

Eau, Terre et Environnement

OPTIMISATION D'UN PROCÉDÉ DE SÉQUESTRATION DE CO₂ PAR DES SCORIES D'ACIÉRIES

Par
Nader Nmiri

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès Sciences (M.Sc.)
en sciences de la terre

Jury d'évaluation

Président du jury et
examineur interne

Kokou Adjallé
INRS-ETE, Université du Québec

Examineur externe

Carine Julcour
Laboratoire de Génie Chimique
à Toulouse

Directeur de recherche

Louis-Cesar Pasquier
INRS-ETE, Université du Québec

Codirecteur de recherche

Guy Mercier
INRS-ETE, Université du Québec

REMERCIEMENT

Je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de recherches et tous mes professeurs qui ont enrichi mon parcours jusqu'à aujourd'hui.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à mon directeur de recherche Louis-César Pasquier pour son encadrement, sa confiance et sa disponibilité tout au long du projet. Je suis également reconnaissant à mon co-directeur de recherche Guy Mercier qui m'a offert l'opportunité d'effectuer ce projet de maîtrise. Merci à vous deux de m'avoir accueilli dans l'équipe de recherche et de tout avoir mis en œuvre pour que je puisse mener à bien mes travaux de recherche.

Tous mes remerciements vont à Lan-Huong Tran pour son soutien tout au long du projet, son enthousiasme, ses conseils et sa bonne humeur.

Je remercie également les chercheurs du Centre De Transfert Technologique en Écologie Industrielle, Pascal Lemoine et Pedro Ramirez pour leur collaboration et leurs qualités humaines et scientifiques exceptionnelles.

J'exprime mes gratitudes envers le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et le Consortium de Recherche et d'Innovation en Transformation Métallique (CRITM) pour avoir financé le projet et envers les partenaires industriels Arcelor Mittal Produits Longs Canada (AMPLC) et Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) pour leur collaboration tout au long du projet.

J'exprime aussi ma reconnaissance à l'organisme national sans but lucratif MITACS pour la bourse de recherche qu'il m'a accordé et à l'Association québécoise des sciences de la Terre (AQUEST) pour le prix qu'elle m'a octroyé lors de la présentation de mes résultats de recherche au congrès Québec Mines+ Énergie 2019.

Mes remerciements vont également à Charles Blais, pour sa collaboration lors des essais à l'échelle pilote, Ilies Tebbiche, pour son aide précieuse et à tous les membres de l'équipe de recherche : Julien, Waad, Sirine B., Sirine G., Maria, Javier... pour les bons moments passés ensemble.

Enfin, je remercie mes parents et tous les membres de ma famille qui n'ont jamais cessé de me soutenir malgré les distances ainsi que à mes chers amis : Asma, Moez, Faouzia, Rakia, Marouen, Mohamed... pour l'appui qu'ils m'ont accordé.

RÉSUMÉ

La carbonatation minérale est une technique en développement permettant de séquestrer le dioxyde de carbone sous forme de carbonates stables et inertes en utilisant des résidus industriels/miniers alcalins.

Le présent projet s'intéresse au développement d'un procédé de captage du CO₂ par les scories d'acier. L'objectif de cette étude est d'adopter des conditions opératoires modérées permettant une future application industrielle du procédé.

Tout au long du projet, un gaz composé de 10 % v/v CO₂ a été utilisé. Deux mélanges de scories provenant de deux aciéries québécoises ont été étudiés. La réaction a été étudiée dans un premier temps en mode discontinu où la température et le temps de la réaction ainsi que la masse du CO₂ introduite ont été optimisées. Les meilleures conditions ont été ajustées par la suite pour opérer en mode semi-continu. Les rendements obtenus de $119,73 \pm 5,99 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ et $127,44 \pm 2,14 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ sont comparables aux résultats des travaux antérieurs. Les mêmes conditions ont été testées dans un réacteur à l'échelle pilote pour évaluer l'effet de la mise à échelle du procédé. Aucune différence significative n'a été observée en comparant les résultats de carbonatation à l'échelle laboratoire et pilote.

Une modélisation a été établie sur Aspen Plus afin d'optimiser énergétiquement les procédés développés. Cette étape a permis d'éliminer les besoins énergétiques relatifs au chauffage de la réaction par récupération de la chaleur à partir des gaz industriels.

Enfin, une étude économique a été menée. Les résultats de cette étude ont montré que la rentabilité des procédés développés dépend principalement de la capacité d'usine et du prix de vente de scories carbonatées.

Mots-clés : Procédé ; Scories d'acier ; carbonatation ; CO₂ ; optimisation ; échelle pilote ; modélisation ; étude économique.

ABSTRACT

Mineral carbonation is a developing technique for sequestering carbon dioxide in the form of stable and inert carbonates using alkaline industrial / mining residues.

This project is concerned with the development of a process for capturing CO₂ by steel slag. The objective of this study is to adopt moderate operating conditions allowing future industrial application of the process.

Throughout the project, a gas composed of 10% v / v CO₂ was used. Two mixtures of slag from two Quebec steel mills were studied. The reaction was first studied in discontinuous mode where the temperature and time of the reaction as well as the mass of CO₂ introduced were optimized. The best conditions were subsequently adjusted to operate in semi-continuous mode. The yields obtained of 119.73 ± 5.99 gCO₂ / kg slag and 127.44 ± 2.14 gCO₂ / kg slag are comparable to the results of previous work. The same conditions were tested in a pilot scale reactor to assess the effect of scaling up the process. No significant difference was observed when comparing carbonation results at the laboratory and pilot scale.

A model has been established on Aspen Plus in order to energetically optimize the processes developed. This step eliminated the energy requirements for heating the reaction by recovering heat from industrial gases.

Finally, an economic study was carried out. The results of this study showed that the profitability of the processes developed depends mainly on the factory capacity and the selling price of carbonated slag.

Keywords : Process; Steel slag; carbonation; CO₂; optimization; pilot scale; modeling; economic study.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| REMERCIEMENT | I |
| RÉSUMÉ | III |
| ABSTRACT..... | V |
| TABLE DES MATIÈRES | VII |
| LISTE DES FIGURES..... | XI |
| LISTE DES TABLEAUX | XIII |
| LISTE DES ÉQUATIONS | XV |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS | I |
| 1 INTRODUCTION | 1 |
| 2 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 3 |
| 2.1 LES GAZ A EFFET DE SERRE | 3 |
| 2.1.1 <i>Les émissions de GES</i> | 3 |
| 2.1.2 <i>Tendances des émissions de GES</i> | 5 |
| 2.2 SEQUESTRATION DU CO ₂ | 6 |
| 2.2.1 <i>Séquestration océanique</i> | 6 |
| 2.2.2 <i>Séquestration biologique</i> | 6 |
| 2.2.3 <i>Séquestration géologique</i> | 7 |
| 2.3 CARBONATATION MINERALE | 7 |
| 2.3.1 <i>Carbonatation minérale in situ</i> | 7 |
| 2.3.2 <i>Carbonatation minérale ex-situ</i> | 8 |
| 2.4 DISSOLUTION ET DISSOCIATION DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'EAU | 10 |
| 2.4.1 <i>Solubilité du CO₂ dans l'eau</i> | 10 |
| 2.4.2 <i>Dissociation du CO₂ dans l'eau</i> | 11 |
| 2.5 PRODUCTION D'ACIER | 13 |
| 2.5.1 <i>Production mondiale d'acier</i> | 13 |
| 2.5.2 <i>Procédé Haut fourneau - four à base d'oxygène</i> | 13 |
| 2.5.3 <i>Four à arc électrique</i> | 14 |
| 2.5.4 <i>Les résidus d'aciéries : Les scories</i> | 15 |
| 2.5.5 <i>Caractéristiques des scories :</i> | 15 |
| 2.5.6 <i>Valorisation des scories :</i> | 15 |
| 2.6 CARBONATATION MINERALE DES SCORIES : | 16 |
| 2.7 ÉTUDES ENERGETIQUES DES PROCEDES DE CARBONATATION : | 19 |
| 2.8 ÉTUDES ECONOMIQUES DES PROCEDES DE CARBONATATION : | 20 |
| 3 PROBLÉMATIQUE ET ORIGINALITÉ | 21 |
| 4 OBJECTIFS DE RECHERCHE..... | 22 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5 | MATÉRIELS ET MÉTHODES | 23 |
| 5.1 | PREPARATIONS DES ECHANTILLONS | 23 |
| 5.1.1 | <i>Description des échantillons</i> | 23 |
| 5.1.2 | <i>Prétraitement des échantillons</i> | 24 |
| 5.1.3 | <i>Caractérisation des échantillons</i> | 25 |
| 5.2 | DISPOSITIFS REACTIONNELS | 29 |
| 5.3 | ESSAIS PRELIMINAIRES DE CARBONATATION MINERALE | 31 |
| 5.4 | ÉTUDE PRELIMINAIRE DE REACTIVITE | 31 |
| 5.5 | OPTIMISATION DU PROCEDE | 32 |
| 5.6 | MIGRATION VERS UN PROCEDE EN SEMI-CONTINU | 33 |
| 5.7 | ESSAIS PILOTES EN CONDITIONS OPTIMISEES | 34 |
| 5.8 | CALCULS | 36 |
| 5.9 | MODELISATION DU PROCEDE DE CARBONATATION DES SCORIES | 37 |
| 5.9.1 | <i>Description globale du procédé</i> | 37 |
| 5.9.2 | <i>Propriétés de la modélisation</i> | 38 |
| 5.9.3 | <i>Détails de la modélisation</i> | 39 |
| 5.9.4 | <i>Estimation énergétique</i> | 42 |
| 5.10 | ÉTUDE ECONOMIQUE | 42 |
| 6 | RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION | 45 |
| 6.1 | CALCUL DES POTENTIELS THEORIQUES DE CARBONATATION | 45 |
| 6.2 | RESULTATS DES ESSAIS PRELIMINAIRES | 45 |
| 6.3 | ÉTUDE PRELIMINAIRE DE REACTIVITE | 46 |
| 6.3.1 | <i>Étude de l'échantillon ID13</i> | 47 |
| 6.3.2 | <i>Étude de l'échantillon ID1</i> | 50 |
| 6.3.3 | <i>Interprétation générale et recommandations</i> | 51 |
| 6.4 | OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES | 52 |
| 6.4.1 | <i>Résultats des essais de Box-Behnken avec « AMPLC-NV »</i> | 52 |
| 6.4.2 | <i>Résultats des essais de Box-Behnken avec « RTFT-NV »</i> | 58 |
| 6.5 | MIGRATION VERS LE MODE SEMI-CONTINU | 62 |
| 6.6 | ESSAIS A L'ECHELLE PILOTE | 64 |
| 6.7 | RESULTATS DE LA MODELISATION | 67 |
| 6.7.1 | <i>Optimisation énergétique</i> | 67 |
| 6.7.2 | <i>Rendement Net de captage du CO₂</i> | 69 |
| 6.8 | RESULTATS DE L'ETUDE ECONOMIQUE | 70 |
| 6.8.1 | <i>Coûts d'équipements</i> | 70 |
| 6.8.2 | <i>Coût de production</i> | 70 |
| 6.8.3 | <i>Effet de la capacité de l'usine</i> | 72 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 6.8.4 | <i>Effet du prix des produits</i> | 73 |
| 6.8.5 | <i>Effet de la concentration du CO₂</i> | 74 |
| 6.8.6 | <i>Conclusions et recommandations</i> | 75 |
| 7 | CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 77 |
| 8 | RÉFÉRENCES | 79 |
| 9 | ANNEXE I : APERÇU DES PROCÉDES DE FABRICATION DE L'ACIER | 84 |
| 10 | ANNEXE II : PRODUCTION ANNUELLE DE SCORIES EN 2014 ET 2018 | 85 |
| 11 | ANNEXE III : EFFET DE LA DURÉE DE BROUAGE SUR LA GRANULOMETRIE | 86 |
| 12 | ANNEXE IV: DIFFRACTOGRAMMES DES ÉCHANTILLONS ID10 ET ID13 | 87 |
| 13 | ANNEXE V : DIAGRAMME DU PROCÉDE MODELISE SUR ASPEN PLUS | 89 |
| 14 | ANNEXE VI : TESTS STATISTIQUES | 90 |
| 15 | ANNEXE VII : BILANS DE MASSE DES MODELISATIONS | 91 |
| 16 | ANNEXE VIII : CAPEX ET OPEX DES DEUX PROCÉDES | 93 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|------------|---|----|
| Figure 2.1 | Répartition des émissions canadiennes des GES en 2016 | 4 |
| Figure 2.2 | Portrait des émissions de GES au Québec sans changement aux politiques actuelles..... | 5 |
| Figure 2.3 | Flux de matériaux et étapes de procédé associés à la carbonatation minérale ex-situ de roches silicatées ou de résidus industriels | 8 |
| Figure 2.4 | Répartition des espèces carbonatées dans l'eau en fonction du pH | 12 |
| Figure 5.1 | Photo montrant le phénomène de cimentation des scories lors du broyage | 24 |
| Figure 5.2 | Photos des réacteurs utilisés | 29 |
| Figure 5.3 | Schéma du dispositif réactionnel..... | 30 |
| Figure 5.4 | Schéma du plan Box-Behnken appliqué | 33 |
| Figure 5.5 | Diagramme du procédé de carbonatation | 38 |
| Figure 5.6 | Comparaison des granulométries initiales : réelles (ID10) et modélisées..... | 40 |
| Figure 6.1 | Résultats des essais préliminaires de carbonatation (échantillons 2018)..... | 46 |
| Figure 6.2 | Résultats de captage du CO ₂ par l'échantillon ID13 à différentes valeurs de temps et de température..... | 47 |
| Figure 6.3 | Variation des concentrations de Calcium et de Magnésium dans les filtrats après carbonatation de l'échantillon ID13 | 48 |
| Figure 6.4 | Résultats de captage du CO ₂ par l'échantillon ID1 à différentes valeurs de temps et de température..... | 50 |
| Figure 6.5 | Variation des concentrations de Calcium et de Magnésium dans les filtrats après carbonatation de l'échantillon ID1 | 51 |
| Figure 6.6 | Surface de réponse de l'échantillon AMPLC-NV illustrant les effets des facteurs sur le rendement (g _{CO2} /kg _{scories}) | 55 |
| Figure 6.7 | Effet de la variation du temps sur le rendement de la réaction de carbonatation de « AMPLC-NV » à 20 et 90°C ; m _{CO2} =3g..... | 56 |
| Figure 6.8 | Surface de réponse de l'échantillon RTFT-NV illustrant les effets des facteurs sur le rendement (g _{CO2} /kg _{scories})..... | 60 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figure 6.9 | Variation du rendement de la réaction de carbonatation en fonction de la pression appliquée en mode semi-continu (erreur 5 % pour AMPLC-NV) | 62 |
| Figure 6.10 | Rendement des nouveaux échantillons testés aux conditions optimisées | 64 |
| Figure 6.11 | Comparaison entre les rendements à l'échelle laboratoire et pilote (mode semi-continu)..... | 66 |
| Figure 6.12 | Consommation énergétique des équipements fournie par Aspen Plus..... | 68 |
| Figure 6.13 | Coûts des équipements en Dollar canadien | 70 |
| Figure 6.14 | Effet du facteur d'échelle sur le coût de production | 72 |
| Figure 6.15 | Effet des prix de vente de produits | 73 |
| Figure 9.1 | Aperçu des différents procédés de fabrication de l'acier | 84 |
| Figure 11.1 | Comparaison des tailles moyennes des particules de l'échantillon ID10 après broyage et tamisage à 101µm..... | 86 |
| Figure 12.1 | Diffractogramme de l'échantillon ID10 (2018)..... | 87 |
| Figure 12.2 | Diffractogramme de l'échantillon ID13 (2018)..... | 88 |
| Figure 13.1 | Diagramme du procédé de carbonatation modélisé sur Aspen Plus..... | 89 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|--------------|---|----|
| Tableau 2.1 | La composition chimique des différents types de scories d'acier | 15 |
| Tableau 2.2 | Résumé des travaux de carbonatation directe des scories d'acier | 17 |
| Tableau 5.1 | Granulométrie des échantillons après broyage..... | 25 |
| Tableau 5.2 | La composition en éléments majeurs exprimés en oxydes des différents types de scories reçus en 2018 (en % p/p)..... | 26 |
| Tableau 5.3 | La composition en éléments majeurs exprimés en oxydes des différents types de scories reçus en 2019 (en % p/p)..... | 27 |
| Tableau 5.4 | Teneurs initiales en Carbone inorganique dans les différents types de scories | 28 |
| Tableau 5.5 | Composition modélisée des scories | 38 |
| Tableau 5.6 | Spécifications des équipements dans la modélisation | 41 |
| Tableau 5.7 | Paramètres économiques de base | 43 |
| Tableau 6.1 | Potentiels théoriques de carbonatation des différents types de scories (%p/p). | 45 |
| Tableau 6.2 | Résultats des essais de Box-Behnken avec « AMPLC-NV » | 52 |
| Tableau 6.3 | Analyse des variances (ANOVA) pour l'échantillon « AMPLC-NV » | 53 |
| Tableau 6.4 | Résultats des essais de Box-Behnken avec « AMPLC-NV » | 58 |
| Tableau 6.5 | Analyse des variances (ANOVA) pour l'échantillon « RTFT-NV » | 59 |
| Tableau 6.6 | Comparaison des pH de la pulpe après réaction | 63 |
| Tableau 6.7 | Principaux Flux de matière dans les modélisations | 68 |
| Tableau 6.8 | Rendements Net de Captage du CO ₂ | 69 |
| Tableau 6.9 | Coûts de production en Dollar canadien..... | 71 |
| Tableau 6.10 | Coûts de production dans le cas d'un gaz 100% CO ₂ | 74 |
| Tableau 6.11 | Étude économique pour le scénario optimal | 76 |
| Tableau 10.1 | Production annuelle de scories en 2014 et 2018 | 85 |
| Tableau 14.1 | Comparaison des résultats à l'échelle laboratoire et pilote | 90 |
| Tableau 15.1 | Bilan de masse du procédé AMPLC | 91 |

