

CHAPITRE V.
VALORISATION DES SOUS-
PRODUITS INDUSTRIELS
- BOUES ROUGES

• **Responsable de la matière :**
Pr. MOUSSACEB Karim // e-mail:moussaceb_k@yahoo.fr

I.1. RAFFINAGE DE L'ALUMINE

Le **raffinage de l'alumine** est un procédé qui utilise la **bauxite** comme matière première pour produire de l'alumine. L'alumine est un matériau granulaire blanc dont l'appellation correcte est "oxyde d'aluminium". Le procédé de raffinage **Bayer**, employé dans les raffineries d'alumine du monde entier, se déroule en quatre étapes : la **digestion**, la **clarification**, la **précipitation** et la **calcination**.

La **digestion** (dissolution) de l'hydrate d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) à partir de la **bauxite** s'effectue sous pression dans de l'hydroxyde de sodium à haute température (autour de **250 °C**). Les matières **insolubles, sable et boues rouges**, sont séparées par **cyclonage, décantation** et, après **lavage et filtration**, sont déposées dans l'IGR. **L'hydrate d'aluminium** est précipité sous forme d'une **boue blanche et séché** (calciné) pour produire de l'alumine (Al_2O_3), un produit **cristallin blanc** dont les particules mesurent environ 90 μm de diamètre. Il faut de quatre à six tonnes de bauxite pour produire deux tonnes d'alumine et par la suite, une tonne d'aluminium.

Le procédé de production industrielle de l'alumine, le procédé BAYER en 5 étapes

1. Le broyage de la bauxite

Le **minerai de bauxite** est dans un premier temps **concassé** à l'état de morceaux de diamètre **inférieur à 30 mm** dans des **concasseurs à marteaux**. Il est ensuite mis en présence de **liqueur recyclée en aval** du procédé puis **broyé plus finement** afin d'obtenir des grains de diamètre inférieur à **315 µm**. Ce **broyage** est **nécessaire** afin **d'augmenter** la **surface de contact** entre la **liqueur** et la **bauxite** et **améliorer le rendement de la réaction d'attaque**. La **liqueur recyclée** provient de l'étape de filtration de l'hydrate après **précipitation**. Cette liqueur reçoit un **apport** de soude (**NaOH**) et chaux (**CaO**) **avant** le **broyage** afin de se situer dans les **meilleures conditions d'attaque** et de la rendre plus "**agressive**" vis-à-vis de la **bauxite**. Le **recyclage** permanent de la liqueur et plus généralement de l'eau est à l'origine du **synonyme du procédé Bayer** : "**Cycle Bayer**". Le **mélange bauxite-liqueur** est une **suspension rouge** (ou pulpe) qui est envoyée dans les autoclaves d'attaque.

2. l'attaque de la bauxite

Le **mélange bauxite-liqueur** provenant du broyage (ou pulpe) est **préchauffé** puis envoyé dans les **autoclaves d'attaque** pendant plusieurs heures.

Au cours de l'étape **d'attaque** du procédé Bayer, deux phénomènes se produisent :

- **Dissolution** de **l'alumine** contenue dans la bauxite,
- **Formation** de **résidus** solides : les **boues rouges**.

5. La calcination de l'hydrate

L'hydrate humide est calciné dans des fours de cimentiers (longs fours rotatifs faiblement inclinés) les mieux adaptés à la préparation des alumines calcinées.

