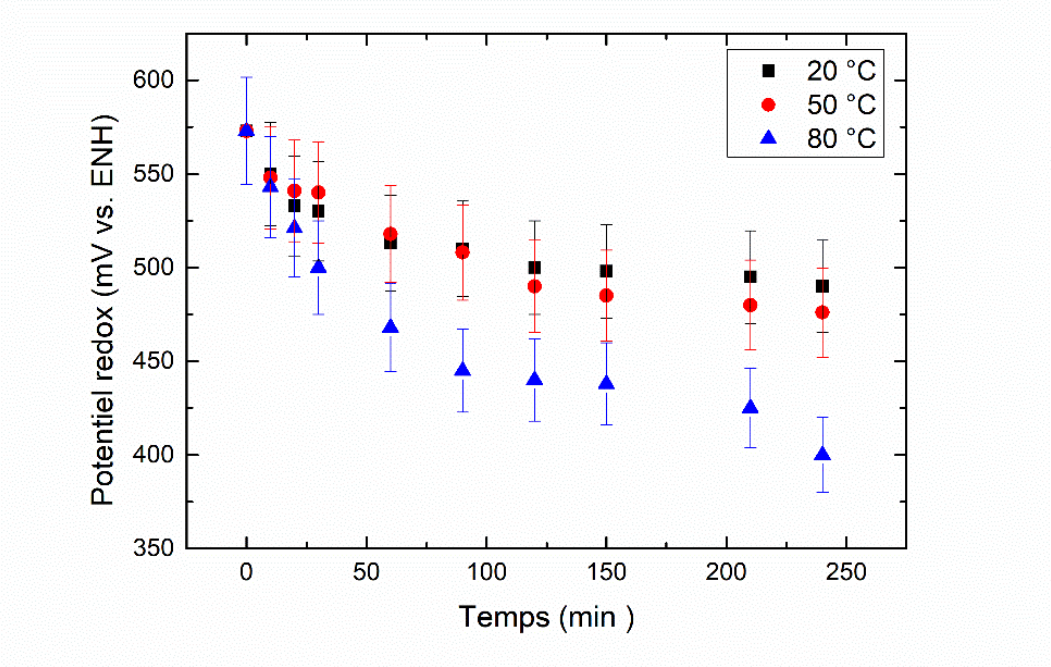


Figure 5-9 : Influence de la température sur la cinétique de réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+}

Les compositions chimiques des solutions après lixiviation de la blende sont présentées dans le Tableau 5-8. Ces résultats montrent un enrichissement de la solution en fonction de la température : plus la température augmente, plus la concentration du zinc augmente.

Tableau 5-8 : Analyse ICP-AES des filtrats de lixiviation en fonction du rapport molaire (60 mn)

	Fe (g/L)	Zn (g/L)	Al (g/L)	Cu (g/L)	Ca (g/L)	S (g/L)
Solution i	26,6 ± 0,01	9,81 ± 0,01	1,20 ± 0,01	0,64 ± 0,01	1,09 ± 0,01	56,6 ± 0,21
20 °C	25,4 ± 0,01	11,9 ± 0,01	1,19 ± 0,01	0,79 ± 0,01	6,48 ± 0,01	ND
50 °C	26,3 ± 0,01	16,8 ± 0,01	1,16 ± 0,01	0,65 ± 0,01	0,31 ± 0,01	55,9 ± 0,20
80 °C	25,1 ± 0,01	21,8 ± 0,01	1,02 ± 0,01	0,68 ± 0,01	ND	51,6 ± 0,2

5.5 Élimination du cuivre par cémentation

L'objectif de cette étape était de précipiter le cuivre provenant de solutions de lixiviation de la blende avant l'étape d'électrodéposition à l'aide d'une poudre de zinc métallique. En fait, théoriquement, le fait que le potentiel du couple Cu^{2+}/Cu soit très supérieur à celui du zinc implique que le cuivre pourrait se réduire préférentiellement avant le zinc. Dans cette étude, l'opération de cémentation est réalisée à une température de 40°C selon la réaction (5). Cette température de 40°C a été choisie en référence aux travaux de Demirkıran et al., [120] sur la cémentation du cuivre par une poudre de zinc.

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+} \quad (42)$$

Le solide récupéré est alors séparé du lixiviat purifié par filtration. Deux paramètres principaux ont été étudiés : (i) le rapport molaire Zn/Cu et (ii) le pH du milieu. La cémentation a été réalisée sur des lixiviats provenant de la lixiviation de la blende à un pH de 1,5 et sur un volume de 100 mL de solution.

5.5.1 Influence du rapport molaire Zn/Cu

Deux rapports Zn/Cu ont été testés (Zn/Cu = 2, Zn/Cu = 1,5 et Zn/Cu = 1), la température étant maintenue à 40 °C. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 5-9.

Tableau 5-9 : Les conditions opératoires des expériences de cémentation

Volume (mL)	Masse Zn (mg)	Tem (°C)	Durée (h)	Zn/ Cu	pHi	pHf
100 ± 0,01	**41** ± 0,12	40	2	1	1,5	1,7
100 ± 0,01	**82** ± 0,15	40	2	2	1,7	1,8
100 ± 0,01	**61,5** ± 0,11	40	2	1,5	1,5	1,6

Les filtrats après cémentation ont été analysés à l'ICP-AES. L'examen des résultats (Tableau 5-10) montre qu'il n'y pas de variations notables en cuivre. Ces résultats montrent que le rapport Zn/Cu n'a pas ou a très peu d'influence sur la cémentation du cuivre. Aussi, vue que la concentration du cuivre est faible (environ 0,41 g/L), il est probable que l'on soit à la limite du procédé de cémentation. Cette méthode devrait être efficace pour des concentrations en cuivre plus importantes comme rapporté par Demirkıran et al. [120] dans leur étude sur la cinétique de cémentation du cuivre par une poudre de zinc métallique.

Tableau 5-10 : Résultats de cémentation du cuivre par une poudre de zinc (2 heures, pH 1,5)

	Fe (g/L)	Zn (g/L)	Al (g/L)	Cu (g/L)	Ca (g/L)	S (g/L)
Solution initiale	26,1 ± 0,1	8,67 ± 0,01	0,93 ± 0,01	0,51 ± 0,01	1,33 ± 0,01	53 ± 0,5
Réduction par blende	26,8 ± 0,1	14,1 ± 0,1	0,97 ± 0,01	0,56 ± 0,01	1,24 ± 0,01	55 ± 0,5
Après ajustement pH	22 ± 0,1	11,6 ± 0,1	0,82 ± 0,01	0,41 ± 0,01	1,37 ± 0,01	45 ± 0,5
nZn = n Cu	22,2 ± 0,1	12,3 ± 0,1	0,82 ± 0,01	0,40 ± 0,01	1,30 ± 0,01	46 ± 0,5
nZn = 1,5 n Cu	22,6 ± 0,1	12,4 ± 0,1	1,00 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,72 ± 0,01	45 ± 0,5
nZn = 2 n Cu	22,3 ± 0,1	12,3 ± 0,1	0,97 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,48 ± 0,01	44 ± 0,5

5.5.2 Influence du pH

La cémentation du cuivre a également été étudiée en fonction de l'acidité du milieu. Ainsi deux valeurs de pH ont été testées : 1,5 et 3,5. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 5-11.

Tableau 5-11 : Conditions opératoires des expériences de cémentation

Volume (mL)	Masse Zn (mg)	Temp (°C)	Durée (h)	Zn/ Cu	pHi	pHf
100 ± 0,1	61,5 ± 0,1	40	2	1,5	**1,5**	1,75
100 ± 0,1	61,5 ± 0,1	40	2	1,5	**3,5**	3,64

Les résultats présentés dans le Tableau 5-12 montrent qu'il n'y a pas de variation des concentrations en cuivre selon le pH du milieu probablement en raison de la faible concentration initiale du cuivre. Cela est en accord avec les travaux antérieurs [120]. On peut donc conclure que le procédé de cémentation dépend principalement de la concentration initiale du cuivre.

Tableau 5-12: Résultats de cémentation du cuivre par une poudre de zinc en fonction du pH

	Fe (g/L)	Zn (g/L)	Al (g/L)	Cu (g/L)	Ca (g/L)	Mn (g/L)	S (g/L)
Lixiviat jarosite	26 ± 0,1	8,33 ± 0,01	0,96 ± 0,01	0,71 ± 0,01	1,03 ± 0,01	0,05 ± 0,01	51,7 ± 0,2
Réduction par blende	27 ± 0,1	17,7 ± 0,1	0,99 ± 0,01	0,75 ± 0,01	0,83 ± 0,01	0,06 ± 0,01	53,5 ± 0,2
Après ajustement pH	22,9 ± 0,1	14,5 ± 0,1	0,84 ± 0,01	0,45 ± 0,01	1,32 ± 0,01	0,59 ± 0,01	53,5 ± 0,2
Après cémentation pH 1,5	22,9 ± 0,1	14,1 ± 0,1	0,84 ± 0,01	0,46 ± 0,01	1,48 ± 0,01	0,61 ± 0,01	53,5 ± 0,2
Après cémentation pH 3,5	22,4 ± 0,1	14,5 ± 0,1	0,88 ± 0,01	0,47 ± 0,01	1,50 ± 0,01	0,63 ± 0,01	53,4 ± 0,2

Pour conclure, les résultats des essais de cémentation du cuivre par une poudre de zinc n'ont pas été concluants dans nos conditions expérimentales. Ceci s'explique principalement par la faible concentration du cuivre en solution ou par un problème de réactivité de surface des particules [141]. Nous testerons une autre méthode d'élimination du cuivre des solutions provenant de la lixiviation de la blende par électrodéposition de ce métal avant l'alliage Fe/Zn.

5.6 Electrodéposition d'alliage Fe/Zn

L'objectif de cette partie est de produire des dépôts électrolytiques à partir des solutions provenant de la cémentation ou de la lixiviation de la blende. Ainsi, nous avons étudié l'influence de la densité du courant, de la température et de la durée de l'électrodéposition sur les rendements faradiques. Il est à noter que les rendements faradiques ont été calculés sur la base de la différence de masse de la cathode avant et après l'électrodéposition et en supposant que le métal était du zinc pur. En fait il s'agit d'une estimation, puisque les masses molaires des éléments Zn, Fe et Cu sont de 65,4, 55,8 et 63,5 g/mol respectivement.

5.6.1 Voltamétrie cyclique

Dans le but d'identifier les pics de réduction et/ou d'oxydation des espèces en solution, des voltamétries cycliques ont été effectuées à une vitesse de balayage de 20 mV/s à 40°C. Ainsi, sur la Figure 5-10 plusieurs pics de réduction ont été observés correspondant aux réactions chimiques suivantes :

$Cu^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Cu$ E= - 0,212 V vs. Ag/AgCl [142] +0,342 V/ENH (43)

$Zn^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Zn$ E= - 1,203 V vs. Ag/AgCl [143] -0,762 V/ENH (44)

$Fe^{2+} + 2\,e^{-} \rightarrow Fe$ E= - 0,771 V vs. Ag/AgCl [144] -0,447 V/NHE (45)

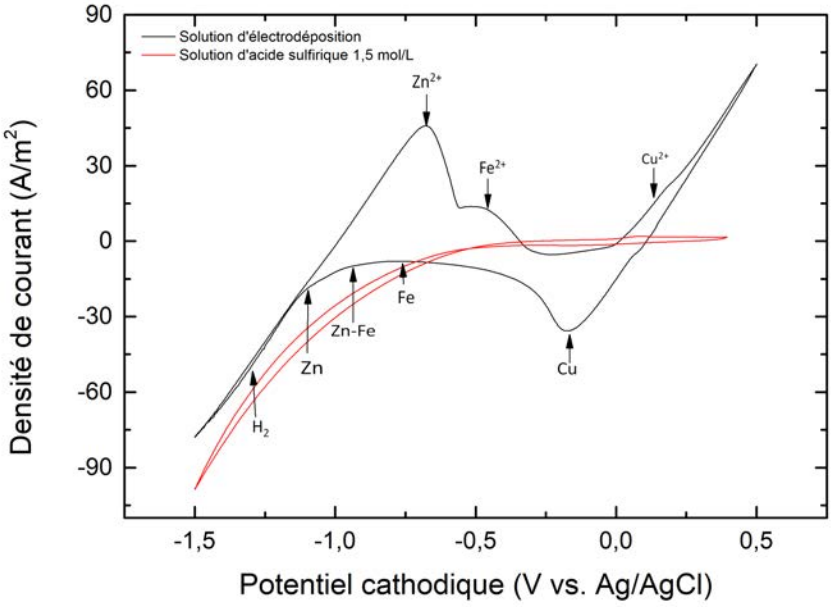


Figure 5-10 : Comportement électrochimique des espèces présentes dans la solution d'électrodéposition (couleur noire) et la solution d'acide sulfurique 1,5 mol/L (couleur rouge), 40°C.

D'après les données du Handbook of Chemistry and Physics [145], le potentiel de l'électrode de référence Ag/AgCl est égal à + 0,205/ENH. Donc, ces potentiels seraient donc de + 0,137 ; - 0,967 et - 0,652 V vs Ag/AgCl. La Figure 5-10 permet d'identifier les différents pics d'oxydo-réduction des espèces présentes dans le bain électrolytique. La courbe en rouge (acide sulfurique) ne présente pas de pics redox particuliers, ce qui confirme que tous les pics identifiés

dans la courbe noire (notre électrolyte) représentent les comportements électrochimiques des espèces contenues dans notre bain.

5.6.2 Influence de la densité du courant sur les rendements faradiques

5.6.2.1 Conditions opératoires

La quantité du courant nécessaire à l'électrodéposition d'un métal est assurément le facteur le plus important en électrochimie. Plusieurs densités de courant ont été testées (140 A/m², 340 A/m², 640 A/m², 840 A/m² et 960 A/m²). Ces essais ont été effectués sur des volumes de 500 mL et un pH 2,2 – 2,3 pour une durée de 30 minutes. Les compositions chimiques des bains électrolytiques sont présentées dans le Tableau 5-13.

Tableau 5-13 : Composition chimique initiale des solution d'électrodéposition en fonction des densités de courant

	140 A/m^2	340 A/m^2	640 A/m^2	840 A/m^2	960 A/m^2
Fe (g/L)	24,9 ± 0,2	23,7 ± 0,2	23,6 ± 0,2	23,6 ± 0,2	23,6 ± 0,2
Zn (g/L)	15,6 ± 0,2	15,1 ± 0,2	14,8 ± 0,2	14,8 ± 0,2	14,8 ± 0,2
Al (g/L)	1,4 ± 0,02	1,28 ± 0,02	1,26 ± 0,02	1,26 ± 0,02	1,26 ± 0,02
Cu (g/L)	0,69 ± 0,02	0,92 ± 0,05	0,83 ± 0,02	0,83 ± 0,02	0,83 ± 0,02
Ca (g/L)	3,2 ± 0,02	2,32 ± 0,02	2,36 ± 0,02	2,36 ± 0,02	2,36 ± 0,02
Mg (g/L)	0,39 ± 0,11	0,34 ± 0,11	0,35 ± 0,11	0,35 ± 0,11	0,35 ± 0,11
S (g/L)	48,0 ± 0,2	46,7 ± 0,2	47,4 ± 0,2	47,4 ± 0,2	47,4 ± 0,2
Cr (g/L)	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Mn (g/L)	0,35 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,34 ± 0,01	0,34 ± 0,01
Ni (g/L)	0,13 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01
As (g/L)	0,14 ± 0,01	0,16 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,15 ± 0,01
Pb (g/L)	0,28 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,24 ± 0,01

5.6.2.2 Rendements faradiques

Les rendements faradiques obtenus sont présentés dans la Figure 5-11. Sur cette figure, on observe que les rendements faradiques augmentent linéairement de 21 à 88% pour des densités de courant variant de 140 A/m^2 à 840 A/m^2. Au-delà de 840 A/m^2, on observe une chute des rendements faradiques. En effet, à 960 A/m^2, le rendement faradique n'était que de 70%. Cette

chute de rendement s'explique principalement par la forte production d'hydrogène à la cathode, en compétition avec la production du métal.

