

Caractérisation physico-chimique du résidu de bauxite vénézuélien : évaluation des options de valorisation dans le domaine environnemental

Brenda OMAÑA SANZ

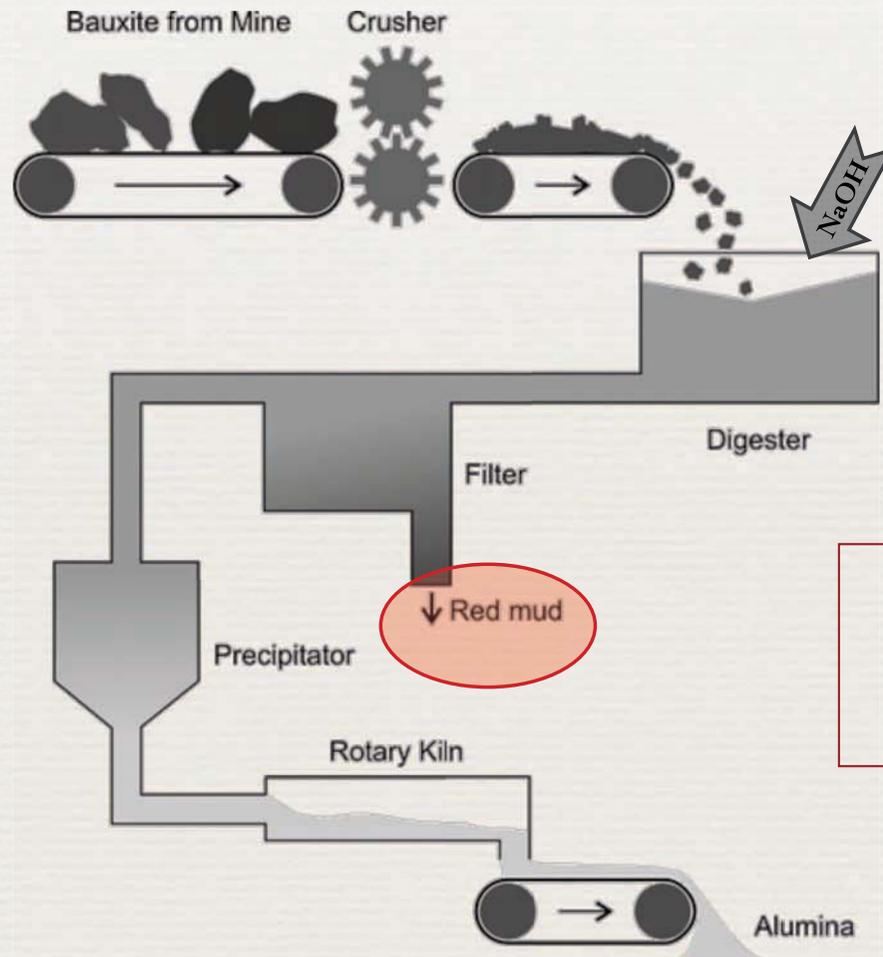
3 Juillet 2014

Plan de la présentation

- Introduction
- Problématique: situation du résidu de bauxite (RB) au Venezuela
- Objectifs
- Résultats: Axe caractérisation du résidu / Axe valorisation
- Conclusions générales
- Perspectives et applications dans le contexte actuel

Résidu de bauxite (boue rouge)

Déchets industriels générés lors de la production de l'alumine



Chaque usine fonctionne dans un contexte unique

Procédé Bayer

(modifié de WAO, 2003)

Caractéristiques

Aspects négatifs :

- Très forte alcalinité (pH 10-13)

déchet dangereux



*Les critères de classification de « dangerosité »
varient selon le pays ou la région*

Aspects négatifs :

- Très forte alcalinité (pH 10-13)
- 1 tonne d'alumine = 0,2 à 2 tonnes de résidus de bauxite

Plus de 100 millions de tonnes/an

Aspects négatifs :

- Très forte alcalinité (pH 10-13)
- 1 tonne d'alumine = 0,2 à 2 tonnes de résidus de bauxite
- Problèmes liés au stockage du déchet



Lagunage



Stockage à sec

...mais il y a aussi...

Aspects positifs :

- Composé d'oxyhydroxydes de Fe et Al

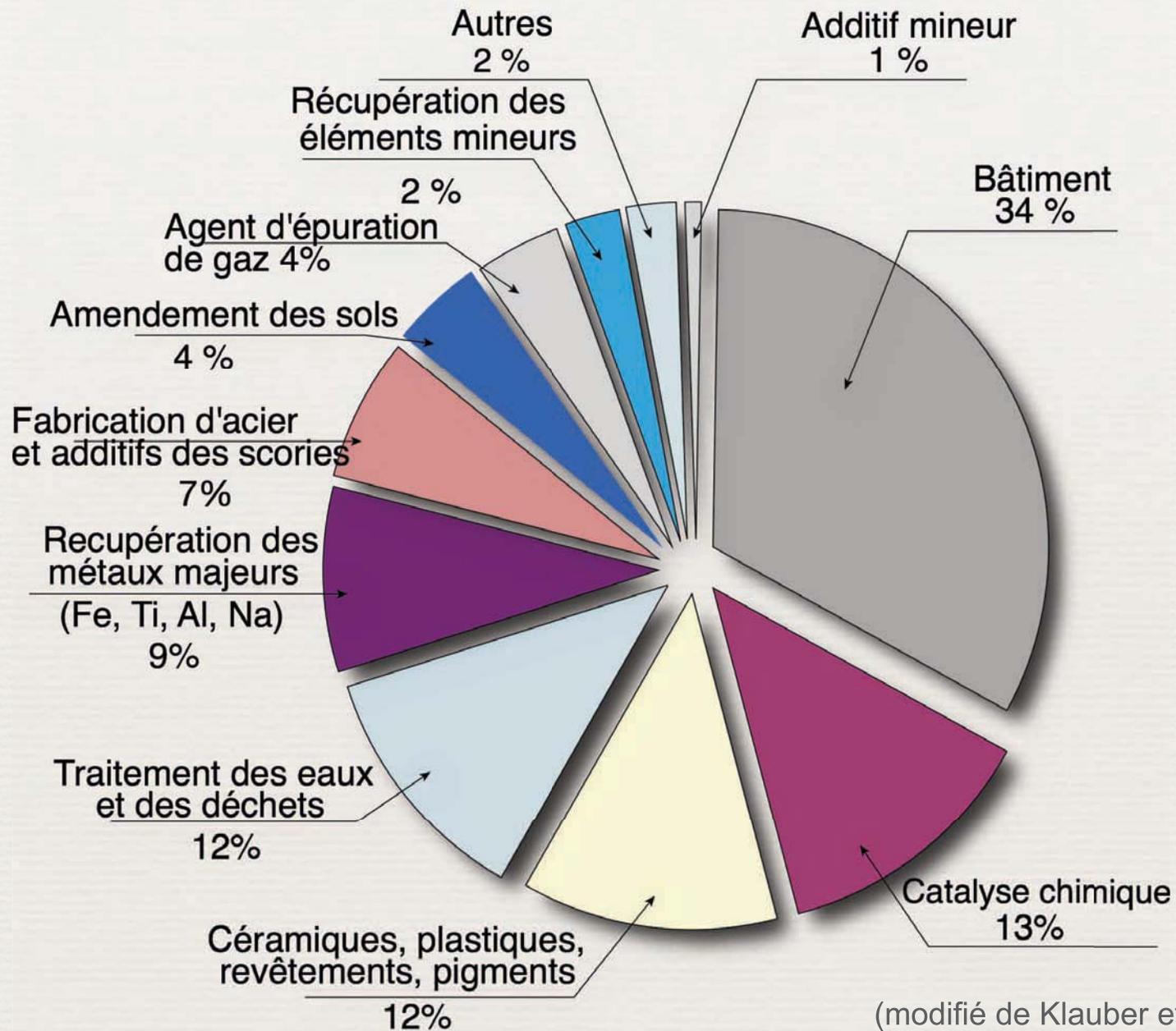
Source des métaux majeurs et traces (Fe, Al, Ti, REE...)

Aspects positifs :

- Composé par oxyhydroxydes de Fe et Al
- Taille de particules très fine (80% < 10 μ m)

Grande surface spécifique \Leftrightarrow sites d'adsorption

Catégories d'utilisation



(modifié de Klauber et al., 2011)

Applications du RB : diminution du passif environnemental



Dans le génie civil
(routes, remblais...)



Dans la construction des
bâtiments



Pour l'amendement et
la réhabilitation des sols

A retenir...

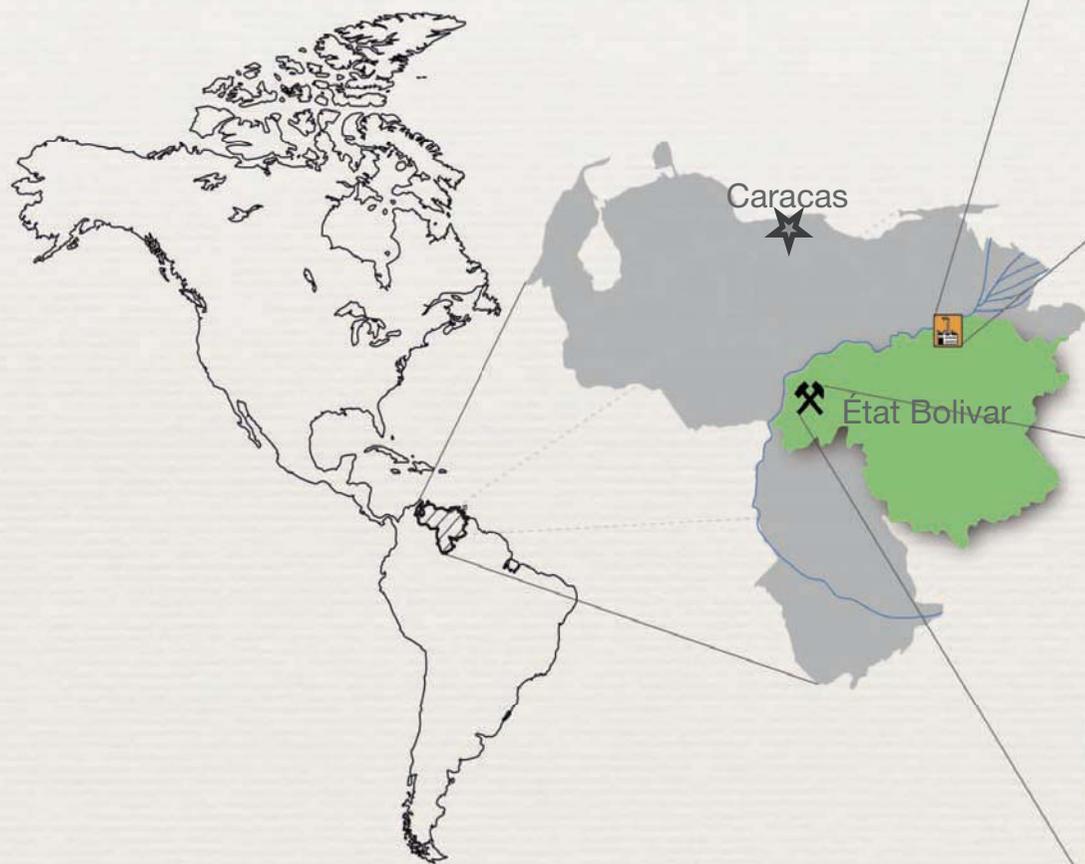
Dans la gestion du RB, objectif final « **zéro déchet** »

Utilisation du RB en tant que sous-produit ou
matière première

Chaque usine de raffinage fonctionne dans un contexte unique

La **caractérisation** de chaque résidu est
indispensable

Le RB Vénézuélien



Usine de raffinage d'alumine CVG Bauxilum



Mine de bauxite « Los Pijiguaos »

source: www.bauxilum.com

Le problème du RB au Venezuela

- Méthode de stockage : lagunage
- Plus de 15 millions de m³ de résidus stockés
- Capacité de stockage au niveau critique de sécurité



- Risque de pollution des eaux de surface et souterraines



- Risque pour la santé des habitants de communautés voisines



Que faire face au problème du RB
vénézuélien ?