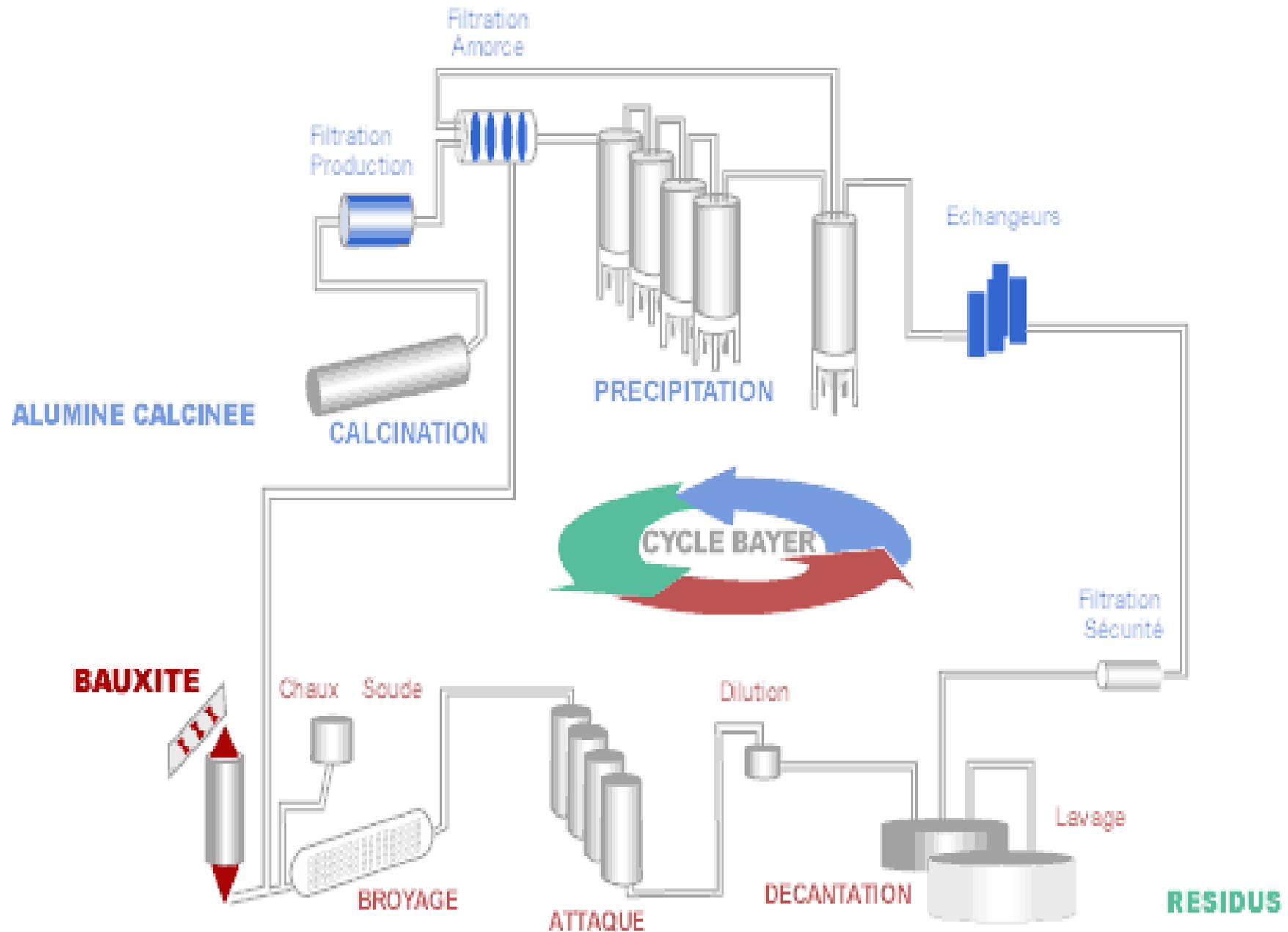


Réaction de calcination de l'hydrate : $2 \text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

La transformation de l'hydrargillite en alumine alpha donne lieu successivement aux phénomènes suivants, au cours de la montée en température :

- Le dégagement massif de vapeur d'eau entre 250 et 400 °C fluidise l'alumine qui se met à couler comme un liquide dans le four incliné.
- Vers 1000-1250°C se produit la transformation exothermique en alumine alpha qui en élève la température de plusieurs dizaines de degrés. L'apparition des cristallites d'alumine alpha modifie la morphologie des grains qui deviennent rugueux et friables.
- Une transformation complète en alumine alpha demande un temps de séjour d'environ 1 heure à la température de transformation.

L'alumine calcinée se présente sous la forme d'agglomérats de cristallites d'alumine alpha dont la taille varie typiquement de 0.5 à 10 µm. Plus la calcination est poussée, plus les cristallites seront grosses.



Procédé Bayer d'extraction de l'alumine (Altech Pechiney, 2004)

