

## **"HYDROMETALLURGY AND PHYTOMANAGEMENT APPROACHES FOR STEEL SLAG MANAGEMENT" (HYPASS)**

Le terme générique de laitiers sidérurgiques englobe plusieurs matériaux aux caractéristiques physico-chimiques différentes: il s'agit de matières minérales artificielles (classifiées en tant que déchets) produites en grande quantité (plusieurs millions de tonnes par an en France) par l'industrie du fer et de l'acier: la sidérurgie. Particulièrement riches en métaux d'intérêt stratégique valorisables, ces matériaux sont néanmoins massivement stockés au sein de "crassiers" sidérurgiques et constituent autant de nuisances potentielles pour l'environnement et la santé publique.

### **Vers une gestion "zéro déchets" des laitiers sidérurgiques**

HYPASS, projet financé par l'"Agence Nationale de la Recherche" (ANR) et démarré en 2018 (labellisation par le pôle de compétitivité Chimie et Environnement AXELERA Auvergne-Rhône-Alpes), a pour objectif de développer une démarche technologique innovante permettant simultanément la récupération des métaux d'intérêt stratégique des laitiers ainsi qu'une gestion se voulant plus écologique des crassiers métallurgiques. Dans cette optique, HYPASS s'intéresse à la problématique dans son ensemble au travers de la caractérisation des stocks existants de laitiers disponibles, du développement de nouvelles technologies d'extraction des ressources métalliques valorisables et finalement d'exploration de nouvelles méthodes de gestion de décharges contaminées ; le but ultime du projet étant de développer, en aval de la production des laitiers, une procédure de gestion "zéro déchets" se voulant autant que possible économiquement viable et acceptable d'un point de vue environnemental.

Le cœur du projet est de développer, d'appliquer et d'évaluer deux voies, très différentes mais complémentaires, de valorisation: une approche, basée sur des principes hydrométallurgiques en conditions alcalines, visant une récupération optimale des métaux d'intérêt stratégique et une approche de phytostabilisation en présence de symbioses mycorhiziennes de forme à stimuler la restauration écologique des décharges métallurgiques. Par ailleurs, HYPASS envisage de répertorier et de cartographier les anciens crassiers, de réaliser des "Analyses de Cycle de Vie" (ACV) pour les différentes méthodes de valorisation et de construire un outil d'aide à la décision afin de faciliter l'identification des meilleures méthodes de traitement, tant d'un point de vue économique que purement environnemental. La méthodologie HYPASS est mise en œuvre sur le crassier métallurgique de Châteauneuf (Loire), inscrit dans le réseau des "Sites Ateliers Français pour l'Innovation et la Recherche" (SAFIR). Le Consortium du projet comprend un partenaire industriel (Industeel France ArcelorMittal) et deux partenaires académiques [Mines Saint-Étienne et "Bureau de Recherches Géologiques et Minières" (BRGM)].

### **Caractérisations chimique, minéralogique et morphologique des laitiers sidérurgiques**

Au vu des quantités de laitiers sidérurgiques annuellement produites et des stocks disponibles, la gestion de ces coproduits nécessite de trouver une solution quant à leur devenir et qui soit satisfaisante tant d'un point de vue environnemental qu'économique.

L'innovation réside en la mise en œuvre d'opérations unitaires sélectives basées sur des principes hydrométallurgiques et calées sur la nature chimique et/ou minéralurgique des métaux non ferreux contenus dans les laitiers. L'approche scientifique consiste à adapter le milieu de lixiviation sélectif et les méthodes de complexation, séparation et récupération visant à optimiser les taux d'extraction des métaux et oxydes métalliques sans dissoudre inutilement les secondaires.

La première étape, en terme de gestion environnementale de coproduits tels les laitiers sidérurgiques, consiste à caractériser les échantillons de manière à déterminer leurs propriétés.

