

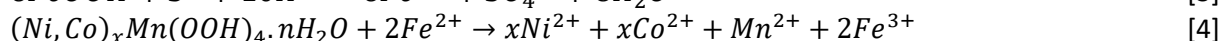
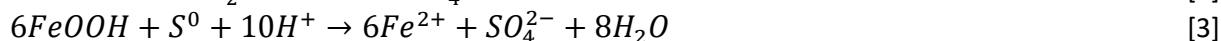
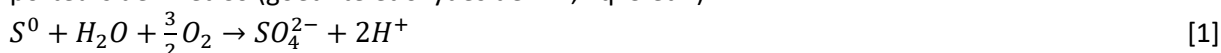
# Développement d'un procédé bio-hydrométallurgique pour la récupération de Co dans les minerais latéritiques

Anne-Gwénaëlle GUEZENNEC, Agathe HUBAU, Douglas PINO HERRERA, Catherine JOULIAN

Affiliation : Direction Eau, Environnement, Procédés et Analyses, BRGM, Orléans, France

## Introduction

Le cobalt (Co) et le nickel (Ni) sont deux composants majeurs des batteries au lithium. Leur demande n'a cessé de croître dans les dix dernières années, et il est admis que cette tendance se maintiendra dans la prochaine décennie en raison, en particulier, de l'augmentation de l'usage des véhicules électriques. Environ 60% des réserves mondiales en Ni sont contenues dans des gisements latéritiques qui présentent également des teneurs non négligeables en Co (Mudd et Jowitt, 2014). Le traitement de ce type de minerai requiert des procédés métallurgiques coûteux en termes de coûts d'investissement et de consommation en énergie et en réactifs (Asselin, 2011). Malgré ces contraintes, la production de Ni et de Co à partir de latérites est en constante augmentation en raison de la demande croissante en métaux et de l'épuisement des gisements sulfurés. Les minerais latéritiques se décomposent en deux types de minerais aux caractéristiques différentes : les limonites présentes dans l'horizon supérieur du gisement, et les saprolites que l'on trouve dans la partie profonde du gisement. Les saprolites dont la teneur en Ni varie entre 3 et 5%, contiennent peu de cobalt et sont généralement traités par des procédés pyrométallurgiques de réduction. Les limonites sont beaucoup plus riches en Co, mais contiennent moins de Ni (entre 1 et 2%). Elles sont généralement traitées par des procédés de lixiviation acide sous pression, mais ceux-ci ne sont mis en œuvre que pour des gisements de très grande taille en raison de son coût. Aujourd'hui encore, le Ni produit à partir de l'exploitation de latérites provient essentiellement de l'exploitation de la partie saprolitique du gisement, les limonites étant généralement considérées comme des déchets faute de procédé adapté. L'étude présentée ici s'inscrit dans le cadre du projet de recherche H2020 CROCODILE dédié aux procédés métallurgiques innovants pour la récupération du Co dans des ressources primaires et secondaires. Elle vise à développer un procédé de lixiviation biologique pour le traitement des limonites. Ce procédé est basé sur l'utilisation de bactéries acidophiles autotrophes capables d'oxyder le soufre (S) et le fer ferreux (FeII) en conditions aérobies et de réduire le fer ferrique (FeIII) en conditions anoxygènes, à pH modéré (1 à 1,8), à des températures faibles (30 à 40°C). Les principales réactions sur lesquelles repose ce procédé sont la croissance de la biomasse sur S en conditions aérobies (Eq. 1), la réduction du FeIII catalysée par les bactéries (le donneur d'électron étant le S, Eq.2), et la dissolution réductive des porteurs de Ni et Co (goethite et oxydes de Mn, Eq. 3 et 4)



## Matériels et méthodes

L'échantillon de limonite utilisé pour cette étude a été prélevé sur un gisement latéritique de Nouvelle Calédonie et se caractérise par une forte teneur en Fe (48,7%), majoritairement sous forme de goethite. Il contient du Ni (1,34%), du Mn (0,91%) et du Co (0,16%). Les essais de biolixiviation ont été menés en batch à 35 °C dans des bioréacteurs agités de 2 L, avec un inoculum bactérien composé des bactéries *Acidithiobacillus (At.) ferrooxidans*, *At. ferriphilus*, *At. Ferridurans* et *Sulfobacillus (Sb.) thermosulfidooxidans*. La première étape de l'essai consiste à cultiver l'inoculum sur soufre en

conditions aérobies afin d'obtenir une biomasse abondante et active. On ajoute ensuite du fer ferrique sous forme  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et on passe en conditions anaérobies en injectant de l'azote, avant d'ajouter les limonites (5% m/v) dans le réacteur. En parallèle, des essais abiotiques de contrôle ont été menés dans les mêmes conditions opératoires, ainsi que des essais abiotiques de lixiviation en présence de fer ferreux.