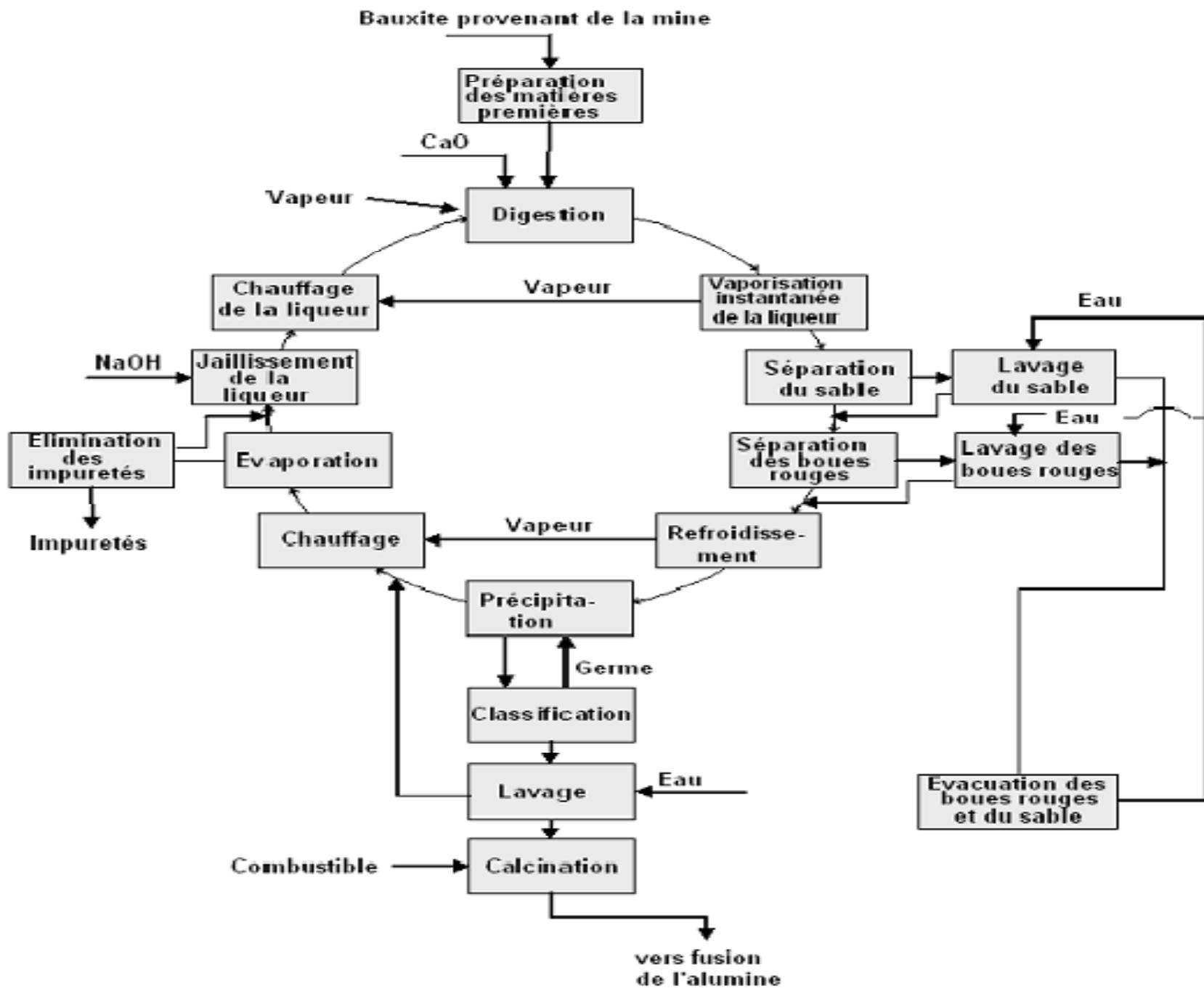
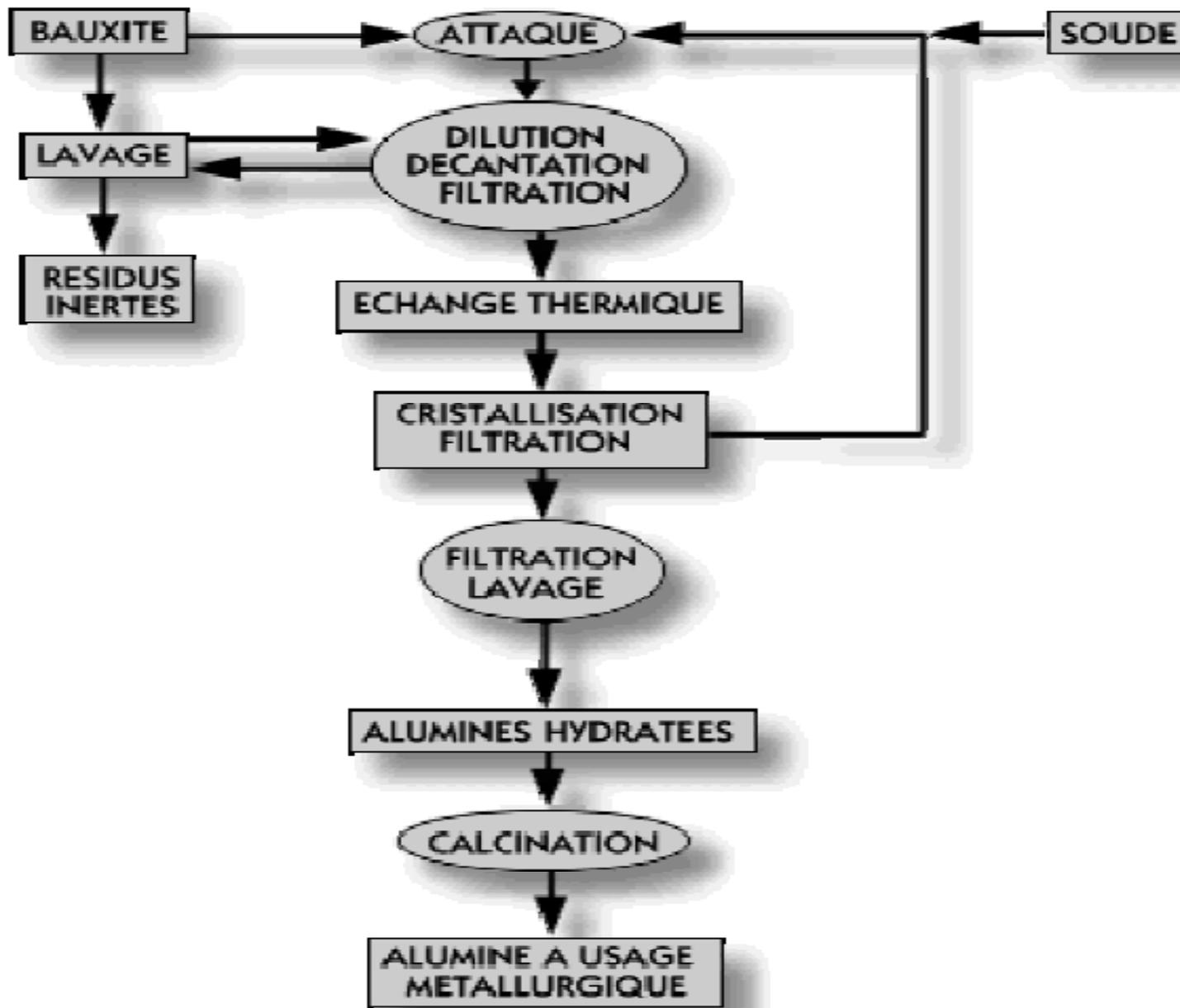