Préalablement aux opérations de caractérisation et aux essais de tris physiques, des étapes amonts d'échantillonnage et de préparation des prélèvements effectués se sont avérées indispensables de manière à concentrer dans les échantillons les métaux ciblés et à obtenir un échantillon à minima

représentatif en vue du traitement hydrométallurgique ultérieur. Conséquemment, une campagne d'échantillonnage a été directement réalisée sur le site d'Industeel ArcelorMittal France de Châteauneuf. La matrice minérale se présente sous l'aspect d'un sable grisâtre foncé et présente un  $d_{50}$  (diamètre moyen des particules) de 5,5 mm.

Deux grands ensembles de techniques analytiques ont été utilisés. Le premier ensemble ["Diffraction de Rayons X" (DRX), "Microscopie Électronique à Balayage" (MEB)] permet de caractériser les phases minérales ainsi que les propriétés texturales des minéraux. La composition chimique des échantillons de laitiers, des minéraux et des solutions peut être obtenue par le second ensemble de techniques (fluorescence de rayons X portable, spectrométrie d'émission optique à source plasma), qui présentent l'avantage de permettre l'analyse rapide et précise d'un grand nombre d'échantillons.

#### Détermination de la composition chimique globale

La détermination de la composition chimique des échantillons de laitiers sidérurgiques à notre disposition a été effectuée dans les installations du BRGM et de Mines Saint-Étienne. La quantification des éléments dits "majeurs" a été réalisée par "portable Fluorescence X" (pFX). En ce qui concerne la quantification des éléments dits "traces", elle a été effectuée *via* "Inductively Coupled Plasma/Atomic Emission Spectroscopy" (ICP/AES) après une digestion à l'eau régale. La capacité de l'eau régale à dissoudre totalement la matrice minérale a été vérifiée en comparant les résultats à ceux obtenus après une digestion totale multi-acides (acide fluorhydrique, acide nitrique, acide perchlorique).

Le Tableau 1 nous montre les constituants majeurs (sous forme d'oxydes) et les teneurs en traces d'un échantillon de laitier sidérurgique. Il est relevant de souligner des teneurs de l'ordre de 3,5 % en chrome et de 48,5 % en  $Fe_2O_3$ . La teneur en vanadium est, quant à elle, voisine de 1 500 ppm (résultats pFX). Le calcium est présent dans tous les échantillons d'étude à hauteur de 29 %.

**Tableau 1** - Compositions chimiques (exprimées en % massiques et en ppm) des laitiers sidérurgiques prélevés sur le site d'Industeel France ArcelorMittal de Châteauneuf déterminées par pFX et ICP/AES.

<b>Constituant</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>Cr</b>	<b>MgO</b>	<b>MnO</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>
<b>Teneur (en %)</b>	48,5	5,2	29,5	3,4	4,3	5,2	5,7
<b>Constituant</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Mo</b>	<b>V</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>
<b>Teneur (en ppm)</b>	23	677	743	10	154	1450	2556

#### Analyses minéralogiques DRX

Le spectre DRX du laitier d'aciérie de four électrique nous indique que les principales phases cristallines sont la larnite ( $Ca_2SiO_4$ ), la srebrodolskite ( $Ca_2Fe_2O_5$ ), la magnétite ( $Fe_3O_4$ ), la maghémite ( $Fe_2O_3$ ) et la wüstite ( $FeO$ ). Il est également intéressant de noter (dans une moindre mesure) la présence de minéraux porteurs de chrome (magésio-chromite et chromite). Leurs teneurs demeurent relativement faibles (de l'ordre de quelques pourcents), ce qui laisse à suggérer que ces éléments sont potentiellement dispersés sur différentes autres phases minérales.

#### Observations au "Microscopie Électronique à Balayage" (MEB)

La caractérisation microstructurale (morphologique, texturale et chimique) MEB a été réalisée dans le but d'observer l'aspect des grains d'un échantillon représentatif et d'identifier éventuellement des phases minérales propres en sus de celles d'ores et déjà identifiées par DRX. L'observation MEB a été réalisée directement sur un échantillon brut granulaire non poli et préalablement métallisé au carbone. Une cartographie X de distribution/répartition des éléments nous a, d'une part, permis de confirmer la composition des différentes phases déterminées par DRX et, d'autre part, de cibler précisément des points d'intérêt sur lesquels ont pu être réalisées des analyses ponctuelles semi-