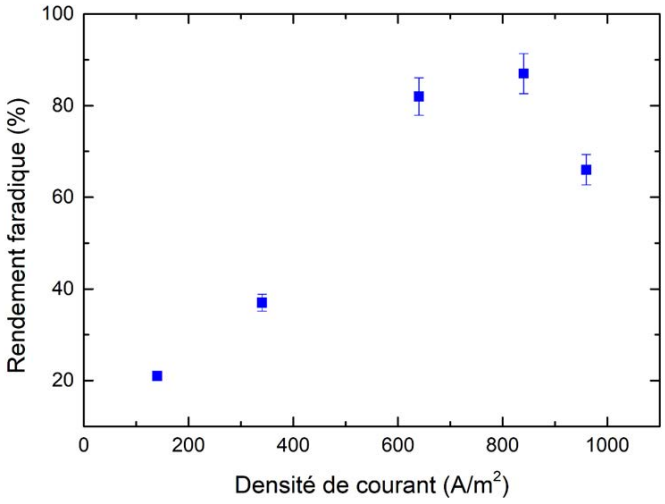


Figure 5-11 : Évolution des rendements faradiques en fonction de la densité de courant à 40°C et pH = 2,3.

Par ailleurs, la chute des rendements faradiques peut aussi être liée à la variation du potentiel de cellule (Figure 5-12) en fonction de la densité du courant. On remarque ainsi que, plus la densité de courant augmente, plus le potentiel de cellule augmente (en valeur absolue). Cette augmentation de la valeur de potentiel pourrait s'expliquer par la production d'hydrogène à la cathode, en compétition avec l'électrodéposition du zinc. A 960 A/m², on observe des forts dégagements d'hydrogène et cela entraine le détachement de fragments du dépôt qui finissent par tomber dans le bain électrolytique.

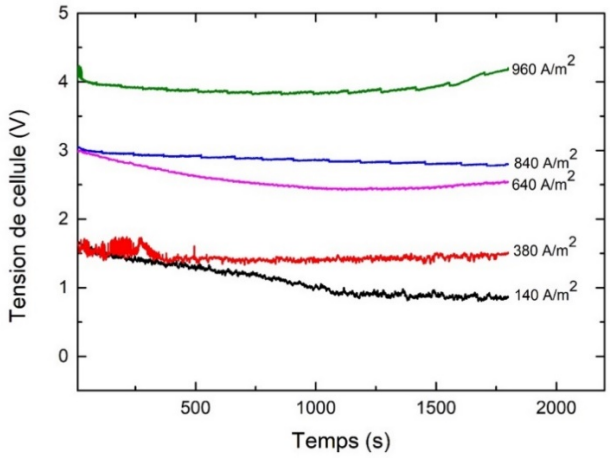


Figure 5-12 : Variation de la tension de la cellule en fonction de la densité du courant appliquée (chronopotentiométrie) à T = 40°C et pH = 2,3.

5.6.2.3 Compositions chimiques des dépôts

Les compositions chimiques et morphologiques des dépôts ont été déterminées par analyses ICP-AES et par MEB-EDX (Figure 5-13 et Figure 5-14). Comme on peut le remarquer sur la Figure 5-13, les dépôts électrolytiques sont principalement composés de fer, de zinc et de cuivre. L'examen de ces résultats montre que la composition chimique des dépôts dépend incontestablement de la densité de courant appliquée. On remarque que, plus la densité de courant augmente, plus la quantité de zinc augmente (22 % pour 380 A/m^2 à 71% pour 960 A/m^2), cela s'explique par le fait que le potentiel de production du zinc est plus bas et est proche de celui d'hydrogène. D'ailleurs, l'électrodéposition du zinc est liée à la production d'hydrogène au niveau de la cathode comme rapporté dans les travaux de Zouari et Lapicque [146] et ceux de Bressan et Wiart [147]. Quant au cuivre contenu dans le dépôt, on observe une chute de sa teneur lorsque la densité du courant augmente. Cela s'explique principalement par le fait qu'à 380 A/m^2 on avait un rendement faradique qui était de 37% c'est-à-dire qu'on avait une faible masse de dépôt et d'autre part que la tension de cellule était faible, ce qui favorise la l'électrodéposition du cuivre. En ce qui concerne le fer déposé, on observe que la densité de courant présente peu ou pas d'influence. En effet, on remarque que, pour les densités de courant de 140 A/m^2 à 960 A/m^2, les teneurs en fer sont comprises en 22 et 26% en masse malgré une concentration en fer environ trois fois plus grande que celle du zinc dans le bain. Cela s'explique par le fait que, lors de l'électrodéposition du zinc, le zinc se dépose préférentiellement au fer (inhibition) : c'est ce qu'on appelle « une codéposition anormale » comme rapporté dans la littérature [135]. L'ensemble de ces résultats montrent qu'il est possible de produire des alliages Fe/Zn à des teneurs différentes et les conditions optimales de densité peuvent être choisies selon les usages.

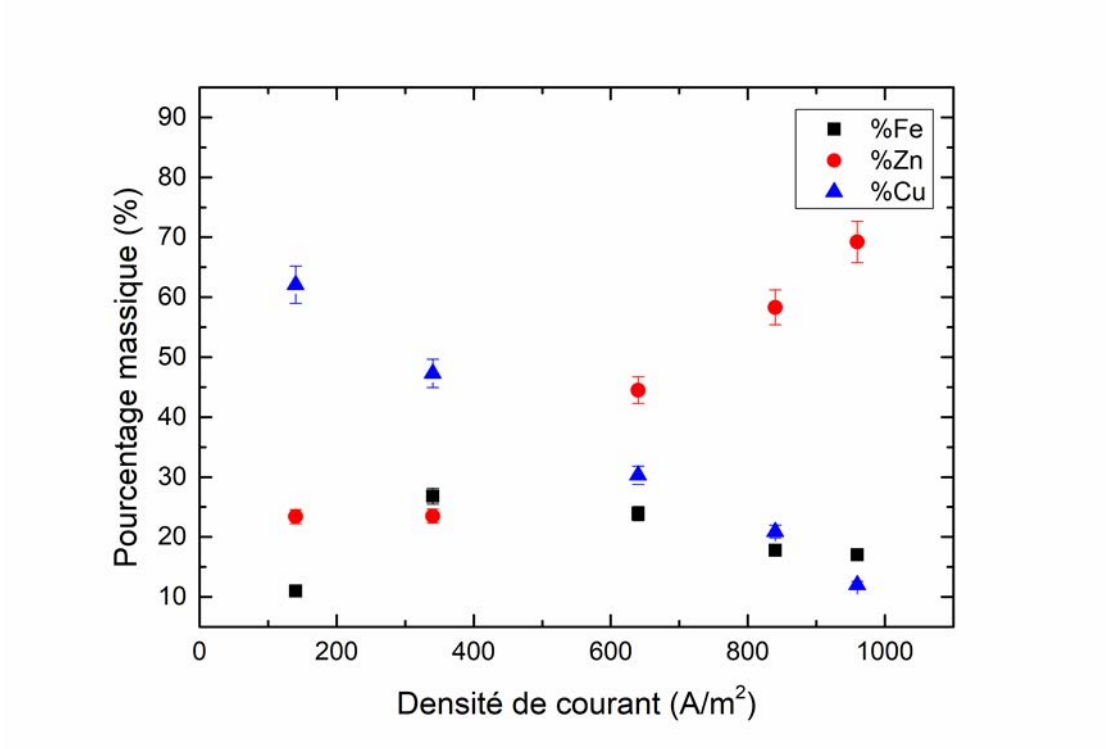


Figure 5-13 : Composition chimique des dépôts en fonction de la densité du courant T = 40°C et pH = 2,3.

La photo de la cathode (graphite) et l'image microscopique des dépôts sont présentées dans la Figure 5-14. On observe que, le dépôt cathodique présente des nuances des couleurs qui se déclinent en rouge, gris, noir, et marron caractéristiques d'un alliage de métaux. On ne remarque pas de différences notables dans les images microscopiques des dépôts effectués à 840 A/m^2 (a.1 et a.2).

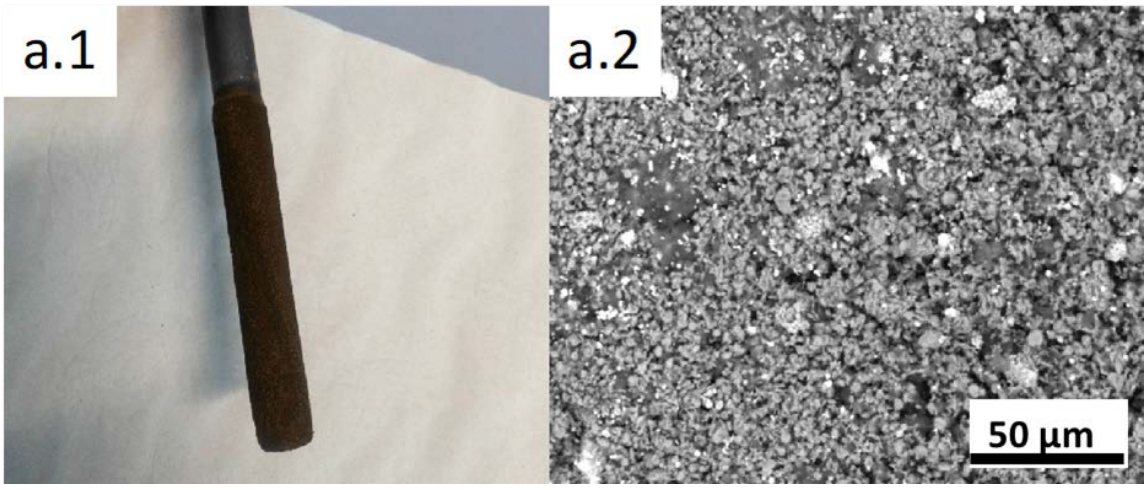


Figure 5-14 : Morphologies des dépôts électrolytiques, cathode (a.1) et image par microscopie électronique à balayage, cartographie EDX (a.2).

Les dépôts ont été effectués pendant une période de 30 min. De manière générale, la densité de courant appliquée pour la réduction de cations de métal Me doit être inférieure à la densité de courant limite diffusionnel de cette réduction pour éviter l'apparition de réactions secondaires telles que le dégagement d'hydrogène. Cette densité est donnée par la relation :

$$j_{L,Me} = nFK_L[M_e{}^{2+}] \quad (46)$$

Si n est la charge du cation considéré (ici n = 2), F la constante de Faraday, k_L le coefficient de transfert de matière à l'électrode, en m/s, fonction de l'agitation de la solution, et $[Me^{2+}]$ la concentration en cation en mol/m^3. En supposant un coefficient de transfert de matière égal à 5 x 10^{-5} m/s, la densité de courant limite de réduction des ions Cu^{2+}, Fe^{2+} et Zn^{2+} calculée sur la base des concentrations donnée dans le Tableau 5-14 est de l'ordre de 150, 5000 et 2600 A/m² respectivement. Ces valeurs ne sont qu'indicatives puisque le coefficient k_L n'a pas été déterminé. Il convient de rappeler qu'en raison du potentiel standard très différent, le dépôt de cuivre doit se produire avant ceux du fer et de zinc :

$$Cu > Fe > Zn \quad (47)$$

Tableau 5-14 : Densité de courant initiale limite du fer, zinc et cuivre (calculée en fonction des concentrations respectives).

	140 A/m^2	340 A/m^2	640 A/m^2	840 A/m^2	960 A/m^2
$_{jL}$,Fe (A/m^2)	5162,1 ± 0,2	4913,3 ± 0,2	4892,6 ± 0,2	4892,6 ± 0,2	4892,6 ± 0,2
$_{jL}$,Zn (A/m^2)	2761,8 ± 0,2	2655,6 ± 0,2	2620,2 ± 0,2	2620,2 ± 0,2	2620,2 ± 0,2
$_{jL}$,Cu (A/m^2)	125,7 ± 0,2	167,6 ± 0,2	151,2 ± 0,2	151,2 ± 0,2	151,2 ± 0,2

Ainsi, à partir des compositions chimiques des dépôts (Figure 5-13), il est possible de calculer la densité de courant partielle du dépôt de chaque métal (Tableau 5-15):

$$j_{Me} = x_{Me} * j * \Phi \quad (48)$$

Avec

j_{Me} = densité de courant partielle de l'électrodéposition du métal Me

X_{Me} = pourcentage du métal Me dans l'alliage

Φ = rendement faradique global (en métal) de l'essai.

Tableau 5-15 : Densités de courants partiels et rendements faradiques en zinc, cuivre et fer.

j (A/m^2)	%Zn	%Fe	%Cu	Rend. (%)	j Zn (A/m^2)	j Fe (A/m^2)	j Cu (A/m^2)
140	23,4 ± 3	11,0 ± 3	62,1 ± 3	21,1 ± 3	6,9 ± 0,1	3,2 ± 0,1	18,3 ± 0,1
340	23,5 ± 3	26,8 ± 3	47,3 ± 3	37,0 ± 3	29,5 ± 0,1	33,7 ± 0,1	59,5 ± 0,1
640	44,5 ± 3	23,9 ± 3	30,3 ± 3	82,0 ± 3	233,7 ± 0,1	125,5 ± 0,1	159,1 ± 0,1
840	58,3 ± 3	17,8 ± 3	20,9 ± 3	87,0 ± 3	425,9 ± 0,1	130,4 ± 0,1	153,1 ± 0,1
960	69,2 ± 3	17,0 ± 3	12,0 ± 3	66,0 ± 3	438,6 ± 0,1	107,9 ± 0,1	76,2 ± 0,1

5.6.3 Influence de la température

5.6.3.1 Conditions opératoires

Généralement, les réactions d'électrolyse nécessitent un apport en énergie thermique pour avoir lieu. Par conséquent, l'augmentation de la température augmente la vitesse de réaction. En effet, plus la température augmente, plus la conductivité électrolytique augmente.

Afin de comprendre l'influence de la température sur les rendements faradiques, trois températures ont été testées : 20°C, 40°C et 80°C. Les essais ont été effectués à une densité de courant de 840 A/m^2 pendant 30 minutes (surface d'électrode 15,7 cm^2). La composition chimique de la solution employée pour ces essais est présentée dans le Tableau 5-16.

Tableau 5-16 : Composition chimique de la solution électrolytique employée

	Fe	Zn	Al	Cu	Ca	S	Pb
Concentration (g/L)	26,1 ± 0,1	17,8 ± 0,1	1,24 ± 0,02	0,37 ± 0,01	1,60 ± 0,01	53,3 ± 0,01	0,31 ± 0,01

5.6.3.2 Rendements faradiques

Les résultats sont présentés dans la Figure 5-15. Cette figure montre que les rendements faradiques sont proches de 89% pour des températures inférieures ou égales à 40°C, alors qu'à 80°C, le rendement est de l'ordre de 69% : il est probable que le dégagement d'hydrogène, réaction entrant en compétition avec les électrodépositions de Fe et de Zn, soit accéléré par l'élévation de température. Il s'agit donc à la fois des réactions en concurrence et en synergie comme rapporté dans les travaux de Wiart et al. [147]. Ces résultats indiquent qu'il est préférable de travailler à températures ambiantes ou modérées pour produire des alliages Fe/Zn.

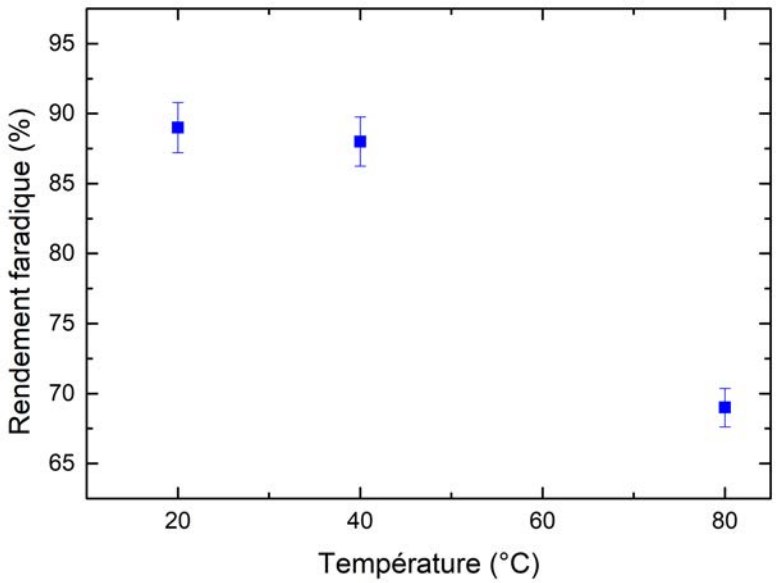


Figure 5-15 : Évolution du rendement faradique global (masse du dépôt) en fonction de la température à pH = 2,3 et une densité de courant de 840 A/m^2.