Objectifs

1) **Caractérisation physico-chimique du résidu de bauxite vénézuélien**

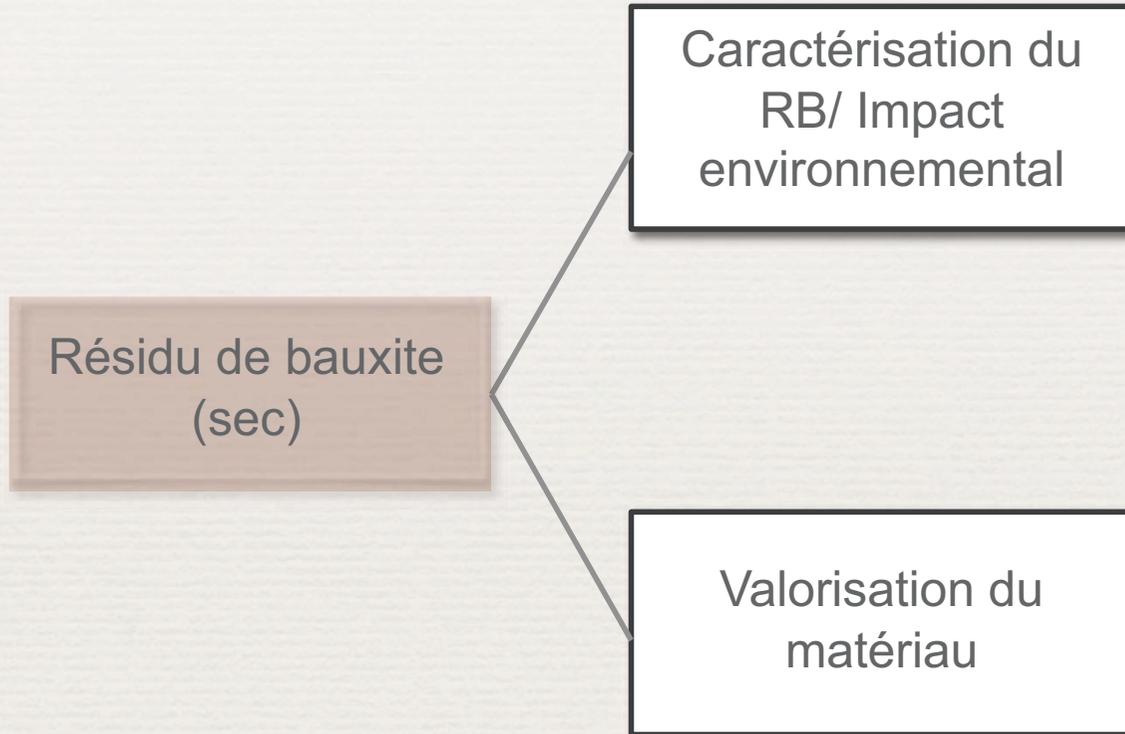
Evaluation des aspects : dangerosité, transfert des contaminants et radioactivité

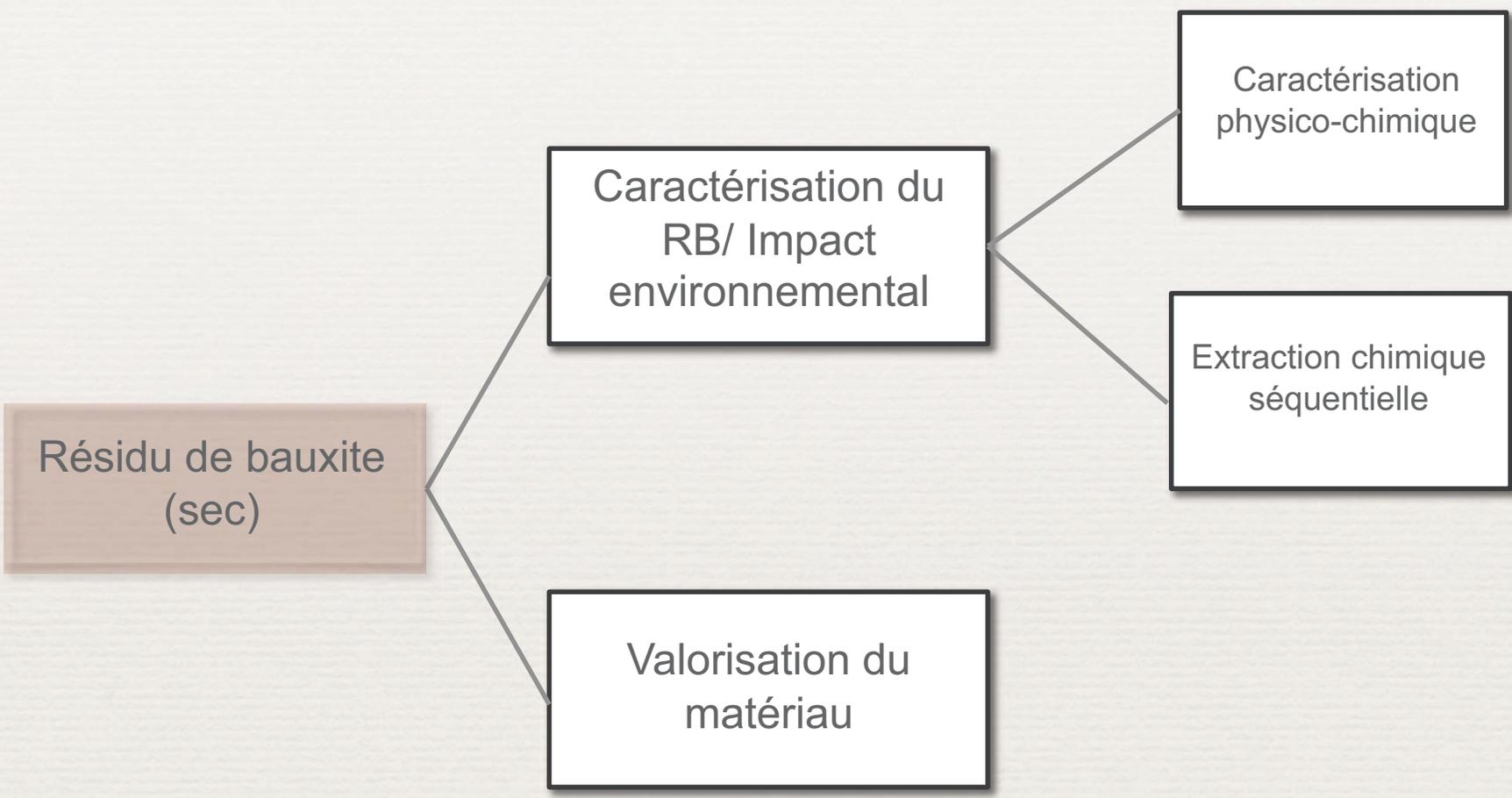
2) **Evaluation des options de valorisation du résidu au travers de sa possible utilisation dans le domaine de l'environnement**

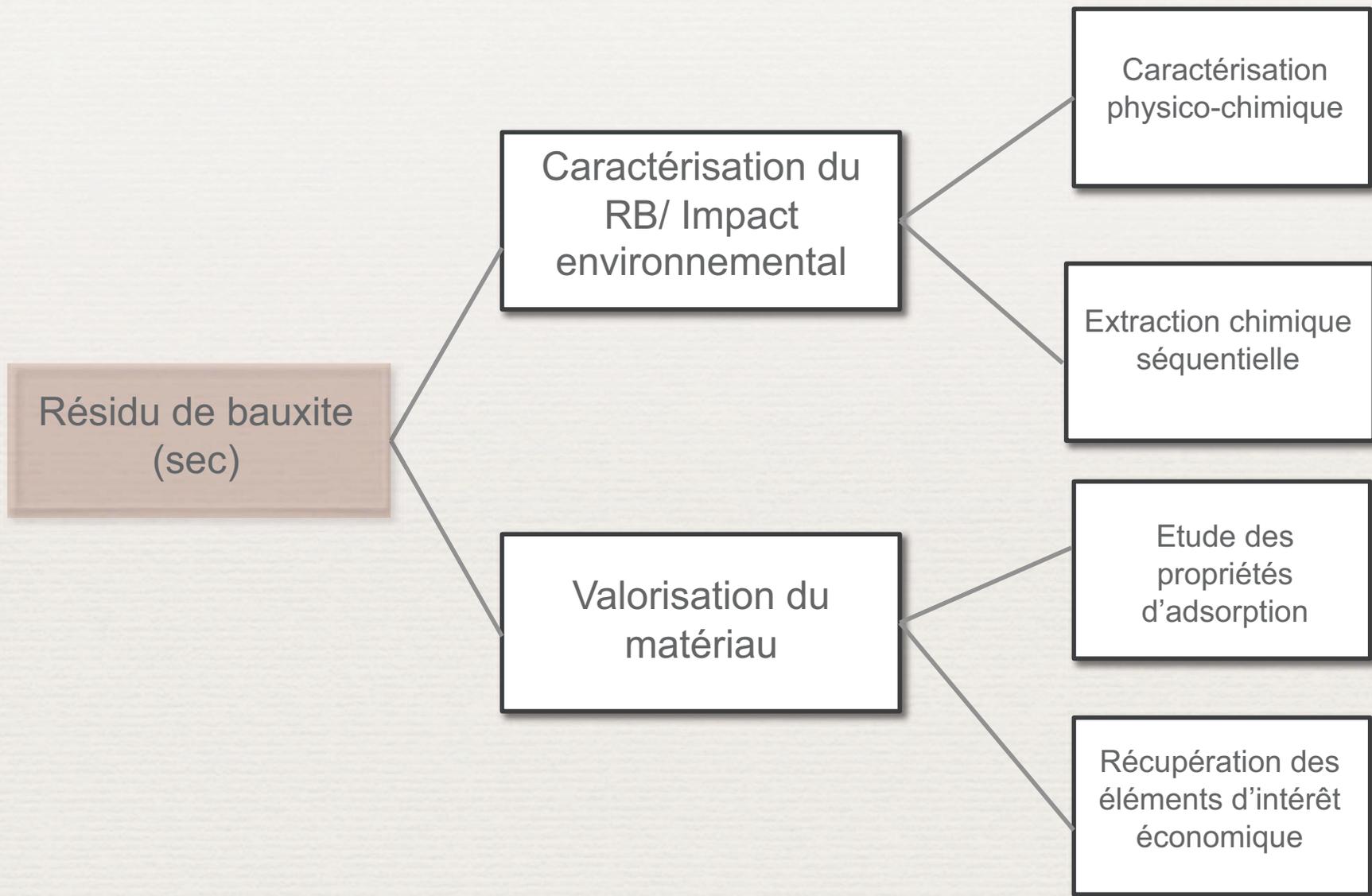
Agent sorbant des métaux toxiques dans le traitement des systèmes pollués