| | | |
|--------------|---|----|
| Tableau 15.2 | Bilan de masse du procédé RTFT | 92 |
| Tableau 16.1 | Coût du Capital en Dollar canadien | 93 |
| Tableau 16.2 | Coût d'opération en Dollar canadien | 93 |

LISTE DES ÉQUATIONS

| | |
|--|----|
| Équation 1 : Loi d'Henry..... | 10 |
| Équation 2 : Expression de la constante d'Henry en fonction de la température | 10 |
| Équation 3 : Équation de Steinhour pour le calcul du potentiel théorique de carbonatation..... | 36 |
| Équation 4 : Taux d'enlèvement du CO ₂ à partir du gaz..... | 36 |
| Équation 5 : Taux de captage du CO ₂ dans la phase solide exprimé en g _{CO2} /kg _{scories} | 36 |
| Équation 6 : Taux de captage du CO ₂ dans la phase liquide exprimé en g _{CO2} /kg _{scories} | 36 |
| Équation 7 : Fraction de Calcium réagit | 39 |
| Équation 8 : Rendement net de captage du CO ₂ (g _{CO2} /kg _{scories}) | 42 |
| Équation 9 : L'équation en termes de facteurs codés de l'échantillon AMPLC-NV | 54 |
| Équation 10 : L'équation en termes de facteurs codés de l'échantillon RTFT-NV..... | 59 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS

| | |
|--------------------|---|
| \$ CA : | <i>Dollar canadien</i> |
| AMPLC : | <i>Arcelor Mittal Produits Longs Canada</i> |
| atm : | <i>Atmosphérique</i> |
| CCNUCC : | <i>Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques</i> |
| Ci : | <i>Carbone inorganique</i> |
| CO ₂ : | <i>Dioxyde de carbone</i> |
| COP : | <i>Conférence des parties</i> |
| CRSNG : | <i>Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada</i> |
| CSC : | <i>Captage et Séquestration de Carbone</i> |
| C _{tot} : | <i>Carbone total</i> |
| CTTÉI : | <i>Centre De Transfert Technologique en Écologie Industrielle</i> |
| Débit m. : | <i>Débit massique</i> |
| DRX : | <i>Diffraction au Rayons X</i> |
| ETE : | <i>Centre Eau Terre Environnement</i> |
| FAÉ : | <i>Four à arc électrique</i> |
| FBO : | <i>Four à base d'oxygène</i> |
| GES : | <i>Gaz à effet de serre</i> |
| GIEC : | <i>Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat</i> |
| HF : | <i>Haut fourneau</i> |
| ICP-AES : | <i>Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif</i> |
| INRS : | <i>L'Institut national de la recherche scientifique</i> |
| L/S : | <i>Liquide/Solide</i> |
| min : | <i>Minute</i> |
| NV : | <i>Non valorisé</i> |
| P : | <i>Pression</i> |

| | |
|----------|---|
| PAF | <i>Perte au feu</i> |
| psi : | <i>Livre-force par pouce carré</i> |
| PRMHV2 : | <i>Peng Robinson avec règle de mélange Huron-Vidal-2 modifiée (Méthode thermodynamique)</i> |
| PRP : | <i>Potentiel de Réchauffement Planétaire</i> |
| RTFT : | <i>Rio Tinto Fer et Titane</i> |
| SmL : | <i>Millilitre aux conditions standards de température et de pression</i> |
| SS : | <i>Acier inoxydable</i> |
| T : | <i>Température</i> |
| t : | <i>Tonne métrique</i> |
| ton : | <i>Tonne courte</i> |
| UNIFAC : | <i>Coefficient d'Activité Fonctionnel UNIversel</i> |
| Wh : | <i>Watt-heure</i> |
| µm : | <i>Micromètre</i> |

1 INTRODUCTION

Depuis le début de l'ère industrielle, la température moyenne à la surface de la Terre a considérablement augmenté. Selon le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), la planète a connu un réchauffement de 1°C au cours de la période 1850-2017 (IPCC, 2018).

La principale cause des changements climatiques est l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère à cause de la combustion de combustibles fossiles pour répondre à la demande croissante en énergie (Energy Information Administration (US), 2016).

Pour faire face aux changements climatiques qui ont perturbé les systèmes naturels, les gouvernements du monde entier ont adopté des législations et ont introduit des incitations pour limiter les émissions de GES, en particulier le dioxyde de carbone (CO₂). Dans ce but, plusieurs technologies ont été développées dont la séquestration minérale du CO₂. Cette technique est parmi les solutions innovantes qui attirent de plus en plus d'intérêt dans le monde de la recherche scientifique. Elle consiste à faire réagir le dioxyde de carbone avec des résidus industriels ou miniers pour former des carbonates stables.

Ce projet, financé par le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et le Consortium de Recherche et d'Innovation en Transformation Métallique (CRITM) et réalisé en collaboration avec le Centre De Transfert Technologique en Écologie Industrielle (CTTÉI) de Sorel, vise à étudier le potentiel des scories d'aciéries, produites par les entreprises partenaires du projet, Arcelor Mittal Produits Longs Canada (AMPLC) et Rio Tinto Fer et Titane (RTFT) à traiter les gaz issus de leurs cheminées.

Pour ce faire, un procédé de séquestration du CO₂ par les scories d'aciéries a été développé. Dans une première étape, des essais à l'échelle laboratoire ont été réalisés afin d'optimiser les conditions opératoires. Les résultats obtenus ont été validés par la suite à travers des essais à l'échelle pilote. Le procédé développé, pour chacune des deux aciéries, a été modélisé ensuite avec le logiciel *Aspen Plus*. Enfin, le travail est conclu par une étude économique.

2 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1 Les Gaz à Effet de Serre

Le réchauffement climatique est provoqué essentiellement par le renforcement de l'effet de serre naturel dû à l'ajout de quantités massives de gaz à effet de serre (GES) d'origine anthropique. Ces quantités supplémentaires perturbent le bilan radiatif de la terre ce qui amène au réchauffement de la planète.

En raison des émissions passées et en cours, le rythme actuel de réchauffement climatique est estimé de 0,2°C par décennie. Si ce rythme de se poursuit, le réchauffement climatique atteindrait 1,5°C vers 2040 (IPCC, 2018).

Après la prise de conscience et l'observation des conséquences associés aux changements climatiques (inondations, sécheresses extrêmes, dérèglement des saisons, montée des eaux), la communauté internationale a commencé à réagir à la fin du XXe siècle pour limiter les conséquences, et ce à travers la signature de conventions (CCNUCC¹), de protocoles (KYOTO²) ou d'accords (Paris). Les principaux GES ont été énumérés par le protocole de Kyoto (Nations Unies, 1998). Ces gaz sont ; le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), l'oxyde nitreux (N₂O), les hydrofluorocarbures (HFC), les hydrocarbures perfluorés (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF₆).

2.1.1 Les émissions de GES

Malgré la mobilisation internationale à la fin du vingtième siècle visant à baisser les émissions des GES pour atténuer les changements climatiques, la concentration de ces gaz n'a cessé d'augmenter avec une hausse de plus en plus rapide depuis 1950. Le dioxyde de carbone (CO₂) représente 76 % des GES anthropiques et provient principalement de l'utilisation de combustibles fossiles, de la déforestation et de certains procédés industriels (IPCC, 2014).

Les émissions des GES sont exprimées en Mégatonnes d'équivalents CO₂. Le calcul est basé sur le Potentiel de Réchauffement Planétaire (PRP) qui est un indice permettant de comparer la

¹ Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques signée à Rio en 1992

² Adopté à la COP3 à Kyoto au Japon en 1997, le protocole de Kyoto est un traité international qui fixe un calendrier pour réduire les GES.

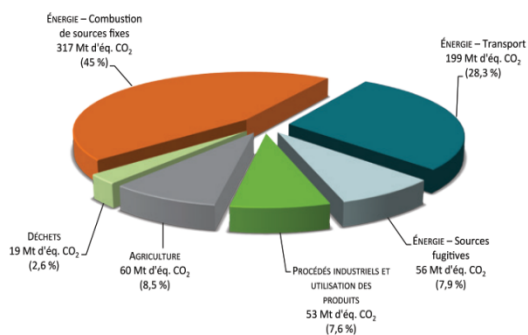
contribution de chaque gaz à effet de serre au réchauffement climatique par rapport à celle du dioxyde de carbone (Gouvernement du Canada, 2019)

L'émission mondiale annuelle du CO₂ en 2018 étaient de 36 573 Mégatonnes d'équivalents CO₂ (Mt éq CO₂) provenant essentiellement des pays industrialisés (Global Carbon Atlas, 2019).

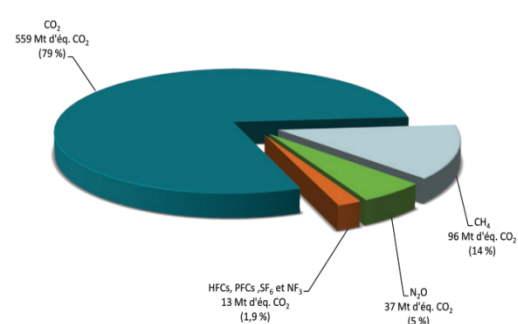
Les émissions annuelles canadiennes de GES en 2016 se chiffraient à 704 Mt éq CO₂. Le secteur de l'énergie (qui englobe les sources de combustion fixes, les transports et les sources fugitives) a produit 81,2 % des émissions totales de GES. Le CO₂ représentait la majeure partie des GES avec 78 % des émissions totales (figure 2.1) (Environnement Canada, 2018).

Au Québec, les émissions totales de GES en 2016 sont estimées à 78,6 Mt éq. CO₂. Cela représentait 11,1 % des émissions canadiennes. Tout comme la tendance nationale et mondiale, le GES le plus émis est le dioxyde de carbone (MELCC, 2018).

a Répartition des émissions du Canada par secteur du GIEC (2016)*



b Répartition des émissions totales du Canada par gaz à effet de serre (2016)*



Total : 704 Mt d'éq. CO₂

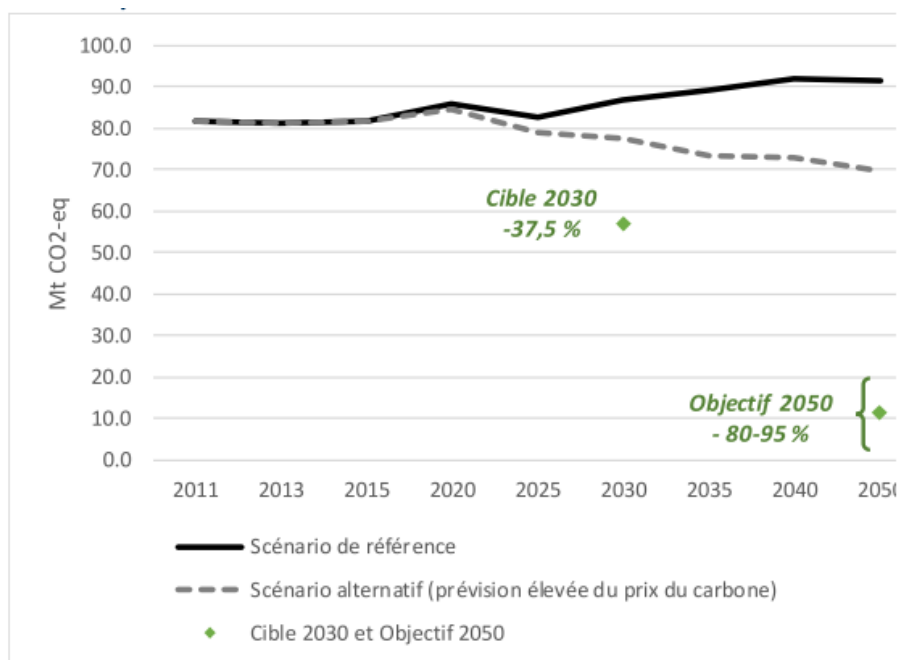
Figure 2.1 Répartition des émissions canadiennes des GES en 2016 (a) : par secteur, (b) : par type de GES (Environnement Canada, 2018)

2.1.2 Tendances des émissions de GES

Pour faire face aux changements climatiques qui perturbent les systèmes naturels, les gouvernements du monde entier se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre.