La variation de la tension de cellule en fonction de la température est présentée sur la Figure 5-16. On remarque que, plus la température augmente, plus le potentiel de cellule augmente. Ceci est probablement lié au fait que l'augmentation de la température favorise la production d'hydrogène qui à son tour augmente la tension de cellule.

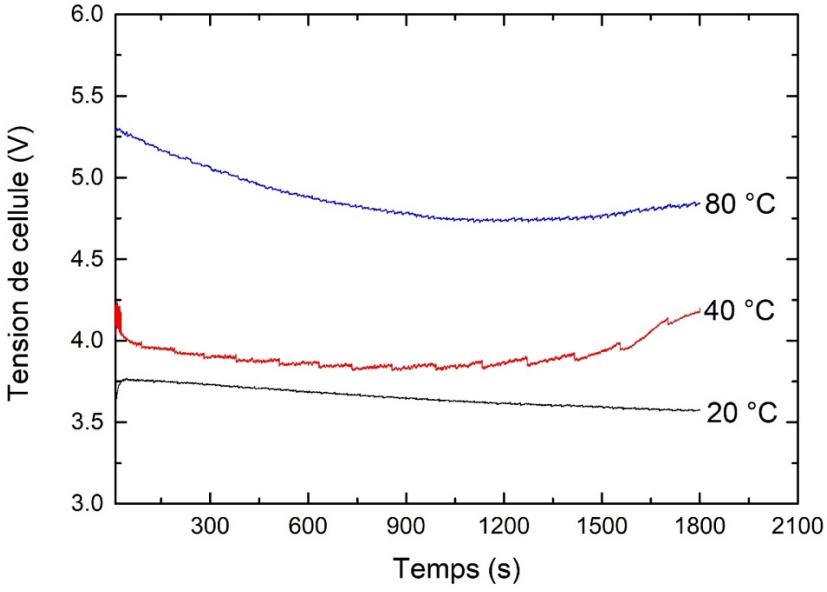


Figure 5-16 : Variation de la tension de la cellule en fonction de la densité de la température (chronopotentiométrie) à j = 840 A/m^2 et pH = 2,3.

5.6.3.3 Composition chimique des dépôts électrolytiques

Les compositions chimiques des dépôts obtenus en fonction de la température ont été déterminées par analyse ICP-AES. Les résultats de cette analyse, présentés sur la Figure 5-17, montre qu'à température ambiante, le dépôt électrolytique contient 30% en cuivre, 17% en fer et 51% en zinc. La teneur en zinc augmente de 50% à 73% pour des températures de 20°C à 40°C. Cependant, de 40°C à 80°C, on ne remarque pas d'augmentation notable de la teneur en zinc car on obtient un dépôt contenant 74% en zinc à 80°C. On remarque qu'à 20°C le dépôt contient 17% en fer. A 40°C et 80°C, la teneur en fer était de l'ordre de 26% en masse du dépôt. A température ambiante, le dépôt contient davantage de cuivre (30%) alors qu'à 40°C et à 80°C, on obtient des dépôts dont la teneur en cuivre était nettement plus faible, proche de 6%.

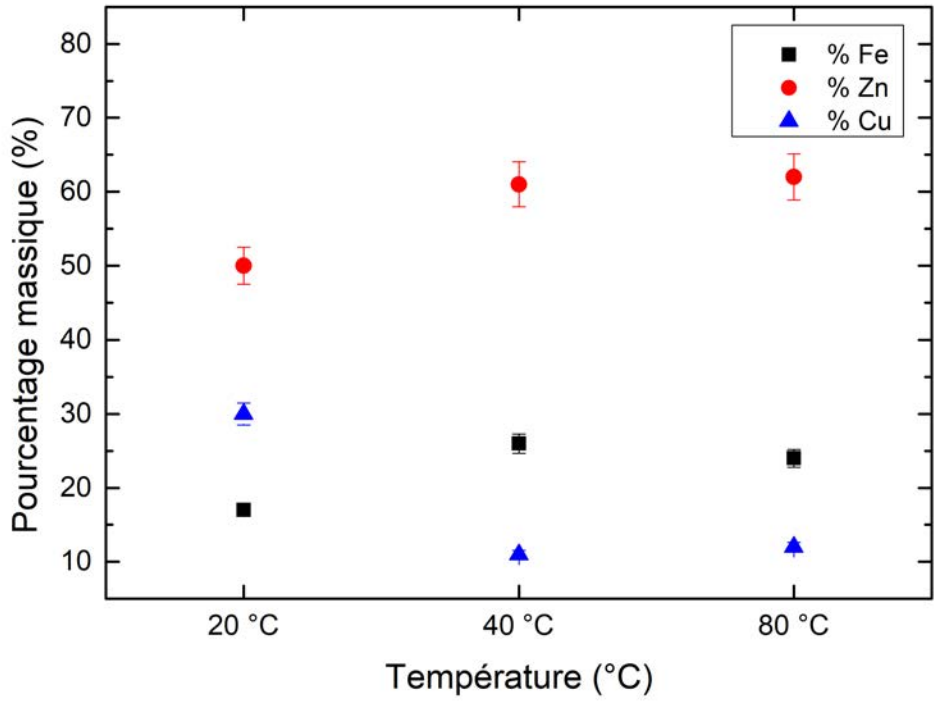


Figure 5-17: Composition chimique des dépôts en fonction de la température, j = 840 A/m^2, pH 2,3.

Les valeurs de densité de courant limite (j_L) sont alors présentées dans le Tableau 5-17. Il est à noter que la densité de courant ne dépend pas de la température du système : elle ne dépend que de la concentration des espèces et de leurs valences respectives.

Tableau 5-17 : Valeurs de densité de courant limite (A/m^2)

	Fe	Zn	Cu
Concentration (g/L)	26,1 ± 0,2	17,8 ± 0,1	0,37 ± 0,01
$_{iL}$ (A/m^2)	4497,0 ± 0,1	3066,9 ± 0,1	63,8 ± 0,1

La densité de courant partielle de chaque espèce présente dans l'alliage peut être calculée à partir de l'équation (55). Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 5-18.

Tableau 5-18 : Calcul des courants partiels d'électrodéposition des espèces

	20 °C	40 °C	80 °C
Rendement (%)	89	88	69
% Fe	17	26	24
% Zn	50	61	62
% Cu	30	11	12
j_{Fe} (A/m^2)	127,1± 0,1	192,2 ± 0,1	139,1 ± 0,2
j_{Zn} (A/m^2)	373,8 ± 0,2	450,9 ± 0,1	125,0 ± 0,1
j_{Cu} (A/m^2)	224,3 ± 0,3	81,3 ± 0,1	62,5 ± 0,1

5.6.4 Essais d'élimination du cuivre par électrodéposition

L'objectif de ces essais était de prouver la faisabilité de la méthode sur une longue durée. Pour ce faire, trois séries d'essais avaient été effectuées pour (i) électrodéposer du cuivre dans un premier temps, (ii) produire un dépôt contenant principalement du fer et très peu du cuivre et enfin (ii) effectuer un dépôt contenant principalement du zinc et du fer.

5.6.4.1 Composition chimique de la solution initiale (ICP-AES)

La composition chimique de la solution employée dans ces essais a été déterminée par ICP-AES (Tableau 5-19).

Tableau 5-19 : Composition chimique de la solution employée

	Fe	Zn	Cu	Al	Ca	S
Concentration (g/L)	45,8 ± 0,2	28,1 ± 0,2	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,6 ± 0,12	70,5 ± 0,2
Masse molaire (g/mol)	55,8 ± 0,2	65,4 ± 0,2	63,5 ± 0,2	26,9 ± 0,2	40,1 ± 0,2	32,1 ± 0,2
Concentration (mol/L)	0,82 ± 0,12	0,43 ± 01	0,02± 0,01	0,05 ± 0,02	0,01 ± 0,02	2,20 ± 0,2
Concentration (mol/m^3)	820,7 ± 0,8	429,8 ± 0,2	18,3 ± 0,2	50,4 ± 0,2	13,9 ± 0,2	2198,0 ± 0,2
j_L (A/m^2)	7919,1 ± 0,2	4147,5 ± 0,2	176,4 ± 0,2	ND	ND	ND

5.6.4.2 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique a été effectuée pour voir le comportement électrochimique des espèces présentes dans l'électrolyte. Les essais ont été conduits sur des volumes de 500 mL à 40°C sur une surface d'électrode de 24 cm^2. La vitesse de balayage était fixée à 20 mV/s et les matériaux d'électrodes sont présentés dans le Tableau 5-20 et les résultats de voltamétries cycliques sont présentés sur la Figure 5-18.

Tableau 5-20 : Matériaux d'électrodes employés (référence Ag/AgCl)

Numéro d'essai	Électrode de travail	Électrode auxiliaire
1	Titane platiné	Titane platiné
2	Graphite	Titane platiné
3	Graphite	Titane platiné

L'essai 1 avait pour but d'électrodéposer du cuivre alors que les essais 2 et 3 avaient été effectués pour produire des alliages Fe/Zn pauvres en cuivre. Il convient de souligner que le test 1 a été effectué sur une cathode en titane platinée alors que les tests 2 et 3 ont été effectués sur une cathode en graphite. Dans les deux cas, la surface active de la cathode était de 24 cm^2. Sur cette figure, on observe que la voltamétrie cyclique 2 ne commence pas au point j = 0 ; cela s'explique par un fort bruit de fond du à l'utilisation du booster (10 A).

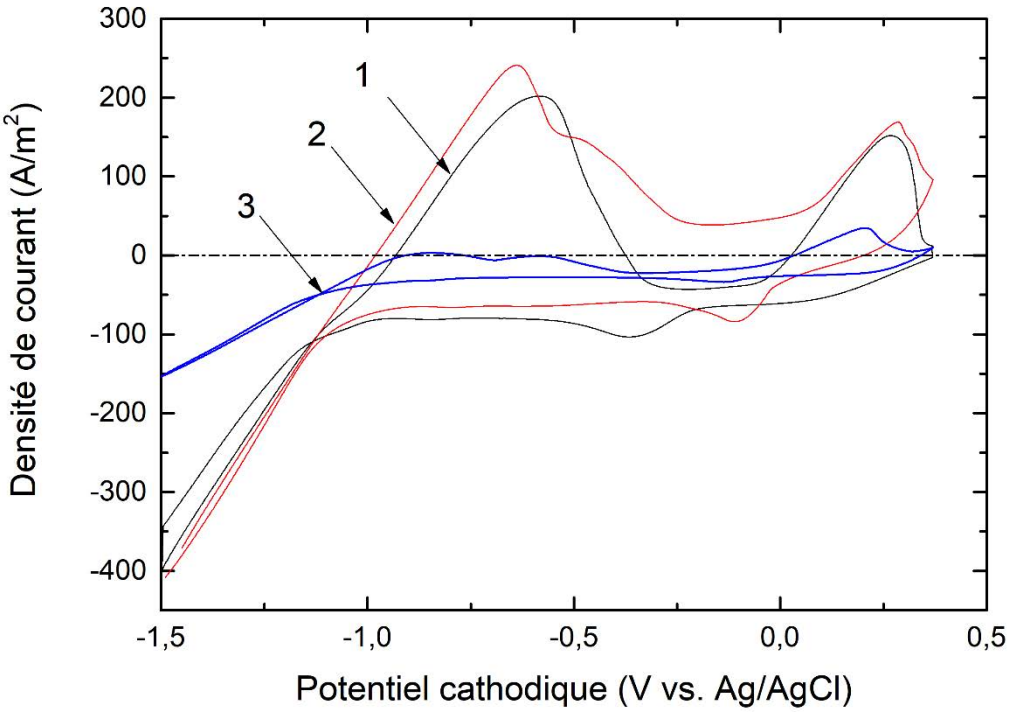


Figure 5-18 : Etude par voltamétrie cyclique de la solution avant électrodéposition (20 mV/s, 40°C, 0 rpm, électrode de travail en Ti/Pt, électrode auxiliaire en Ti/Pt et une électrode de référence en Ag/AgCl). Les numéros correspondent aux essais du Tableau 5-20.

5.6.4.3 Électrodépositions successives

Puisque les cations cuivre sont en concentration très inférieure à celles des cations de fer et de zinc, il est préférable d'appliquer une densité de courant nettement inférieure lors du premier dépôt visant à produire principalement de cuivre, que pour la réalisation de dépôts suivants, avec de plus fortes teneurs de fer et en zinc. En toute rigueur, pour l'essai 1, la densité de courant appliquée doit être inférieure à celle du courant limite diffusionnel des cations Cu^{2+}, estimée précédemment à 150 A/m^2. Ainsi, nous avons choisi de réaliser ce premier dépôt (Essai 1) à 100 A/m2. Pour les deux dépôts suivants (Essais 2 et 3), que l'on souhaitait plus riches en fer et en zinc, et nous avons ainsi une densité de courant plus élevée, ici choisie à 400 A/m^2, ordre

de grandeur envisageable pour un dépôt d'alliage Zn/Fe [114]. La température du bain électrolytique a été fixée à 40°C.

5.6.4.3.1 Chronopotentiométrie

Les trois essais ont été effectués par chronopotentiométrie, c'est-à-dire à courant fixe (Figure 5-19). La variation des potentiels cathodiques (montage à trois électrodes), présentés en échelle logarithmique à cause des durées très différentes, montre que pour le premier test, le potentiel cathodique était autour de 0 V vs. Ag/AgCl. Cela signifie que le dépôt devrait être principalement composé de cuivre. En ce qui concerne les dépôts 2 et 3, on observe une diminution du potentiel au cours du temps qui témoigne d'un appauvrissement de la solution. Pour le dépôt 2, on observe que le potentiel de la cathode varie de -1,4 à -1,1 V vs. Ag/AgCl : cela montre qu'on produit du zinc et fer, mais aussi de l'hydrogène (en faible quantité). Après le dépôt 2, la cathode a été retirée pour récupérer le dépôt puis elle a été lavée et nettoyée. Ensuite, le dépôt 3 a été effectué sur la solution de l'étape 2 à la même densité de courant de 400 A/m^2. La courbe de chronopotentiométrie de l'essai 3 montre que le dépôt s'effectuait de manière stable à un potentiel de -1,6 V vs. Ag/AgCl dans un premier temps, puis on observe une chute du potentiel vers – 1,8 à -1,67 V vs. Ag/AgCl. Un saut de pic avait été observé au bout de 4,8 heures : ce dernier peut être attribué à un détachement de dépôt de la cathode, phénomène fréquent en électrodéposition.

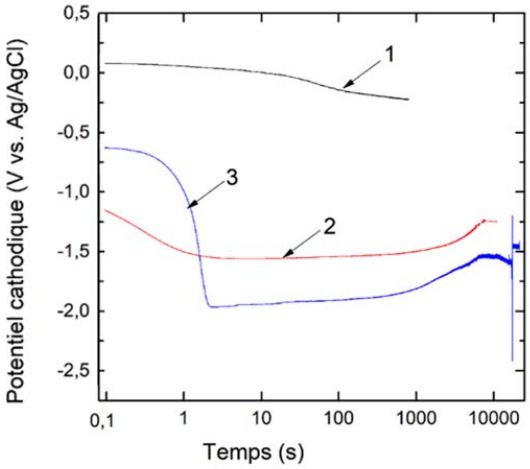


Figure 5-19 : Suivi de la variation du potentiel cathodique en fonction du temps (1) : 100 A/m^2, 40°C, 400 rpm, cathode en Ti/Pt, anode en Ti/Pt, 800 s , (2) : 400 A/m^2, 40°C, 400 rpm, cathode en graphite, anode en Ti/Pt, 3 heures ; (3) : 400 A/m^2, 40°C, 400 rpm, cathode en graphite, anode en Ti/Pt, 6 heures.