Source d'éléments d'intérêt économique

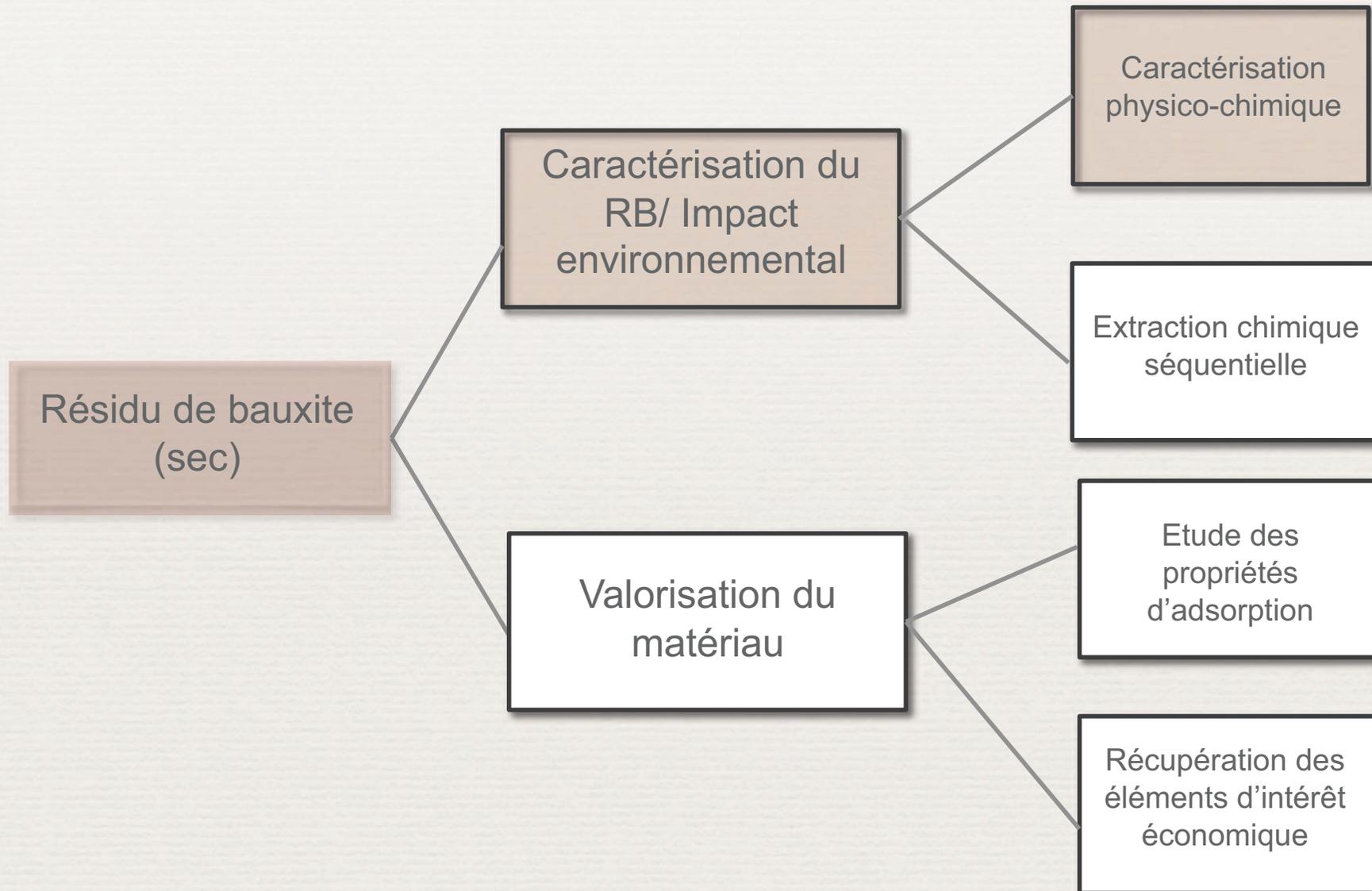
Démarche expérimentale







Axe caractérisation et impact environnemental



Caractérisation physico-chimique

- Suivi du pH
- Composition chimique totale
- Composition minéralogique
- Analyse granulométrique
- Détermination de la surface spécifique
- Détermination du contenu en radionucléides

L'échantillon



Université
Lille1
Sciences et Technologies



CVG BAUXILUM



Neutralisation de l'échantillon



Fraction initiale/brute
(non traitée)

pH 12

Fraction neutralisée
(HCl 0,5 N; CO₂ + saumure)

pH 4,5 et 8

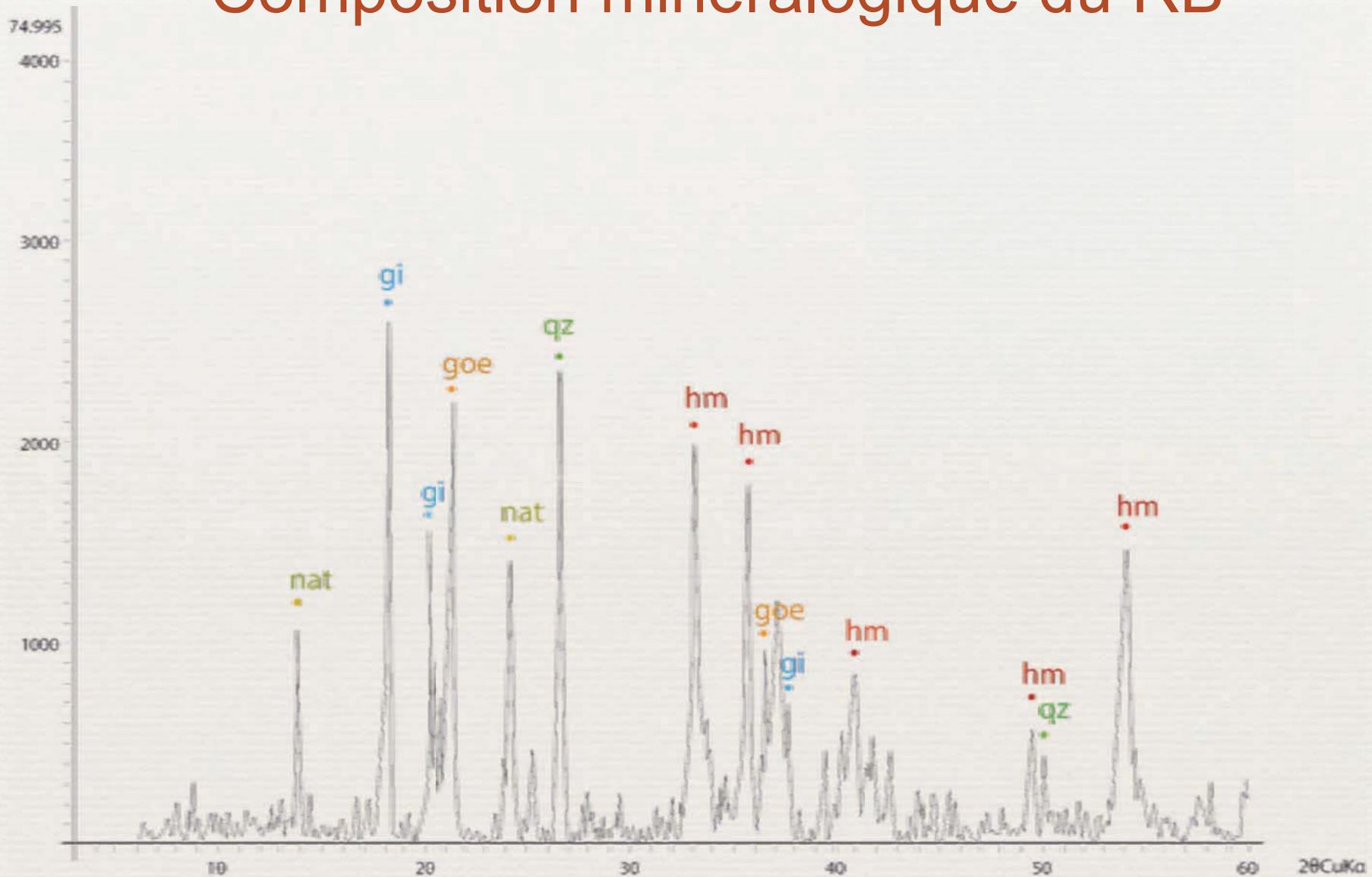
Caractéristiques du RB vénézuélien

		Résidu de bauxite vénézuélien (non traité)	Valeurs typiques ⁽¹⁾
pH		12	9,7-12,8
Taille moyenne de particules (µm)		10,18	2-100 µm
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)		18,9	15-58
Elément ⁽²⁾ (p/p %)	Fe ₂ O ₃	37	5-60
	Al ₂ O ₃	19	5-30
	SiO ₂	13	3-50
	TiO ₂	3	0,3-15
	CaO	2	2-14
	Na ₂ O	n/d	1-10
PF		estimée > 20 %	5-27

(1) Source: Evans and Norheim (2011) Gräfe et al. (2011);

(2) Méthode d'analyse: Fusion Na₂O₂, ICP-MS; PF perte au feu; n/d: non déterminé

Composition minéralogique du RB



Phases minéralogiques: **Gibbsite** $\text{Al}(\text{OH})_3$, **Goethite** $\text{FeO}(\text{OH})$, **Hematite** (Fe_2O_3) , **Quartz** (SiO_2) , **Natrodavyne** $(3.\text{NaAlSiO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3)$

Teneur en éléments traces

Élément	Résidu de bauxite Vénézuélien (mg.Kg ⁻¹)	Bauxite Vénézuélien (mg.Kg ⁻¹) (Meyer et al., 2002)
As	< 5	n.r.
Cr	40	n.r.
Pb	55,1	20,2
Zn	80	19
Th	443	166
U	23,4	7,11
Ga	159	75
Nb	228,6	78
La	107	36,2
Ce	178	60,8
Nd	37,6	12,1
Eu	0,8	0,36
Tb	0,7	0,30