quantitatives par "Energy Dispersive X-Ray spectroscopy" (EDX). Trois grains de cet échantillon ont été étudiés. Il est apparu clairement une hétérogénéité de l'échantillon : certains grains sont constitués d'un agglomérat de particules (tailles comprises entre 0,3 et 2 mm), noyées dans une matrice fine alors que d'autres grains sont formés d'une matrice fine, parsemée d'éléments de porosité. L'étude par mapping EDX de la distribution spatiale des éléments Al, Si, Ca, Cr, Mn, Fe et O de même que la distribution des phases reconstituées ont permis d'établir la présence de fortes proportions de phases alumino-calciques porteuses de fer (en plus ou moins grandes quantités) appartenant potentiellement à la série srebrodolskite/brownmillérite.

### **Développement d'un procédé hydrométallurgique de récupération des métaux d'intérêt**

La première partie du projet consiste à extraire les métaux lourds des laitiers sidérurgiques par le biais de procédés hydrométallurgiques. L'hydrométallurgie est une technique, où les métaux sont extraits des matières minérales avec une étape de mise en solution (dite de lixiviation). Les étapes de cette technique peuvent différer, mais elles comportent généralement un prétraitement physique de la matrice minérale à dépolluer, une dissolution des métaux dans des réactifs acides ou basiques (lixiviation), un grillage à haute température, puis des étapes de purification et de raffinage.

Dans le cadre d'HYPASS, les chercheurs des Mines Saint-Étienne et du BRGM ont effectué différentes mises au point importantes en laboratoire dans les étapes du procédé d'extraction par hydrométallurgie. Ces étapes ont dû être ajustées en prenant en compte non seulement l'efficacité des techniques mais également leurs aspects économiques ; certains procédés pouvant se révéler en effet particulièrement coûteux à mettre en œuvre à l'échelle industrielle pour des questions de viabilité économique.

Le procédé hydrométallurgique alcalin développé consiste en des étapes unitaires successives :

- De dé-ferrailage du laitier par séparation magnétique basse intensité en voie sèche,
- De réduction de la taille des particules par concassage/broyage,
- D'activation du laitier par co-broyage en présence de réactifs basiques,
- De formation des phases solubles dans l'eau par grillage à l'air,
- De lixiviation des métaux de valeur.

Afin d'optimiser les rendements de lixiviation des métaux d'intérêt (Cr, Mo), plusieurs opérations unitaires de préparation (broyage, ajout de réactifs et grillage) ont été réalisées. Après lixiviation à l'eau, les meilleurs rendements de lixiviation du chrome (97,5 %) ont été observés après usage de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en tant que réactif additionnel lors de l'étape de co-broyage et grillage à 800 °C. Les meilleurs taux de lixiviation du molybdène (96,3 %) ont, quant à eux, été observés en milieu KOH à 800 °C.

### **Phytostabilisation des laitiers sidérurgiques d'Industeel ArcelorMittal France**

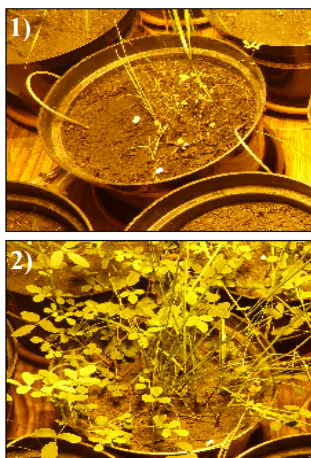
L'objectif principal de la phytostabilisation, menée dans le cadre d'HYPASS, est d'atténuer les transferts de polluants au travers de la mise en place d'une couverture végétale homogène sans pour autant apporter une couche supplémentaire de sol propre. Cependant, le développement des plantes sur les terrils métallurgiques doit surmonter de fortes contraintes édaphiques. En effet, outre la toxicité potentielle des éléments métalliques, les laitiers sidérurgiques sont presque dépourvus de matière organique et de nutriments majeurs (tels que l'azote et le potassium). Leurs textures sableuses entraînent une très faible capacité de rétention d'eau, nuisant à la germination des graines et au développement des plantules. Par conséquent, la colonisation naturelle des plantes demeure rare dans la décharge métallurgique considérée (Figure 1).