5.6.4.3.2 Composition chimique de la solution finale

A la fin de l'essai, un échantillon a été prélevé pour déterminer la composition chimique de l'électrolyte par ICP-AES (Tableau 5-21). Les résultats présentés dans ce tableau montrent un appauvrissement de la solution dans le temps. En effet, on constate que la concentration du fer diminue de 45,8 g/L à 34,9 g/L soit un taux d'extraction d'environ 24 %. On observe également une baisse de concentration en zinc du même ordre de grandeur que le fer. Par rapport au cuivre, on remarque une extraction de plus de 90% en masse.

Tableau 5-21: Composition chimique des solutions après électrodéposition (test 3)

	Fe (g/L)	Zn (g/L)	Cu (g/L)	Al (g/L)	Ca (g/L)	S (g/L)
Solution i	45,8 ± 0,2	28,1 ± 0,2	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,6 ± 0,2	70,5 ± 0,2
Solution f	34,9 ± 0,2	20,4 ± 0,2	0,09 ± 0,02	1,4 ± 0,2	0,599 ± 0,2	70,4 ± 0,2
% Extraction	23,8 ± 0,2	27,4 ± 0,2	92,5 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,2	0,1 ± 0,1

5.6.4.3.3 Composition chimique des dépôts

Les dépôts électrolytiques ont été rincés abondamment, puis séchés et analysés par ICP-AES (Figure 5-20). Le premier dépôt à 100 A/m^2 contient environ 65,6% du cuivre et seulement 19,8 et 14% en zinc. Quant aux essais 2 et 3, on remarque que les dépôts contiennent respectivement 22,1 et 13% en cuivre. Ces derniers contiennent également 28 et 32% en fer ainsi que 38,4 et 40, 2% en zinc.

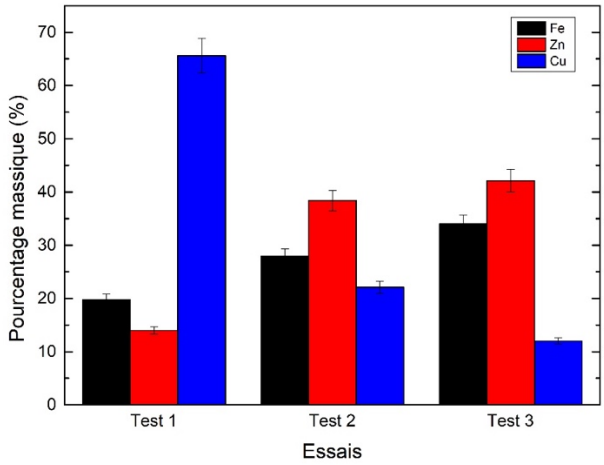


Figure 5-20: Composition chimique des dépôts obtenus à l'issue de ces trois essais

Les photographies des cathodes présentant les dépôts sont données en Figure 5-21. Le premier dépôt a été effectué sur une courte période de 800 secondes. La masse produite était donc très faible, d'où une mauvaise visibilité du dépôt sur la cathode. En ce qui concerne les dépôts 2 et 3, on observe des morphologies identiques. En effet, dans les deux cas les dépôts présentent une surface rugueuse et dendritique.

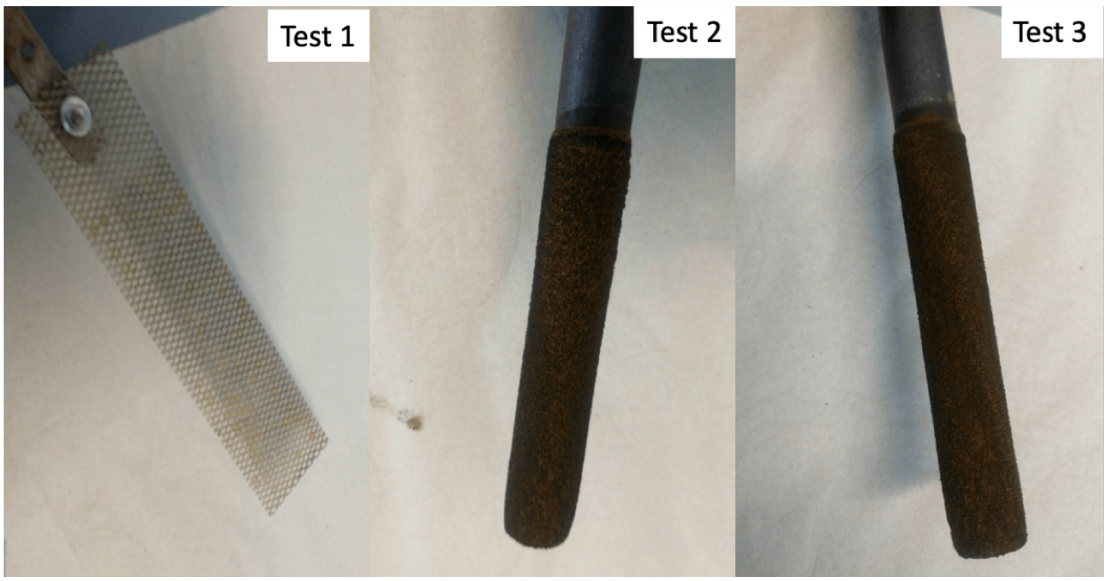


Figure 5-21 : Aspects morphologiques des dépôts

5.7 Conclusions et perspectives

Le but de ce travail était de développer une nouvelle voie de valorisation des sous-produits de l'hydrométallurgie du zinc appelés « jarosite ». La démarche expérimentale mise en place a permis de lixivier le fer, le zinc et cuivre d'une part et d'autre part de produire un résidu solide riche en plomb qui pourrait être employé dans les industries du plomb. La démarche expérimentale consistait en quatre étapes différentes, le but étant pour chaque étape d'en déterminer les conditions opératoires optimales :

(i) La première étape, lixiviation de la jarosite, a conduit à la mise en solution du fer et du zinc et du cuivre. Les conditions opératoires étudiées ont été la température, la concentration en acide et le rapport solide/liquide. Les meilleures concentrations en fer et en zinc ont été observées pour une concentration d'acide sulfurique égale à 1,5 M ; un rapport solide/liquide 3/10 (g/mL) et une température de 80°C.

(ii) La seconde étape : lixiviation de la blende, a été effectuée pour réduire les ions ferriques en ions ferreux par ajout d'un concentré de sulfure de zinc (blende) et enrichir le milieu en zinc.

(iii) La troisième étape : cémentation du cuivre, cette étape devait permettre de réduire les ions cuivre Cu^{2+} en cuivre métallique par ajout d'une poudre de zinc métallique. Cependant, aucune variation de cuivre n'a été observée ; ceci s'explique par le fait que la concentration en cuivre dans la solution était initialement trop faible pour permettre une bonne efficacité de cette opération.

(iv) La dernière étape : électrodéposition du Fe/Zn, cette étape a consisté à électrodéposer un alliage Fe/Zn sous forme électrolytique. Le rendement faradique global, obtenu sur la base de la masse du dépôt dans les conditions optimales (840 A/m^2 et 20°C), étaient de l'ordre de 89%.

(v) Enfin, une étude de faisabilité d'électrodéposition sélective du cuivre et du zinc a été effectuée. La méthode consiste à déposer sélectivement le cuivre à faible densité de courant, puis à réaliser d'autres dépôts à plus forte densité de courant, de manière à obtenir des alliages Zn/Fe avec une teneur en cuivre la plus faible possible.

Pour valider la viabilité du procédé, plusieurs propositions peuvent être émises :

- Faire des lixiviations de la jarosite sur des périodes plus longues, typiquement sur une semaine. Cela devrait permettre de déterminer avec exactitude la quantité d'acide sulfurique nécessaire.
- Tamiser les échantillons de jarosite, puis effectuer des lixiviations sur des lots ayant la même granulométrie. En effet, la cinétique de dissolution est intimement liée à la granulométrie des particules : plus une particule est grosse, plus elle se dissout lentement alors que c'est le contraire pour les particules fines. Donc avoir une même granulométrie permettrait de définir un modèle exact de la dissolution de la jarosite.
- L'étape de cémentation pourrait être supprimée en raison de la faible concentration en cuivre dans le milieu.
- L'électrodéposition devrait être testée dans des cellules à membranes. Cela devrait permettre d'éviter le couplage galvanique des ions ferriques et ferreux entre l'anode et la cathode. Par ailleurs, le procédé de séparation des métaux contenus dans la jarosite par électrodépositions successives doit être étudiée de manière plus approfondie, en particulier pour appauvrir plus efficacement en ions Cu^{2+} la solution électrolytique.

6 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

6.1 Conclusions générales

Le développement des nouveaux procédés dans le secteur de la valorisation des résidus miniers doit être une priorité pour les industriels et les états. Ce projet de thèse avait pour objectif de développer des nouveaux procédés de valorisation des résidus miniers riches en fer par des techniques électrochimiques. Pour ce faire, deux types de résidus ont été étudiés : les boues rouges et la jarosite. Les échantillons ont d'abord été analysés par différentes techniques (ICP-AES, MEB/EDX, analyse granulométrique et DRX) pour déterminer leurs compositions chimiques et minéralogiques et leur distribution granulométrique. Le comportement thermodynamique (solubilité) des espèces présentes dans les boues rouges et la jarosite a également été étudié à l'aide du logiciel thermodynamique PHREEQC.

- **Valorisation des boues rouges**

Ces travaux ont porté sur la production de fer électrolytique à partir de résidus de production d'alumine (boues rouges). Les boues rouges étudiées avaient une granulométrie de 0,2 à environ 200 µm et contenaient principalement du Fe, Si, Al, Ti et Na sous forme d'hématite, d'aluminosilicates et de pérovskite. Les voltamogrammes, effectués sur des suspensions de boues rouges et d'hématite commerciale dans un milieu NaOH 12,5 mol/L à 110 °C, ont montré l'occurrence de (i) la réduction des ions ferriques à -1,27 V et -1,32 V vs. Ag /AgCl pour l'hématite et les boues rouges respectivement et (ii) la réduction des particules à -1,43 V et - 1,44 V par rapport à Ag/AgCl pour l'hématite et les boues rouges. Par la suite, des expériences d'électrodéposition ont été menées par chronopotentiométrie (milieu NaOH 12,5 mol/L à 110°C) avec des boues rouges et de l'hématite commerciale. L'influence de la densité du courant, du rapport solide/liquide, de la concentration en NaOH, de la présence d'aluminosilicates et de vanadium a été étudiée pour optimiser le procédé et une meilleure compréhension. Le meilleur rendement faradique était de 72% à 41 A/m² avec des boues rouges. À 1000 A/m², ce rendement n'était que de 20,5% pour les boues rouges, alors qu'il dépassait 80% pour l'hématite. Nous pensons que les particules de boue rouge n'ont pas la même réactivité électrochimique que l'hématite commerciale, notamment en raison de la présence d'impuretés, comme l'indiquent les résultats de l'étude sur l'influence des aluminosilicates. En effet, les résultats obtenus indiquent que les rendements faradiques chutent progressivement de 85% pour 0% de métakaolin à seulement 38% lorsque la suspension contenait 30% de

métakaolin et 70% d'hématite. Le fer obtenu avait un degré de pureté supérieure à 97% pour les boues rouges et l'hématite.

- **Valorisation de la jarosite**

Le but de ce travail était de développer une nouvelle voie de valorisation des sous-produits de l'hydrométallurgie du zinc appelés « jarosite ». Pour ce faire, nous avions élaboré un schéma de traitement comportant plusieurs étapes (lixiviation, réduction du fer ferrique en fer ferreux, cémentation, électrodéposition) pour extraire le fer et le zinc contenus dans ce résidu. Cette démarche expérimentale a permis, dans un premier temps, de lixivier le fer, le zinc et cuivre d'une part et d'autre part de produire un résidu solide riche en plomb. Les meilleurs rendements de lixiviation (30% en masse en fer et 33% massique en zinc) ont été obtenus pour une concentration d'acide sulfurique égale à 1,5 M, un rapport solide/liquide 3/10 (g/mL) et une température de 80°C pendant 7 heures. La seconde étape portait sur la lixiviation de la blende dans le but d'enrichir la solution provenant de la première étape et de réduire les ions ferriques en ions ferreux. La cinétique de lixiviation avait été suivie à l'aide d'une électrode redox en Ag/AgCl. Le rapport molaire optimal ZnS/Fe était de 0,7 à une température de 50°C. Une cémentation du cuivre, à l'aide d'une poudre de zinc, a été effectuée dans le but d'éliminer le cuivre avant l'étape d'électrodéposition. Pour optimiser les conditions opératoires, l'influence du ratio molaire Zn/Cu et du pH ont été étudiée. Cependant, aucune variation de concentration en cuivre dans la solution n'a été observée. Nous soupçonnons que l'on soit à la limite de la méthode de la cémentation en raison de la faible concentration en cuivre dans la solution (entre 0,7 g/L). Les alliages obtenus par électrodéposition, dans les conditions optimales (840 A/m^2 à 20 °C), contiennent 58,3% en zinc, 17,8% en fer et 20,9% en cuivre. L'analyse morphologique des dépôts a montré qu'ils se présentent sous forme des dendrites avec des coloration grise à noire. Nos expérimentations ont permis de montrer qu'il est possible de produire plusieurs alliages dont la composition chimique dépend des conditions opératoires (composition de la solution, densité de courant, température).

6.2 Perspectives

Les résultats présentés dans ce travail sont encourageants quant aux objectifs fixés, mais plusieurs voies d'amélioration, à court et moyen terme, peuvent être proposées.

A court terme, nous suggérons de travailler avec des échantillons ayant presque la même granulométrie. Pour ce faire, on pourrait par exemple broyer et tamiser les échantillons avant les étapes de lixiviation (jarosite) et d'électrodéposition (boues rouges).

Aussi, les compositions chimiques des résidus employés dans cette étude ont été déterminées par analyses ICP-AES. Il serait judicieux d'effectuer, à moyen terme, des affinements Rietveld pour quantifier les différentes phases minéralogiques contenues dans les boues rouges, la jarosite et la blende.

En plus, nos essais ont été effectués en conditions statiques, il serait très intéressant de tester l'électrodéposition en conditions dynamiques (renouvellement du bain au voisinage de la cathode par exemple) permettrait d'améliorer les rendements faradiques. On peut également employer des cellules à membranes pour contrôler les boucles électrochimiques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}.

Dans le cas de boues rouges, l'influence des aluminosilicates a été étudiée par dopage de l'hématite avec un aluminosilicate commerciale (métakaolin). Il s'est avéré que ce dernier soit soluble en milieu NaOH 12,5 mol/L à 110°C. Nous pensons qu'employer des aluminosilicates identiques à ceux rencontrés dans les boues rouges permettrait de confirmer ou d'infirmer leur influence sur la réduction électrochimique du fer dans nos conditions opératoires.

Aussi, recourir à l'utilisation de l'impédance électrochimique pour la caractérisation de l'électrolyte, ce qui permettrait d'améliorer de mieux cerner les mécanismes d'électrodéposition du fer dans ces conditions.

A moyen et long terme, une étude technico-économique globale devrait permettre d'évaluer la viabilité de ces deux projets (boues rouges et jarosite).

Nous espérons avoir posé la première pierre dans le domaine de la valorisation des boues rouges et de la jarosite par des techniques électrochimiques respectueuses de l'environnement. Enfin, nous recommandons que ce travail soit poursuivi en étudiant notamment les recommandations formulées.

Références bibliographiques

[1] E. Poulin, « Transformation et valorisation des boues rouges de l'industrie de l'aluminium en tant qu'agent de déphosphatation. », Master dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec, 2005.

[2] K. J. Bayer, « Process of obtaining alumina », Patent. US382505A, mai 08, 1888.

[3] B. Yuan, O. E. Kongstein, et G. M. Haarberg, « Electrowinning of iron in aqueous alkaline solution using a rotating cathode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. D64, 2009, doi: 10.1149/1.3039998.