Schéma de traitement type du procédé Bayer



Schématisation du procédé Bayer, d'après Groupe Intexalu

I.2. BOUES ROUGES

Les **boues rouges** sont un résidu de **l'industrie de l'aluminium**, rejeté lors de **l'extraction alcaline de l'alumine à partir de la bauxite**. L'importance de ce résidu est nécessairement liée à l'importance de l'industrie de l'aluminium.

Certains auteurs estiment que, sur une base sèche, la **production d'une tonne d'alumine génère une à deux tonnes de boues rouges** (Brunori *et al.*, 2005 ; Agrawal *et al.*, 2004 ; Hind *et al.*, 1999). Puisque la production d'une tonne d'aluminium nécessite deux tonnes d'alumine (AAC, 2005), il faudrait donc compter **deux à quatre tonnes de boues rouges rejetées par tonne d'aluminium** produite. Ces chiffres sont en accord avec ceux de l'Aluminum Association (2000) qui estime **que 1,5 à 4 tonnes de boues rouges sont rejetées pour la production de chaque tonne d'aluminium**. La production mondiale annuelle de boue rouge, sur une base sèche, est quant à elle évaluée à plus de **70 millions de tonnes métriques** (Aluminum Association, 2000).

I.2.1. Propriétés des boues rouges

Le tableau suivant donne les détails de la **composition typique des boues rouges** ainsi que quelques unes de leurs **propriétés physico-chimiques**. Il est à noter que la composition des boues rouges dépend de la composition de la bauxite de départ et que cette dernière varie d'un gisement à l'autre.

Composition	Concentration (% p/p) ^a
Oxyde de fer (Fe ₂ O ₃)	45 – 55
Oxyde d'aluminium (Al ₂ O ₃)	15 – 25
Silice cristalline (quartz, SiO ₂)	4 – 15
Bioxyde de titane (TiO ₂)	5 – 15
Oxyde de sodium (Na ₂ O)	2 – 10
Oxyde de calcium (CaO)	1 – 5
Hydroxyde de sodium (NaOH)	5 – 10
Propriétés physico-chimiques	Valeurs
pH	12 – 13
Densité relative (Eau = 1)	1,3
Granulométrie	< 200 µm

^a Sur une base sèche

Chimie et minéralogie des boues

Le tableau suivant présente la caractérisation chimique en termes d'oxydes des particules fines des boues rouges, soient passant un tamis de taille 75µm.

Analyse chimiques des particules fines, d'après l'ensemble de la documentation recueillie

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	CO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Cr	LOI	S
Min. (%)	0,60	4,98	2,12	35,50	2,23	0,00	2,04	0,50	0,05	1,00	4,57	0,08
Max. (%)	15,7											
	4	15,20	20,39	71,90	23,10	10,10	2,04	0,50	1,00	1,00	13,80	0,08
Moy. (%)	2,41	10,47	9,31	58,01	8,36	1,35	2,04	0,50	0,53	1,00	9,50	0,08

Le tableau suivant présente quant à lui l'analyse chimique des boues provenant de l'usine Alcan Vaudreuil de Jonquière, Québec, telle que fournie par SNC Lavalin Environnement.

Analyse chimique des boues rouges (certains éléments), d'après SNC Lavalin Environnement

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	Zn	Br ⁻	CN	F	S _{tot}	SO ₄
Min (ppm)	58000	ND	11	ND	5,3	220	ND	0,02	9	ND	1	ND	1	ND	ND	2,1	ND	3,9	2200	920
Max (ppm)	81000	<6	46	1	16	740	29	0,22	190	13	17	<10	1,7	5	18	9,2	<0,1	59	2600	1400

Les résultats de l'interprétation par **DRX** de la **minéralogie** de l'échantillon de résidus miniers sont présentés au Tableau 1.