**Figure 1** - Vue aérienne du crassier sidérurgique d'Industeel ArcelorMittal France de Châteauneuf.

Un développement végétal ne s'avère en effet possible qu'à condition d'employer des espèces végétales adaptées aux différentes contraintes rencontrées sur ce type de terril. Le rôle déterminant du pH du laitier pour la mise en œuvre d'une phytostabilisation sur de tels substrats est mis en évidence. En effet, le pH s'avère un facteur clé pour le succès ou l'échec de l'implémentation d'une phytostabilisation sur décharge de laitier sidérurgique. Quand le pH est supérieur à 8,6, la croissance des plantes et leur développement sont sévèrement restreintes. Ceci est à la fois dû à la toxicité du  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  (induisant des blessures oxydatives) et à une carence en Mn, en Zn et en P, qui sont des éléments essentiels étroitement liés aux défenses anti-oxydatives et au métabolisme énergétique des plantes. A l'inverse, une baisse du pH en dessous de 8,6 modifie la spéciation chimique de la plupart des éléments, conduisant à une diminution du  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  phyto-disponible, conjointement à une augmentation du Mn, Zn et P phyto-disponible. Ainsi, la mobilité et la toxicité du  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  sont amoindries et le statu nutritif des plantes amélioré, favorisant de fait une croissance efficace. Conséquemment, lors de la mise en œuvre d'un projet de phytostabilisation à l'échelle d'un terril de laitier sidérurgique, une attention particulière doit être apportée au contrôle du pH du sol avant le semis des graines. Cela doit permettre de prédire comment la couverture végétale s'installera et survivra tout en atténuant la mobilité du  $\text{Cr}^{(\text{VI})}$  et son transfert.

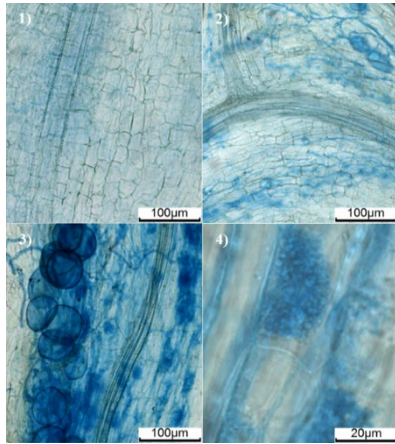
Un travail du technosol est effectué par apport de MIATE ("Matières d'Intérêt Agronomique issues du Traitement des Eaux") à hauteur de  $120 \text{ T} \cdot \text{ha}^{-1}$  et en contrôlant, une dizaine de jours plus tard, que le pH du substrat a bel et bien diminué en dessous de la valeur seuil de 8,6. Au-delà, les éléments traces potentiellement phyto-toxiques sont fortement solubles et donc bio-disponibles, tandis que les macro et microéléments ne le sont pas empêchant toute croissance végétale (Figure 2).



**Figure 2** - Culture en pots de plantes herbacées dans du laitier sidérurgique d'Industeel France ArcelorMittal amendé de MIATE : 1) à  $\text{pH} > 8,6$  et 2) à  $\text{pH} < 8,6$ .

Un tel abaissement du pH permet en outre de diminuer la quantité d'éléments traces concentrés dans les feuilles des espèces semées. En dessous de ce seuil de pH, l'emploi d'un champignon mycorhizien

à arbuscules (*Rhizophagus irregularis*, DAOM 197198) [Figure 3] inoculé au moment du semis des graines peut favoriser la réduction du pH des eaux interstitielles du technosol lors de la culture des plantes. L'emploi de ces spores améliore également la nutrition des plantes en augmentant les teneurs en macroéléments dans les parties aériennes des végétaux implantés.