[4] A. Allanore, H. Lavelaine, G. Valentin, J. P. Birat, et F. Lapicque, « Electrodeposition of metal iron from dissolved species in alkaline media », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 12, p. E187-E193, 2007, doi: 10.1149/1.2790285.

[5] V. Feynerol, « Traitement de minerais de fer par lixiviation alcaline suivi de leur électrolyse en milieu alcalin », thesis, Université de Lorraine, 2018.

[6] A. Maihatchi *et al.*, « Electrolytic iron production from alkaline suspensions of solid oxides: compared cases of hematite, iron ore and iron-rich Bayer process residues », *J. Electrochem. Sci. Eng.*, janv. 2020, doi: 10.5599/jese.751.

[7] R. Musset, « La métallurgie du zinc », *Ann. Géographie*, vol. 44, n° 250, p. 440-442, 1935.

[8] A. Salah, « Extraction de Zinc dans les résidus solides de la lixiviation par Procédé Jarosite en utilisant les sels alcalins. (Société ALZINC) », Mémoire, Université de Tlemcen, 2011.

[9] S. Ju *et al.*, « Thermodynamics of leaching roasted jarosite residue from zinc hydrometallurgy in NH4Cl system », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 23, n° 4, p. 1179-1183, avr. 2013, doi: 10.1016/S1003-6326(13)62581-9.

[10] G. Jiang *et al.*, « Recovery of valuable metals from zinc leaching residue by sulfate roasting and water leaching », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 27, n° 5, p. 1180-1187, mai 2017, doi: 10.1016/S1003-6326(17)60138-9.

[11] I. Alp, H. Deveci, et H. Süngün, « Utilization of flotation wastes of copper slag as raw material in cement production. », *J. Hazard. Mater.*, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.056.

[12] C. Arslan et F. Arslan, « Recovery of copper, cobalt, and zinc from copper smelter and converter slags », *Hydrometallurgy*, vol. 67, n° 1, p. 1-7, déc. 2002, doi: 10.1016/S0304-386X(02)00139-1.

[13] A. N. Banza, E. Gock, et K. Kongolo, « Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction », *Hydrometallurgy*, vol. 67, n° 1, p. 63-69, déc. 2002, doi: 10.1016/S0304-386X(02)00138-X.

[14] M. Taneez et C. Hurel, « A review on the potential uses of red mud as amendment for pollution control in environmental media », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, n° 22, p. 22106-22125, août 2019, doi: 10.1007/s11356-019-05576-2.

[15] A. Agrawal, K. K. Sahu, et B. D. Pandey, « Solid waste management in non-ferrous industries in India », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 42, n° 2, p. 99–120, 2004, doi: 10.1016/j.resconrec.2003.10.004.

[16] K. Lim et B. Shon, « Metal components (Fe , Al , and Ti) recovery from red mud by Sulfuric acid leaching assisted with ultrasonic waves », *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, p. 1-8, 2015.

[17] B. A. Bogatyrev, V. V. Zhukov, et Yu. G. Tsekhovsky, « Formation conditions and regularities of the distribution of large and superlarge bauxite deposits », *Lithol. Miner. Resour.*, vol. 44, n° 2, p. 135-151, mars 2009, doi: 10.1134/S0024490209020035.

[18] B. A. Bogatyrev et V. V. Zhukov, « Bauxite provinces of the world », *Geol. Ore Depos.*, vol. 51, n° 5, p. 339, nov. 2009, doi: 10.1134/S1075701509050018.

[19] « Minerals Yearbook - Metals and Minerals ». https://www.usgs.gov/centers/nmic/minerals-yearbook-metals-and-minerals (consulté le nov. 06, 2019).

[20] F. M. Meyer, « Availability of Bauxite Reserves », *Nat. Resour. Res.*, vol. 13, n° 3, p. 161-172, sept. 2004, doi: 10.1023/B:NARR.0000046918.50121.2e.

[21] P. B. Cusack, R. Courtney, M. G. Healy, L. M. T. O' Donoghue, et É. Ujaczki, « An evaluation of the general composition and critical raw material content of bauxite residue in a storage area over a twelve-year period », *J. Clean. Prod.*, vol. 208, p. 393-401, janv. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.083.

[22] R. F. Schulte et N. K. Foley, « Compilation of gallium resource data for bauxite deposits », U.S. Geological Survey, Reston, VA, USGS Numbered Series 2013-1272, 2014. Consulté le: oct. 29, 2019. [En ligne]. Disponible sur: http://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr20131272.

[23] B. Husson, G. Escadeillas, A. Carles-Gibergues, et A. Vaquier, « Stratégie d'étude des déchets et sous-produits: valorisation ou mise en décharge », *Rev. Fr. Génie Civ.*, vol. 2, n° 8, p. 985-997, janv. 1998, doi: 10.1080/12795119.1998.9692223.

[24] W. M. Mayes *et al.*, « Advances in understanding environmental risks of red mud after the ajka spill, Hungary », *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, n° 4, p. 332-343, déc. 2016, doi: 10.1007/s40831-016-0050-z.

[25] M. Mišík *et al.*, « Red mud a byproduct of aluminum production contains soluble vanadium that causes genotoxic and cytotoxic effects in higher plants », *Sci. Total Environ.*, vol. 493, p. 883-890, sept. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.06.052.

[26] Y. Guo, J. Gao, H. Xu, K. Zhao, et X. Shi, « Nuggets production by direct reduction of high iron red mud », *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 20, n° 5, p. 24-27, mai 2013, doi: 10.1016/S1006-706X(13)60092-8.

[27] G. Li, B. Deng, J. Zeng, Z. Li, et T. Jiang, « Extraction of alumina from the magnetic separation tailings derived from reductive roasting of bauxite residue », in *Light Metals 2016*, E. Williams, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2016, p. 97-102.

[28] A. Atasoy, « The comparison of the bayer process wastes on the base of chemical and physical properties », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 90, n° 1, p. 153–158, 2007, doi: 10.1007/s10973-005-7671-y.

[29] N. A. Raspopov, V. P. Korneev, V. V. Averin, Yu. A. Lainer, D. V. Zinoveev, et V. G. Dyubanov, « Reduction of iron oxides during the pyrometallurgical processing of red mud », *Russ. Metall. Met.*, vol. 2013, n° 1, p. 33-37, janv. 2013, doi: 10.1134/S0036029513010114.

[30] Y. Liu et R. Naidu, « Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals », *Waste Manag.*, vol. 34, n° 12, p. 2662-2673, déc. 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2014.09.003.

[31] X. Li *et al.*, « Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, n° 5, p. 1342-1347, oct. 2009, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60447-1.

[32] W. Liu, J. Yang, et B. Xiao, « Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from alumosilicate residues », *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, n° 1, p. 474-478, janv. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.03.122.

[33] D. Uzun et M. Gülfen, « Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution », *Indian J. Chem. Technol.*, 2007, Consulté le: janv. 29, 2020. [En ligne]. Disponible sur: http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/1119.

[34] D. Das et K. Pramanik, « A study on chemical leaching of iron from red mud using sulphuric acid », *Res. J. Chem. Environ.*, vol. 17, p. 50-56, juill. 2013.

[35] B. Mishra, A. Staley, et D. Kirkpatrick, « Recovery of value-added products from red mud », *Min. Metall. Explor.*, vol. 19, n° 2, p. 87-94, mai 2002, doi: 10.1007/BF03403261.

[36] S. Reid, J. Tam, M. Yang, et G. Azimi, « Technospheric mining of rare earth elements from bauxite residue (red mud): process optimization, kinetic investigation, and microwave pretreatment », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, p. 1-9, nov. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-15457-8.

[37] X. Zhang, K. Zhou, W. Chen, Q. Lei, Y. Huang, et C. Peng, « Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach », *J. Cent. South Univ.*, vol. 26, n° 2, p. 458-466, févr. 2019, doi: 10.1007/s11771-019-4018-6.

[38] C. R. Borra, B. Blanpain, Y. Pontikes, K. Binnemans, et T. Van Gerven, « Recovery of rare earths and other valuable metals from bauxite residue (red mud): a review », *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, n° 4, p. 365-386, déc. 2016, doi: 10.1007/s40831-016-0068-2.

[39] C. R. Borra, Y. Pontikes, K. Binnemans, et T. Van Gerven, « Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) », *Miner. Eng.*, vol. 76, p. 20-27, mai 2015, doi: 10.1016/j.mineng.2015.01.005.

[40] R. M. Rivera, B. Ulenaers, G. Ounoughene, K. Binnemans, et T. Van Gerven, « Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching », *Miner. Eng.*, vol. 119, p. 82-92, avr. 2018, doi: 10.1016/j.mineng.2018.01.023.

[41] C. Liu, Y. Li, Z. Luan, Z. Chen, Z. Zhang, et Z. Jia, « Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud », *J. Environ. Sci.*, vol. 19, n° 10, p. 1166-1170, janv. 2007, doi: 10.1016/S1001-0742(07)60190-9.

[42] D. Mohan et C. U. Pittman, « Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review », *J. Hazard. Mater.*, vol. 142, n° 1, p. 1-53, avr. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.

[43] H. Soner Altundoğan, S. Altundoğan, F. Tümen, et M. Bildik, « Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud », *Waste Manag.*, vol. 20, n° 8, p. 761-767, déc. 2000, doi: 10.1016/S0956-053X(00)00031-3.

[44] J. Pradhan, S. N. Das, et R. S. Thakur, « Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 217, n° 1, p. 137-141, sept. 1999, doi: 10.1006/jcis.1999.6288.

[45] C. Klauber, M. Gräfe, et G. Power, « Bauxite residue issues : II . options for residue utilization », *Hydrometallurgy*, vol. 108, n° 1-2, p. 11–32, 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.007.

[46] N. ESSAIDI, « Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes », Université de Limoges, 2013.

[47] D. Wetshondo Osomba, « Caractérisation et valorisation des matériaux argileux de la Province de Kinshasa (RD Congo) », Thèse, Université de Liège, Liège, Belgique, 2012.

[48] M. Ichikuni, « Sur la Dissolution des Minerais Sulfurés en Divers Milieux. IV. Dissolution du Mineral Jaune », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 33, n° 9, p. 1162-1165, sept. 1960, doi: 10.1246/bcsj.33.1162.

[49] F. Poulard *et al.*, « Exploitation minière et traitement des minerais », INERIS, Rapport technique, mars 2017.

[50] « Mine de plomb-zinc 1 du Languedoc | héritage souterrain ». http://www.heritage-souterrain.fr/index.php?/category/63 (consulté le juill. 24, 2018).

[51] USGS, « Données économiques mondiales des minerais et métaux », 2019. http://www.mineralinfo.fr/page/donnees-economiques-mondiales-minerais-metaux (consulté le nov. 20, 2019).

[52] N. G. Barnov, A. A. Lavrinenko, O. G. Lusinyan, et V. V. Chikhladze, « Effect of a crushing technique on lead–zinc ore processing Performance », *J. Min. Sci.*, vol. 53, n° 4, p. 771-777, juill. 2018, doi: 10.1134/S1062739117042765.

[53] P. BLAZY et E.-A. JDID, « Flottation - Mécanismes et réactifs », *Ref : TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, juin 10, 2000. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-tri-et-traitement-des-liquides-et-des-solides-42446210/flottation-j3350/ (consulté le févr. 03, 2020).

[54] J. C. Balarini, L. de O. Polli, T. L. S. Miranda, R. M. Z. de Castro, et A. Salum, « Importance of roasted sulphide concentrates characterization in the hydrometallurgical extraction of zinc », *Miner. Eng.*, vol. 21, n° 1, p. 100-110, janv. 2008, doi: 10.1016/j.mineng.2007.10.002.

[55] P. T. Davey et T. R. Scott, « Removal of iron from leach liquors by the “Goethite” process », *Hydrometallurgy*, vol. 2, n° 1, p. 25-33, juill. 1976, doi: 10.1016/0304-386X(76)90011-6.

[56] K. R. Buban, M. J. Collins, et I. M. Masters, « Iron control in zinc pressure leach processes », *JOM*, vol. 51, n° 12, p. 23-25, déc. 1999, doi: 10.1007/s11837-999-0166-8.

[57] M. Lahtinen, L. Lehtinen, et H. Takala, « Method for precipitating iron from a zinc sulphate solution as hematite », Patent. US7294319B2, nov. 13, 2007.

[58] M. Bestetti, U. Ducati, G. H. Kelsall, G. Li, et E. Guerra, « Use of catalytic anodes for zinc electrowinning at high current densities from purified electrolytes », *Can. Metall. Q.*, vol. 40, n° 4, p. 451-458, janv. 2001, doi: 10.1179/cmq.2001.40.4.451.

[59] P. Guillaume, N. Leclerc, F. Lapicque, et C. Boulanger, « Electroleaching and electrodeposition of zinc in a single-cell process for the treatment of solid waste », *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, n° 1, p. 85-92, mars 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.064.

[60] P. Asokan, M. Saxena, et S. R. Asolekar, « Hazardous jarosite use in developing non-hazardous product for engineering application », *J. Hazard. Mater.*, vol. 137, n° 3, p. 1589-1599, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.054.

[61] N. Štrbac, I. Mihajlović, V. Andrić, Ž. Živković, et A. Rosić, « Kinetic investigations of two processes for zinc recovery from zinc plant residue », *Can. Metall. Q.*, vol. 50, n° 1, p. 28-36, janv. 2011, doi: 10.1179/000844311X552287.

[62] C. Arslan et F. Arslan, « Thermochemical review of jarosite and goethite stability regions at 25 and 95°C », *Turk. J. Eng. Environ. Sci.*, vol. 27, n° 1, p. 45-52, déc. 2002.

[63] S. Ju, Y. Zhang, Y. Zhang, P. Xue, et Y. Wang, « Clean hydrometallurgical route to recover zinc, silver, lead, copper, cadmium and iron from hazardous jarosite residues produced during zinc hydrometallurgy », *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, n° 2, p. 554-558, août 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.05.049.

[64] A. M. Sarmiento, M. A. Caraballo, D. Sanchez-Rodas, J. M. Nieto, et A. Parviainen, « Dissolved and particulate metals and arsenic species mobility along a stream affected by acid mine drainage in the iberian pyrite belt (SW Spain) », *Appl. Geochem.*, vol. 27, n° 10, p. 1944-1952, oct. 2012, doi: 10.1016/j.apgeochem.2012.07.012.

[65] A. Pappu, M. Saxena, et S. R. Asolekar, « Solid wastes generation in India and their recycling potential in building materials », *Build. Environ.*, vol. 42, n° 6, p. 2311-2320, juin 2007, doi: 10.1016/j.buildenv.2006.04.015.

[66] P. Sharma, « Feasibility study of industrial jarosite waste as vital material for construction: positive and negative aspects », *Malays. J. Civ. Eng.*, vol. 28, n° 1, 2016, doi: 10.11113/mjce.v28.160.

[67] B. Zhang, L. Zhu, W. Liu, J. Han, F. Jiao, et W. Qin, « Sulfidation and sulfur fixation of jarosite residues during reduction roasting », *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 50, n° 2, p. 761-771, avr. 2019, doi: 10.1007/s11663-019-01517-z.

[68] H. Yan, L. Chai, B. Peng, M. Li, N. Peng, et D. Hou, « A novel method to recover zinc and iron from zinc leaching residue », *Miner. Eng.*, vol. 55, p. 103-110, janv. 2014, doi: 10.1016/j.mineng.2013.09.015.

[69] L. Chen, « Thermal decomposition characterization of supergene potassium-jarosite and sodium-jarosite minerals from the northern Tibetan Plateau, China », *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 54, n° 2, p. 459-466, août 2017, doi: 10.5277/ppmp1829.

[70] A. H. Kaksonen *et al.*, « Biohydrometallurgical iron oxidation and precipitation: Part II — Jarosite precipitate characterisation and acid recovery by conversion to hematite », *Hydrometallurgy*, vol. 147-148, p. 264-272, août 2014, doi: 10.1016/j.hydromet.2014.04.015.

[71] A. Favier, « Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles », thèse, Université Paris-Est, 2013.