Méthode d'analyse: Fusion Na₂O₂, ICP-MS; n.r. Non reportée

Contenu en radionucléides

Usine/Pays	Activités Radioactives (Bq.Kg ⁻¹)				Références
	²³² Th	²³⁸ U	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	
CVG Bauxilum/ Venezuela	1290 ± 70	430 ± 60	340 ± 60	120 ± 30	Omaña, B., et al. (2014) (en préparation)
Ouest de l'Australie	1300	400 ± 40	350 ± 20	310 ± 20	Cooper et al. (1995)
Ajka / Hongrie	640	550	250	n.r	Ruyters et al. (2011)
ETI / Seydişehir Turquie	539 ± 18	218 ± 9	112 ± 7	210 ± 6	Akinci et Atir (2008)
Grèce	472 ± 23	149 ± 32	21 ± 11	379 ± 43	Pontikes, Y., et al. (2006)
Alcan* / Gardanne France	340 ± 20	170 ± 20	<130	250 ± 20	Dubois et Bernhard(2006)

nr: non reportée; analyses réalisées par spectrométrie gamma; *aujourd'hui Alteo

Contenu en radionucléides

Usine/Pays	Activités Radioactives (Bq.Kg ⁻¹)				Références
	²³² Th	²³⁸ U	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	
CVG Bauxilum/ Venezuela	1290 ± 70	430 ± 60	340 ± 60	120 ± 30	Omaña, B., et al. (2014) (en préparation)
Ouest de l'Australie	1300	400 ± 40	350 ± 20	310 ± 20	Cooper et al. (1995)
Ajka / Hongrie	640	550	250	n.r	Ruyters et al. (2011)
ETI / Seydişehir Turquie	539 ± 18	218 ± 9	112 ± 7	210 ± 6	Akinci et Atir (2008)
Grèce	472 ± 23	149 ± 32	21 ± 11	379 ± 43	Pontikes, Y., et al. (2006)
Alcan / Gardanne France	340 ± 20	170 ± 20	<130	250 ± 20	Dubois et Bernhard(2006)

Déchet de très faible activité (TFA) => 100.000 Bq.Kg⁻¹ (ANDRA, 2012)

Risque associé à ces éléments: cas d'application dans le domaine du bâtiment

Indice d'activité « I » pour matériaux de construction (CE., 1999)

Permet d'évaluer la dose de rayonnement gamma, ajoutée à l'exposition habituelle à l'extérieur du bâtiment, dans un bâtiment construit avec un matériau donné

$$I = \frac{C_{Ra}}{300 \text{ Bq.Kg}^{-1}} + \frac{C_{Th}}{200 \text{ Bq.Kg}^{-1}} + \frac{C_K}{3000 \text{ Bq.Kg}^{-1}} = 7$$

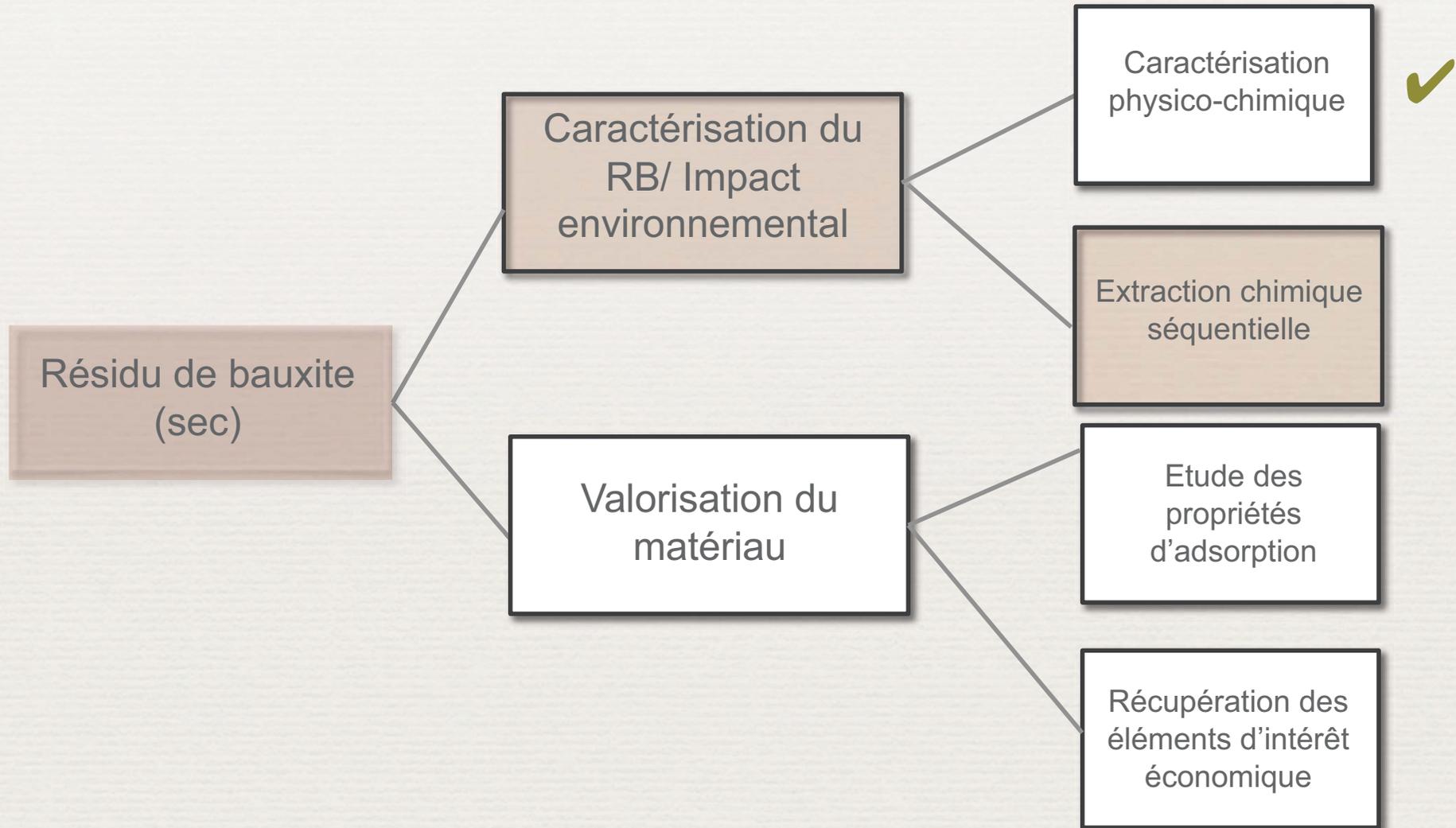
Niveau de référence
d'exposition (bâtiment):

$$1 \text{ mSv.a}^{-1}$$

↘
(Tuiles et chaussées) $I \leq 6$
(ciment) $I \leq 1$

Attention: C'est un outil de dépistage « screening »

Mobilité des éléments



Extractions chimiques séquentielles

- Spéciation

Protocoles Tessier et al., 1979 (échangeable, carbonates, oxydes Fe-Mn, matière organique, résiduelle)

Protocole Leyleter et Probst 1999 (échangeable, carbonates, oxydes Mn, oxydes Fe-amorphes, oxydes Fe-cristallins, matière organique)

- Biodisponibilité

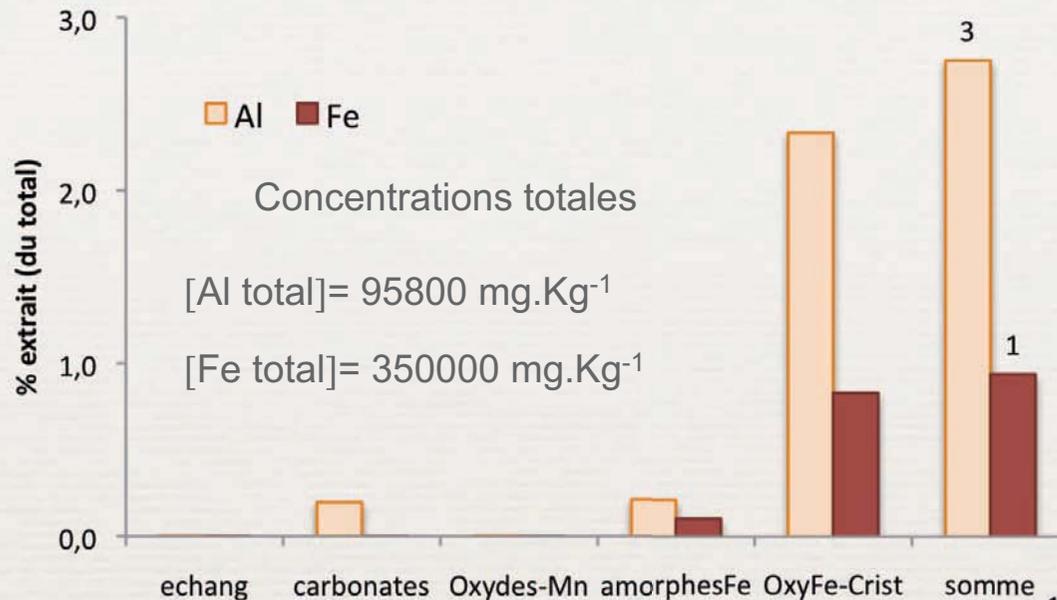
Méthode PBASE « potentially bioavailable sequential extraction »

(eau déionisée, NaNO_3 , EDTA)