Tableau 1. Minéralogie des boues rouges par DRX

Minéral	BR-AL-1	BR-AL-2	BR-AL-3
Gibbsite	A	A	M
Hématite	A	A	A
Boehmite	F	--	M
Nordstrandite	--	?	--
Chlorite-vermicullite	Tr	--	Tr
Illite-montmorillonite	--	Tr	--
Lithiophorite	--	?	--
Mordenite	--	?	--
Sanidine	--	?	--
Gormanite	--	?	--
Vertumnite	--	--	?
Meta-alunogène	--	?	--

TA= très abondant (>50%),

A=abondant (30-50%),

M=moyennement abondant (10-30%),

F=faible (2-10%),

Tr=en trace (<2%).

Les trois échantillons de boues rouges sont principalement constitués:

- De gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$),
- D'hématite (Fe_2O_3)
- Avec des quantités moindres de boehmite ($\text{Al}(\text{OOH})$).
- Parmi les minéraux en trace notons la présence de minéraux argileux interstratifiés du type illite-montmorillonite ou chlorite-vermiculite et de la sanidine ($\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$).
- D'autres minéraux qui pourraient être présents mais dont l'identification est incertaine sont:
 - La lithiophorite ($(\text{Al},\text{Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$),
 - La mordenite ($(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{Al}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
 - La gormanite ($\text{Fe}_3\text{Al}_4(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
 - La nordstrandite ($\text{Al}(\text{OH})_3$)
 - Le meta-alunogène ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 14\text{H}_2\text{O}$)
 - Et la vertumnite ($\text{Ca}_4\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_{24}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

1.2.2. Gestion environnementale des boues

Classement des boues

rouges Les boues rouges sont considérées comme « *résidus lixiviables* ». En effet, leur teneur en **aluminium** est supérieure au **critère** applicable pour la protection des **eaux souterraines**.

Aussi, étant donné des **teneurs en chrome et en soufre total supérieures** aux **critères** applicables, elles ne peuvent être considérées « à risque faible ». Elles ne peuvent pas non plus être considérées « à risque élevé » puisque leur concentration en **métaux, fluorures, nitrites et nitrates** sont **inférieures aux critères**.

Impacts environnementaux

Selon Li (1998), les **impacts** environnementaux potentiels de **l'entreposage de boues rouges** sont les suivants :

- La **contamination** du sol et de l'eau souterraine par une fuite d'eau alcaline.
- Le **débordement** des bassins de boues rouges dû au bris d'une digue ou à des pluies abondantes.
- La **pollution de l'air** par la **poussière** de boues rouges due au séchage en surface des boues.
- L'utilisation de **vastes surfaces** de terres pour **l'entreposage des boues**
- Les **impacts visuels** des sites **d'entreposage des boues rouges** qui prennent des années à sécher.

Toujours selon Li (1998), l'importance d'une **contamination du sol et de l'eau souterraine** par une **fuite** serait influencée par le contenu en **matériel amorphe**, le **pH** et la **capacité d'échange cationique**.

Selon Pellerin (2000), les solutions environnementales actuelles tendent à :

- **Réduire le volume des boues** par des méthodes telles le **pressage**, le **séchage** et l'**incinération**.
- Les **rendre inertes** en les **incorporant** dans **diverses matrices minérales** soit par mélange au niveau du **clinker**, soit en utilisant un **liant hydraulique**.
- **Valoriser** des boues par leur **recyclage** dans des procédés de fabrication (**papeterie**) et par le recyclage de leur constituants (**récupération de métaux nobles et composés**).
- **Développer** des procédés novateurs, tels :
 - Les bioréacteurs à membrane
 - Les techniques électrochimiques
 - La pervaporation
 - Les techniques séparatives de pointe
 - L'oxydation par voie humide
 - Le traitement par fluides supercritiques applicables au traitement ou à la valorisation des boues

Méthodes d'entreposage des boues

Ritcey(1989) décrit certaines méthodes de **déposition** et **densification** des **boues rouges**.

1. Déversement humide : Les boues sont **déposées et décantent**. Cette technique permet l'obtention de 30% de solides après 10 jours d'entreposage. Dépendamment de la profondeur et des précipitations, l'évaporation peut assister la consolidation. Selon Voigt et Stein (1976), un maximum de 37% de solides peut être atteint à une profondeur de 5 pi soit 1,525m. C'est la méthode qui utilise le plus de terrain, et ses étangs restent relativement instables avec le temps.

2. Filtration sous vide : Cette technique permet l'obtention d'un **résidu à 40% solide**. Paradis (1992) affirme toutefois que les filtres sous vide peuvent densifier jusqu'à des taux supérieurs à celui de l'épaississeur profond qui est de 50%. Le pompage requiert beaucoup d'énergie, de travail et d'entretien.

3. Densification par centrifugeuse: Cette technique permet l'obtention de 47,5% de solides après 60s de centrifugation. Les coûts en capital, en opération, en entretien et en énergie sont plus élevés que pour la filtration.