Lors de la Conférence des Parties en 2015 (COP21), le Canada a indiqué qu'il avait l'intention de réduire d'ici 2030 ses émissions de gaz à effet de serre de 30 % par rapport aux niveaux de 2005 (CCNUCC, 2015). Pour le Québec, il s'est engagé à réduire ses émissions de GES de 37,5 % sous le niveau de 1990 d'ici 2030. Lors de la COP22, le Québec s'est également fixé l'objectif de réduire ses émissions d'un pourcentage compris entre 80 et 95 % d'ici 2050 (MELCC, 2019a).

Toutefois, le Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques (Québec) a publié en juin 2019 un rapport décrivant les trajectoires de réduction des émissions de GES de la province. La figure 2.2 montre le portrait des émissions de GES sans changement aux politiques actuelles (MELCC, 2019a).



La ligne pleine représente la situation avec un prix du carbone indexé annuellement (5 % plus l'inflation), tandis que la ligne en pointillé s'appuie sur un scénario de prix élevé (un prix multiplié environ par 4).

Figure 2.2 Portrait des émissions de GES au Québec sans changement aux politiques actuelles (MELCC, 2019a)

Malgré que la tendance actuelle ne permette pas l'atteinte des objectifs fixés, le même rapport a indiqué que ces cibles sont potentiellement réalisables. Cela nécessite toutefois une profonde réforme économique et des investissements importants (1,7 milliard de dollars par année pour atteindre la cible de 2030) (MELCC, 2019a). Les principales réformes suggérées sont :

- La mise à niveau technologique : Stratégie de remplacement de technologies pour réduire les émissions de GES (Ex. remplacer les véhicules à essences par des véhicules électriques) (MELCC, 2019a).
- Agir sur le comportement : À travers l'encouragement de l'utilisation des transports collectifs et intégrer l'économie circulaire dans l'industrie ... (MELCC, 2019a).
- Captage et Séquestration de Carbone : Consiste à implanter des technologies permettant de capter et de séquestrer le dioxyde de carbone émis dans l'atmosphère (MELCC, 2019a). Cette voie fait l'objet du présent rapport.

2.2 Séquestration du CO₂

Plusieurs techniques pour le Captage et le Séquestration de Carbone (CSC) ont été proposées dans le but d'atténuer les changements climatiques. Les principales techniques peuvent être subdivisées en quatre modes de séquestration. Chacun de ces modes présente une efficacité, des avantages et des risques caractéristiques.

2.2.1 Séquestration océanique

Le stockage du CO₂ dans l'océan repose sur la capacité énorme de celui-ci à stocker le dioxyde de carbone injecté à de grandes profondeurs. Par contre, vu son coût élevé et son impact potentiellement dangereux pour la faune et la flore marine, cette technologie n'a jamais été testée à grande échelle même si elle a largement été étudiée depuis plus de 25 ans (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015).

2.2.2 Séquestration biologique

La séquestration biologique repose principalement sur la transformation du CO₂ en biomasse ou en carbonate de calcium à travers la photosynthèse (Houghton, 2003; Li, 2013). Malgré les nombreuses recherches scientifiques visant à développer cette méthode, il existe encore des obstacles à surmonter avant de pouvoir l'appliquer à l'échelle industrielle (la sélection des souches, la conception du système de culture, le coût d'investissement ...) (Bhola *et al.*, 2014).

2.2.3 Séquestration géologique

Cette technologie de séquestration consiste à injecter le CO₂ sous sa forme supercritique dans des réservoirs souterrains, y compris des aquifères, des réservoirs de pétrole et de gaz où existent une porosité et une perméabilité appropriées (Récupération assistée du Pétrole/Gaz). La permanence de stockage géologique n'est pas encore bien définie et varie certainement pour chaque site géologique en raison des différences de caractéristiques du réservoir et du potentiel de stockage ainsi que de la stabilité du site (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015). Actuellement, 18 projets commerciaux dans le monde utilisent cette technologie. Ils permettent, conjointement, de capter environ 40 Mt CO₂ par année (European Commission, 2019).

2.3 Carbonatation minérale

La carbonatation minérale, également appelée « séquestration minérale », consiste à faire réagir le dioxyde de carbone avec des oxydes, hydroxydes ou silicates métalliques pour former des carbonates tels que la calcite (CaCO₃), la dolomite (Ca_{0.5}Mg_{0.5}CO₃), la Magnésite (MgCO₃) et la sidérite (FeCO₃). Cette technique, en développement, peut être considérée à la fois comme option de stockage et d'utilisation du CO₂. La réaction globale de carbonatation minérale est précisée par la réaction 1 où M est un métal divalent. Cette réaction est spontanée, lente et exothermique (IPCC, 2005; Khoo *et al.*, 2011).

Réaction 1 : Réaction globale de carbonatation minérale



Le magnésium et le calcium se retrouvent dans la nature sous la forme de minéraux « silicatés » tels que la serpentine, l'olivine et la wollastonite (IPCC, 2005). Les résidus industriels alcalins représentent aussi des sources alternatives de matériaux réactifs et facilement disponibles pour la carbonatation minérale (Bobicki *et al.*, 2012).

La séquestration du carbone minéral peut également être effectuée soit in situ (sous terre dans des formations géologiques), soit ex-situ (dans un réacteur industriel) (Cholewinski & Leonenko, 2013).

2.3.1 Carbonatation minérale in situ

La carbonatation minérale in situ implique l'injection du CO₂ dans des formations géologiques riches en silicate ou dans des aquifères alcalins. Elle diffère du stockage géologique conventionnel par le fait que le dioxyde de carbone est injecté sous terre dans des conditions

optimisées destinées à accélérer le processus naturel de la carbonatation minérale (IPCC, 2005; Olajire, 2013).

2.3.2 Carbonatation minérale ex-situ

La carbonatation minérale ex-situ est un processus dans lequel les minéraux ou les résidus industriels sont extraits et transférés à une installation industrielle où ils réagissent avec du dioxyde de carbone pour former des carbonates. Contrairement à la carbonatation minérale in situ, des étapes de prétraitement sont nécessaires impliquant ainsi des coûts plus élevés (IPCC, 2005). Un schéma explicatif de la carbonatation minérale ex-situ montrant les flux de matière est donné par la figure 2.

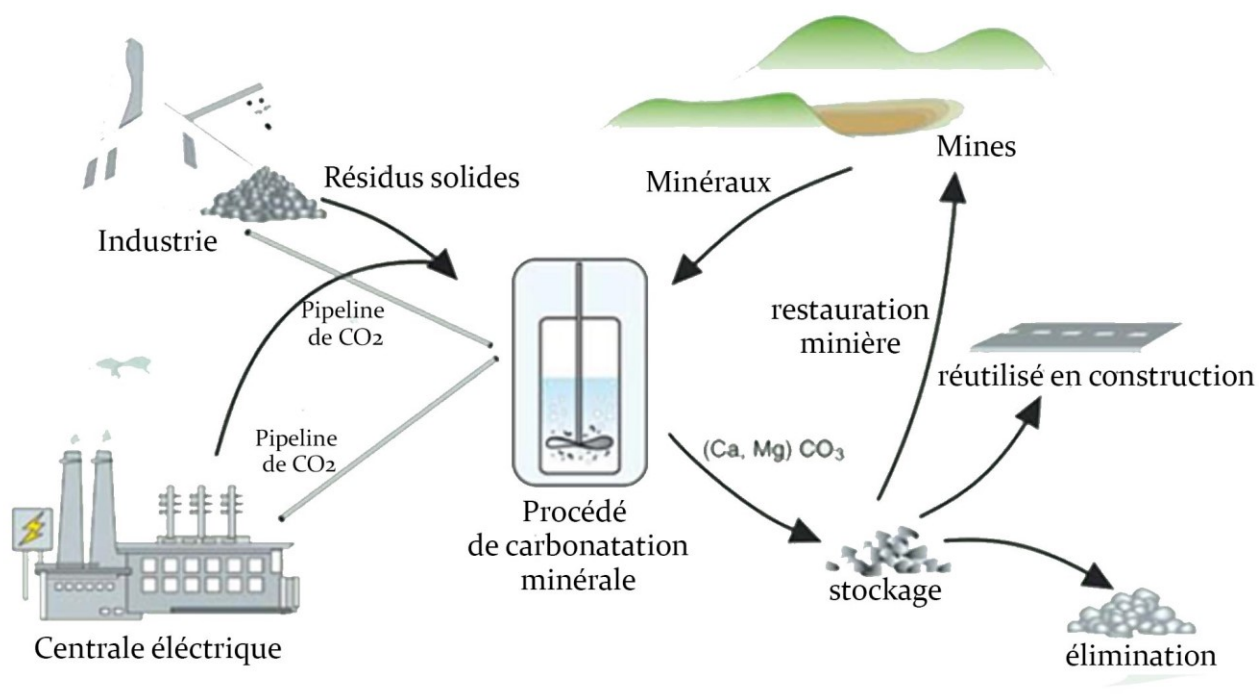


Figure 2.3 Flux de matériaux et étapes de procédé associés à la carbonatation minérale ex-situ de roches silicatées ou de résidus industriels (modifiée de IPCC, 2005)

La carbonatation minérale ex-situ englobe une série de réactions pouvant avoir lieu dans un processus simple ou multi étapes, également appelé, respectivement, carbonatation directe et indirecte (Huijgen, 2007). Cette réaction peut aussi se dérouler dans des milieux secs ou aqueux. Cependant, L'état de l'art se concentre sur la carbonatation en voie aqueuse qui est au cœur de la présente étude. En effet, il a été montré que la présence d'eau améliore significativement le taux de la réaction de carbonatation minérale.

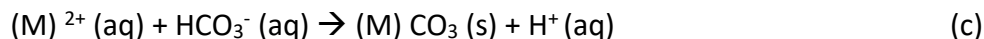
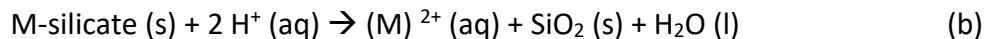
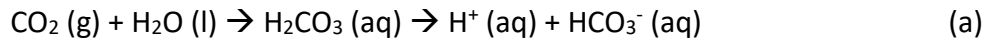
a) Carbonatation minérale indirecte

La carbonatation minérale indirecte se réfère à tout processus de carbonatation minérale qui se déroule avec plus d'une étape. La carbonatation indirecte implique l'extraction de composants réactifs (Mg, Ca..) à partir des minéraux, en utilisant des acides ou d'autres solvants, suivie de la réaction des composants extraits avec du CO₂ dans la phase gazeuse ou aqueuse. Un avantage de la carbonatation indirecte est qu'elle permet de produire des carbonates purs, car les impuretés, telles que la silice, peuvent être enlevées avant la précipitation de carbonate (Eloneva *et al.*, 2008).

b) Carbonatation minérale directe

Dans un processus en une seule étape, l'extraction du métal de la matrice minérale et de la précipitation du carbonate se produit simultanément dans le même réacteur (Réaction 2) (IPCC, 2005; Sipilä *et al.*, 2008). Tout d'abord, le dioxyde de carbone se dissout dans la phase aqueuse et se dissocie en bicarbonate et H⁺, ce qui entraîne un environnement légèrement acide avec HCO₃⁻ comme espèce dominante de carbonate (Réaction 2a). Deuxièmement, le métal est lixivié de la matrice minérale, facilitée par les protons présents (Réaction 2b). Enfin, le carbonate de magnésium ou de calcium précipite (Réaction 2c) (O'Connor *et al.*, 2000).

Réaction 2 : Carbonatation minérale directe humide



Beaucoup de travaux ont été effectués à travers le monde pour maximiser le taux de réaction carbonatation aqueuse en optimisant les conditions du processus telles que la température et la pression du CO₂ et les méthodes de prétraitement (Li et Hitch, 2017). La pression et la température élevées favorisent la carbonatation minérale aqueuse directe.

Une pression accrue facilite la dissolution du CO₂, favorisant ainsi (i) l'étape de lixiviation des cations en acidifiant légèrement le milieu et (ii) la réaction de précipitation des carbonates. Cependant, une acidification trop importante peut inhiber la formation des carbonates. Des valeurs de pH intermédiaires sont donc nécessaires pour permettre à ces deux étapes de se dérouler simultanément (Bonfils, 2012).

L'augmentation de la température accélère la cinétique de la dissolution des silicates et diminue la constante de solubilité de CaCO_3 et de MgCO_3 favorisant ainsi la dissociation du CO_2 aqueux en bicarbonate, puis en carbonate (Bonfils, 2012). La température croissante, cependant, diminue la solubilité du CO_2 , ce qui place une limite supérieure sur le degré auquel la température augmentée peut améliorer la réaction. Les résultats obtenus par les différents travaux diffèrent selon le matériau utilisé (Bobicki *et al.*, 2012). En effet, chaque matériau se distingue des autres par sa teneur en métaux susceptibles de former des carbonates et par les conditions nécessaires à sa lixiviation.

2.4 Dissolution et dissociation de l'acide carbonique dans l'eau

2.4.1 Solubilité du CO_2 dans l'eau

La solubilité du CO_2 dans l'eau est régie par la loi d'Henry qui établit une relation entre la concentration d'un gaz en solution et sa pression partielle (Stumm & Morgan, 1996). D'après cette équation, une augmentation de la pression partielle d'un gaz favorise son passage en solution.

Équation 1 : Loi d'Henry

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H \text{CO}_2 \cdot P_{\text{CO}_2}$$

Où

$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \text{CO}_2(aq) + [\text{H}_2\text{CO}_3]$: Concentration de CO_2 dissous (mol.L^{-1}) ;

$K_H \text{CO}_2$: Constante d'Henry, elle est égale $29,41 \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ à 25°C et 1 atm ;

P_{CO_2} : Pression partielle du CO_2 dans sa phase gazeuse (atm).

La température agit aussi sur la solubilité du CO_2 . Comme le montre l'équation 2, la constante d'Henry dépend de la température; lorsque la température augmente, K_H diminue, et par conséquent, la dissolution du CO_2 dans la solution diminue (Pan *et al.*, 2012).