## Résultats et discussion

Lors de la phase aérobie, une croissance forte et rapide des bactéries, associée à une cinétique rapide d'oxydation du soufre, a été observée. La vitesse de croissance augmente lorsque l'agitation et le débit d'air augmente. La cinétique est également plus rapide lorsque l'air injecté dans le réacteur est enrichi en  $\text{CO}_2$ . Enfin, les nutriments ont été également identifiés comme un facteur limitant, et la solution nutritive de base a été enrichie pour améliorer la croissance des bactéries. Lors de la phase anaérobie, on a pu démontrer que la vitesse de réduction du fer était directement corrélée à la concentration en biomasse, qui est le paramètre critique de cette étape du procédé. Enfin, après l'ajout des limonites, une dissolution très rapide du Co et du Mn a été observée (80% après 24h). Au contraire, la dissolution du Fe et du Ni est restée lente quelles que soient les conditions opératoires mises en œuvre (moins de 10% après 3 semaines), ce qui diffère sensiblement des résultats obtenus dans d'autres études (Hallberg et al., 2011 ; Johnson et al., 2013). Ces résultats peuvent s'expliquer en partie par la minéralogie de l'échantillon. Le Co est associé majoritairement aux oxydes de Mn, tels que la lithiophorite ou l'asbolane, qui se dissolvent facilement en présence d'un agent réducteur. Le Ni est associé majoritairement à la goethite ce qui explique la corrélation entre les cinétiques de dissolution du Ni et du Fe. Leur faible dissolution pourrait être liée au degré de cristallinité de la goethite présente dans l'échantillon utilisé pour l'étude.

Dans les essais abiotiques de contrôle en milieu acide, la dissolution est extrêmement lente quel que soit le métal considéré et les rendements sont inférieurs à 10% après trois semaines d'essais. Lors des essais abiotiques en présence de fer ferreux, les cinétiques de dissolution des métaux sont similaires à celles obtenues avec les bactéries. Ces résultats confirment que le rôle des bactéries est de produire l'agent réducteur nécessaire pour la dissolution des porteurs de Co.

## Conclusions et perspectives

Cette étude démontre que la réduction biologique du fer est un processus qui permet d'extraire efficacement le Co contenu dans la fraction limonitique des minerais de latérites. Les essais ont permis d'identifier les paramètres opératoires critiques (agitation, débit de gaz, enrichissement du flux gazeux en  $\text{CO}_2$ , concentration en nutriments, concentration en biomasse) pour chacune des étapes du procédé. Ces résultats ont été utilisés pour concevoir un pilote de démonstration qui produira les données nécessaires à l'évaluation environnementale et économique du procédé. La robustesse du procédé, notamment vis-à-vis de l'extraction du Ni, sera testée en utilisant des échantillons de limonites de différentes origines et présentant des caractéristiques minéralogiques variées.

## Références bibliographiques

- Mudd, G.M.; Jowitt, S.M., A detailed assessment of global nickel resource trends and endowments, *Economic Geology*, 2014, 109, 1813–1841.
- Asselin, E., Thermochemistry of the Fe-Ni-Co- $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  system, *Min. Met. Proc.*, 2011, 28, 169–175.
- Hallberg, K.; Grail, B.M.; du Plessis, C.A.; Johnson, D.B., Reductive dissolution of ferric iron minerals: a new approach for bioprocessing nickel laterites. *Min. Eng.*, 2011, 24, 620–624.
- Johnson, D.B.; Grail, B.M.; Hallberg, K., A New direction for biomining: extraction of metals by reductive dissolution of oxidized ores, *Minerals*, 2013, 3, 49–58.