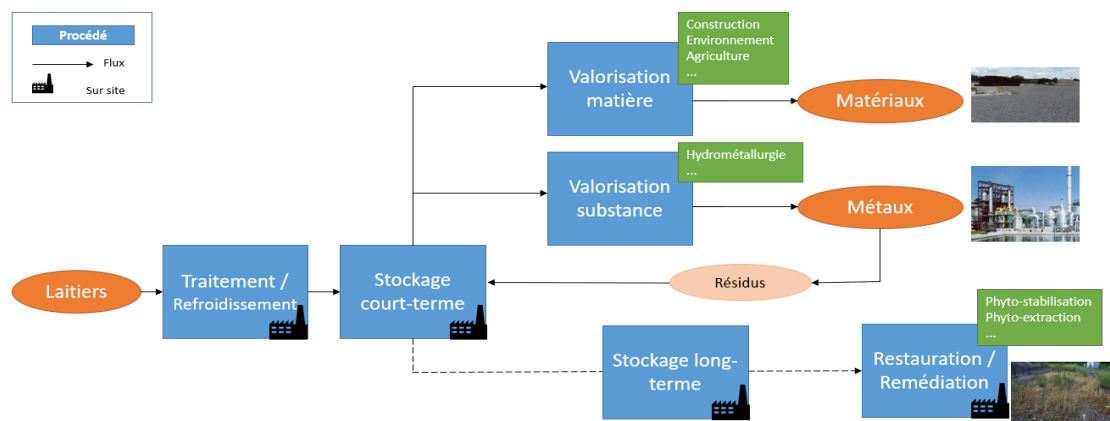
**Figure 3** - Structures typiques de *Rhizophagus irregularis* observées au microscope optique :  
1) fragment non mycorhizé,  
2) et 3) hyphes mycéliens, vésicules et arbuscules,

### Site de Châteauneuf : identification des scénarii de valorisation des laitiers sidérurgiques et de gestion du crassier et périmètre d'application

Afin d'identifier et de définir des scénarii possibles de valorisation de laitier et de gestion de crassier, le site de Châteauneuf est considéré comme site pilote. Le site étant en activité depuis de nombreuses années, il permet de considérer la problématique des sous-produits de l'industrie sidérurgique dans son ensemble et donc des scénarii :

- De valorisation des laitiers de "fraîche production",
- De gestion des laitiers historiques stockés sur le crassier du site.

Pour les laitiers de "fraîche production" ou anciens, l'objectif d'HYPASS est d'en extraire les métaux valorisables et de stabiliser les crassiers historiques. La Figure 4 présente la première ébauche HYPASS des filières de traitement déjà en place ou envisageables pour le site étudié. Elles comprennent principalement des scénarii de valorisation substances ou matières et de gestion du crassier.



**Figure 4** - Première identification des filières de traitement (valorisation et gestion) appliquées au site de Châteauneuf.

L'objectif de l'"Outil d'Aide à la Décision" (OAD) étant de fournir un support pour les décideurs afin qu'ils puissent déterminer le scénario ou les scénarii les plus pertinents à mettre en œuvre sur leur site, les différentes filières de traitement qui pourraient s'appliquer sur le site de Châteauneuf sont

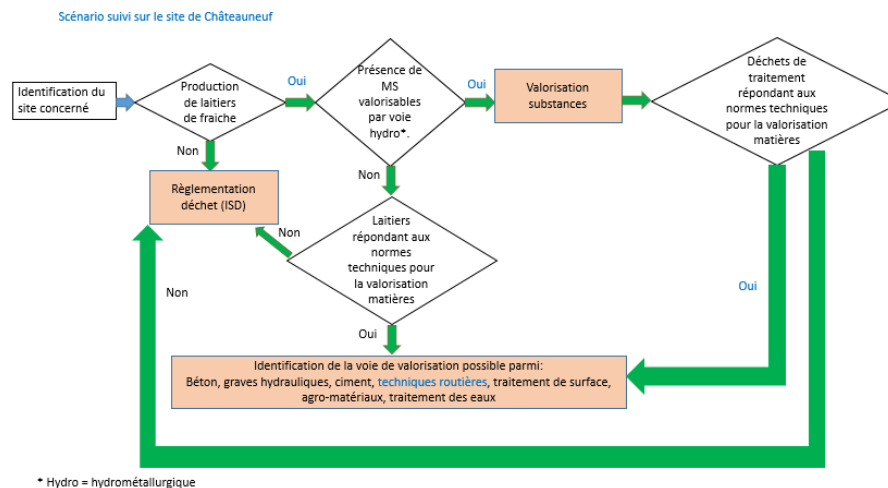
identifiées en se référant au générateur de *scenarii*. Les *scenarii* possibles sont présentés en bleu sur les Figures 5 et 6. La définition de ces *scenarii* est ensuite consolidée au travers de l'analyse des résultats de d'une enquête des enjeux locaux, d'une visite approfondie du site à l'étude et de discussions avec l'opérateur du site, partenaire d'HYPASS.