+ biodisponible - biodisponible

Spéciation chimique et biodisponibilité

Al et Fe



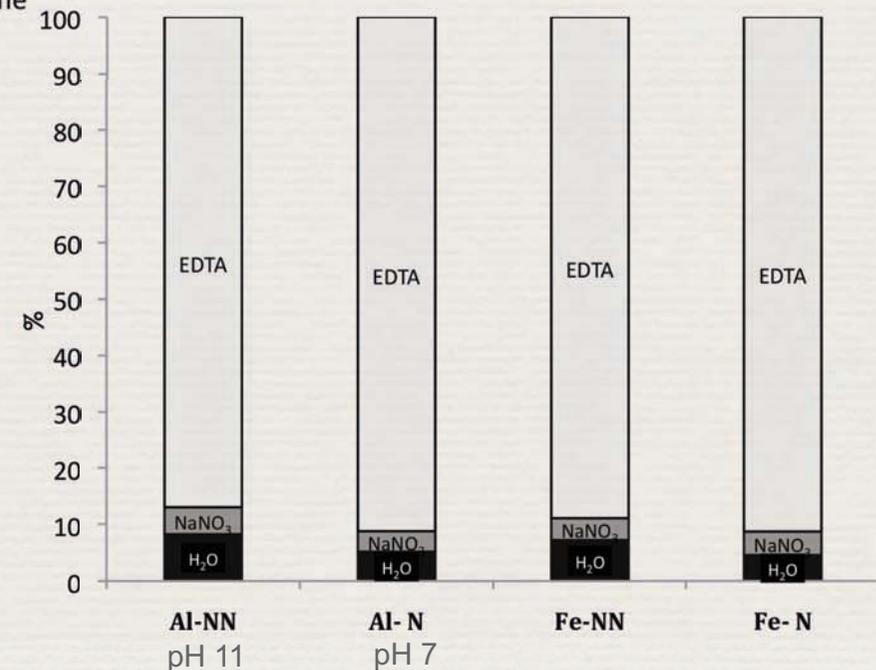
Protocole de Leleyter et Probst, 1999

=> 4 à 7 mg.L⁻¹ Al biodisponible (soluble à l'eau) pH 7 et 11

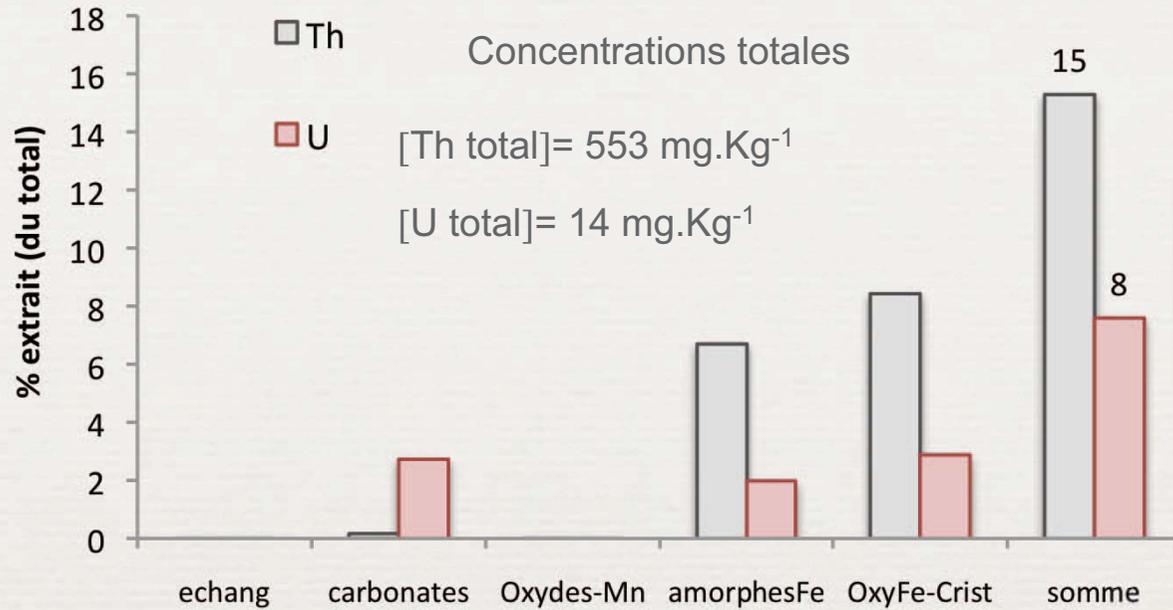
=> 0,2 mg.L⁻¹ eaux de consommation humaine (US EPA, 2011)

=> Al et Fe peu mobiles

=> 0,2 % (189 mg.Kg⁻¹) d'Al mobilisable



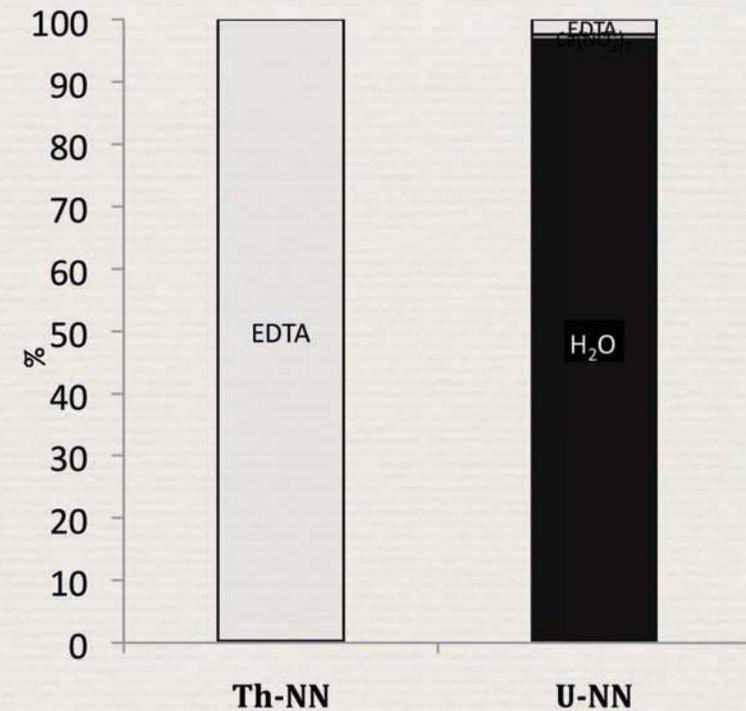
Th et U

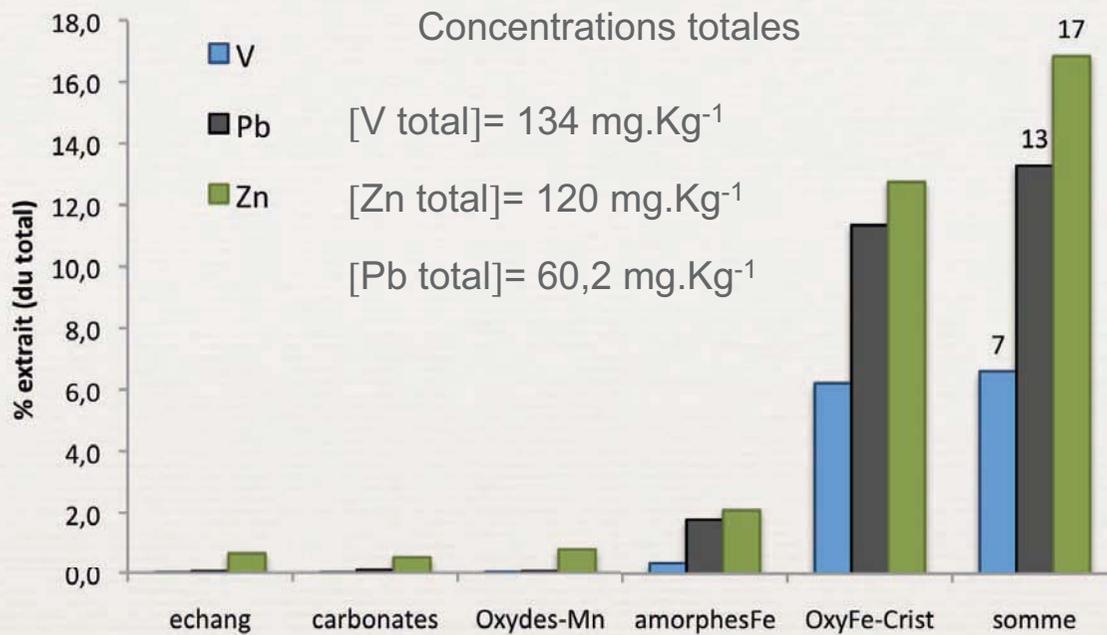


Comportement géochimique:
U ≠ Th

=> Mobilité et biodisponibilité:
U >>> Th

=> 0,5 mg.L⁻¹ U_{eau} >> 0,03 mg.L⁻¹ eaux de consommation humaine (US EPA, 2011)



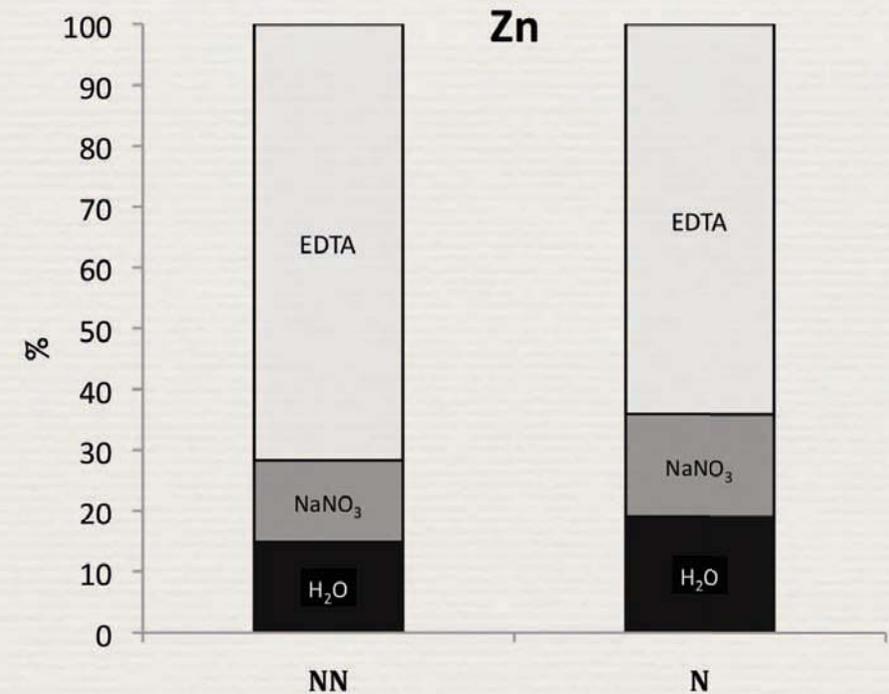


Toxiques (V, Pb et Zn)

⇒ Peu mobiles

⇒ Associés à la fraction des oxydes cristallins

Associé majoritairement à la fraction extraite avec EDTA ⇒ peu biodisponible



Synthèse

Axe caractérisation / Impact environnemental

- Le résidu de bauxite vénézuélien brut (non neutralisé) est un matériau fortement alcalin (pH 12) => dangereux

Synthèse

Axe caractérisation / Impact environnemental

- Le résidu de bauxite vénézuélien brut (non neutralisé) est un matériau fortement alcalin (pH 12) => dangereux
- La composition minéralogique en oxy-hydroxydes Fe-Al + grande surface spécifique => composants actifs de l'adsorption