4. *Déposition en couches minces avec évaporation et drainage:* Il s'agit d'une déposition cyclique de boues sur un lit de sable drainant jusqu'à une épaisseur de l'ordre de 10 cm (4po) qui permet la consolidation maximale. Le liquide drainant est récupéré et traité à l'usine. Cette technique est avantageuse pour des volumes de boues limitées ($\leq 10\,000$ t/jr) et permet une réduction du volume des boues de 25%. Toutefois elle demande l'utilisation de beaucoup d'espace, ses coûts sont plus élevés que ceux du Drainage profond et décantation et le comportement des boues obtenues demeure incertain.

5. *Drainage profond et décantation :* Il s'agit de densifier les boues de façon continue jusqu'à une teneur de 30% de solides afin de réduire le volume initial de 50%.

1.2.3. Valorisation des boues rouges

Les principales voies de valorisation explorées concernent *l'enlèvement du phosphore dans les eaux usées, la récupération de métaux contenus dans les boues, l'adsorption de métaux lourds dans l'eau, l'utilisation des boues pour contrer le drainage minier acide et l'incorporation des boues dans la fabrication de matériaux.*

1.2.3.1 Enlèvement du phosphore

Le phosphore, l'azote et le carbone comptent parmi les éléments nutritifs essentiels à la croissance des microorganismes et des végétaux.

Il a été démontré que le phosphore est généralement l'élément limitant la croissance des algues (Pêches et Océans Canada, 2003), et c'est pourquoi il est important d'en diminuer les apports, notamment ceux provenant des effluents des stations d'épuration municipales et des industries.

Le phosphore total (Pt) contenu dans les eaux usées municipales se retrouve sous différentes formes : le phosphore en suspension (phosphore organique et phosphore adsorbé sur la matière particulaire), le phosphore condensé (polyphosphates inorganiques, provenant surtout des détergents) et les orthophosphates (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- et H_3PO_4) (Shannon, 1980).

Le tableau suivant montre quelques exemples de concentrations typiques en phosphore dans des effluents industriels.

Tableau : Concentrations typiques en phosphore dans les effluents de diverses activités industrielles (Patterson, 1985)

Activités industrielles	P (mg/L)
Drainage minier acide	1,5
Fabrication de pesticides	1,1 - 3 500
Traitement de surface	18,0 – 36,2

Afin de limiter les apports de phosphore, les autorités gouvernementales émettent des **exigences** quant aux teneurs en phosphore des eaux **usées** rejetées directement au réseau d'égout ($Pt < 100 \text{ mg/L}$), ou dans les **cours d'eau récepteurs** suite à leur épuration ($Pt \leq 1 \text{ mg/L}$) (Blais, 2005). Pour respecter ces exigences, la majorité des stations et industries peuvent avoir recours à deux méthodes principales, à savoir **la déphosphatation chimique**. Les méthodes chimiques utilisent le plus souvent des sels de **fer** ou **d'aluminium** pour précipiter le **phosphore**.

Déphosphatation chimique

L'**enlèvement** chimique du **phosphore** se déroule en **quatre** étapes :

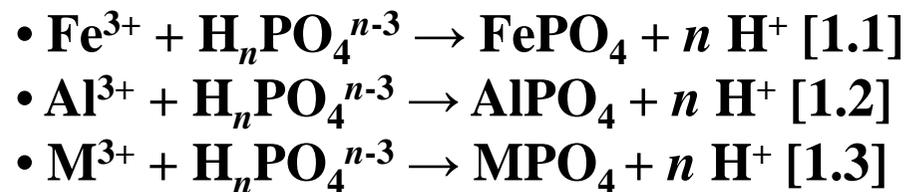
- 1) Précipitation;
- 2) Coagulation;
- 3) Flocculation;
- 4) Séparation.

1. Précipitation

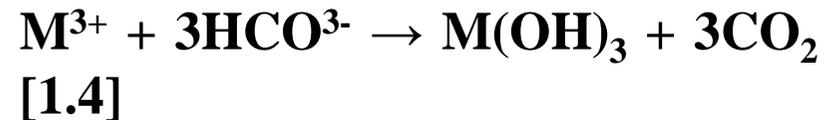
Lors de la **précipitation**, le **phosphore dissous** est converti en un **solide** de faible solubilité par **l'addition** d'un **sel métallique**, généralement de **fer**, **d'aluminium** ou de **calcium**. Le précipité ainsi formé se retrouve sous **forme de particules** de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$, c'est-à-dire sous **forme de colloïde**.

Les **sels métalliques** les plus fréquemment utilisés sont le **chlorure ferrique** (FeCl_3) et le **sulfate d'aluminium** (alun, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) (Gosselin *et al.*, 1996). Sont également employés les **sulfates ferreux** (FeSO_4) et **ferrique** ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) de même que l'hydroxyde de calcium (**chaux**, $\text{Ca}(\text{OH})_2$). La chaux est cependant de moins en moins utilisée, en raison de la quantité excessive de boue produite (USEPA, 1987).