Relativement aux laitiers de "fraîche production", deux *scenarii* envisageables sont définis :

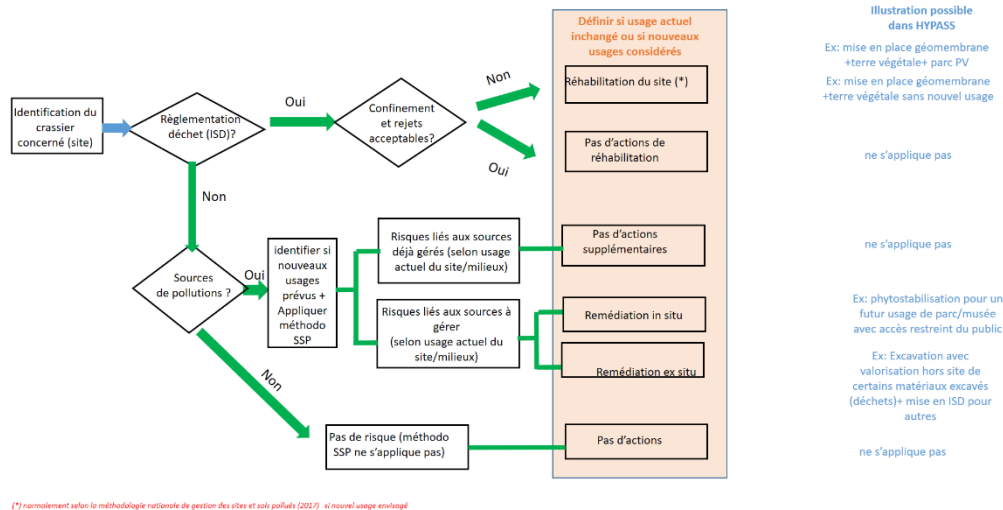
- Un *scenario* de valorisation dit "matières" ou les laitiers de "fraîche production" sont récupérés pour une valorisation en sous-couche routières (scénario *business as usual* dans le cas du site d'Industeel),
- Un *scenario* de valorisation dit "substances" ou les métaux d'intérêt sont récupérés des laitiers par voie hydrométallurgique en milieu alcalin (procédé HYPASS développé).

En ce qui concerne la gestion du crassier historique, plusieurs *scenarii* sont envisagés. Ce sont, en réalité, une combinaison d'usages finaux de l'ancien crassier et moyens techniques pour gérer la pollution présente (géo-membrane, phytostabilisation, *landfill mining*, etc.). Ils sont identifiés comme suit :

- Un *scenario* "laisser-faire" (ou *scenario business as usual*),
- Des *scenarii* avec une gestion du stockage des déchets selon les arrêtés préfectoraux en vigueur nécessitant la mise en place d'une géo-membrane avec deux usages finaux possibles du site : une ferme de panneaux photovoltaïques, un apport de terre végétale et la création d'un espace vert,
- Un *scenario* dit de phytostabilisation, avec la création à terme d'une zone verte d'accès restreint au public où la phytostabilisation serait mise en œuvre sur l'ensemble du crassier historique afin de le stabiliser et de restaurer un écosystème local (*scenario* développé dans le cadre d'HYPASS),
- Un *scenario* *landfill mining* ; consistant à tout excaver traiter la portion valorisable des déchets et stocker le rester en "Installation de Stockage de Déchets" (ISD).



**Figure 5** - Générateur de *scenarii* de valorisation de laitiers de fraîche production appliqué au site Industeel ArcelorMittal France de Châteauneuf.