[72] M. M. Walczak, D. A. Dryer, D. D. Jacobson, M. G. Foss, et N. T. Flynn, « pH dependent redox couple: an illustration of the Nernst equation », *J. Chem. Educ.*, vol. 74, n° 10, p. 1195, oct. 1997, doi: 10.1021/ed074p1195.

[73] M. Poux, P. Cognet, et C. Gourdon, *Génie des procédés durables: Du concept à la concrétisation industrielle*. Dunod, 2010.

[74] J. Mindowicz, « Une technique experimentale pour l'etude de la surtension cathodique des metaux par la methode directe: Application aux metaux du groupe Fe□Co□Ni », *Electrochimica Acta*, vol. 6, n° 1, p. 135-147, avr. 1962, doi: 10.1016/0013-4686(62)87031-5.

[75] W. Siemens, « Process of electrodeposition of metals », Patent. US415576A, nov. 19, 1889.

[76] F. Fischer, « Process for the manufacture of ductile electrolytic iron », Patent. US992952A, mai 23, 1911.

[77] M. Benjamin et C. G. Fink, « Electrolytic iron manufacture », Patent. US2076909A, avr. 13, 1937.

[78] A. T. C. Estelle, « Process or electrolytically producing iron », Patent. US1275161A, août 06, 1918.

[79] G. M. Haarberg, E. Kvalheim, S. Rolseth, T. Murakami, S. Pietrzyk, et S. Wang, « Electrodeposition of Iron from Molten Mixed Chloride/Fluoride Electrolytes », *ECS Trans.*, vol. 3, n° 35, p. 341-345, 2007, doi: 10.1149/1.2798677.

[80] A. Allanore, J. Feng, H. Lavelaine, et K. Ogle, « The adsorption of hematite particles on steel in strongly alkaline electrolyte », *J. Electrochem. Soc.*, p. 24–30, 2010, doi: 10.1149/1.3273198.

[81] X. Zou *et al.*, « Facile Electrodeposition of Iron Films from NaFeO2 and Fe2O3 in Alkaline Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, n° 1, p. D49-D55, 2014, doi: 10.1149/2.0751501jes.

[82] A. Allanore, « Etude expérimentale de la production de fer électrolytique en milieu alcalin: mécanisme de réduction des oxydes et développement d'une cellule », Thèse, Université de Lorraine, 2007.

[83] Z. He, R. V Gudavarthy, J. A. Koza, et J. A. Switzer, « Room-Temperature Electrochemical Reduction of Epitaxial Magnetite », nº 110, p. 12358-12361, 2011.

[84] X. Zou *et al.*, « Electroreduction of Iron(III) Oxide Pellets to Iron in Alkaline Media: A Typical Shrinking-Core Reaction Process », *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 46, nº 3, p. 1262-1274, 2015, doi: 10.1007/s11663-015-0336-8.

[85] S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashi, et E. Sato, « Preferred orientation and morphology of electrodeposited iron from iron(II) chloride solution », *Electrochimica Acta*, vol. 39, nº 4, p. 589-595, mars 1994, doi: 10.1016/0013-4686(94)80105-3.

[86] J. A. M. LeDuc, R. E. Loftfield, et L. E. Vaaler, « Electrolytic iron powder from a caustic soda solution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 106, nº 8, p. 659, 1959, doi: 10.1149/1.2427467.

[87] B. Yuan, O. E. Kongstein, et G. M. Haarberg, « Electrowinning of Iron in Aqueous Alkaline Solution Using a Rotating Cathode », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, p. D64, 2009, doi: 10.1149/1.3039998.

[88] A. Allanore, H. Lavelaine, G. Valentin, J. P. Birat, et F. Lapicque, « Electrodeposition of metal iron from dissolved species in alkaline media », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, nº 12, p. E187-E193, 2007, doi: 10.1149/1.2790285.

[89] B. Yuan et G. M. Haarberg, « Electrowinning of Iron in Aqueous Alkaline Solution Using Rotating Disk Electrode », vol. 1, nº October, p. 1-2, 2008.

[90] P. PRIGENT, « Rôle des aluminosilicates sur la corrosion des réfractaires alumineux utilisés dans un four de cuisson d'anodes ». 2006.

[91] S. Khelifi, D. Fünfschilling, et H. Li, « Chemical Engineering and Processing : Process Intensification Rheology and sedimentation velocity of alkaline suspensions of hematite particles at elevated temperature », vol. 70, p. 233-240, 2013, doi: 10.1016/j.cep.2013.03.016.

[92] A. Agrawal, K. K. Sahu, et B. D. Pandey, « Solid waste management in non-ferrous industries in India », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 42, nº 2, p. 99-120, 2004, doi: 10.1016/j.resconrec.2003.10.004.

[93] K. Telfeyan, K. H. Johannesson, T. J. Mohajerin, et C. D. Palmore, « Vanadium geochemistry along groundwater fl ow paths in contrasting aquifers of the United States : Carrizo Sand (Texas) and Oasis Valley (Nevada) aquifers », *Chem. Geol.*, vol. 410, p. 63-78, 2015, doi: 10.1016/j.chemgeo.2015.05.024.

[94] R. Dorin et E. J. Frazer, « The electrodeposition of gallium from synthetic Bayer-process liquors », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 18, nº 1, p. 134-141, 1988, doi: 10.1007/BF01016217.

[95] L. Liu, M. Y. Wang, Z. Wang, et Y. Zhang, « The influence of impurities on Ga electrowinning: Vanadium and iron », *Hydrometallurgy*, vol. 146, p. 76-81, 2014, doi: 10.1016/j.hydromet.2014.03.009.

[96] B. Liu *et al.*, « Electrochimica Acta The redox behavior of vanadium in alkaline solutions by cyclic voltammetry method », *Electrochimica Acta*, vol. 76, p. 262-269, 2012, doi: 10.1016/j.electacta.2012.05.008.

[97] E. G. Shirinov, Z. G. Gasanly, et D. M. Ganbarov, « Reduction of Vanadium from Alkaline Solutions », vol. 82, nº 7, p. 1230-1233, 2009, doi: 10.1134/S1070427209070131.

[98] R. Gout et F. S. R. Victor, « Influence de la porosité sur la vitesse de dissolution de l ' hématite », vol. XVII, n° 3, p. 225-227, 1979.

[99] V. G. Papangelakis, B. C. Blakey, et H. Liao, « Hematite solubility in sulphate process solutions », in *Papers presented at the international symposium 'Hydrometallurgy '94' organized by the Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry, and held in Cambridge, England, from 11 to 15 July, 1994*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1994, p. 159-175.

[100] M. Hélie, « Matériaux métalliques–Phénomènes de corrosion », *Cours CEAIUP Génie Matér. Univ. D'Evry*, 2005.

[101] G. D. Wilcox et D. R. Gabe, « Electrodeposited zinc alloy coatings », *Corros. Sci.*, vol. 35, n° 5, p. 1251-1258, janv. 1993, doi: 10.1016/0010-938X(93)90345-H.

[102] J. L. Ortiz-Aparicio *et al.*, « Electrodeposition of zinc–cobalt alloy from a complexing alkaline glycinate bath », *Electrochimica Acta*, vol. 52, n° 14, p. 4742-4751, avr. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.01.010.

[103] M. A. M. Ibrahim, E. H. Ismail, et R. S. Bakdash, « Copper-rich copper–zinc alloy coatings prepared by electrodeposition from glutamate complex electrolyte: current efficiency, Tafel kinetics and throwing power », *Trans. IMF*, vol. 97, n° 5, p. 237-246, sept. 2019, doi: 10.1080/00202967.2019.1644764.

[104] G. Sheela, M. Pushpavanam, et S. Pushpavanam, « Zinc–nickel alloy electrodeposits for water electrolysis », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 27, n° 6, p. 627-633, juin 2002, doi: 10.1016/S0360-3199(01)00170-7.

[105] E. Gómez, X. Alcobe, et E. Vallés, « Electrodeposition of zinc+iron alloys: II. Relation between the stripping results and ex-situ characterization », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 475, n° 1, p. 66-72, oct. 1999, doi: 10.1016/S0022-0728(99)00345-9.

[106] D. Sylla, C. Savall, M. Gadouleau, C. Rebere, J. Creus, et Ph. Refait, « Electrodeposition of Zn–Mn alloys on steel using an alkaline pyrophosphate-based electrolytic bath », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, n° 7, p. 2137-2145, déc. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.11.020.

[107] E. McCafferty, « Thermodynamics of Corrosion: Pourbaix Diagrams », in *Introduction to Corrosion Science*, E. McCafferty, Éd. New York, NY: Springer, 2010, p. 95-117.

[108] K. L. Bhat, K. A. Natarajan, et T. Ramachandran, « Electroleaching of Zinc leach residues », *Hydrometallurgy*, vol. 18, n° 3, p. 287-303, août 1987, doi: 10.1016/0304-386X(87)90071-5.

[109] L. L. Barbosa, G. A. Finazzi, P. C. Tulio, et I. A. Carlos, « Electrodeposition of zinc–iron alloy from an alkaline bath in the presence of sorbitol », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, n° 1, p. 115-125, janv. 2008, doi: 10.1007/s10800-007-9409-y.

[110] « Le génie civil Revue générale hebdomadaire des industries françaises et étrangères 1894-96 », *La Librairie Antique*. https://www.lalibrairieantique.fr/catalogue-de-livres-anciens/le-genie-civil-revue-generale-hebdomadaire-des-industries-francaises-et-etrangeres-1894-96/ (consulté le févr. 05, 2020).

[111] S. Amirat, R. Rehamnia, M. Bordes, et J. Creus, « Zn–Fe alloy electrodeposition from chloride bath: Influence of deposition parameters on coatings morphology and structure », *Mater. Corros.*, vol. 64, n° 4, p. 328-334, 2013, doi: 10.1002/maco.201106290.

[112] C. Q. Yang, Z. L. Long, et Y. C. Zhou, « A sulphate bath for the preparation of Zn-Fe alloy coatings », *Trans. IMF*, vol. 80, n° 5, p. 161-163, janv. 2002, doi: 10.1080/00202967.2002.11871459.

[113] D. Kosugi, T. Hagio, Y. Kamimoto, et R. Ichino, « Effect of the Addition of Molybdenum on the Structure and Corrosion Resistance of Zinc–Iron Plating », *Coatings*, vol. 7, n° 12, p. 235, déc. 2017, doi: 10.3390/coatings7120235.

[114] R. Winand, « Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys », in *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011, p. 285-307.

[115] S. Ando, « Electrodeposition Behavior of Zn-Ni Alloys Produced from Sulfate Solutions at High Current Densities », *Mater. Trans.*, vol. 57, n° 11, p. 1908-1914, 2016, doi: 10.2320/matertrans.M2016253.

[116] C. Hazotte, N. Leclerc, E. Meux, et F. Lapicque, « Direct recovery of cadmium and nickel from Ni-Cd spent batteries by electroassisted leaching and electrodeposition in a single-cell process », *Hydrometallurgy*, vol. 162, p. 94-103, juin 2016, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.02.019.

[117] A. Small, « Closure of jarosite pond facility », présenté à Design and Construction conference, Timmins, Ontario, 2013, p. 29.

[118] Ch. Panagiotopoulou, E. Kontori, Th. Perraki, et G. Kakali, « Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 9, p. 2967-2973, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0531-8.

[119] D. Elbar, « Kinetics etude of the experimental leaching of sphalerite using acidic lixiviant », *Asp. Min. Miner. Sci.*, vol. 1, n° 4, mars 2018, doi: 10.31031/AMMS.2018.01.000517.

[120] N. Demirkıran, A. Ekmekyapar, A. Künkül, et A. Baysar, « A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions », *Int. J. Miner. Process.*, vol. 82, n° 2, p. 80-85, mars 2007, doi: 10.1016/j.minpro.2006.10.005.

[121] D. D. Dimas, I. P. Giannopoulou, et D. Panias, « Utilization of alumina red mud for synthesis of Inorganic polymeric materials », *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 30, n° 3, p. 211-239, mai 2009, doi: 10.1080/08827500802498199.

[122] V. Cablik, « Characterization and applications of red mud from bauxite processing », *J. Pol. Acad. Sci.*, vol. 23, p. 27-38, 2007.

[123] « DIFFRAC.SUITE EVA Overview - XRD Software, X-ray diffraction », *Bruker.com*. https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction/xrd-software/eva/overview.html (consulté le nov. 04, 2019).

[124] C.-Z. Liao, L. Zeng, et K. Shih, « Quantitative X-ray Diffraction (QXRD) analysis for revealing thermal transformations of red mud », *Chemosphere*, vol. 131, p. 171-177, juill. 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.03.034.

[125] F. R. Feret, « Selected applications of Rietveld analysis in the aluminium industry », Denver X-ray Conference 2012. 2012., 2012, doi: https://doi.org/:10.1107/97809553602060000980.

[126] G. Urbain, Y. Bottinga, et P. Richet, « Viscosity of liquid silica, silicates and alumino-silicates », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 46, n° 6, p. 1061-1072, juin 1982, doi: 10.1016/0016-7037(82)90059-X.

[127] X. Yang, W. Zhu, et Q. Yang, « The Viscosity Properties of Sodium Silicate Solutions », *J. Solut. Chem.*, vol. 37, n° 1, p. 73-83, janv. 2008, doi: 10.1007/s10953-007-9214-6.

[128] J. Dodds et G. Baluais, « Caractérisation de la taille des particules. Particle size characterization », *Sci. Géologiques Bull. Mém.*, vol. 46, n° 1, p. 79-104, 1993, doi: 10.3406/sgeol.1993.1898.

[129] A. Allanore, H. Lavelaine, G. Valentin, J. P. Birat, et F. Lapicque, « Electrodeposition of metal iron from dissolved species in alkaline media », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, n° 12, p. E187–E193, 2007, doi: 10.1149/1.2790285.

[130] A. Allanore, H. Lavelaine, G. Valentin, J. P. Birat, et F. Lapicque, « Iron Metal Production by Bulk Electrolysis of Iron Ore Particles in Aqueous Media », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 9, p. E125, 2008, doi: 10.1149/1.2952547.

[131] B. Liu, S. Zheng, S. Wang, Y. Zhang, et H. Du, « The electrowinning of vanadium oxide from alkaline solution », *Hydrometallurgy*, vol. 165, p. 244–250, 2015, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.02.012.

[132] I. T. Burke, W. M. Mayes, C. L. Peacock, A. P. Brown, A. P. Jarvis, et K. Gruiz, « Speciation of arsenic, chromium, and vanadium in red mud samples from the ajka spill site, Hungary », 2012.

[133] E. Mostad, S. Rolseth, et J. Thonstad, « Electrowinning of iron from sulphate solutions », *Hydrometallurgy*, vol. 90, n° 2, p. 213-220, févr. 2008, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.07.014.

[134] M. A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, et L. Maldonado, « An electrochemical investigation of passive layers formed on electrodeposited Zn and Zn-alloy coatings in alkaline solutions », *Electrochimica Acta*, vol. 42, n° 2, p. 255-260, janv. 1997, doi: 10.1016/0013-4686(96)00152-1.

[135] H. Fukushima, T. Akiyama, J. Lee, M. Yamaguchi, et K. Higashi, « Mechanism of the electrodeposition of zinc with iron-group metals from sulfate baths », *Trans. Jpn. Inst. Met.*, vol. 24, n° 3, p. 125-131, 1983, doi: 10.2320/matertrans1960.24.125.

[136] S. Jepson, M. S. Meecham, et F. W. Salt, « The Electrodeposition of Iron-Zinc Alloys », *Trans. IMF*, vol. 32, n° 1, p. 160-185, janv. 1954, doi: 10.1080/00202967.1954.11869673.

[137] « Le logiciel géochimique PhreeqC | Energies Renouvelables et Environnement ». http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/content/le-logiciel-geochimique-phreeqc (consulté le déc. 02, 2019).

[138] N. Sadeghi, J. Moghaddam, et M. Ojaghi ilkhchi, « Kinetics of zinc sulfide concentrate direct leaching in pilot plant scale and development of semi-empirical model », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 27, n° 10, p. 2272-2281, oct. 2017, doi: 10.1016/S1003-6326(17)60253-X.