Équation 2 : Expression de la constante d'Henry en fonction de la température

$$K_{H,T} = K_{H,298} \exp\left(C \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right)$$

Où :

$K_{H,T}$: Constante d'Henry ($\text{mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) ;

$KH_{,298}$: Constante d'Henry à 298 K ($\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$) ;

C : Constante égale à 2 400 K pour CO_2 à 25°C ;

T : Température (K).

2.4.2 Dissociation du CO_2 dans l'eau

La dissolution du CO_2 dans l'eau se fait selon le mécanisme décrit par la réaction 3 (Stumm & Morgan, 1996).

Réaction 3 : Mécanisme réactionnel de la dissolution du CO_2 dans l'eau



L'étape (a) représente le passage du CO_2 de la forme gazeuse à la forme aqueuse, suivi par la formation de l'acide carbonique (b), qui libère son proton pour former l'ion bicarbonate (c) puis l'ion carbonate (d).

Le passage entre les différentes formes d'espèces carbonatées dans l'eau est régi par des constantes d'équilibre exprimées en fonction de la concentration de H^+ dans l'eau (Stumm & Morgan, 1995). La répartition des espèces carbonatées présentes est tributaire du pH. La figure 2.3 présente la répartition de ces espèces en fonction du pH dans une eau naturelle à 25°C pour $C_T = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

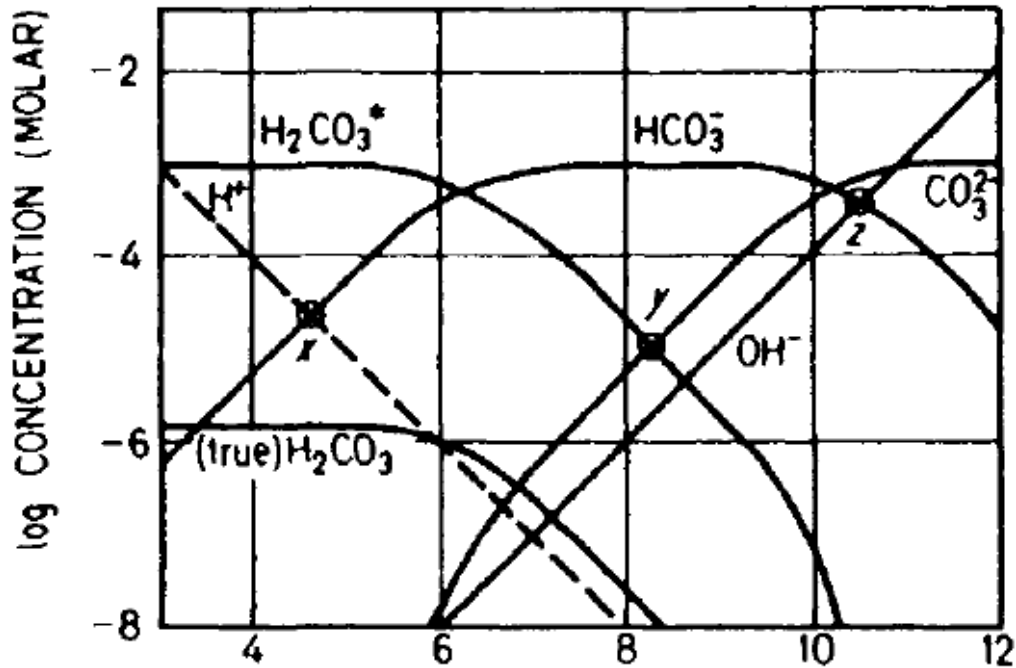


Figure 2.4 Répartition des espèces carbonatées dans l'eau en fonction du pH
(Stumm & Morgan, 1996)

Pour un pH acide, l'espèce prédominante est le dioxyde de carbone aqueux. La concentration de l'anion bicarbonate augmente avec le pH jusqu'à atteindre une valeur égale à celle du CO_2 à $pH=pK_1=6,34$. Au-delà de cette valeur de pH, c'est l'ion HCO_3^- qui prédomine jusqu'à un pH $pK_2=10,33$ où les ions carbonates et bicarbonates sont présents avec des concentrations égales. Pour des pH très basiques, l'espèce prédominante est CO_3^{2-} . Un pH basique favorise donc la précipitation des carbonates (Ibrahim *et al.*, 2019).

2.5 Production d'acier

L'acier est un alliage de fer et de carbone et d'autres éléments ; contenant moins de 2 % de carbone. Il existe plus de 3500 qualités d'acier différentes avec de nombreuses propriétés physiques, chimiques et environnementales utilisées dans les bâtiments, les infrastructures, les outils, les navires, les automobiles, les machines et toutes sortes d'appareils (Steiler, 2017; World Steel Association, 2020).

2.5.1 Production mondiale d'acier

D'après World Steel Association, la production mondiale d'acier brut a atteint 1808 millions de tonnes (Mt) pour l'année 2018 (World Steel Association, 2019). L'acier est produit par deux voies principales qui diffèrent par le type de matières premières qu'elles consomment : Le procédé haut fourneau - Four à base d'oxygène (HF-FBO) et le procédé du Four à arc électrique (FAÉ). L'ensemble des étapes de ces procédés sont schématisées à l'annexe I.

2.5.2 Procédé Haut fourneau - four à base d'oxygène

Environ 71 % de l'acier est produit par la voie HF-FBO (Worlds Steel Association, 2020). Cette voie produit de l'acier à partir de minerai de fer, de charbon et d'acier recyclé.

Étape de réduction :

Le haut fourneau constitue la première étape de l'élaboration de l'acier. Il s'agit d'un réacteur fonctionnant à contre-courant à haute température (1500°C) et permettant de réduire, à l'aide de coke, les oxydes de fer des minerais en fer fondu enrichi en carbone, appelé fonte. Le haut fourneau permet également d'éliminer les impuretés sous forme de scories (Steiler, 2017; Worlds Steel Association, 2020).

Étape de l'élaboration de l'acier :

Le convertisseur à oxygène, quant à lui, permet de transformer la fonte obtenue lors de la première étape en acier. De la fonte fondue et de la ferraille sont chargées dans le four où l'oxygène industriel se combine avec le carbone dans le fer, produisant ainsi du CO₂ dans une réaction exothermique qui fait fondre la charge tout en réduisant la teneur en carbone (Flues *et al.*, 2013; Worlds Steel Association, 2020).

2.5.3 Four à arc électrique

Environ 29 % de l'acier est produit par la voie FAÉ (Worlds Steel Association, 2020). Au lieu du minerai de fer et du coke, les ferrailles recyclées sont utilisées comme matière première principale pour cette voie de production.

Étape de réduction :

Le four à arc électrique est généralement utilisé pour produire de l'acier à partir des ferrailles. Aucune étape de réduction n'est dans ce cas nécessaire.

Toutefois, le procédé peut également fonctionner en utilisant de la fonte brute obtenue par des techniques de réduction directe. Dans le processus de production à « réduction directe », le minerai de fer est réduit à l'état solide en utilisant du gaz naturel ou du charbon comme agent réducteur.

MIDREX est le procédé de réduction directe le plus utilisé. Il consiste à produire un gaz réducteur (CO et H₂) par reformage du gaz naturel et de réaliser par la suite la réduction des minerais au sein d'un réacteur à contre-courant (Astier, 2005 ; Flues *et al.*, 2013).

Étape de l'élaboration de l'acier :

Dans le four à arc électrique, les ferrailles et/ou la fonte sont converties en acier brut en utilisant l'électricité comme source d'énergie et moyennant des électrodes en carbone. La charge est fondue par rayonnement direct de l'arc électrique qui engendre des températures de 1600°C à 1700°C d'où la nécessité d'une enveloppe réfractaire et d'un refroidissement indirect du système par circulation d'eau (Kratz, 1999 ; Flues *et al.*, 2013).

Affinage et coulée continue :

Au terme de la fusion, par conversion à oxygène ou par arc électrique, l'acier est transféré dans des poches revêtues de matériaux réfractaires pour être transporté à des stations d'affinage. Ceci permet également d'éliminer les scories formées dans les fours. Au niveau de la station d'affinage, la température de l'acier et sa composition chimique sont ajustées par ajout d'additifs et alliages puis l'acier traité est coulé en continu pour former des produits finis (Masson, 2006).

2.5.4 Les résidus d'aciéries : Les scories

Les scories d'acier constituent le principal sous-produit dans le procédé de fabrication de l'acier. Plus de 400 millions de tonnes de scories de fer et d'acier sont produites chaque année (Worldsteel Association, 2018). Elles existent sous différents types et sont produites à différentes étapes des procédés de fabrication de l'acier (scories du haut fourneau, scories du four convertisseur à oxygène, scories du four à arc électrique, scories du four en poche) (Humbert & Castro-Gomes, 2019).

2.5.5 Caractéristiques des scories :

Les scories d'acier sont des complexes de silicates et d'oxydes de calcium, de fer, d'aluminium, de magnésium et de manganèse. Leurs compositions chimiques et minéralogiques sont très variables en raison de la diversité de la matière première utilisée, du type de procédé de production d'acier et des processus de refroidissement (Yi *et al.*, 2012; Humbert & Castro-Gomes, 2019). Le tableau 2.1 résume la composition chimique des scories des procédés FBO, FAÉ et des fours en poche.

Tableau 2.1 La composition chimique des différents types de scories d'acier

| Oxydes (%) : | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MgO | MnO | P ₂ O ₅ | Référence |
|-----------------------|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|----------------------------------|
| Scories FBO | 45-60 | 10-15 | 1-5 | 3-9 | 7-20 | 3-13 | 2-6 | 1-4 | (Yi <i>et al.</i> , 2012) |
| Scories FAÉ | 30-50 | 11-20 | 10-18 | 5-6 | 8-22 | 8-13 | 5-10 | 2-5 | (Yi <i>et al.</i> , 2012) |
| Scories four en Poche | 19,02 - | 11,30 - | 8,54 - | 7,66 - | 1,17 - | 7,66 - | 0,22 - | 1,52 - | (Radenović <i>et al.</i> , 2013) |
| | 51,34 | 30,10 | 15,18 | 18,84 | 7,45 | 18,84 | 1,34 | 3,00 | |

2.5.6 Valorisation des scories :

En raison de leurs compositions chimiques et de leurs propriétés techniques, les scories d'acier sont réutilisées dans plusieurs domaines. Les diverses voies de valorisation comprennent leurs utilisations; (i) pour la construction routière et hydraulique; (ii) pour la production de ciment et de béton; (iii) dans le traitement des eaux usées industrielles et (iv) comme amendement calcique et magnésien du sol (Yi *et al.*, 2012). Grâce à ces diverses utilisations, les scories de fer et d'acier sont de plus en plus vendues (Hendrik, 2017).

2.6 Carbonatation minérale des scories :

La carbonatation des scories d'acier représente aussi l'une des techniques de valorisation proposées. Cette solution permet non seulement de baisser les émissions industrielles du CO₂, mais aussi d'améliorer la qualité des scories pour être utilisées dans certaines applications notamment leur résistance mécanique. Il a été montré que des scories d'aciers activées par carbonatation pouvaient remplacer le ciment Portland (Mahoutian, Ghouleh et Shao, 2014).

La réactivité des scories d'acier avec le dioxyde de carbone est due à leur forte teneur en Calcium et Magnésium, présents sous forme de CaO / MgO libres, de silicates de calcium et de Portlandite (Humbert & Castro-Gomes, 2019).

Des chercheurs du monde entier ont effectué de nombreux travaux pour développer des procédés de séquestration du CO₂ par les scories (Huijgen *et al.*, 2005 ; Mo *et al.*, 2017; Humbert & Castro-Gomes, 2019). Toutefois, une grande variabilité des résultats est observée en raison de la diversité de la composition et de la structure chimiques des scories (Humbert & Castro-Gomes, 2019).

Les principaux travaux qui traitent la carbonatation directe des scories d'acier sont présentés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Résumé des travaux de carbonatation directe des scories d'acier

| Scories | Méthode | Gaz | Conditions opératoires | Efficacité | Référence |
|-------------------|-----------------------------------|-----------------------|---|---|----------------------------------|
| Scories d'aciérie | Carbonatation Directe discontinue | 100 % CO ₂ | Temps= 30 min P= 19 bar T= 100°C L/S= 10 Granulométrie < 38 µm | 74% Conv. de Ca 150 g _{CO2} /kg _{scories} | (Huijgen <i>et al.</i> , 2005) |
| Scories de Poche | Carbonatation directe continue | 15 % CO ₂ | Temps= 40 h P _{atm} et Q _{CO2} =5mL/min T= 20°C L/S= 10 Granulométrie: 38-106 µm | 247 g _{CO2} /kg _{scories} | (Bonenfant <i>et al.</i> , 2008) |
| Scories FAÉ | Carbonatation directe continue | 15 % CO ₂ | Temps= 24 h P _{atm} et Q _{CO2} =5mL/min T= 20°C L/S= 10 Granulométrie: 38-106 µm | 17,4 g _{CO2} /kg _{scories} | (Bonenfant <i>et al.</i> , 2008) |
| Scories d'aciérie | Carbonatation directe discontinue | 100 % CO ₂ | Temps= 2 h P= 1 bar T=50°C L/S= 0,4 Granulométrie <105 µm | 130 g _{CO2} /kg _{scories} | (Baciocchi <i>et al.</i> , 2009) |
| Scories FAÉ | Carbonatation directe discontinue | 100 % CO ₂ | Temps= 1 h P= 3 bar T=50°C L/S= 0,6 Granulométrie < 150 µm | 180 g _{CO2} /kg _{scories} | (Baciocchi <i>et al.</i> , 2010) |
| Scories FAÉ | Carbonatation directe continue | 100 % CO ₂ | Temps= 65 min P _{atm} et Q _{CO2} =50 L/h L/S= 0,1 T _{atm} Granulométrie < 100 µm | 87 g _{CO2} /kg _{scories} | (Uibua <i>et al.</i> , 2011) |

Tableau 2.2 Résumé des travaux de carbonatation directe des scories d'acier (suite)

| Scories | Méthode | Gaz | Conditions opératoires | Efficacité | Référence |
|-------------|--|------------------------|--|---|----------------------------------|
| Scories FBO | Carbonatation directe (Réacteur rotatif à lit fixe) | 100 % CO ₂ | Temps= 30 min P _{atm} et Q _{CO2} =2,5 L/min T= 65°C L/S= 20 Granulométrie = 62 µm | 93,5% Conv. de Ca 289 g _{CO2} /kg _{scories} | (Chang <i>et al.</i> , 2012) |
| Scories FAÉ | Carbonatation directe discontinue | 100 % CO ₂ | Temps= 24h P= 10 bar T= 100°C L/S=5 Granulométrie < 150 µm | 280 g _{CO2} /kg _{scories} | (Baciocchi <i>et al.</i> , 2015) |
| Scories FAÉ | Carbonatation directe discontinue | 18,2 % CO ₂ | Temps= 10 min; P= 10,69 bar T= 20°C L/S= 4:1 - 10:1 Granulométrie < 150 µm | 52 g _{CO2} /kg _{scories} | (Ghacham <i>et al.</i> , 2016) |
| Scories FAÉ | Carbonatation directe discontinue | 40 % CO ₂ | Temps= 4 h; P= 5 bar T= 100°C L/S= 5:1 Granulométrie 63 -100 µm | 536 g _{CO2} /kg _{scories} | (Poletti <i>et al.</i> , 2016a) |
| Scories FBO | Carbonatation directe discontinue | 100 % CO ₂ | Temps= 48 h P= 10-60 bar T= 50°C L/S= 3/1 Granulométrie D50= 10 µm | 29,47 g _{CO2} /kg _{scories} | (Ukwattage <i>et al.</i> , 2017) |

Les résultats des travaux de recherche antérieurs présentés dans le tableau 2.2 montrent une grande variabilité au niveau des rendements de carbonatation des scories. Les conditions opératoires optimisées sont aussi très variables et ne sont applicables que pour des scories spécifiques. De ce fait, le développement d'un procédé « modèle » pour la carbonatation des scories est techniquement inabordable.