**Figure 6 - Générateur de *scenarii* pour la gestion d'un crassier historique appliqué au site Industeel ArcelorMittal France de Châteauneuf.**

### **Conclusions et perspectives**

Le recyclage des déchets industriels contenant des métaux lourds sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes est devenue une préoccupation majeure en raison entre autres de l'intérêt économique croissant lié à la valorisation des métaux. Les travaux développés au cœur d'HYPASS visent la mise au point d'un procédé hydrométallurgique alcalin innovant pour la récupération des métaux d'intérêt stratégique (Cr, Mo, *etc.*) des laitiers sidérurgiques. Le procédé hydrométallurgique alcalin, développé à l'échelle laboratoire dans la cadre d'HYPASS, consiste en des étapes unitaires successives :

- De dé-ferraillage du laitier par séparation magnétique basse intensité en voie sèche,
- De réduction de la taille des particules par concassage/broyage,
- D'activation du laitier par co-broyage en présence de réactifs basiques,
- De formation des phases solubles dans l'eau par grillage à l'air,
- De lixiviation des métaux de valeur.

Afin d'optimiser les rendements de lixiviation des métaux d'intérêt (Cr, Mo), plusieurs opérations unitaires de préparation (broyage, ajout de réactifs et grillage) sont réalisées. Après lixiviation à l'eau, les meilleurs rendements de lixiviation du chrome (97,5 %) sont observés après usage de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en tant que réactif additionnel lors de l'étape de co-broyage et grillage à 800 °C. Les meilleurs taux de lixiviation du molybdène (96,3 %) sont, quant à eux, observés en milieu KOH à 800 °C.

Un suivi de cinétique de lixiviation est, à l'avenir, envisagé afin de minimiser le temps de lixiviation des métaux. Des essais de capture des oxydes métalliques de la solution de lixiviation par des "Hydroxydes Doubles Lamellaires" (HDLs) sont également en cours de développement.

L'étude de phytostabilisation des laitiers sidérurgiques d'industeel ArcelorMittal France montre, par ailleurs, que l'inoculation de "*Rhizophagus irregularis*" (Ri) conduit à une colonisation rapide des systèmes racinaires d'espèces herbacées cultivées dans du laitier d'acier amendé avec du MIATE. Des expériences supplémentaires doivent être menées pour évaluer la capacité des "*Arbuscular Mycorrhizal Fungi*" (AMF) à promouvoir la croissance des plantes lors d'un projet de

phytostabilisation de laitier sidérurgique, et notamment en employant des souches indigènes prospectables *in situ*.

L'équipe d'HYPASS œuvre également à la conception d'un OAD, qui devrait permettre de comparer et de choisir des *scenarii* de gestion de laitiers d'aciérie sur la base de critères d'impacts environnementaux, de coûts financiers et de services (écosystémiques, *etc.*). Le travail de conception s'inspire des principes de l'"Analyse de Cycle de Vie" (ACV), pour que l'outil puisse proposer une estimation des impacts environnementaux globaux pour chaque *scenario* envisageable. En complément de l'ACV, des critères spécifiques à la problématique seront intégrés en prenant en compte les enjeux globaux et locaux associés à la gestion des laitiers. Pour la comparaison des solutions de gestion des crassiers anciens, la vulnérabilité des milieux sera également prise en considération. Un test sera prochainement réalisé sur trois *scénarii* (déstockage des laitiers sidérurgiques, phytostabilisation et hydrométallurgie, réhabilitation du crassier sidérurgique pour changement d'usage) de gestion en cours sur le site d'Industeel France ArcelorMittal de Châteauneuf.

Retrouvez toutes les informations utiles sur l'espace ANR HYPASS de Mines Saint-Étienne : <https://www.mines-stetienne.fr/hypass/>.

Contact : **Fernando PEREIRA** (Coordinateur du programme ANR HYPASS),  
Ingénieur de Recherche en procédés hydrométallurgiques,  
Tél. : 04 77 42 02 45, Mob. : 06 62 12 56 30,  
[fernando.pereira@mines-stetienne.fr](mailto:fernando.pereira@mines-stetienne.fr).