[139] A. D. Souza, P. S. Pina, V. A. Leão, C. A. Silva, et P. F. Siqueira, « The leaching kinetics of a zinc sulphide concentrate in acid ferric sulphate », *Hydrometallurgy*, vol. 89, n° 1, p. 72-81, sept. 2007, doi: 10.1016/j.hydromet.2007.05.008.

[140] B. Beverskog et I. Puigdomenech, « Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 °C », *Corros. Sci.*, vol. 38, n° 12, p. 2121-2135, déc. 1996, doi: 10.1016/S0010-938X(96)00067-4.

[141] F. Gros, S. Baup, et M. Aurousseau, « Copper cementation on zinc and iron mixtures: Part 1: Results on rotating disc electrode », *Hydrometallurgy*, vol. 106, n° 1, p. 127-133, févr. 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2010.12.011.

[142] F. Haque, M. A. Rahman, E. Ahmed, P. K. Bakshi, et A. A. Shaikh, « A Cyclic Voltammetric Study of the Redox Reaction of Cu(II) in Presence of Ascorbic Acid in Different pH Media », 2013, doi: 10.3329/dujs.v61i2.17064.

[143] Z. Zhang, W. H. Leng, H. B. Shao, J. Q. Zhang, J. M. Wang, et C. N. Cao, « Study on the behavior of Zn–Fe alloy electroplating », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 516, n° 1, p. 127-130, déc. 2001, doi: 10.1016/S0022-0728(01)00665-9.

[144] T. J. Tuaweri, E. M. Adigio, et P. P. Jombo, « A Study of Process Parameters for Zinc Electrodeposition from a Sulphate Bath », *International Journal of Engineering Science Invention*, p. 8.

[145] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 94th Edition*. 2013.

[146] I. Zouari et F. Lapicque, « An electrochemical study of zinc deposition in a sulfate medium », *Electrochimica Acta*, vol. 37, n° 3, p. 439-446, mars 1992, doi: 10.1016/0013-4686(92)87033-V.

[147] J. Bressan et R. Wiart, « Inhibited zinc electrodeposition: electrode kinetics and deposit morphology », *J. Appl. Electrochem.*, vol. 9, n° 1, p. 43-53, janv. 1979, doi: 10.1007/BF00620586.

Annexes

Annexe 1 : Programme PHREEQC de simulation de comportement des phases minéralogiques dans les boues rouges

```
USER_GRAPH 1

-headings pH Hematite Goethite Cancrinite Rutile Perovskite

-axis_scale x_axis auto auto auto

-axis_scale y_axis auto auto auto

-axis_titles "pH" SI " " "

-chart_title "Comportement de la suspension en fonction du pH"

-connect_simulations true

-initial_solutions false

-start

10 GRAPH_X -LA("H+")

20 GRAPH_Y SI("Hematite") SI("Goethite") SI("Cancrinite") SI("Rutile") SI("Perovskite")

-end

SOLUTION

-units mol/kgw

Temp 110

REACTION 1

NaOH 1

0 0.01 0.1 1 2 5 8 9 12 18 moles

INCREMENTAL_REACTIONS false

EQUILIBRIUM_PHASES 1
```

Hematite 0 0.47

Goethite 0 0.83

Cancrinite 0 0.10

Rutile 0 0.17

Perovskite 0 0.13

REACTION_TEMPERATURE

110

SELECTED_OUTPUT 1

-pH true

-temperature true

-reaction true

-solution true

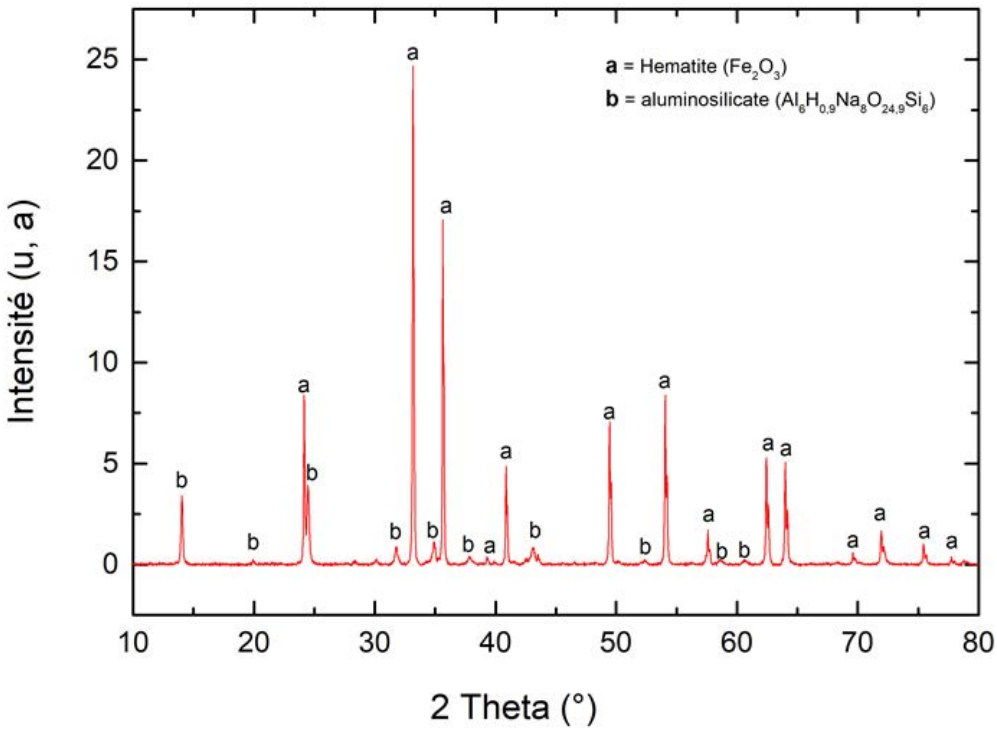
-step true

-reset true

-saturation_indices Hematite Goethite Cancrinite Rutile Perovskite

END.

Annexe 2 : Diffractogramme DRX de résidus solides d'électrodéposition du fer à partir du mélange massique composé de 70% et 30% d'aluminosilicate.



Annexe 3 : Solubilité de la jarosite

```
USER_GRAPH 1
-headings pH Fe K Cu Al Zn Pb Ca
-axis_scale x_axis -1 14 1
-axis_scale y_axis auto auto auto
-axis_titles "pH" "mol/L" " "
-chart_title "Lixiviation de la jarosite en fonction du pH"
-connect_simulations true
-initial_solutions false
-start
10 GRAPH_X -LA("H+")
20 GRAPH_Y tot("Fe") tot("K") tot("Cu") tot("Al") tot("Zn") tot("Pb") tot("Ca")
-end
SOLUTION 5-61
-units g/kgw
Temp 25
PHASES
Fix_H+
H+ = H+
log_k 0
KNOBS # for better conversion
-pe 2
-step 2
-iterations 200
EQUILIBRIUM_PHASES 5
Fix_H+ -14.0 NaOH 10
Jarosite 0 0.041 # KFe3(SO)4(OH)6
Chalcocyanite 0 0.01 # CuSO4
Anglesite 0 0.06 # PbSO4
ZnSO4 0 0.27 # ZnSO4
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05 # Al2(SO4)3:6H2O
Anhydrite 0 0.06 # CaSo4
EQUILIBRIUM_PHASES 6
Fix_H+ -13.75 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 7
Fix_H+ -13.5 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 8
Fix_H+ -13.25 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 9
Fix_H+ -13.0 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 10
Fix_H+ -12.75 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 11
Fix_H+ -12.5 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 12
Fix_H+ -12.25 NaOH 10
```

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 13

Fix_H+ -12.0 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 14

Fix_H+ -11.75 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 15

Fix_H+ -11.5 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 16

Fix_H+ -11.25 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 17

Fix_H+ -11 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 18

Fix_H+ -10.75 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 19

Fix_H+ -10.5 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 20

Fix_H+ -10.25 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 21

Fix_H+ -10 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 22

Fix_H+ -9.75 NaOH 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

```
EQUILIBRIUM_PHASES
23
Fix_H+ -9.5 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
24
Fix_H+ -9.25 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
25
Fix_H+ -9 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
26
Fix_H+ -8.75 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
27
Fix_H+ -8.5 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
28
Fix_H+ -8.25 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
29
Fix_H+ -8 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
30
Fix_H+ -7.75 NaOH 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
31
Fix_H+ -7.5 NaOH 10
Halite -20 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
32
Fix_H+ -7.25 NaOH 10
Halite -20 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES
33
Fix_H+ -7 NaOH 10
```

Halite -20 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 34

Fix_H+ -6.75 NaOH 10

Halite -20 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 35

Fix_H+ -6.5 NaOH 10

Halite -20 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 36

Fix_H+ -6.25 NaOH 10

Halite -20 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 37

Fix_H+ -6.0 NaOH 10

Halite -20 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 38

Fix_H+ -5.75 H2SO4 10

Halite -20 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 39

Fix_H+ -5.5 H2SO4 10

Halite -20 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 40

Fix_H+ -5.25 H2SO4 10

Halite -20 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 41

Fix_H+ -5 H2SO4 10

Halite -20 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 42

Fix_H+ -4.75 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 43

Fix_H+ -4.5 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 44

Fix_H+ -4.25 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 45

Fix_H+ -4 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 46

Fix_H+ -3.75 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 47

Fix_H+ -3.5 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 48

Fix_H+ -3.25 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 49

Fix_H+ -3 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 50

Fix_H+ -2.75 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 51

Fix_H+ -2.5 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 52

Fix_H+ -2.25 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

Chalcocyanite 0 0.01

Anglesite 0 0.06

ZnSO4 0 0.27

Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05

Anhydrite 0 0.06

EQUILIBRIUM_PHASES 53

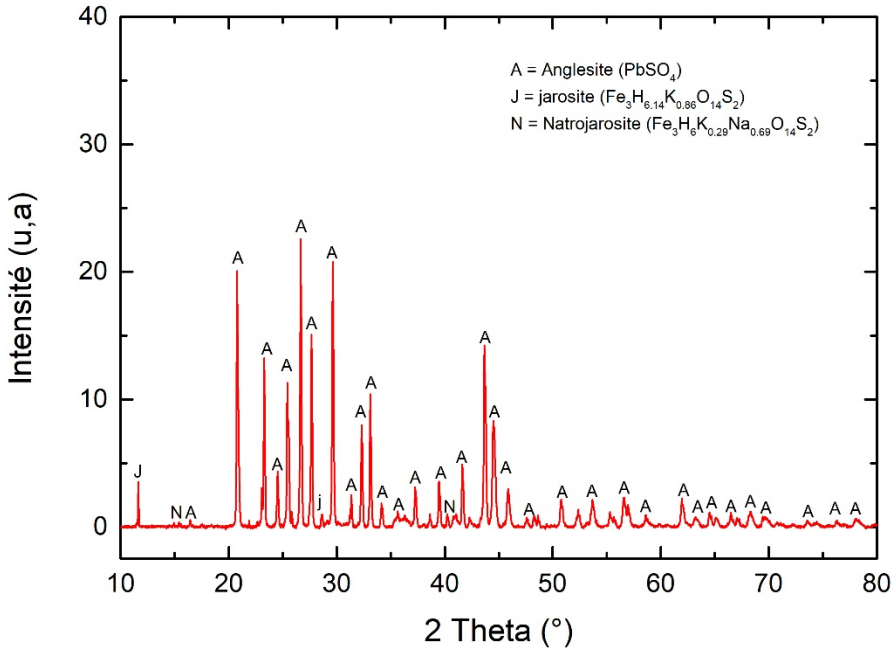
Fix_H+ -2.0 H2SO4 10

Jarosite 0 0.41

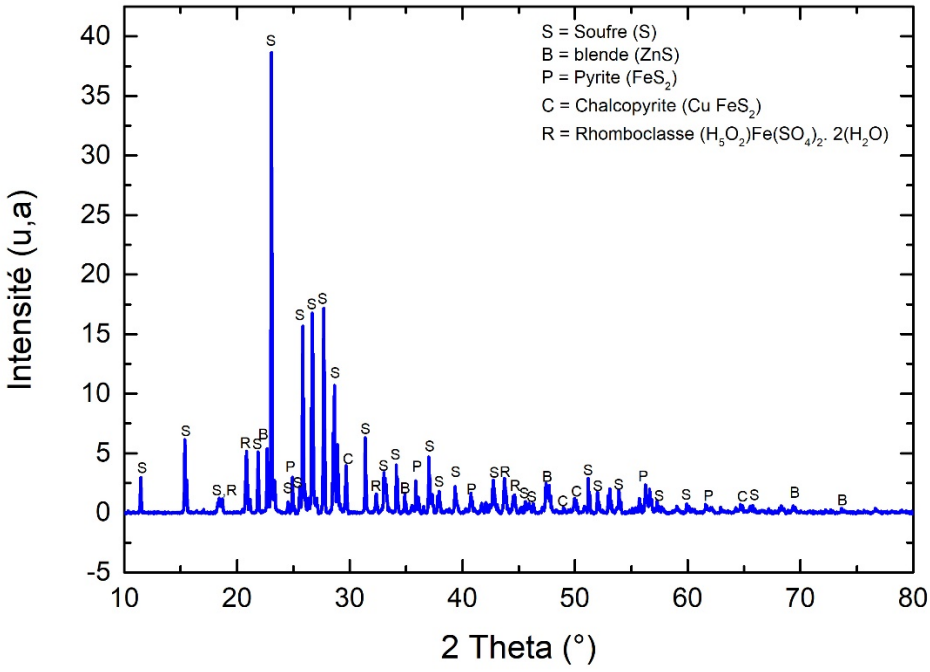
Chalcocyanite 0 0.01

```
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 54
Fix_H+ -1.75 H2SO4 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 55
Fix_H+ -1.5 H2SO4 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 56
Fix_H+ -1.25 H2SO4 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 57
Fix_H+ -1.0 H2SO4 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 58
Fix_H+ -0.75 H2SO4 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 59
Fix_H+ -0.50 H2SO4 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 60
Fix_H+ -0.25 H2SO4 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
EQUILIBRIUM_PHASES 61
Fix_H+ 0.0 H2SO4 10
Jarosite 0 0.41
Chalcocyanite 0 0.01
Anglesite 0 0.06
ZnSO4 0 0.27
Al2(SO4)3:6H2O 0 0.05
Anhydrite 0 0.06
END
RUN_CELLS
-cells 5-61
SELECTED_OUTPUT 1
    -saturation_indices Jarosite Chalcocyanite Anglesite ZnSO4 Al2(SO4)3:6H2O Anhydrite Alunite
    -totals Fe(2) Fe(3) Fe K Cu Al Zn Pb Ca
    -molalities HSO4- SO4-2
    -pH true
    -temperature true
END.
```

Annexe 4 : Diffractogramme DRX de résidus de lixiviation de la jarosite, H_2SO_4 4 mol/L à 80 °C.



Annexe 5 : Diffractogramme DRX de résidus de lixiviation de la blende à 50 °C et nZnS/Fe = 0,59.