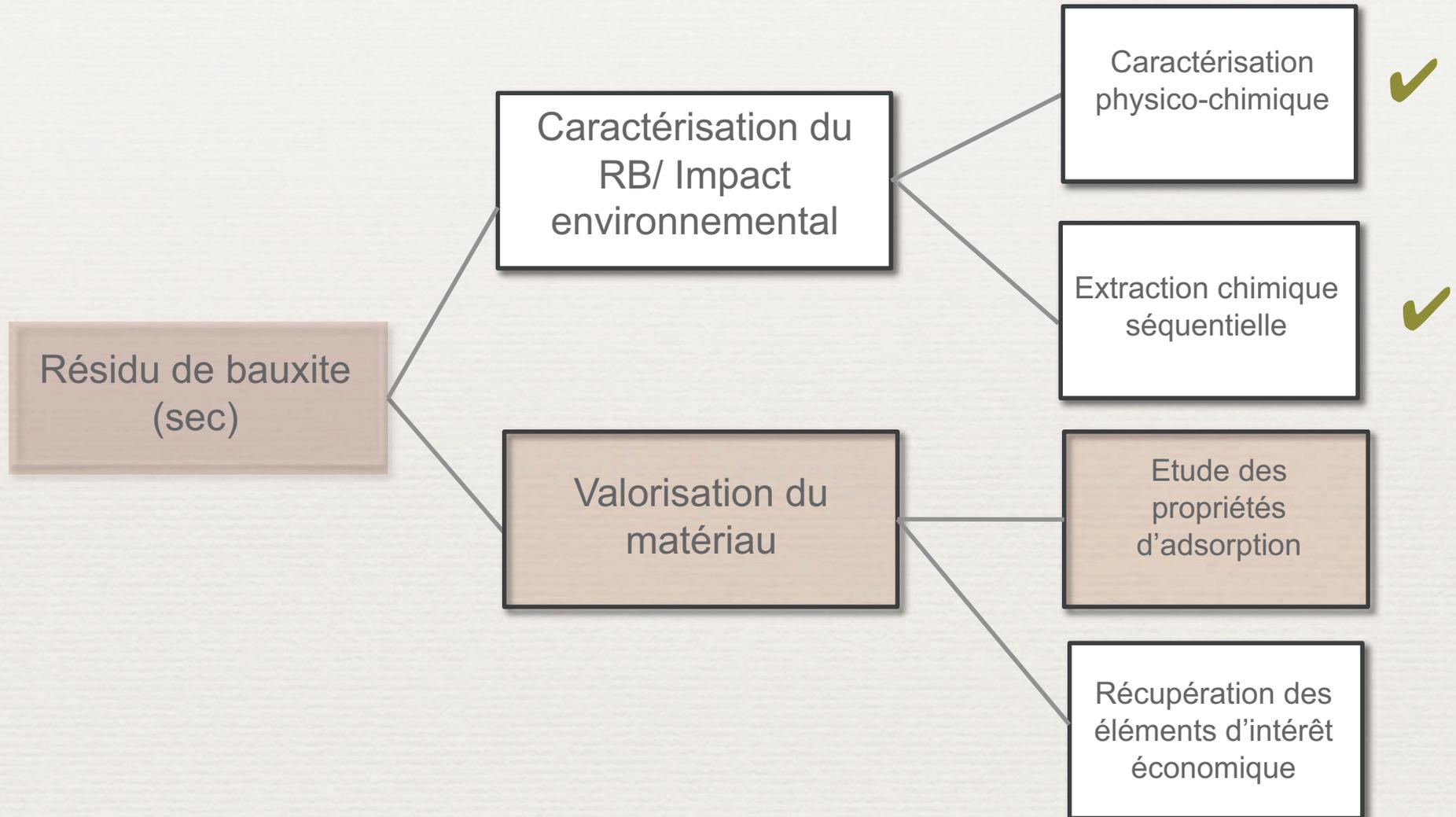
Synthèse

Axe caractérisation / Impact environnemental

- Le résidu de bauxite vénézuélien brut (non neutralisé) est un matériau fortement alcalin (pH 12) => dangereux
- La composition minéralogique en oxy-hydroxydes Fe-Al + grande surface spécifique => composants actifs de l'adsorption
- Teneur significative en Th (443 g.t⁻¹) et U (23 g.t⁻¹) et leurs isotopes ²³²Th (1290 ± 70 Bq.Kg⁻¹) et ²³⁸U (430 ± 60 Bq.Kg⁻¹)
- Fractions biodisponibles (solubles à l'eau) d'Al et U => Risque associé à la toxicité chimique ?

Axe Valorisation du matériau

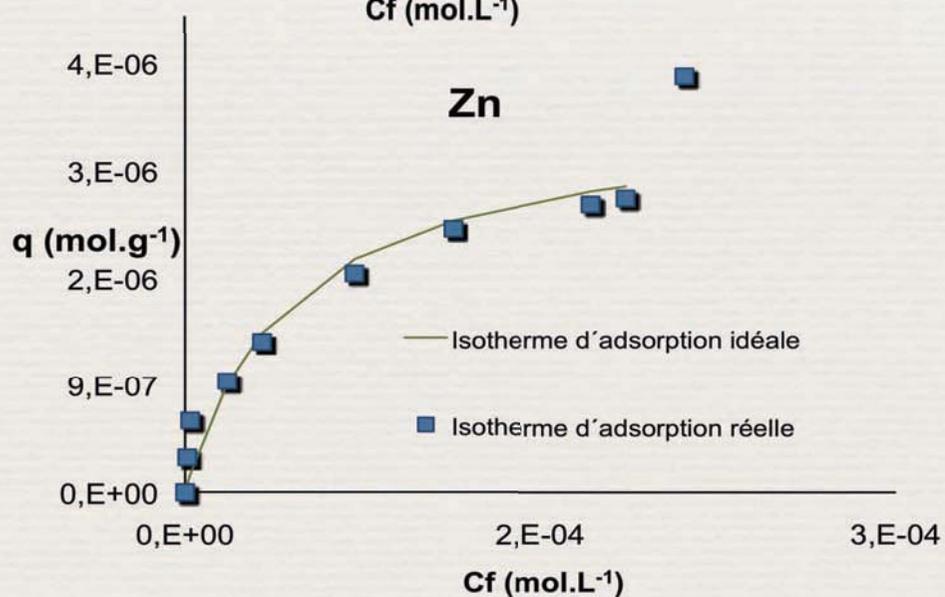
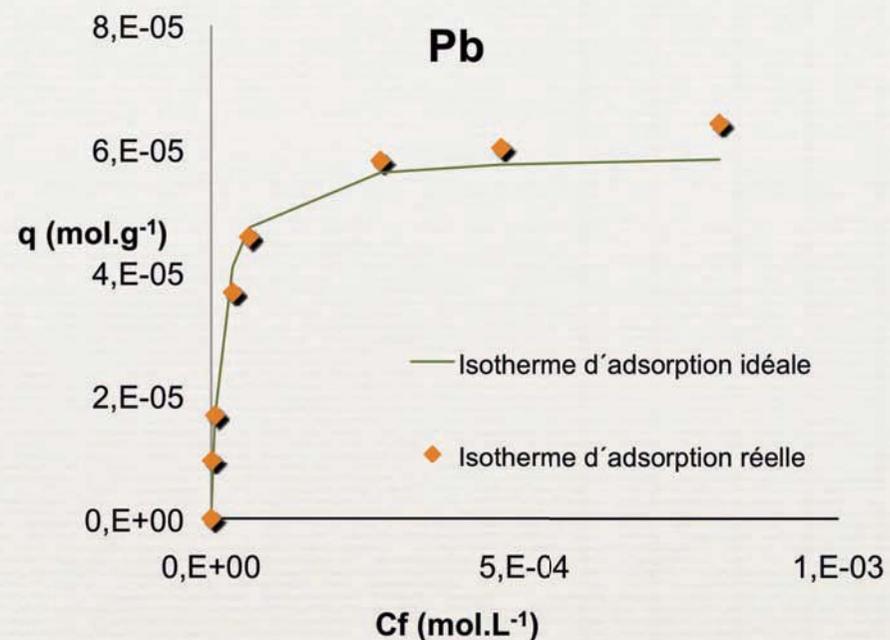
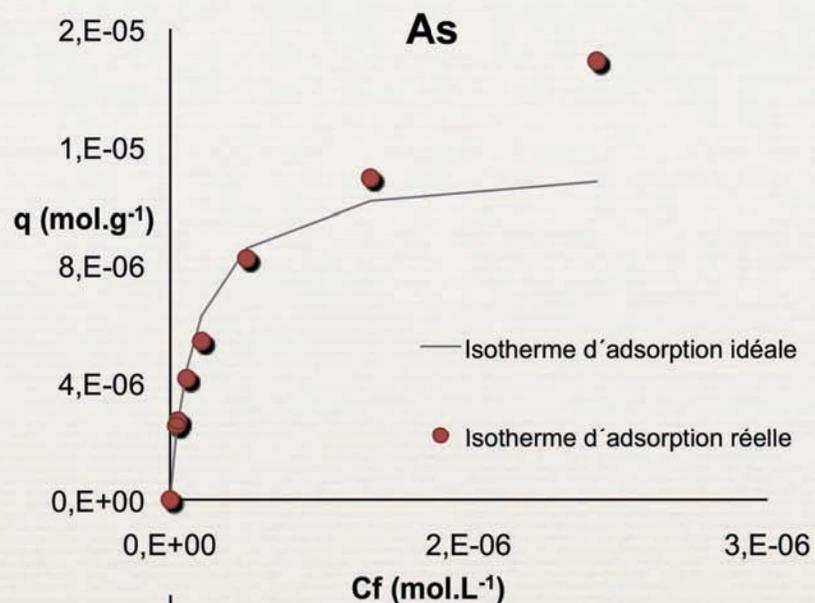
Etude des propriétés d'adsorption



Etude des propriétés d'adsorption : cas d'un drainage minier acide

- Essais en Batch : étude de l'adsorption des éléments As, Pb et Zn (isothermes de Langmuir)
- Effet de compétition du à la présence des différents ions
- Efficacité de l'adsorption : spéciation chimique après adsorption
- Réversibilité du processus de fixation : essais de désorption (en Batch)

Adsorption en fonction de la concentration



Intervalles de concentrations ($\mu\text{mol.L}^{-1}$):
 As= 135-748; Pb=472-4480; Zn= 15-309

Conditions expérimentales	
H_2AsO_4^- , Pb^{2+} , Zn^{2+}	
Rapport RB : solution	50g.L ⁻¹
pH	4,5 ± 0,1
Force ionique KNO ₃ (M)	0,01
Température (°C)	22 ± 0,1

Paramètres de Langmuir

Constantes de Langmuir

b= Capacité maximale d'adsorption
K= Constante d'énergie d'adsorption
r= Coefficient de corrélation

Élément	C _i (initiale) ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	pH	b ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	K ($\text{L.}\mu\text{mol}^{-1}$)	r
As (V)	135-748	4,6	11,4	7,71	0,97
Pb	472-4480	4,5	59,3	0,06	0,99
Zn	15,4-309	4,4	3,18	0,02	0,96

Constante d'affinité « A »

$$A = 1 / (1 + K \cdot C_i)$$

C_i = concentration initiale ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)

K = énergie d'adsorption ($\text{L.}\mu\text{mol}^{-1}$)

Constante d'affinité « A »