La plupart des travaux publiés, présentés au tableau 2.2, se sont focalisés sur l'amélioration du rendement de la réaction sans prendre en considération l'applicabilité des procédés développés à l'échelle industrielle. En effet, du gaz 100% CO₂ a été utilisé d'où la nécessité d'inclure une première étape de concentration du CO₂. De plus, le recours à des durées de réactions

prolongées a une influence sur les volumes des réacteurs industriels et donc sur le coût du procédé de carbonatation.

Cependant, l'obtention de rendement relativement élevés dans des conditions « modérées » demeure possible. *Chang et al.* (2012) ont étudié la carbonatation des scories FBO au sein d'un réacteur rotatif à lit fixe, un rendement de $289 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ a été obtenu après 30 min de réaction sous une pression atmosphérique et à une température de 65°C . (*Chang et al.*, 2012).

Ghacham et al. (2016) ont étudié la carbonatation des scories FAÉ à température ambiante et en utilisant un gaz 18,2 % v/v CO_2 . La durée de la réaction, la pression appliquée ainsi que les rapports Liquide/solide et Gaz/liquide ont été optimisés. Le rendement obtenu de $52 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ est comparable aux autres études en considérant la courte durée de la réaction (10 min) (*Ghacham et al.*, 2016).

2.7 Études énergétiques des procédés de carbonatation :

Le manque d'efficacité énergétique des procédés de carbonatation représente l'une des raisons empêchant leur applicabilité à l'échelle industrielle (*Björklöf & Zevenhoven*, 2012). De ce fait, la consommation énergétique des procédés de carbonatation minérale a été étudiée dans plusieurs travaux.

Huijgen et al. (2006) ont étudié la consommation énergétique d'un procédé de carbonatation de wollastonite et de scories. Les conditions modélisées sont une température de 200°C et une pression de 20 bar de CO_2 pur. Les résultats de cette étude ont permis d'évaluer la demande énergétique totale du procédé ainsi que celles relatives à chaque étape. La consommation totale du procédé a été estimée de 403 kWh/ton CO_2 séquestrée dans le cas de Wollastonite et 754 kWh/ton CO_2 séquestrée dans le cas de scories d'acier. Les étapes considérées comme étant les plus énergivores sont le broyage des résidus et la compression du CO_2 (*Huijgen et al.*, 2006).

Yamasaki et al. (2006) ont étudié un procédé de carbonatation de déchet de ciment. Le procédé développé comprend une étape de lixiviation du Calcium à travers l'injection du CO_2 pur à haute pression suivie d'une étape de précipitation de carbonates de calcium. Les résultats de l'étude énergétique ont montré que la compression du gaz consomme 223 kWh/ton CO_2 séquestrée et représente 53 % de la demande totale d'énergie (*Yamasaki et al.*, 2006).

Costa et al. (2017) ont réalisé une évaluation énergétique de la séquestration du CO_2 par carbonatation de scories d'acier. Cette étude a permis d'évaluer l'efficacité énergétique d'un procédé de carbonatation développé dans des travaux antérieurs (*Polettini et al.*, 2016a). Les

consommations énergétiques estimées se situaient entre 272 et 1750 kWh/t CO₂ séquestrée. Dans le cas de l'utilisation d'un gaz 100% CO₂, l'étape de concentration du gaz a été responsable de plus de 60 % de la consommation totale d'énergie. Lors de l'utilisation d'un gaz dilué, les étapes les plus énergivores sont la compression et le broyage (Costa *et al.*, 2017).

2.8 Études économiques des procédés de carbonatation :

Des évaluations économiques des procédés de carbonatation ont été aussi effectuées :

Pasquier et al. (2016) ont étudié un procédé de carbonatation de 200 t/h de serpentine thermiquement activée permettant de séquestrer le dioxyde de carbone et de former des carbonates purs à haute valeur ajoutée (275 \$ US/t MgCO₃). Ceci a permis d'aboutir à un procédé rentable avec une période de retour sur investissement de 1,4 an. Le coût annuel total de production a été estimé à 144 \$ US/t CO₂ séquestrée. Cette valeur dépend du type de transport et de l'énergie utilisée (*Pasquier et al.*, 2016).

Peu d'études publiées dans la littérature se sont intéressées spécifiquement à l'étude économique des procédés de séquestration du CO₂ par les scories d'acier.

Un procédé de carbonatation de scories d'acier a été étudié à travers une modélisation Énergie – Environnement - Économie (E3). Un rendement important a été considéré (282 g_{CO2}/kg_{scories}) tout en adoptant des conditions opératoires « douces » : un temps de réaction court à température et pression ambiantes et en utilisant des eaux usées alcalines. Les coûts d'opération estimés sont de 5,4 à 5,9 \$ US/t scories. La rentabilité a été calculée en considérant les revenus directs générés par la vente des produits (scories carbonatées et crédit de carbone) ainsi que les revenus indirects qui représentent les coûts évités par rapport à la situation actuelle de l'usine (coût de l'usine de traitement des scories, émissions du CO₂ évitées) (*Pan et al.*, 2016).

3 PROBLÉMATIQUE ET ORIGINALITÉ

La carbonatation minérale des résidus industriels est une solution innovante permettant de séquestrer le dioxyde de carbone sous forme de carbonates stables. Elle permet ainsi de traiter les effluents gazeux industriels et de valoriser les résidus industriels alcalins tout en améliorant leurs qualités environnementales.

Les entreprises AMPLC et RTFT figurent parmi les grands émetteurs de CO₂ du secteur industriel québécois. La diminution de ces émissions leur permettra d'améliorer leurs bilans économiques et environnementaux. Ces deux entreprises génèrent aussi, conjointement, 500 kt/an de scories riches en Calcium et Magnésium constituant à leur tour des résidus qui ne sont valorisés qu'en partie.

Le développement d'un procédé de séquestration du CO₂ par les scories représente donc une solution pertinente qui permettra de répondre à la double problématique de ces deux entreprises.

Le présent projet de maîtrise correspond à une étude complète d'un procédé de carbonatation des scories : optimisation du procédé au laboratoire, application à l'échelle pilote, modélisation par des outils informatiques et étude énergétique et économique. Ce processus a été appliqué pour chacune des deux entreprises.

En continuité avec les travaux de *Ghacham et al.* (2016), l'originalité de cette étude réside dans le fait d'utiliser les déchets solides des industries pour l'épuration de leurs propres effluents gazeux permettant ainsi de baisser considérablement le coût du procédé. Or, la rentabilité du procédé est liée à d'autres facteurs : l'obtention de rendements de séquestration intéressants est exigée tout en maintenant des conditions opératoires modérées.

Ces exigences ont été prises en considération tout le long du projet. Des paramètres tels que la température et la pression ont été optimisés dans la phase laboratoire afin de minimiser la consommation énergétique du procédé. Cet aspect a été aussi considéré dans la partie de modélisation où des sources de chaleurs ont été intégrées ce qui a permis de réduire considérablement les coûts d'opération. L'étude est conclue par une étude économique pour déterminer les coûts du procédé et investiguer les paramètres qui peuvent affecter sa rentabilité.

4 OBJECTIFS DE RECHERCHE

L'objectif général de cette étude consiste à développer un procédé de carbonatation aqueuse directe des scories d'acier issues des deux industries RTFT et AMPLC.

Les sous-objectifs se définissent comme suit :

- Caractériser les 8 types de scories d'acier provenant des deux industries pour évaluer leurs réactivités.
- Réaliser des expériences préliminaires de carbonatation pour sélectionner, selon la réactivité, les types de scories à utiliser dans la suite du projet.
- Réaliser au laboratoire des essais d'optimisation des paramètres opératoires pour maximiser le rendement de la réaction tout en adoptant un procédé simple avec des conditions non énergivores.
- Valider les résultats du laboratoire obtenus et confirmer les conditions opératoires optimisées à l'échelle pilote.
- Créer un modèle du procédé sur le logiciel Aspen Plus et y intégrer les résultats des essais pilote afin d'étudier l'efficacité énergétique du procédé.
- Réaliser une étude économique pour chacune des deux entreprises pour vérifier la rentabilité des procédés.

5 MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'objectif de cette partie est de présenter les échantillons, de décrire les méthodes de caractérisation et de détailler les protocoles expérimentaux suivis.

Au cours du présent travail :

- Différents types de scories, provenant de deux aciéries, ont été caractérisés ;
- Leurs capacités de séquestration de CO₂ ont été évaluées, à l'échelle laboratoire, à travers une série d'essais préliminaires ;
- Un premier plan d'expérience a été réalisé sur deux types de scories afin d'étudier leurs réactivités d'une manière plus approfondie ;
- Les conclusions tirées de l'étape précédente ont permis d'établir un plan d'expériences Box-Behnken afin d'optimiser un procédé de séquestration de CO₂ pour chacune des deux aciéries ;
- Ces conditions ont été testées dans un réacteur à l'échelle pilote ;
- Des modélisations ont été réalisées sur le logiciel Aspen Plus afin d'optimiser la consommation énergétique des procédés ;
- Le travail est conclu par une étude économique de chacun des deux procédés développés.

5.1 Préparations des échantillons

5.1.1 Description des échantillons

Huit types de scories sont fournis par l'entreprise Harsco Minerals qui s'occupe de la gestion des scories de AMPLC et RTFT. Ces échantillons représentent les fractions non magnétiques de différentes scories issues de différentes étapes des procédés. Cinq types de ces scories sont produits par AMPLC alors que les autres proviennent de RTFT. Le tableau à l'annexe II montre la provenance de chacune de ces scories ainsi que leurs tonnages annuels.

Une première quantité a été reçue en 2018 et a été utilisée pour la réalisation des essais à l'échelle laboratoire. Les essais à l'échelle pilote ont été effectués en utilisant une deuxième quantité de scories reçue en 2019 et provenant de la même source. Le type de scories ID2 de RTFT n'a été reçu qu'en 2018. La quantité restante de cet échantillon a été utilisée pour la réalisation des essais à l'échelle pilote.

L'ensemble des analyses a été effectué sur les deux quantités de scories afin de déterminer les différences au niveau de leurs compositions et évaluer leurs impacts sur la réactivité.

5.1.2 Prétraitement des échantillons

Les scories reçues ont des granulométries grossières (tailles moyennes en masse supérieure à 2 mm). Une étape de broyage de ces résidus était donc nécessaire avant la réalisation des essais de carbonatation.

Un broyeur à billes (Planetary Mono Mill PULVERISETTE 6, Fritsch International, Etats-Unis) a été utilisé pour broyer les échantillons reçus en 2018 pendant 3 minutes et un tamisage à 106 μm a été réalisé par la suite pour éliminer les particules relativement volumineuses. Cette fraction éliminée représente de 5 à 15 % de la masse totale des échantillons.

La durée de broyage a été choisie après avoir testé différentes durées allant de 2 à 10 min. Les résultats, présentés à l'annexe III, ont montré que des durées de broyage prolongées ne permettent pas de baisser la taille moyenne des particules.

Des phénomènes tels que la cimentation des scories sur la paroi du broyeur ont été également observés pour des longues durées de broyage. Ce phénomène de collage a été décrit par le fournisseur du broyeur lors de la description d'un protocole de broyage de scories. Cela est dû aux forces d'interaction entre les fines particules (20-30 μm) qui se collent les unes aux autres et se compressent avec les billes du broyeur. Ces groupements de particules renferment également des particules volumineuses qui ne seront pas broyées (Fritsch International, 2018).



Figure 5.1 Photo montrant le phénomène de cimentation des scories lors du broyage

Les échantillons reçus en 2019 pour la réalisation des essais à l'échelle pilote ont été broyés, quant à eux, par le Centre de Technologie Minérale et de Plasturgie (CTMP). Aucune étape de tamisage n'a toutefois été effectuée.

La granulométrie finale a été analysée grâce à un Granulomètre Laser (Horiba LA-950V2, Laser Scattering Particules Size distribution Analyzer). Le tableau 5.1 présente les tailles moyennes des particules et D80 des différents échantillons après broyage.

Tableau 5.1 Granulométrie des échantillons après broyage

| | | ID1 | ID2 | ID3 | ID8 | ID10 | ID12 | ID13 | ID14 |
|-------------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Échantillons 2018 | Moyenne (µm) | 21,47 | 26,96 | 23,48 | 23,74 | 22,14 | 20,38 | 22,31 | 24,12 |
| | ± | 0,37 | 0,60 | 2,31 | 2,93 | 0,24 | 0,44 | 0,33 | 1,11 |
| | D80 (µm) | 35,06 | 44,95 | 38,18 | 38,86 | 37,21 | 32,41 | 37,02 | 34,76 |
| | ± | 0,84 | 1,72 | 2,86 | 6,95 | 1,44 | 0,98 | 1,27 | 1,51 |
| Échantillons 2019 | Moyenne (µm) | 44,70 | 51,47 | 33,42 | 28,26 | 27,73 | 32,83 | 32,75 | 29,84 |
| | ± | 1,51 | 2,13 | 0,91 | 1,75 | 2,47 | 1,26 | 0,02 | 0,28 |
| | D80 (µm) | 73,09 | 85,54 | 51,61 | 43,37 | 41,45 | 50,11 | 50,55 | 49,79 |
| | ± | 2,13 | 2,38 | 0,84 | 3,27 | 3,58 | 2,54 | 0,28 | 0,39 |

Des différences ont été observées au niveau de la granulométrie finale. Ceci est expliqué par le recours à des protocoles de broyage différents et la non-réalisation de l'étape du tamisage pour les échantillons utilisés à l'échelle pilote.

Cette différence pourrait avoir une influence sur les rendements de la réaction de carbonatation. En effet, la taille des particules est considérée comme l'un des paramètres importants agissant sur la réactivité des scories vu son impact sur les surfaces réactives (Baciocchi *et al.*, 2009; Poletini *et al.*, 2016b).