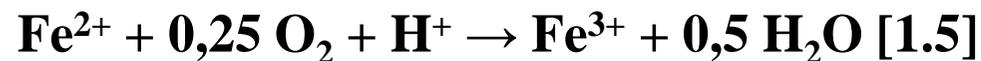
Les **réactions de base** pour la réaction des sels de fer(III) et d'aluminium avec le phosphore sont données par les équations 1.1 et 1.2, et peuvent être résumées par l'équation 1.3, avec $\text{M}^{3+} = \text{Fe}^{3+}$ ou Al^{3+} .



Une des réactions **secondaires** ayant lieu lors de l'utilisation de sels de fer ou d'aluminium est la précipitation **d'hydroxydes** (équation 1.4).

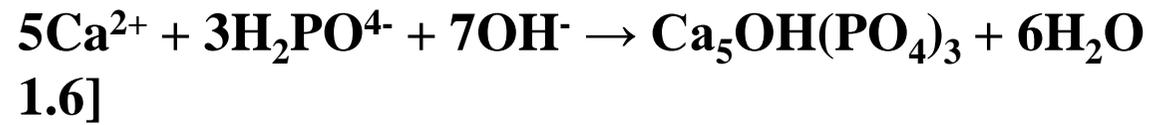


Les sels de **fer(II)** sont moins coûteux que les sels de **fer(III)**. Cependant, pour être efficaces, ceux-ci doivent soit être d'abord **oxydés** à l'état ferrique (équation 1.5)



Le **calcium** est habituellement ajouté sous forme de **chaux**. Celle-ci réagit d'abord avec l'alcalinité naturelle du **bicarbonate**, pour précipiter du carbonate de calcium, CaCO_3 .

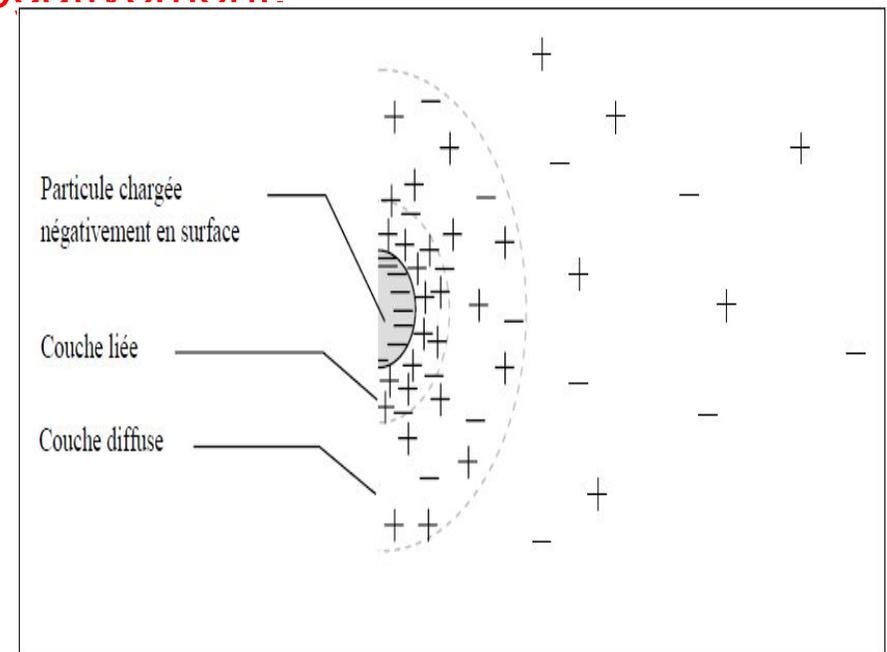
Alors que le pH de l'eau à traiter augmente jusqu'aux environs de 10, les ions **calcium excédentaires** peuvent réagir avec le **phosphate** (équation 1.6) pour précipiter l'**hydroxyapatite**, $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$.



2. Coagulation

En raison de leur **petite taille**, les **particules colloïdales** peuvent rester en **suspension** de façon **stable**. Par ailleurs, les particules colloïdales présentes dans les eaux usées, de même que celles formées lors de la précipitation chimique du phosphore, ont une surface **chargée négativement**.

Cette **charge** attire des ions de **charge opposée**, donc positifs, qui **s'accumulent** en une **couche dense près de la surface**, la couche liée, et en une couche plus diffuse autour de la couche liée (figure 1.4). Cet arrangement ionique induit des répulsions électrostatiques entre les particules colloïdales, ce qui contribue également à la stabilité du colloïde (Henze *et al.*, 1997).