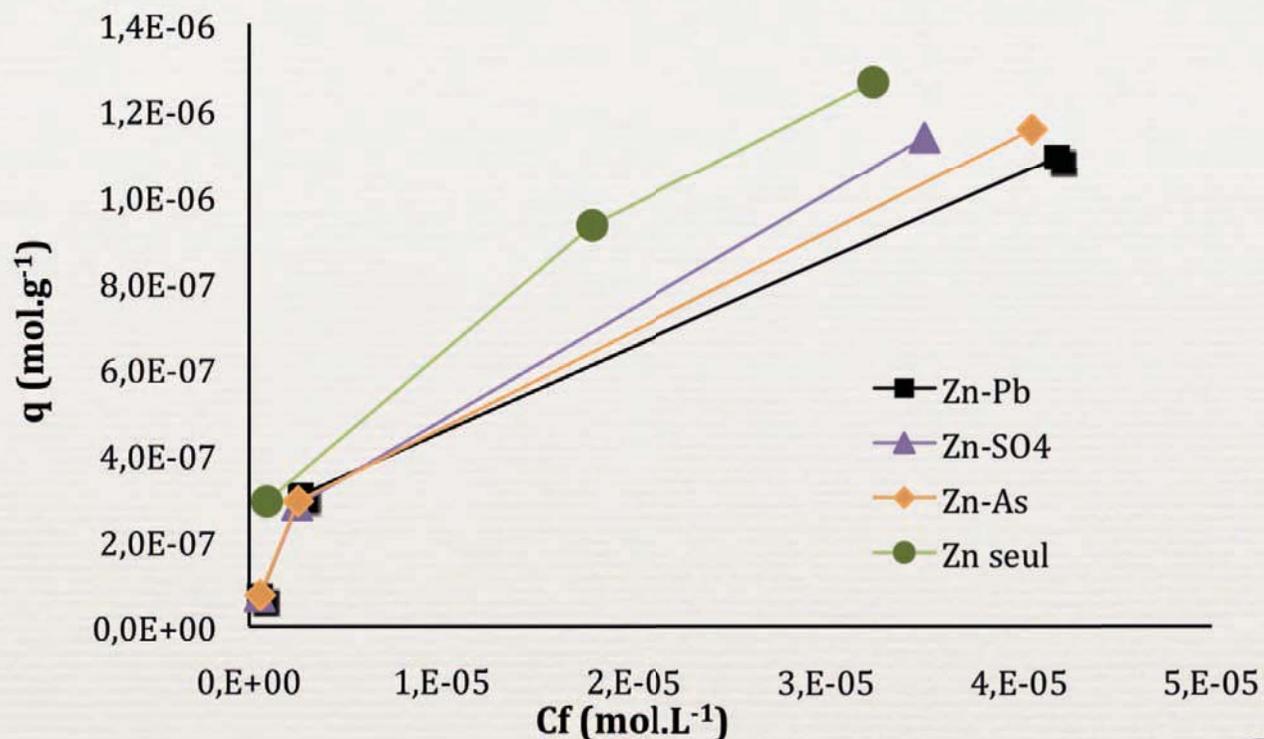
- Il sera ainsi possible de déterminer l'affinité de l'adsorbant envers l'adsorption (Altundogan et al., 2000; Genç et al., 2003)

- En fonction de la valeur « A » l'affinité peut être décrite comme
Non favorable $A > 1$, *Favorable* $0 < A < 1$, *Irréversible* $A = 0$

Élément	A
As (V)	9×10^{-4}
Pb	0,03
Zn	0,08

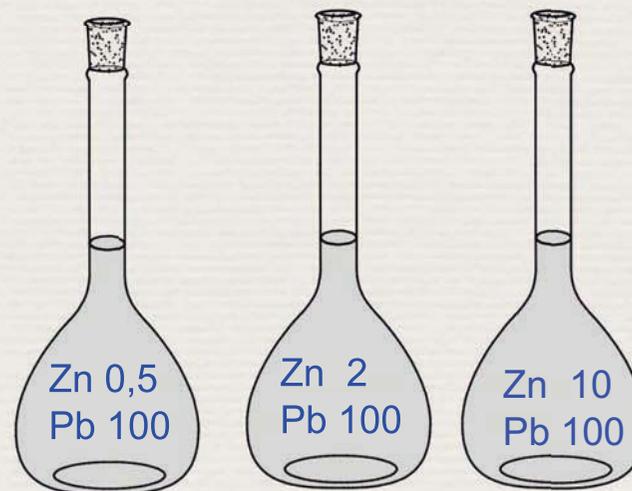
« A » = As > Pb > Zn

Effet de compétition dans l'adsorption de Zn

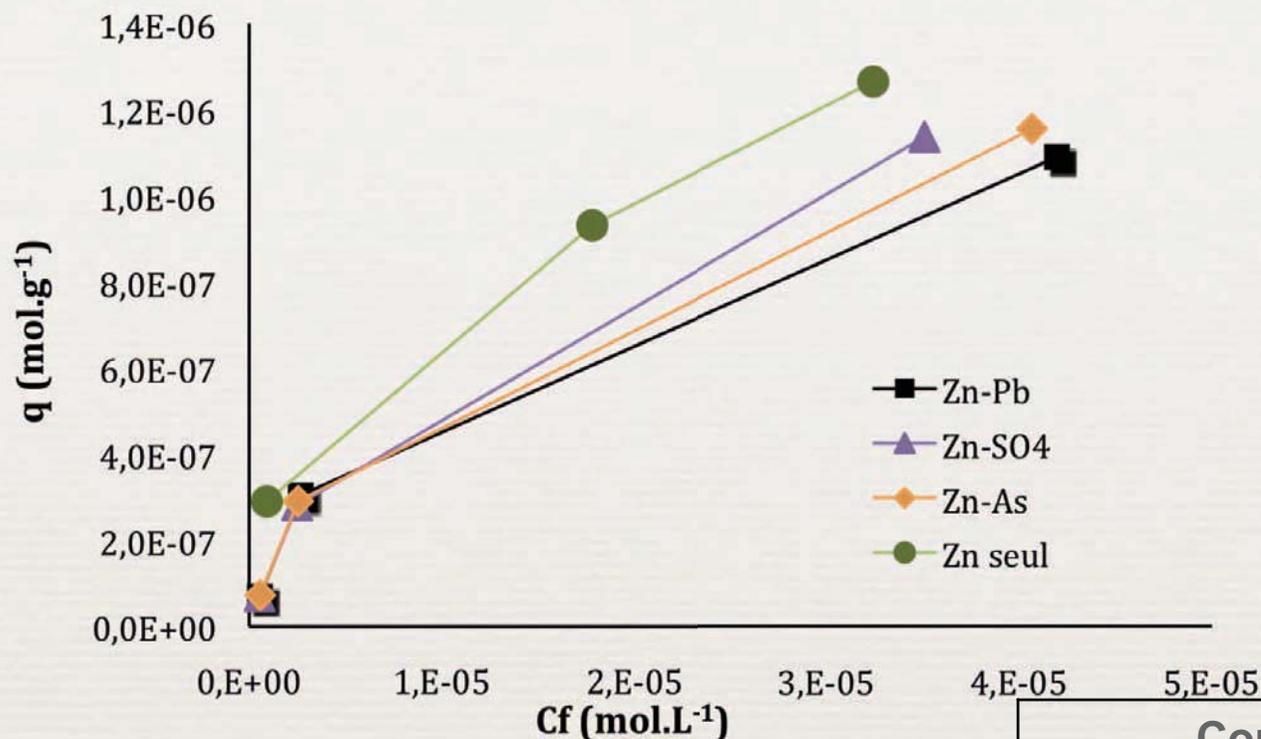


Conditions expérimentales:

pH 4,4;
Ci Zn-ion (mg.L^{-1}) = 0,5-100; 2-100; 10-100;
V solution KNO_3 0,01M = 20 mL



Effet de compétition dans l'adsorption de Zn



Adsorption du Zn²⁺:

⇒ Plus affectée en présence de cations (Pb²⁺) que d'anions

⇒ Importante malgré les fortes teneurs en Pb²⁺ et SO₄²⁻ (100mg.L⁻¹)

Constantes de Langmuir

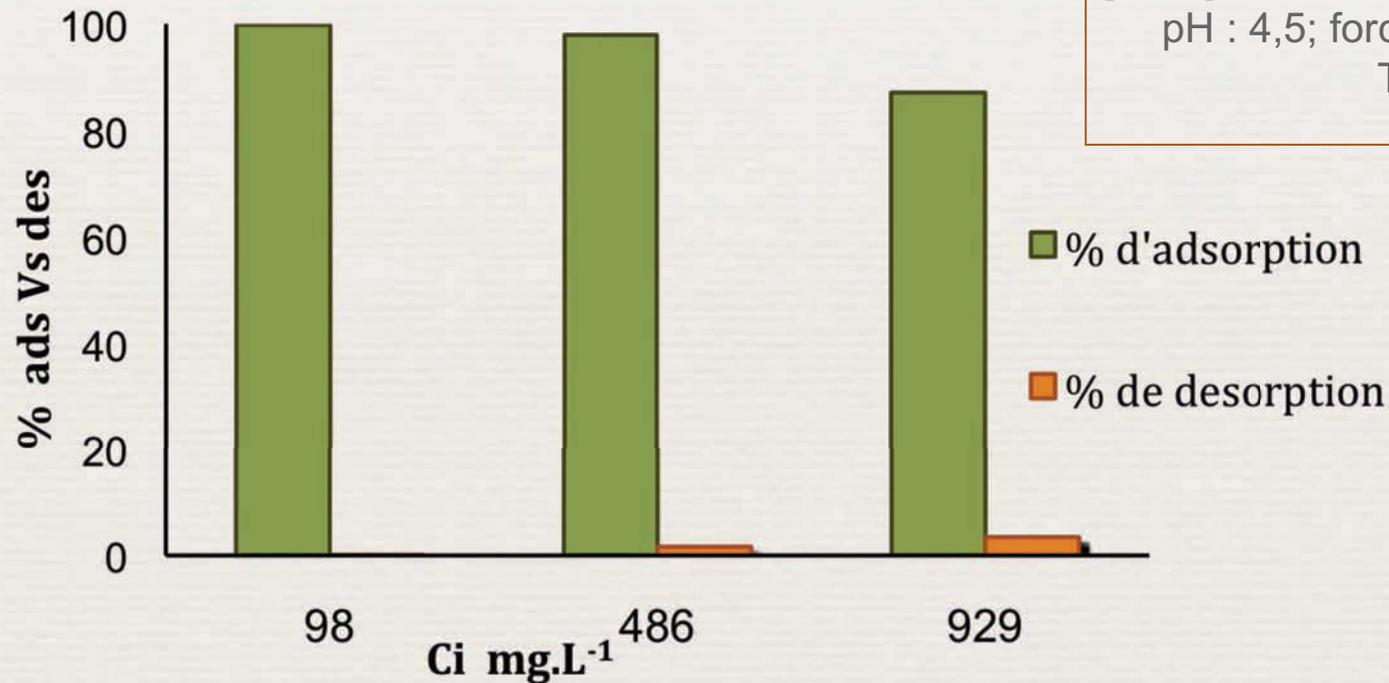
b=Capacité maximale d'adsorption;
K=Constante d'énergie d'adsorption

Élément(s)	b (µmol.g ⁻¹)	K (L.µmol ⁻¹)
Zn-Pb	1,71	0,08
Zn-As	1,75	0,06
Zn-SO ₄	2,19	0,06
Zn seul	3,18	0,02

Réversibilité du processus de fixation: essais de désorption

Conditions expérimentales:

Rapport RB:solution 1:20;
[Pb²⁺]: 4,8x10⁻⁴, 2,3x10⁻³ et 4x10⁻³ mol.L⁻¹;
pH : 4,5; force ionique KNO₃: 0,01M;
Temp : 22°C



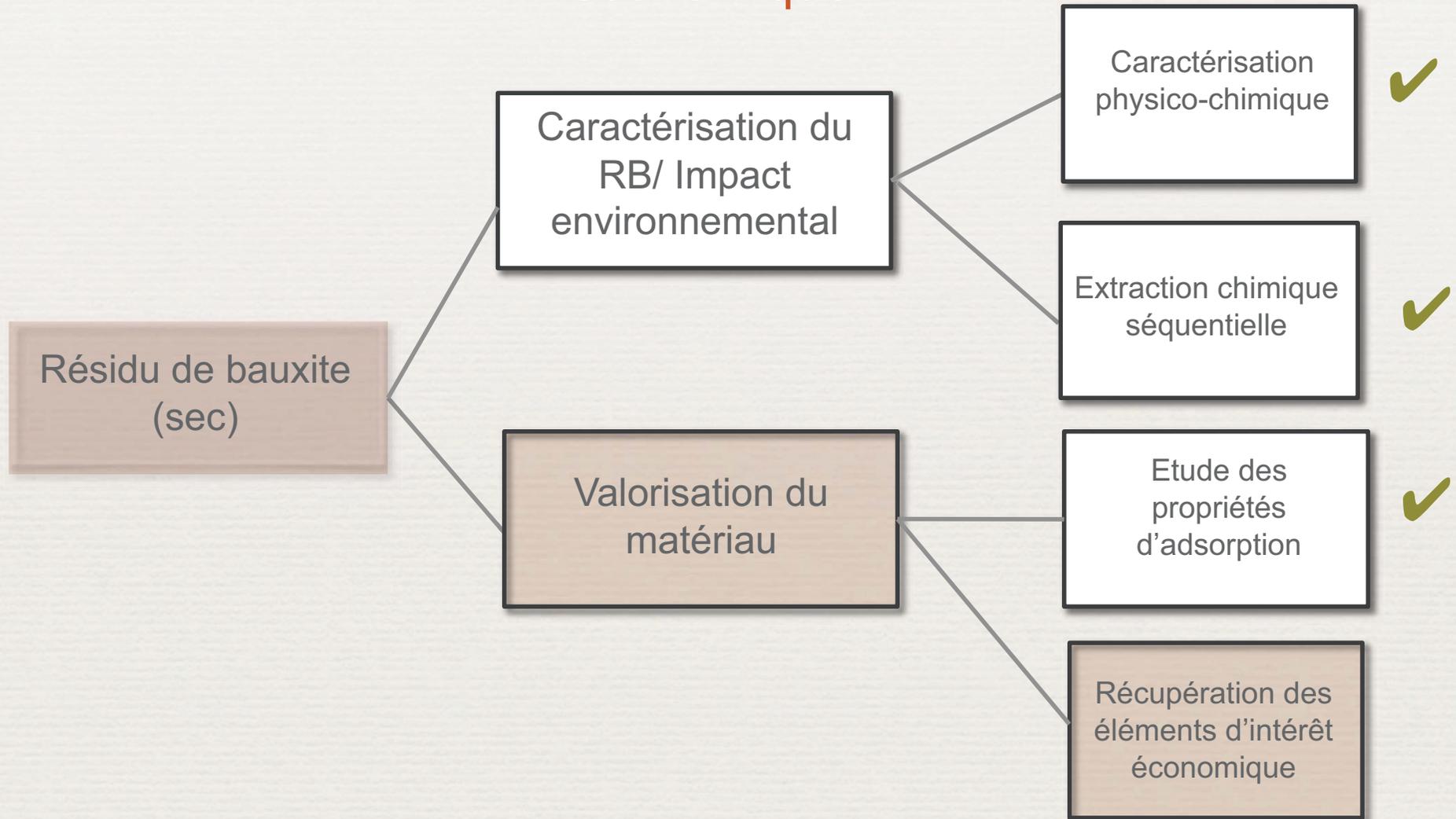
% de désorption très faible (3 % à Ci_{Pb} 900 mg.L⁻¹)

Synthèse

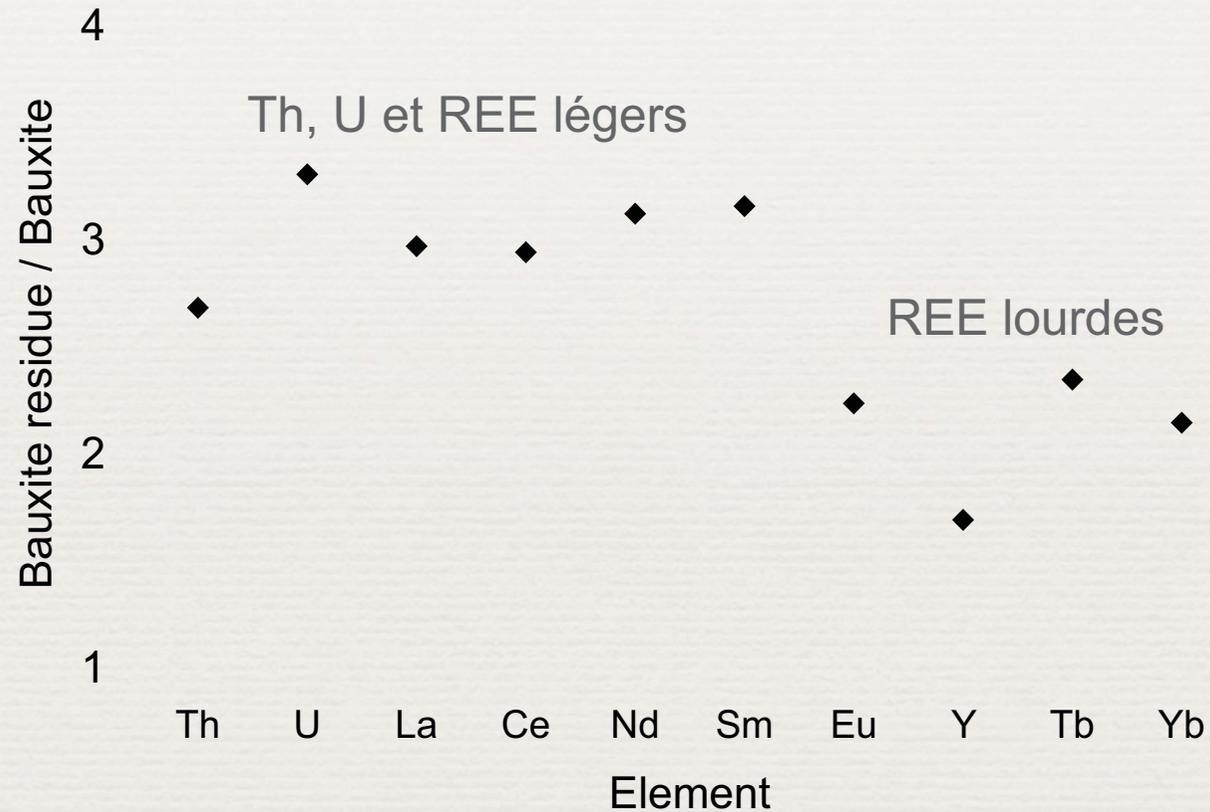
Etude des propriétés d'adsorption

- L'adsorption serait le principal mécanisme de fixation des métaux sur le RB vénézuélien
- Processus de rétention (As, Pb et Zn) => 2 types de distribution différents => matériau polycristallin = multiples sites d'adsorption
- Faible réversibilité et forte affinité pour l'adsorption

Perspective de récupération des éléments d'intérêt économique



Recyclage des métaux: enjeu stratégique



RB enrichi en Th, U et REE lors du procédé Bayer

21

Élément	RB brut (g/t)
---------	---------------

La	107
----	-----

Ce	178
----	-----

Nd	37,6
----	------

ICP-MS, Fusion Na₂O₂

Total % REO (La+Ce+Nd)= 0,04

0,1 < seuil exploitabilité % REO < 9

(Source: Tsakanika et al., 2004; Orris et al., 2013)

Conclusions générales

Conclusions générales

- Forte alcalinité du RB Vénézuélien => limite certaines options de valorisation
- Grand potentiel comme agent sorbant des éléments typiques des drainages miniers acides
- Aluminium et uranium biodisponibles => suivi environnemental

Conclusions générales

- Contenu en radionucléides => désavantage pour l'utilisation comme matériau de construction
- Extraction de Th et U => favorise le potentiel du RB comme sous-produit
- Source potentielle des REE et des éléments stratégiques

Perspectives

Perspectives

Forte alcalinité du RB = limite les options de valorisation

Approfondir les études sur la carbonatation hybride
(CO₂ + saumure) à long terme
et d'autres méthodes de neutralisation (eau de mer)

Des faits:

- ✓ L'usine Alcoa à Kwinana, Australie utilise la carbonatation pour neutraliser ses résidus de bauxite = Alkaloam ®
- ✓ 70.000 t CO₂ = émission de 17,500 voitures par an, sont piégés par le biais de cette technologie

Perspectives

RB comme agent sorbant des polluants

Réaliser:

Études sur la spéciation chimique (à micro-échelle)

Essais cinétiques => reconstitution à l'échelle pilote des scénarios spécifiques permettant d'étudier le transfert des éléments chimiques vers les systèmes naturels

- ✓ L'utilisation du RB en tant qu'amendement d'un sol pollué (Pb/Zn) et soumis à phytoremediation a été une solution efficace dans la diminution de la quantité de polluants biodisponibles

Perspectives

Les radionucléides dans les matériaux de construction

- RB Vénézuélien comme composant secondaire de mélanges pour la fabrication de matériaux de construction
- Intégrer des études chimiques et mécaniques approfondies

- ✓ Fabrication des briques et des tuiles => RB (sec) utilisé comme composant (25-30%) du mélange (avec cendres volants)
- ✓ Recyclage d'environ 180.000 t de RB: Aluminium SA (Grèce)

Source: Rai et al., 2013; Kosmetatos 2014 « communication personnel »

Perspectives

Extraction de REEs, U, Th...

Etude de faisabilité économique et écologique de l'extractabilité des éléments stratégiques

- ✓ RB Grecque => source de scandium (Sc) $Sc_2O_3 > 0,02\%$
- ✓ Le thorium pouvant être considéré comme métal critique d'un point de vue énergétique => futur métal stratégique
- ✓ Le Chrome, les terres rares, le gallium, le germanium, le niobium, l'indium, et l'antimoine... parmi les 20 matériaux critiques (CE, 2014. Report on critical raw materials for the EU)

« La France doit considérer ses déchets comme ressources potentielles disponibles pour son économie et donc favoriser leur recyclage en même temps que leur bonne gestion »

(Extrait du séminaire « Métaux Stratégiques » Salon Environord, Lille Juin 2014)

Merci !



Orinoco river, Venezuela