5.1.3 Caractérisation des échantillons

Les échantillons reçus ont des taux d'humidité variés (5 à 10%) déterminés par séchage à l'étuve pendant 24 h. Leurs compositions chimiques ont été analysées. Ceci a permis d'évaluer leurs potentiels maximaux théoriques de séquestration du CO₂ calculés par l'équation de Steinhour (Équation 3) (Huntzinger *et al.*, 2009).

a) Composition en éléments majeurs

Les échantillons solides sont tout d'abord séchés et broyés puis traités par fusion alcaline au Méthaborate de Lithium (LiBO₂) pour faire passer leurs composants inorganiques vers la phase aqueuse. La composition en éléments majeurs, exprimée en pourcentage d'oxydes, a été déterminée par la suite par spectrophotométrie à émission de plasma induit ICP-AES (modèle Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES, Palo Alto, CA, Etats-Unis).

Les tableaux 5.2 et 5.3 présentent les compositions des différents échantillons reçus en 2018 et en 2019, respectivement.

Tableau 5.2 La composition en éléments majeurs exprimés en oxydes des différents types de scories reçus en 2018 (en % p/p)

| Échantillons | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | MgO | MnO | Na ₂ O | SO ₂ | SiO ₂ | TiO ₂ | PAF |
|--------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------|------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|-------|
| ID1 | 3,77 | 41,14 | 18,77 | 9,61 | 0,35 | 0,25 | 0,40 | 13,74 | 2,25 | 6,70 |
| ± | 0,12 | 0,75 | 0,26 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | 0,05 | 0,05 | 0,37 |
| ID2 | 7,74 | 22,22 | 22,19 | 3,76 | 0,52 | 0,40 | 3,12 | 10,67 | 19,95 | 6,86 |
| ± | 0,18 | 0,14 | 0,38 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,14 | 0,15 | 0,16 | 0,17 |
| ID3 | 5,52 | 29,86 | 30,73 | 11,60 | 1,63 | 0,08 | 0,17 | 19,18 | 2,01 | -1,54 |
| ± | 0,01 | 0,70 | 0,44 | 0,08 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,20 | 0,00 | 0,06 |
| ID8 | 4,20 | 28,89 | 39,66 | 11,71 | 1,32 | 0,09 | 0,07 | 17,04 | 1,48 | -2,86 |
| ± | 0,04 | 1,31 | 2,04 | 0,10 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,12 | 0,00 | 0,01 |
| ID10 | 6,84 | 25,86 | 29,00 | 9,53 | 1,39 | 0,42 | 0,30 | 17,59 | 2,22 | 5,67 |
| ± | 0,07 | 0,56 | 0,43 | 0,34 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0,15 | 0,17 | 0,09 |
| ID12 | 5,58 | 26,53 | 33,61 | 10,17 | 1,92 | 0,23 | 0,20 | 17,51 | 3,52 | -0,19 |
| ± | 0,07 | 0,31 | 0,31 | 0,07 | 0,05 | 0,02 | 0,04 | 0,30 | 0,23 | 0,13 |
| ID13 | 10,69 | 34,95 | 18,09 | 10,93 | 1,41 | 0,17 | 0,57 | 17,51 | 0,90 | 2,69 |
| ± | 0,28 | 0,57 | 1,35 | 0,15 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,33 | 0,01 | 1,13 |
| ID14 | 8,79 | 29,12 | 25,22 | 11,38 | 1,68 | 0,14 | 0,34 | 14,93 | 1,12 | 5,11 |
| | 0,03 | 0,31 | 0,15 | 0,31 | 0,01 | 0,01 | 0,03 | 0,15 | 0,05 | 0,86 |

Tableau 5.3 La composition en éléments majeurs exprimés en oxydes des différents types de scories reçus en 2019 (en % p/p)

| Échantillons | Al ₂ O ₃ | CaO | Fe ₂ O ₃ | MgO | MnO | Na ₂ O | SO ₂ | SiO ₂ | TiO ₂ |
|--------------|--------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------|------|-------------------|-----------------|------------------|------------------|
| ID1 | 9,81 | 27,48 | 20,68 | 6,21 | 0,29 | 1,06 | 0,54 | 20,73 | 6,53 |
| ± | 0,32 | 0,48 | 1,63 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,08 | 0,24 | 0,02 |
| ID2 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ID3 | 5,52 | 28,86 | 28,51 | 10,88 | 2,81 | 0,10 | 0,09 | 19,06 | 1,86 |
| ± | 0,04 | 0,13 | 0,21 | 0,13 | 0,01 | 0,00 | 0,03 | 0,10 | 0,02 |
| ID8 | 5,06 | 27,35 | 32,53 | 10,60 | 2,36 | 0,11 | 0,01 | 17,46 | 1,69 |
| ± | 0,17 | 0,03 | 0,24 | 0,05 | 0,03 | 0,00 | 0,05 | 0,26 | 0,02 |
| ID10 | 3,63 | 36,32 | 17,31 | 9,35 | 0,65 | 0,31 | 0,31 | 15,57 | 2,22 |
| ± | 0,05 | 0,29 | 0,59 | 0,04 | 0,01 | 0,01 | 0,06 | 0,08 | 0,02 |
| ID12 | 4,30 | 26,69 | 35,20 | 10,74 | 1,62 | 0,13 | 0,12 | 16,05 | 1,20 |
| ± | 0,10 | 0,24 | 1,15 | 0,03 | 0,02 | 0,00 | 0,05 | 0,15 | 0,01 |
| ID13 | 10,00 | 31,99 | 20,12 | 13,24 | 1,28 | 0,13 | 0,38 | 15,83 | 0,91 |
| ± | 0,14 | 0,37 | 1,43 | 0,27 | 0,03 | 0,00 | 0,04 | 0,12 | 0,01 |
| ID14 | 9,15 | 28,83 | 24,70 | 12,22 | 1,56 | 0,14 | 0,23 | 16,00 | 0,88 |
| | 0,17 | 0,15 | 0,66 | 0,16 | 0,05 | 0,00 | 0,02 | 0,33 | 0,04 |

En comparant les échantillons de 2018 et ceux de 2019, la principale observation est la stabilité des teneurs de CaO et MgO au niveau des échantillons d'AMPLC (ID3, ID8, ID12, ID13 et ID14). Par contre, une grande différence est remarquée au niveau des teneurs de ces deux oxydes pour les échantillons ID1 et ID10 de RTFT.

En effet, la composition des scories est sujette de plusieurs facteurs reliés au déroulement de la production de l'acier, dont la nature et la provenance de la matière première ainsi que les conditions opératoires appliquées (Yi *et al.*, 2012; Humbert & Castro-Gomes, 2019). Cette variation observée nous permettra d'évaluer son effet sur la réactivité des scories pour juger l'utilité du développement d'un procédé de séquestration du CO₂ à long terme.

b) Teneur en Carbone inorganique

La teneur en carbone inorganique reflète la quantité de carbonates initialement présents dans les échantillons solides. Elle est déterminée par une analyse Carbone Hydrogène Azote Soufre (CHNS) (Leco TruSpec Micro, St Joseph, MI, Etats-Unis) en considérant que le carbone dans

les scories sous trouve essentiellement sous forme inorganique. Les teneurs initiales en carbone inorganique dans les scories sont présentées au tableau 5.4.

Tableau 5.4 Teneurs initiales en Carbone inorganique dans les différents types de scories

| % en C _i | ID1 | ID2 * | ID3 | ID8 | ID10 | ID12 | ID13 | ID14 |
|---------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|
| Échantillons 2018 | 1,00 | 0,81 | 0,18 | 0,05 | 2,13 | 0,53 | 0,61 | 1,48 |
| Échantillons 2019 | 1,03 | - | 0,24 | 1,06 | 0,89 | 0,78 | 0,38 | 0,52 |

*ID2 : Valeur du C_i ; le pourcentage du C_{tot} est de 6,10

c) Analyse minéralogique (DRX)

La réactivité des scories dépend, principalement, de leurs teneurs en Calcium et en Magnésium, mais aussi des phases minéralogiques sous lesquelles se trouvent ces deux éléments dans la matrice solide de ces résidus. À titre d'exemple, il a été déterminé que les hydroxydes de Magnésium et de Calcium (Ca, Mg)(OH)₂ sont plus réactifs que les silicates (Ca_xMg_x(SiO_x) vu la différence entre leurs solubilités dans l'eau (Huijgen *et al.*, 2005).

Deux types de scories, ID10 de RTFT et ID13 de AMPLC (Échantillons 2018), ont été analysés en diffraction aux rayons X. Les analyses ont été réalisées aux laboratoires de l'Université Laval avec un Diffractomètre Siemens, D5000 (Anode au cuivre).

Cette analyse a permis d'identifier les phases réactives présentes dans les échantillons. Les diffractogrammes obtenus, présentés à l'annexe IV, ont montré la présence de phases amorphes en observant l'aspect des pics. Le nombre important de pics, quant à lui, montre aussi la présence de nombreuses phases cristallines.

L'identification des phases cristallines dans l'échantillon ID10 a montré la présence de Calcite (CaCO₃), de Quartz et d'oxydes de Fer (Hématite et Magnétite). Les phases réactives présentes sont essentiellement du di-silicates de calcium hydratés (Ca₂SiO₄·xH₂O).

Le diffractogramme de l'échantillon ID13, quant à lui, a montré la présence de Calcite (CaCO₃) et de Magnésite (MgCO₃), de Quartz et d'oxydes de Fer (Wustite et Magnétite). Les phases réactives présentes sont principalement de la portlandite (Ca(OH)₂), du di-silicates de calcium (Ca₂SiO₄) et de l'oxyde de calcium et d'aluminium (Ca₃Al₂O₆).

5.2 Dispositifs réactionnels

Les essais de carbonatation le long de ce projet de maîtrise sont conduits :

- a. Dans le réacteur « Mini bench top reactor 4560 » dont le volume de cuve est de 300 mL pour les expériences réalisées à l'échelle laboratoire ;
- b. Dans le réacteur « Floor stand reactor 4555 » dont le volume de cuve est 18,7 L pour les expériences à l'échelle pilote.

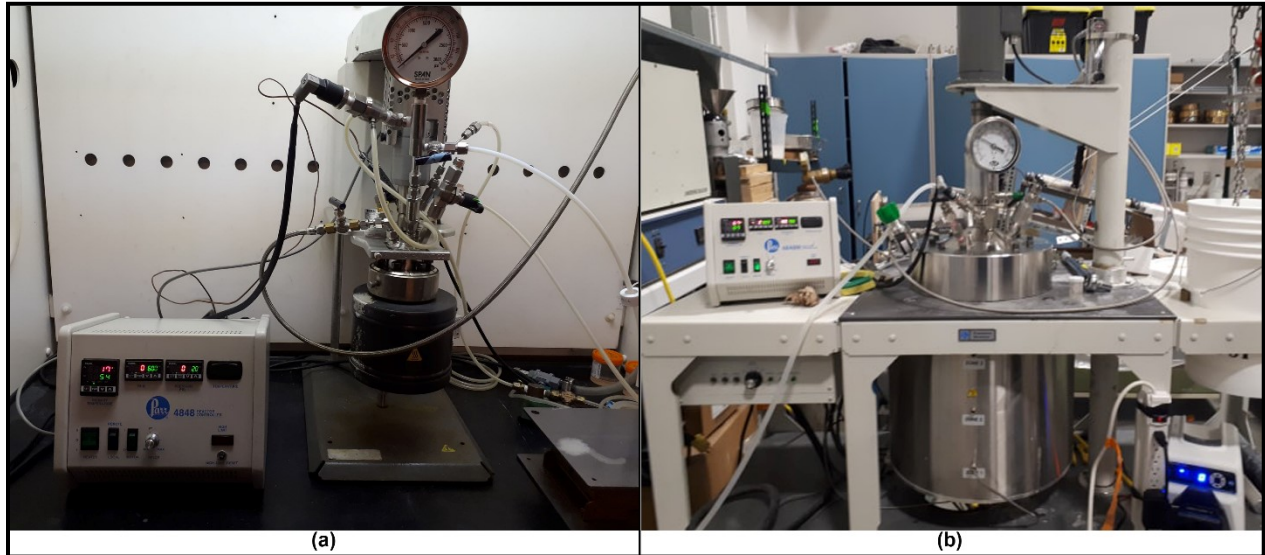


Figure 5.2 Photos des réacteurs utilisés
(a) réacteur à l'échelle laboratoire (b) réacteur à l'échelle pilote

Le schéma du dispositif réactionnel est présenté dans la figure 5.3 où un gaz riche en CO_2 est injecté dans le réacteur à une pression bien déterminée. Le réacteur est muni d'un contrôleur qui permet de fixer la vitesse d'agitation et la température de la réaction et de suivre la variation de la pression au cours du temps.

Pour chaque essai effectué, les scories séchées et broyées sont mélangées avec l'eau déminéralisée selon la densité de pulpe désirée. Le pH initial de la pulpe est mesuré puis elle est introduite dans la cuve du réacteur qui doit être bien fixée pour éviter toute fuite de gaz. L'agitation et le chauffage sont lancés en attendant la stabilisation de la température au sein du réacteur.

Pour les essais en mode discontinu, la valve d'entrée du gaz est ouverte jusqu'à l'atteinte de la pression désirée. Celle-ci est aussi ajustée à l'aide de la valve de sortie du gaz. Le chronomètre est lancé dès l'atteinte de la pression initiale désirée. Le long de l'expérience, une chute de la pression au sein du réacteur, dû à la consommation du CO_2 , est observée. La température, quant à elle, est stabilisée grâce à un système contrôlé de refroidissement à l'eau.

Pour les essais en mode semi-continu, un débitmètre est fixé à l'entrée du réacteur pour contrôler la quantité du CO₂ injectée dans le système. Un débitmètre massique (SmartTrak 100, Sierra-Instruments, Etats-Unis) est utilisé pour les essais à l'échelle laboratoire. Celui-ci est remplacé par un autre débitmètre à bille lors des essais réalisés à l'échelle pilote. La valeur de la pression dans le réacteur est stabilisée tout le long des expériences grâce à un contrôleur de pression installé à la sortie du gaz.