Liste des figures

Figure 2-1: Répartition de la bauxite (intermédiaire, quartzitique (Boehmite) et latéritique (Gibbsite) dans le monde [22]. 29

Figure 2-2 : Schéma simplifié du procédé Bayer. 30

Figure 2-3 : Évolution mondiale de la production d'alumine [19]. 31

Figure 2-4 : Voies d'extraction du fer contenu dans les boues rouges (I) Séparation magnétique directe, (II) Réduction et séparation magnétique, (III) production de la fonte [30]. 33

Figure 2-5 : Mine à ciel ouvert de cuivre-plomb-zinc de Las Cruces, en Espagne [49] (à gauche) et mine souterraine de zinc de plomb-zinc de Languedoc, en France [50] (à droite). 38

Figure 2-6 : Évolution de la production mondiale de minerai du concentré de zinc de 1981 à 2018 [51]. 38

Figure 2-7 : Flow sheeting simplifié de production du zinc à l'échelle industrielle. 39

Figure 2-8 : Vue schématique d'une cellule d'électrolyse [71] 43

Figure 2-9: Illustration schématique de la réduction des « boulettes » de Fe_2O_3 en milieu NaOH [84]. 51

Figure 2-10: Images obtenues par microscopie optique des produits obtenus dans NaOH 60 % à 1,65 V et 110°C pendant 2h. (a) boulette de Fe_2O_3 avant électrodéposition, (b) produit après l'opération. 51

Figure 2-11: Morphologie des dépôt du fer électrolytique en fonction de la température à partir solution contenant 1,57 mol/L de chlorure de fer (II) à pH 2 et une densité de courant de 500 A/m^2 sur une cathode en cuivre: (a) 20 °C; (b) 30 °C; (c) 40 °C; (d) 50 °C; (e) 60 °C [85].... 53

Figure 2-12: Morphologie des dépôt du fer électrolytique en fonction de la densité de courant : (a) 5 mA/cm^2; (b) 10 mA/cm^2; (c) 20 mA/cm^2; (d) 50 mA/cm^2; (e) 100 mA/cm^2 [85]. 54

Figure 2-13: Exemples de morphologies des dépôts obtenus dans une solution NaOH 50 wt% à 110°C, avec 2,64. 10^{-3} M de Fe(III), E= -1,25 V/SHE (gauche) et 0,019 M de Fe(II) et 0,1 A/cm^2 (droite), à l'échelle 10 µm [4]. 54

Figure 2-14: Variation de l'efficacité du courant en fonction de la densité du courant dans un bain contenant NaOH 50 %, 33 % de Fe2O3 à 114°C dans un modèle proche du notre [87]. 56

Figure 2-15: Variation de l'efficacité du courant, à 4000 A/cm² (0,4 A/cm^2) en fonction de la teneur en oxyde de fer (à gauche, avec NaOH 50%) et la concentration en soude (à droite, avec 33% en masse de Fe2O3) à 114°C [3]. 57

Figure 2-16 : Mécanisme de réduction des particules d'hématite en fer métallique [82] 58

Figure 2-17 : Diagramme E-pH du vanadium [93]. 61

Figure 2-18: Effet du vanadium sur l'efficacité du courant de l'électrodéposition de gallium (200 A/m²)[94]. 62

Figure 2-19: Effet du vanadium sur l'efficacité du courant dans le cadre de l'électrodéposition du Ga, avec NaOH 10%, Température = 40°C et densité du courant 100 A/cm ^{2} [94]. 62

Figure 2-20: Boucle électrochimique du vanadium en milieu alcalin 63

Figure 2-21: Comportement redox du vanadium (E= -2,1 V à 0,6 V/ECS, Balayage à 100mV/s) dans 1 M NaOH à 40 °C [96]. 63

Figure 2-22: Diagramme de Pourbaix du fer [100]. Les droites en pointillés désignent le dégagement de l'oxygène par oxydation de l'eau (en haut), et celle du bas correspond au dégagement d'hydrogène (en bas) pour une concentration en fer de 1 mol/L. 65

Figure 2-23: Exemple d'électrodéposition d'un alliage métallique (entre les métaux A et B). 67

Figure 2-24: Diagrammes de Pourbaix du fer et du zinc [107]. 68

Figure 2-25: Mécanisme d'électrodéposition d'alliage Fe/Zn 69

Figure 3-1 : Échantillon de boue rouge utilisé dans cette étude 72

Figure 3-2 : Bassin de stockage de jarosite à Timmins, Ontario [117] 73

Figure 3-3 : Échantillon de jarosite Glencore, Allemagne 73

Figure 3-4 : Échantillon de blende Glencore, Allemagne 74

Figure 3-5 : Montage expérimental d'électrodéposition du fer à partir des boues rouges 76

Figure 3-6 : Cathodes : de gauche à droite (i) cathode en cuivre et (ii) cathode graphite 76

Figure 3-7 : Anode, grille en titane platiné 77

Figure 3-8 : Électrode de référence Ag/AgCl (VWR, XR440) 78

Figure 3-9 : Électrode redox (VWR, RD 113) 78

Figure 3-10 : Potentiostat SP-150 800 mA et booster 10 A. 79

Figure 3-11 : Viscosimètre BROOKFIELD DV-II+ Pro 80

Figure 3-12 : Flowsheet du traitement boues rouges 81

Figure 3-13 : Schéma du procédé de production d'alliage Fe/Zn à partir de la jarosite. 81

Figure 3-14 : Images microscopiques des boues rouges 86

Figure 3-15 : Diffractogramme DRX des boues rouges 87

Figure 3-16 : Répartition granulométrique des particules dans les boues rouges et l'hématite commerciale. 89

Figure 3-17 : Morphologie de la jarosite en mode BSE. 90

Figure 3-18 : Analyse granulométrique de la jarosite. 91

Figure 3-19 : Diffractogramme de la jarosite 92

Figure 3-20 : Image microscopique (MEB) de la blende 93

Figure 3-21 : Analyse granulométrique de la blende Glencore 94

Figure 3-22 : Diffractogramme de la blende et les phases minéralogiques correspondantes. . 95

Figure 4-1 : Indice de saturation des phases en fonction de la concentration en solution d'hydroxyde de sodium à 110°C 100

Figure 4-2 : Solubilité des phases minérales présentes dans les boues rouges à 12,5 mol/L de NaOH et 110°C. 100

Figure 4-3 : Viscosités des suspensions en milieu NaOH 12.5 mol/L à 110°C, (*) travaux d'Allanore [82]. 102

Figure 4-4: Voltamétrie cyclique sur le cylindre de graphite avec des suspensions de boues rouges de d'hématite dans 12,5 mol/L de NaOH à 110 °C, vitesse de balayage : 40 mV/s. .. 103

Figure 4-5: Evolution de la tension de cellule en fonction du temps à différente densités de courant. 105

Figure 4-6: Influence de la densité de courant sur les rendements faradiques, cas des boues rouges avec un rapport solide/liquide de 1/3 (g/mL), NaOH 12,5 mol/L, 2h, 110 ° C. 106

Figure 4-7: Influence de la densité de courant sur les rendements faradiques, cas de l'hématite avec un rapport S/L =1/3 (g /mL), NaOH 12,5 mol/L, 2h, 110 ° C. 107

Figure 4-8: Mise en évidence des bulles de gaz après un test d'électrodéposition à la fin de l'expérience. 108

Figure 4-9 : Densité de courant partielle des dépôts de fer en fonction de la densité de courant appliquée. La ligne en pointillé indique l'efficacité du courant à l'unité. Le bleu est pour les boues rouges, le rouge pour l'hématite. 109

Figure 4-10: Influence de la concentration en solution d'hydroxyde de sodium sur les rendements faradiques, 1000 A/m^2, 2h, 110°C. 110

Figure 4-11: Influence du rapport solide/liquide sur le rendement faradique d'électrodéposition, densité de courant 41 A/m^2, 110 °C, 2 h. 111

Figure 4-12: Étude de l'influence des impuretés sur les rendements faradiques. 113

Figure 4-13: Évolution de la tension de cellule en fonction de la quantité d'aluminosilicates ajoutés pour une densité de courant fixée à 41A/m². 115

Figure 4-14: Variation du rendement faradique en fonction de la quantité d'aluminosilicates (% poids) ajoutée dans le milieu à 110 °C et 41 A/m^2..... 116

Figure 4-15: Rendements faradiques pour l'hématite, l'hématite dopée à 10% d'aluminosilicates (Hem + A) et les suspensions rouges à fortes densités de courant (500 et 1000 A/m^2)..... 117

Figure 4-16: Variation de la tension de cellule en fonction du temps et de la quantité de vanadium en solution 118

Figure 4-17: Rendements faradiques en fonction de la quantité de vanadium ajoutée dans le milieu à 110 °C, NaOH 12,5 mol/L et j = 1000 A/m^2 (densité de courant). 119

Figure 4-18: Images d'un dépôt de fer électrolytique sur une cathode en graphite (a : gauche) et d'un dépôt de fer adhérant à un aimant (b : droite)..... 120

Figure 4-19: Images de fer électrolytique: a) Fe-hématite; b) Fe-boues rouges 121

Figure 4-20: Diffractogrammes des dépôts de fer électrolytiques: rouge = Fe - hématite, bleu = Fe - boues rouges, * = oxyde de graphite, en vert les pics théoriques du fer électrolytique.. 122

Figure 5-1: Comportement des espèces présentes dans la jarosite en fonction du pH, pour un rapport S (g)/L (mL) de 3/10. 126

Figure 5-2a et 2b : Influence du rapport solide/liquide (g/mL) sur les rendements d'extraction du fer et du zinc à 80°C : gauche : droite : a= concentrations massiques. A droite b= rendement de lixiviation,..... 127

Figure 5-3 : Influence de la température pour un rapport solide/liquide de 1/10 ; gauche : a = rendement de lixiviation, droite : b = concentrations massiques. 128

Figure 5-4: Influence de la température pour un rapport solide/liquide de 2/10 ; gauche : a = rendement de lixiviation, droite : b = concentrations massiques. 129

Figure 5-5: Influence de la température pour un rapport solide/liquide de 3/10 ; gauche : a = rendement de lixiviation, droite : b = concentrations massiques. 129

Figure 5-6 : Influence de la concentration d'acide sulfurique sur les rendements d'extraction du Fe et Zn à 80°C pendant 7 heures pour un rapport S/L = 3/10 ; gauche : a = rendement de lixiviation, droite : b = concentrations massiques. 130

Figure 5-7 : Test d'identification des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} à la soude : a) avant lixiviation de blende et b) après lixiviation de la blende. 132

Figure 5-8 : Influence du rapport molaire ZnS/Fe sur la lixiviation de la blende..... 133

Figure 5-9 : Influence de la température sur la cinétique de réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+}..... 134

Figure 5-10 : Comportement électrochimique des espèces présentes dans la solution d'électrodéposition (couleur noire) et la solution d'acide sulfurique 1,5 mol/L (couleur rouge), 40°C..... 138

Figure 5-11 : Évolution des rendements faradiques en fonction de la densité de courant à 40°C et pH = 2,3. 140

Figure 5-12 : Variation de la tension de la cellule en fonction de la densité du courant appliquée (chronopotentiométrie) à T = 40°C et pH = 2,3. 140

Figure 5-13 : Composition chimique des dépôts en fonction de la densité du courant T = 40°C et pH = 2,3. 142

Figure 5-14 : Morphologies des dépôts électrolytiques, cathode (a.1) et image par microscopie électronique à balayage, cartographie EDX (a.2). 142

Figure 5-15 : Évolution du rendement faradique global (masse du dépôt) en fonction de la température à pH = 2,3 et une densité de courant de 840 A/m^2. 145

Figure 5-16 : Variation de la tension de la cellule en fonction de la densité de la température (chronopotentiométrie) à j = 840 A/m^2 et pH = 2,3. 145

Figure 5-17: Composition chimique des dépôts en fonction de la température, j = 840 A/m^2, pH 2,3. 146

Figure 5-18 : Etude par voltamétrie cyclique de la solution avant électrodéposition (20 mV/s, 40°C, 0 rpm, électrode de travail en Ti/Pt, électrode auxiliaire en Ti/Pt et une électrode de référence en Ag/AgCl). Les numéros correspondent aux essais du Tableau 5-20. 149

Figure 5-19 : Suivi de la variation du potentiel cathodique en fonction du temps (1) : 100 A/m^2, 40°C, 400 rpm, cathode en Ti/Pt, anode en Ti/Pt, 800 s , (2) : 400 A/m^2, 40°C, 400 rpm, cathode en graphite, anode en Ti/Pt, 3 heures ; (3) : 400 A/m^2, 40°C, 400 rpm, cathode en graphite, anode en Ti/Pt, 6 heures. 150

Figure 5-20: Composition chimique des dépôts obtenus à l'issue de ces trois essais 151

Figure 5-21 : Aspects morphologiques des dépôts 152

Liste des tableaux

Tableau 2-1: Composition chimique des résidus selon le pays (% massique) 27

Tableau 2-2: Limites admissibles d'utilisation des argiles dans les matériaux de construction [47]. 37

Tableau 2-3: Influence de la densité du courant sur les rendements faradiques moyens de l'électrodéposition de Fe (solution NaOH 50% contenant 2,64 x 10^{-3} M de $Fe(OH)_4^-$ [4]) ... 49

Tableau 2-4: Influence de la densité du courant sur le rendement faradique de l'électrodéposition de Fe à partir d'une solution NaOH 50% (0,019 M de $Fe(OH)_4^-$). 49

Tableau 2-5 : Effet de la densité du courant sur les rendements faradiques (hématite à 50 g/L, 90°C [86]). 55

Tableau 2-6: Influence de la vitesse d'agitation sur l'efficacité du courant pour une cathode de diamètre 8 mm [3]. 59

Tableau 3-1 : Masses des échantillons boues rouges utilisées pour la fusion alcaline 84

Tableau 3-2: Compositions chimiques des boues rouges (majeurs) 85

Tableau 3-3: Composition chimique des boues rouges (en ppm des éléments mineurs)..... 85

Tableau 3-4: Composition minéralogique de boues rouges (phases identifiées)..... 87

Tableau 3-5 : Résultats d'analyse granulométrique..... 88

Tableau 3-6 : Composition chimique de la jarosite, en pourcentage massique..... 89

Tableau 3-7 : Résultats d'analyse EDX de la jarosite (moyenne)..... 90

Tableau 3-8 : Composition chimique de la blende Glencore (ICP-AES)..... 92

Tableau 3-9 : Composition chimique de la blende déterminée par EDX..... 93

Tableau 4-1: Composition minéralogique des boues rouges obtenue sur la base des hypothèses ci-dessus (Alum = aluminosilicates) ; PAF = perte au feu..... 99

Tableau 4-2 : Rendements faradiques obtenus : 2h, 110°C, NaOH 12,5 mol/L, j = 1000 A/m^2 114

Tableau 4-3: Composition chimique des dépôts déterminée par ICP-AES de fer électrolytiques (% en masse) pour un rapport solide/liquide de 1/3 (g/mL)..... 120

Tableau 4-4: Composition chimique des dépôts déterminée par EDX de fer électrolytiques (% en masse) pour un rapport solide/liquide de 1/3 (g/mL)..... 121

Tableau 5-1 : Données d'entrées pour la simulation à l'aide du logiciel PHREEQC..... 125

Tableau 5-2 : Conditions opératoires de lixiviation en fonction du rapport solide/liquide.... 126

Tableau 5-3 : Conditions opératoires de lixiviation en fonction de la température..... 128

Tableau 5-4 : Conditions opératoires de lixiviation en fonction de la concentration d'acide sulfurique..... 130

Tableau 5-5 : Conditions opératoires de lixiviation de la blende en fonction du ratio molaire 132

Tableau 5-6: Analyse ICP-AES des filtrats de lixiviation de la blende en fonction du rapport molaire..... 133

Tableau 5-7: Conditions opératoires de lixiviation de la blende en fonction de la température 134

Tableau 5-8 : Analyse ICP-AES des filtrats de lixiviation en fonction du rapport molaire (60 mn)..... 135

Tableau 5-9 : Les conditions opératoires des expériences de cémentation 136

Tableau 5-10 : Résultats de cémentation du cuivre par une poudre de zinc (2 heures, pH 1,5) 136

Tableau 5-11 : Conditions opératoires des expériences de cémentation 136

Tableau 5-12: Résultats de cémentation du cuivre par une poudre de zinc en fonction du pH 137

Tableau 5-13 : Composition chimique initiale des solution d'électrodéposition en fonction des densités de courant 139

Tableau 5-14 : Densité de courant initiale limite du fer, zinc et cuivre (calculée en fonction des concentrations respectives). 143

Tableau 5-15 : Densités de courants partiels et rendements faradiques en zinc, cuivre et fer. 144

Tableau 5-16 : Composition chimique de la solution électrolytique employée 144

Tableau 5-17 : Valeurs de densité de courant limite (A/m^2) 147

Tableau 5-18 : Calcul des courants partiels d'électrodéposition des espèces 147

Tableau 5-19 : Composition chimique de la solution employée 148

Tableau 5-20 : Matériaux d'électrodes employés (référence Ag/AgCl) 148

Tableau 5-21: Composition chimique des solutions après électrodéposition (test 3) 151