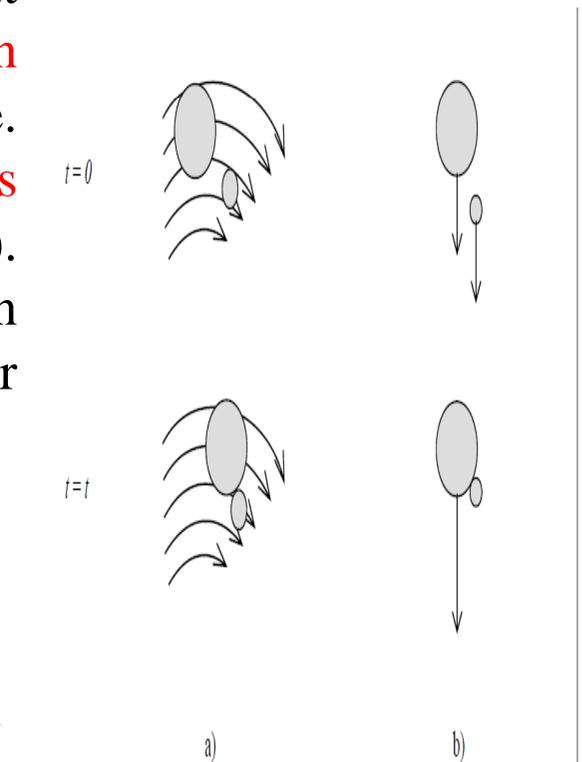
La **coagulation** consiste donc à **déstabiliser** le colloïde pour amener les particules à **s'agglomérer** et former des particules primaires. Cette **déstabilisation** peut être effectuée par l'un et/ou l'autre des trois mécanismes suivants :

- **Création** de **ponts** entre les particules par des **polymères organiques** ou **inorganiques**;
- **Captage** et **inclusion** dans des flocs déjà présents dans le liquide;
- **Réduction** de la **répulsion** entre les particules par réduction de l'épaisseur des couches électriques.

3. Flocculation

Selon Metcalf et Eddy (2003), la **flocculation** peut résulter de gradients de vitesse induits par **l'agitation** mécanique des eaux ou encore de la **décantation** différentielle. Dans un champ de vitesse, les **particules se déplaçant plus rapidement rattrapent les particules plus lentes** (figure 1.5a). Si les deux particules adhèrent l'une à l'autre, il y a formation d'une particule plus **grosse**, un flocc, plus facile à séparer par gravité.

Lors d'une **décantation** par gravité, les particules plus **larges** rattrapent les plus **petites** (figure 1.5b). Si les deux particules adhèrent l'une à l'autre, il y a formation d'une particule plus **grosse** qui **décante** plus rapidement que la plus large des deux particules avant la collision.



En conclu que plusieurs équipes de recherche ont porté leur attention sur le potentiel **déphosphatant** des **boues rouges**. Certains ont privilégié l'utilisation de celles-ci en tant **qu'adsorbant du phosphore**, la plupart du temps suite à un **traitement chimique des boues**. C'est le cas de Shiao et Akashi (1977) qui ont procédé à **l'activation de la boue rouge** (sèche) par un chauffage à reflux dans l'acide chlorhydrique (5 à 30 g par 100 g de boue) pendant 2 h.

1.2.4. Autres voies de valorisation

1. Récupération de métaux

Tel que mentionné précédemment, les **boues rouges** contiennent une certaine quantité de **titane** sous forme **d'oxyde**. Ce métal possède une **grande valeur commerciale** et est utilisé dans plusieurs **applications**. Bien que des travaux portant sur la récupération du titane à partir des boues rouges aient été faits dès 1946, les publications décrivant des **procédés pour y arriver sont peu nombreuses**. Bhatnagar *et al.* (1946)- Miodrage et Bratamira (1963) -Maitra (1993) - Barnett et Mezner (2001) ...etc

Enfin, plusieurs alumineries ont fait des recherches afin de **récupérer le titane**, le **fer** et des **métaux lourds** à partir des **boues rouges**, mais les **résultats** n'ont pas été **concluants** : la **pureté** du métal était **insuffisante** ou le **procédé** était trop **coûteux**. En fait, il semble que **l'extraction des métaux d'intérêt** à partir de la **boue rouge** ne soit pas **compétitive** avec leur **extraction à partir de sources naturelles** (Aluminum Association, 2000).

2. Adsorption de métaux lourds

Tel que mentionné précédemment, Lopez *et al.* (1998) ont constaté que la boue rouge, après traitement, était en mesure *d'adsorber les métaux lourds*, soient le cuivre, le zinc, le nickel et le cadmium, l'arsenic en plus des phosphates. Orescanin *et al.* (2001) et Orescanin *et al.* (2002) - Gupta *et al.* (2001) et Gupta et Sharma (2002) - Genc-Fuhrman *et al.* (2004a, 2004b)

3. Réduction du drainage minier acide

L'utilisation des boues rouge permet de maintenir, à long terme, un pH près de la neutralité dans les parcs à résidus miniers acidogènes, par conséquent la réduction du drainage minier acide.

4. Fabrication de matériaux

Quelques équipes de recherche ont étudié la possibilité d'intégrer des boues rouges à la fabrication de ciment. D'autres équipes de recherche ont vu un intérêt à utiliser les boues rouges dans l'industrie du verre et de la céramique.

Enfin, selon l'Aluminum Association (2000), la bauxite présente une certaine radiation naturelle qui est concentrée dans les boues rouges. Cette radiation est problématique pour certains usages. Pour cette raison, les alumineries considèrent que la fabrication de matériaux de construction est un risque commercial *inacceptable*.