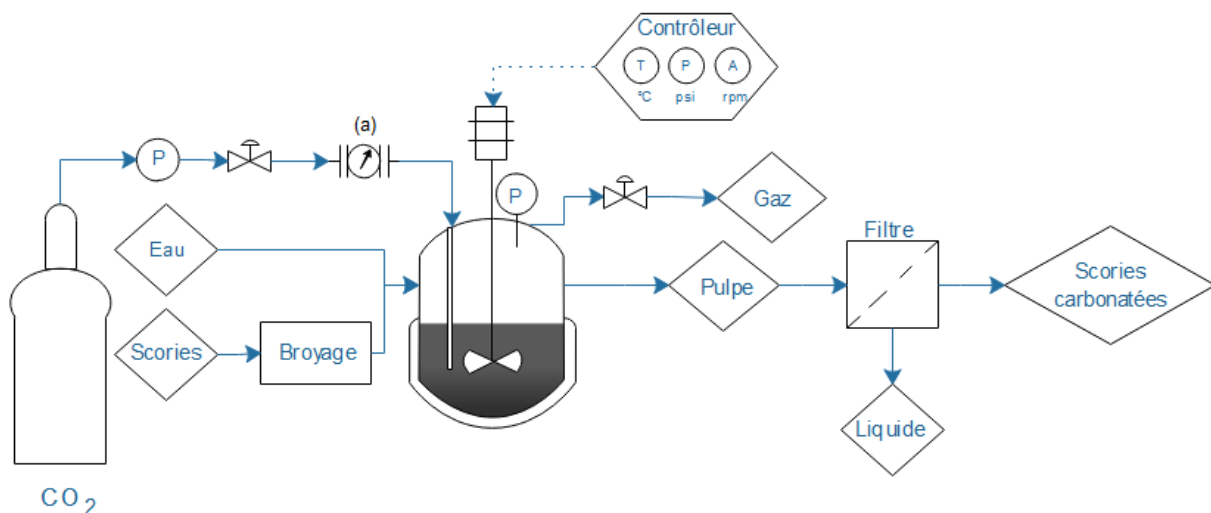


Figure 5.3 Schéma du dispositif réactionnel
A : agitation, T : Température, P : Pression
(a) débitmètre pour les essais en semi-continu

Une fois la réaction terminée, le gaz est échantillonné et la concentration en CO₂ restante est déterminée grâce à un analyseur de CO₂ (Quantek Instruments, modèle 906).

Le pH de la pulpe obtenue après carbonatation est mesuré puis elle est filtrée sous vide sur des membranes Whatman 934 -AH de 1,5 µm de porosité. Le solide est séché dans une étuve à 60°C pendant 24 h puis analysé par CHNS (Leco TruSpec Micro, St Joseph, MI, Etats-Unis). Quant au carbone inorganique dissous, il a été mesuré par un analyseur de carbone total (TOC-V CPH, Shimadzu, Tokyo, Japon). Pour certaines expériences, le filtrat est aussi analysé par ICP-AES pour déterminer sa composition en minéraux dissous. Ces analyses permettent de déterminer le rendement de captage du CO₂ au cours des expériences. Les différentes formules de calcul sont détaillées à la section 5.8.

5.3 Essais préliminaires de carbonatation minérale

Une première série d'expériences a été réalisée pour évaluer la réactivité de chacune des 8 scories. Les conditions opératoires choisies sont similaires à celles établies par le Centre de Transfert Technologique en Écologie Industrielle (CTTÉI) lors de la première phase du projet en 2015. Cette étape a pour but de vérifier la reproductibilité des résultats et de choisir, selon la réactivité, les types de scories à utiliser dans la suite du projet.

Les essais ont été réalisés en mode semi-continu où un gaz composé de 100 % CO₂ est injecté dans la cuve sous pression atmosphérique avec un débit fixé de 200 SmL min⁻¹ moyennant un débitmètre massique (SmartTrak 100, Sierra-Instruments, Etats-Unis).

Pour chaque échantillon, une suspension aqueuse est tout d'abord préparée en mélangeant 7,5 g de solide avec 75 mL d'eau déminéralisée pour avoir une densité de pulpe de 10 %. Les expériences sont effectuées sous une agitation de 600 rpm et une température de 90°C pendant 30 min.

5.4 Étude préliminaire de réactivité

En se basant sur les potentiels théoriques de séquestration du CO₂ et sur les résultats des essais préliminaires (section 5.3), le type de scories le plus réactif pour chacune des deux industries a été choisi pour une étape d'étude de réactivité.

Cette étape a permis d'avoir une meilleure compréhension de la réactivité des scories, et ce à travers un plan d'expérience préliminaire où on a varié la température (50 ou 90 °C) et le temps de la réaction (20, 30 ou 45 min).

Les essais ont été réalisés en mode discontinu, où un gaz de composition similaire à celle des effluents gazeux industriels (10 % CO₂) est introduit dans le réacteur jusqu'à une pression 80 bar. La perte graduelle de pression observée au cours du déroulement des essais reflète la consommation de CO₂ par les scories. Le rapport solide/liquide utilisé pour ce premier plan d'expériences est 12 g / 100 mL.

Pour assurer une meilleure compréhension de la réactivité des scories, deux méthodes de calcul des taux de séquestration du CO₂ ont été utilisées, soit; (i) la quantité de CO₂ piégé de façon permanente sous forme solide (équation 5) et (ii) la quantité totale de CO₂ captée par l'ensemble du solide et du liquide (équation 6).

5.5 Optimisation du procédé

La première étape d'étude de réactivité a permis d'avoir une meilleure compréhension de la réactivité des scories. Toutefois, elle ne permet pas d'aboutir à des conditions opératoires optimisées et spécifiques pour une éventuelle application industrielle. Il a été donc nécessaire de réaliser un plan d'expériences plus développé.

Les plans d'expériences en surfaces de réponse sont de plus en plus utilisés dans la recherche scientifique. Ils offrent l'avantage d'étudier les effets des paramètres mis en jeu ainsi que leurs interactions tout en minimisant le nombre d'expériences réalisées (Ferreira *et al.*, 2007). Ces plans d'expériences, comme le plan central composite et Box-Behnken, sont donc considérés comme étant plus pratiques que les plans factoriels complets (Giles Jr *et al.*, 2004). Les plans d'expériences de Box-Behnken sont des plans de second ordre basés sur des plans factoriels incomplets à trois niveaux. Le nombre des expériences nécessaires (N) est défini comme étant $N=2k(k-1) + C_0$ (où k est le nombre de facteurs mis en jeu et C_0 est le nombre de points centraux) (Ferreira *et al.*, 2007).

Pour chaque échantillon, l'optimisation du procédé de carbonatation a été réalisée en utilisant un plan d'expérience Box-Behnken à trois facteurs. Dans ce cadre, dix-sept expériences, schématisées à la figure 5.4, ont été proposées par le logiciel Design-Expert Version 8®. Ce même logiciel a été utilisé par la suite pour analyser les résultats des surfaces de réponse. Ces résultats représentent les quantités de CO₂ piégées de façon permanente sous forme solide et sont exprimés en g_{CO2}/kg_{scories}.

Certains types de scories fournis par les deux industriels AMPLC et RTFT sont déjà valorisés par l'entreprise HARSCO Minerals. Toutefois, les autres types de scories (ID1 et ID10 pour RTFT et ID12, ID13 et ID14 pour AMPLC) restent toujours non valorisés.

Pour s'approcher au maximum des conditions réelles lors de l'application du procédé à l'échelle industrielle, l'optimisation a été réalisée sur deux mélanges de scories en respectant les tonnages de 2014 présentés à l'annexe II et en éliminant les types de scories déjà valorisés.

Les paramètres étudiés sont la température de la réaction, sa durée et la quantité de CO₂ introduite. Le choix de ces paramètres est basé sur leurs importances de point de vue faisabilité du projet à l'échelle industrielle. En effet, la réduction de la température de la réaction est cruciale pour réduire la consommation énergétique du procédé. Comme des rendements relativement importants ont été précédemment observés pour des réactions faites à 50°C, la gamme de la température choisie a été élargie pour être comprise entre 20°C et 90°C.

Quant à la durée de la réaction, une gamme de 10 à 30 min a été sélectionnée. Ce choix est aussi basé sur le plan d'expériences précédent où la réaction n'a pas évolué significativement après une durée 30 min. Finalement, la gamme pour la masse de CO₂ introduite est entre 2 et 3 g. Ce paramètre est lié principalement à la pression appliquée dans la cuve du réacteur et à la température de la réaction. Sa valeur est calculée à partir de la loi des gaz parfaits. L'utilisation d'un gaz dilué 10 % CO₂ a engendré des pressions élevées ce qui a limité l'élargissement de la gamme appliquée.

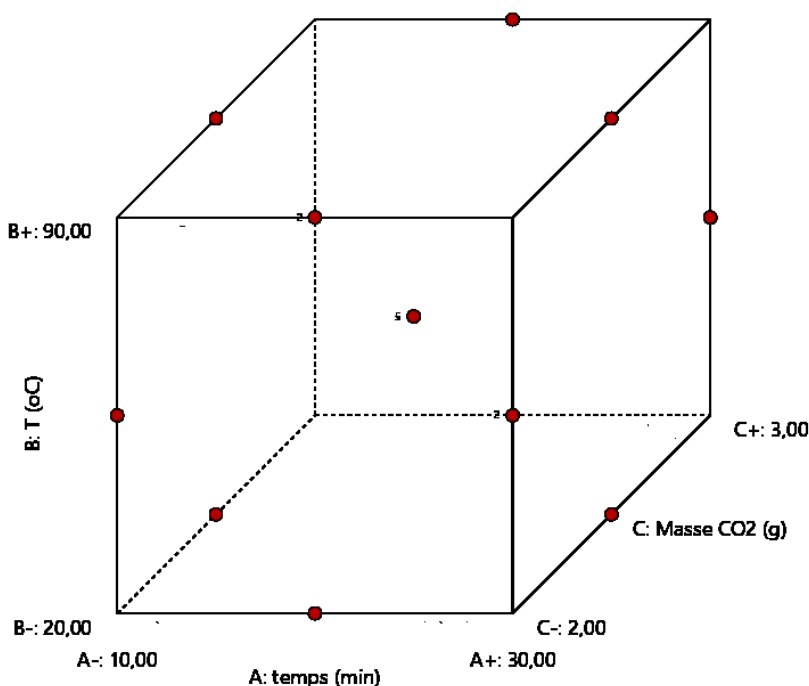


Figure 5.4 Schéma du plan Box-Behnken appliqué

5.6 Migration vers un procédé en semi-continu

L'optimisation des paramètres a été réalisée en mode discontinu pour faciliter les opérations et le calcul des bilans de carbone. Toutefois, des pressions très élevées, dépassant 80 bar, ont été appliquées vu l'utilisation d'un gaz dilué en CO₂. La migration vers un procédé en semi-continu est l'une des options proposées pour réduire la pression totale au sein du réacteur.

Pour ce faire, un gaz 10 % v/v CO₂ a été injecté en continu avec un débit 547 SmL/min (0,1 g_{CO2}/min) pendant 30 minutes de réaction tout en variant à chaque fois la pression appliquée

au sein du réacteur. Des pressions allant de la pression atmosphérique (0 psig) jusqu'à 200 psig ont été testées.

Tout le long des expériences, la pression est maintenue stable au sein du réacteur à l'aide d'un régulateur de pression fixé à la sortie du gaz. La température appliquée est celle sélectionnée après l'optimisation du procédé en mode discontinu.

L'ensemble des expériences a été réalisé sur les deux mélanges de scories non valorisées AMPLC-NV et RTFT-NV.

Les rendements de captage du CO₂ obtenus ont été comparés par la suite avec les résultats du mode discontinu et la pression optimale a été sélectionnée pour chaque mélange de scories.

5.7 Essais pilotes en conditions optimisées

Une fois l'étape de l'optimisation réalisée à l'échelle laboratoire, les conditions opératoires optimales en mode semi-continu, ont été testées à l'échelle pilote en utilisant un réacteur de 18,7 L (Model 4555, Parr Instrument Company). Ceci permettrait de valider les résultats obtenus à l'échelle laboratoire et d'évaluer l'effet d'une mise à l'échelle du procédé.

Pour prendre en considération une éventuelle utilisation dans le futur des scories qui sont actuellement valorisées, de nouveaux mélanges de scories ont été créés en se basant sur les proportions de la production industrielle de 2018 (annexe II). De ce fait, quatre mélanges ont été testés, soit ;

« RTFT NV » : Scories non valorisées de RTFT

« RTFT TOUT » : Toutes les scories de RTFT

« AMPLC NV » : Scories non valorisées d'AMPLC

« AMPLC TOUT » : Toutes les scories d'AMPLC

Comme les essais à l'échelle pilote ont été réalisés avec les nouveaux échantillons reçus en 2019, les mêmes expériences ont été refaites, en triplicata, à l'échelle laboratoire.

De point de vue pratique, des différences au niveau des modes opératoires et des difficultés rencontrées au cours des manipulations constituent des sources d'erreurs potentielles :

De l'eau de robinet a été utilisée pour former la pulpe réactive pour s'approcher des conditions « réelles » d'application (748 g de scories et 6,23 L d'eau). De plus, le temps nécessaire pour la stabilisation de la température du réacteur avant le lancement de la réaction

s'est prolongé de 15 ± 5 min pour les essais à l'échelle laboratoire jusqu'à 30 min pour l'échelle pilote.

Un débitmètre à bille (Impact-Resistant Panel-Mount Flowmeter for Air, Glass Body, 5 Scfh to 90 Scfh) a été fixé à l'entrée du gaz. Ce débitmètre, utilisé pour un gaz 10 % CO₂, est calibré pour l'air à pression atmosphérique. Un facteur de correction a été appliqué pour le calibrer à la pression de la réaction (King Instrument Company, 2019). Pour éviter les erreurs relatives à la calibration du débitmètre à deux pressions différentes, tous les essais de carbonatation à l'échelle pilote ont été effectués à 160 psig. Ceci a permis d'injecter la même quantité de CO₂ durant tous les essais en conservant ainsi le même pourcentage d'erreur.

Après réaction, la cuve du réacteur est évacuée par pompage de la pulpe jusqu'au système de filtration. Ces deux étapes prennent plus que 30 min après la fin de la réaction ce qui pourrait affecter les rendements de captage du CO₂ (c.-à-d. évaporation du CO₂ à partir de la phase liquide et précipitation de carbonates au cours de la filtration).

La significativité des différences entre les rendements à l'échelle laboratoire et l'échelle pilote a été évaluée, pour chaque couple d'essais Laboratoire-pilote, à travers un « Test t pour échantillons indépendants ». Cette étape est précédée par un test de normalité et une comparaison de variances (Test F de Fisher).

5.8 Calculs

Équation 3 : Équation de Steinhour pour le calcul du potentiel théorique de carbonatation

$$\%ThCO_2 = 0,785 (\%CaO - 0,56\%CaCO_3 - 0,7\%SO_3) + 1,091\%MgO + 0,71\%Na_2O + 0,468(\%K_2O - 0,632\%KCl).$$

Équation 4 : Taux d'enlèvement du CO₂ à partir du gaz

$$\%Enl\grave{e}vement\ CO_2 = \frac{(mCO_2\ introduit - mCO_2\ final)}{(mCO_2\ introduit)} \cdot 100$$

Où m_{CO_2} : la masse de CO₂ dans le gaz, calculée à l'aide de la loi des gaz parfaits.

Équation 5 : Taux de captage du CO₂ dans la phase solide exprimé en gCO₂/kg_{scories}

$$mCO_{2\ solide} = 1000 \cdot \left(\frac{m_{\text{carbone formé dans la phase solide}}}{m_{\text{échantillon initial}}} \right) \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_C}$$

Où M_{CO_2} et M_C : les masses molaires du CO₂ et du Carbone, respectivement.

Équation 6 : Taux de captage du CO₂ dans la phase liquide exprimé en gCO₂/kg_{scories}

$$mCO_{2\ liquide} = 1000 \cdot \left(\frac{m_{\text{carbone dissous dans la phase liquide}}}{m_{\text{échantillon initial}}} \right) \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_C}$$

5.9 Modélisation du procédé de carbonatation des scories

Pour chacune des deux industries, une modélisation du procédé développé au laboratoire a été réalisée sur le logiciel Aspen Plus®. Cette modélisation permet de décrire le procédé au complet dans le cas où il est installé sur les terrains des aciéries pour traiter leurs gaz industriels et en utilisant les scories produites sur site.

5.9.1 Description globale du procédé

La figure 5.5 montre le diagramme du procédé où un gaz riche en CO₂ (10 % CO₂) issu des cheminées industrielles est introduit à haute température (200°C). La chaleur du gaz est récupérée par l'eau du procédé à travers un échangeur de chaleur.

Une fois refroidi, le gaz est comprimé au sein d'un compresseur multi-étage jusqu'à la pression de la réaction (40 psig pour RTFT et 160 psig pour AMPLC). Le solide est introduit avec une granulométrie grossière puis broyé dans un broyeur à billes. La pulpe est formée en mélangeant les scories broyées avec l'eau du procédé en conservant le même rapport Solide/Liquide utilisé au laboratoire.

Le gaz et le mélange sont par la suite introduits dans un réacteur adiabatique. La réaction de carbonatation se produit à une température supérieure à 54°C pour RTFT et 67°C pour AMPLC ; la température exacte au sein du réacteur dépend de l'efficacité de l'étape de récupération de la chaleur du gaz.

À la sortie du réacteur, le gaz non réagi est purgé en continu et la pulpe est filtrée pour avoir des scories carbonatées humides (30 % humidité) et de l'eau qui est recirculée vers le procédé. Il est à noter qu'une perte d'énergie équivalente à 5°C est considérée au cours de l'étape de filtration.

Pour prendre en considération toutes pertes possibles d'eau dans le procédé (fuites, évaporation, filtration moins efficace), seulement 90 % du filtrat est recirculé alors que 10 % est purgé. Ceci représente aussi une perte de chaleur comme la température de l'eau purgée est élevée.

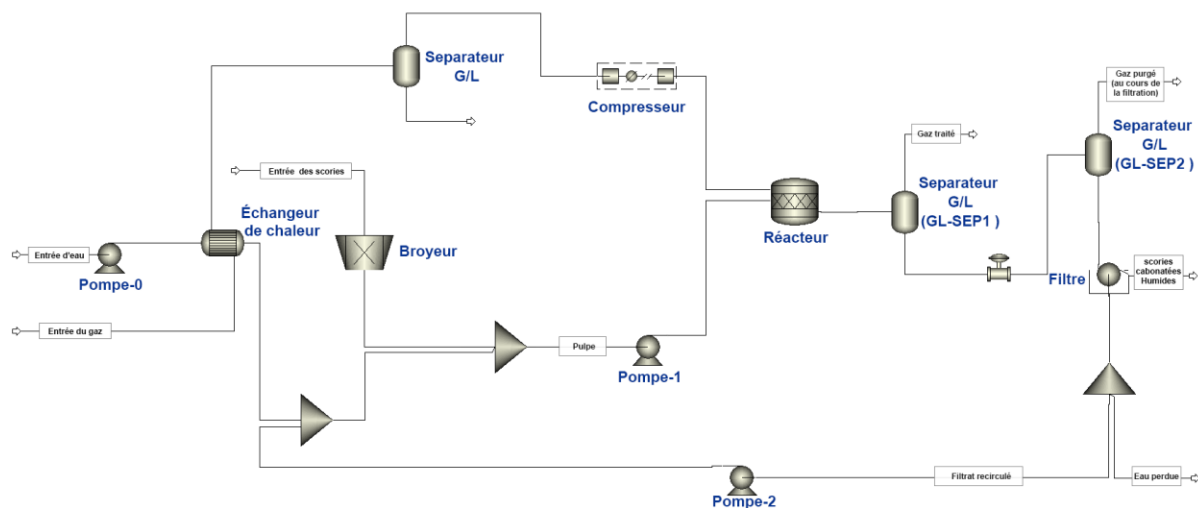


Figure 5.5 Diagramme du procédé de carbonatation
(Diagramme plus détaillé à l'annexe V)

5.9.2 Propriétés de la modélisation

Le choix de la méthode thermodynamique dépend de la nature du procédé ainsi que des conditions opératoires appliquées. En se basant sur le guide de Carlson (Carlson, 1996) ainsi que le guide intégré du logiciel, la méthode UNIFAC a été sélectionnée dans le cas du procédé de RTFT (polaire, non-électrolyte et pression < 10 bar) et Peng Robinson avec règle de mélange Huron-Vidal-2 modifiée (PRMHV2) dans le cas du procédé de AMPLC (polaire, non-électrolyte et pression > 10 bar). Ce choix est aussi basé sur la façon avec laquelle est décrite la réaction au sein du réacteur. En effet, la réaction a été exprimée de façon globale en négligeant le phénomène de lixiviation.

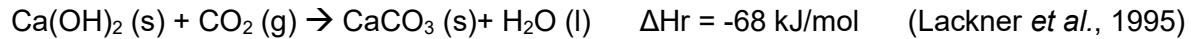
Une composition modèle, présentée au tableau 5.5, a été choisie pour les scories. Cette composition représente une forme simplifiée des résultats d'analyse des différents types de scories.

Tableau 5.5 Composition modélisée des scories

| Composants | Al ₂ O ₃ | Ca(OH) ₂ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SiO ₂ |
|------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----|------------------|
| % massique | 5 | 45 | 25 | 10 | 15 |

Le Calcium réactif est exprimé sous forme de portlandite Ca(OH)_2 . Cette forme a été détectée lors de l'analyse DRX de l'échantillon ID13 et représente l'une des formes les plus réactives dans les scories d'aciéries (Huijgen *et al.*, 2005). La réaction modélisée est :

Réaction 4 : Réaction de la portlandite avec le dioxyde de Carbone



Le rendement de la réaction est exprimé dans la modélisation en fraction de Calcium réagit. Il est calculé à partir des résultats des essais en mode semi-continu à l'échelle pilote (96 $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ pour AMPLC et 140 $\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ pour RTFT) selon l'équation 7.

Équation 7 : Fraction de Calcium réagit

$$\tau_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{\left(0,1 \cdot m_{\text{CO}_2 \text{ solide}} \cdot \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{CO}_2}}\right)}{\%m_{\text{Ca(OH)}_2 (i)}}$$

Où : $m_{\text{CO}_2 \text{ solide}}$ est le rendement de captage du CO_2 des essais à l'échelle pilote ($\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$)

$\%m_{\text{Ca(OH)}_2 (i)}$ est le pourcentage massique initial de Ca(OH)_2 (45 %)

5.9.3 Détails de la modélisation

Les flux entrants :

La modélisation a été réalisée pour simuler une usine qui traite 10 t scories/h.

Le solide est introduit à une température de 5,5°C qui est la température moyenne annuelle à Sorel-Tracy (Climate-Data, 2019).

Les paramètres de la distribution granulométrique initiale des scories ont été choisis afin de superposer les résultats des analyses granulométriques des échantillons avant le broyage (figure 5.6).

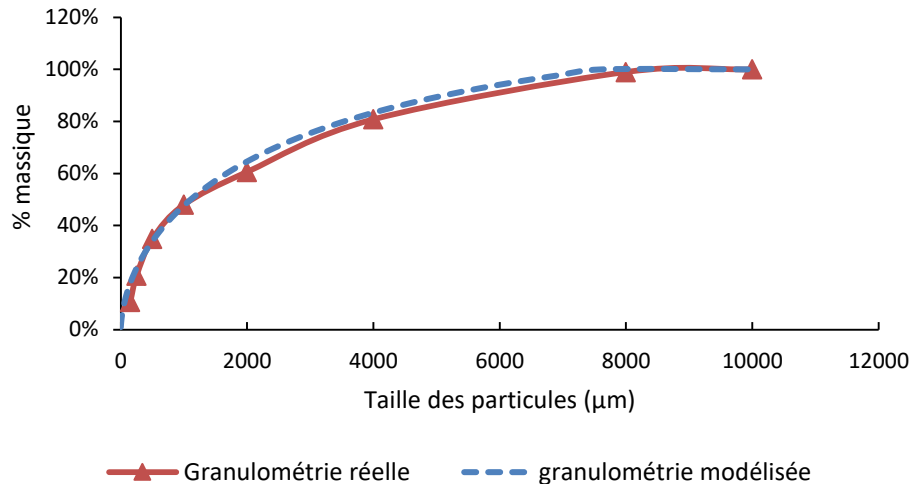


Figure 5.6 Comparaison des granulométries initiales : réelles (ID10) et modélisées
Modélisation : Fonction de distribution RRSB ; Paramètre de dispersion= 0,6 ; D63 (µm)=3500

Le gaz introduit est composé d'air avec 10 % v/v CO₂. D'après les données fournies par les deux aciéries, de très hautes températures, dépassant 300°C, ont été mesurées dans les effluents gazeux. Toutefois, une température de 200°C a été utilisée pour éviter la surestimation de la chaleur récupérable. Le débit total du gaz est fixé pour avoir le même rapport $m_{CO_2}/m_{scories}$ que les essais laboratoires et pilotes (c.-à-d. 2,5 t_{CO2} /10 t_{scories}).

Un débit total de 83 t/h d'eau est nécessaire pour avoir le même rapport Solide/Liquide utilisé au cours des expériences au laboratoire. Le système de recirculation d'eau a permis de minimiser l'apport continu de l'eau où seulement un débit de 12,9 t/h est injecté à l'entrée à une température de 19°C (Température moyenne annuelle des eaux des procédés de l'une des deux aciéries).

Les opérations unitaires :

L'ensemble des spécifications des opérations unitaires utilisées dans la modélisation sont présentées dans le tableau 5.6.

Tableau 5.6 Spécifications des équipements dans la modélisation

| Équipement | RTFT | AMPLC |
|-----------------------------|---|--|
| Échangeur de chaleur (a) | $T_{\text{sortie gaz}} = 30^{\circ}\text{C}$ Tube et calandre (SS316) | |
| Compresseur | 2 étages (même ratio) $P_{\text{sortie}} = 40 \text{ psig}$ $T_{\text{entre les étages}} = 40^{\circ}\text{C}$ | 3 étages (même ratio) $P_{\text{sortie}} = 160 \text{ psig}$ $T_{\text{entre les étages}} = 40^{\circ}\text{C}$ |
| Broyeur (b) | Distribution granulométrique à la sortie : RRSB ; $D_{50} = 15 \mu\text{m}$; $D_{63} = 23 \mu\text{m}$ (granulométrie après broyage de l'échantillon ID10 (2019)) Indice de Bond $W_i = 12 \text{ kWhr/ton}$ (Perry, Green et Maloney, 1998) | |
| Réacteur | Pression = 40 psig Adiabatique $\Delta H_r = -68 \text{ kJ/mol}$ $T_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,523 \text{ 2}$ (140 gCO ₂ /kg _{scories}) | Pression = 160 psig Adiabatique $\Delta H_r = -68 \text{ kJ/mol}$ $T_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,359 \text{ 0}$ (96 gCO ₂ /kg _{scories}) |
| Séparateurs Gaz liquide (c) | $P = 1 \text{ atm}$ Énergie = 0 kJ | |
| Filtre (d) (e) | $\% \text{solide}_{\text{ sortie du solide}} = 1$ $\% \text{liquide}_{\text{ sortie du liquide}} = 0,941$ Perte de température = -5°C | |
| Split | 90 % recirculé 10 % purgé | |
| Pompes | $P_{\text{sortie pump 0}} = 2 \text{ bar}$ $P_{\text{sortie pump 1}} = 40 \text{ psig}$ $P_{\text{sortie pump 2}} = 2 \text{ bar}$ | $P_{\text{sortie pump 0}} = 2 \text{ bar}$ $P_{\text{sortie pump 1}} = 160 \text{ psig}$ $P_{\text{sortie pump 2}} = 2 \text{ bar}$ |

(a) Dimensionné à travers « Aspen Shell & Tube Exchanger »

(b) Distribution granulométrique de l'échantillon ID10 (2019) après broyage

(c) GL-SEP1 et GL-SEP2 sont des opérations fictives

(d) Facteurs ajustés pour avoir un solide à 30% humidité

(e) Hypothèse : Perte d'énergie au cours de la filtration

5.9.4 Estimation énergétique

La modélisation sur Aspen Plus permet de calculer les consommations énergétiques des équipements dépendamment des paramètres opératoires et de la capacité de l'usine. Ces informations fournies par le logiciel permettent de réaliser l'optimisation énergétique du procédé à travers l'inclusion des étapes de récupération de chaleur. Cependant, les autres équipements présents dans le procédé (compresseur, broyeur, pompes...), consomment de l'énergie électrique. Le taux d'équivalence d'émissions de CO₂ équivalent pour l'hydro-électricité au Québec est de 20,72 g éq. CO₂/kWh (Hydro Québec, 2020). Ce taux est utilisé pour calculer la quantité de CO₂ émise afin déterminer le rendement net de captage du CO₂ défini selon l'équation 8. Comme les scories seront traitées sur le même site industriel, aucune émission de CO₂ liée au transport n'est calculée.

Équation 8 : Rendement net de captage du CO₂ (gCO₂/kg_{scories})

$$m_{CO_2 Net} = m_{CO_2 solide} - m_{CO_2 émis}$$

5.10 Étude économique

Une étude économique des deux procédés (RTFT et AMPLC) a été réalisée en se basant sur les résultats de la modélisation sur Aspen Plus et en utilisant l'outil « Aspen Process Economic Analyser ».

L'étude a été réalisée sur une usine qui traite 10 t/h de scories. Les principaux équipements ont été dimensionnés par le logiciel à partir du bilan de masse et des spécifications entrées manuellement : L'échangeur de chaleur est en acier inoxydable et de type tube et calandre ; les scories sont broyées dans un broyeur à billes ; la réaction se produit dans une cuve agitée en acier inoxydable avec un temps de résidence de liquide de 30 min et un rapport volumique Gaz/Liquide de 2/1. Les coûts des équipements sont enfin estimés à partir de la base de données du logiciel.

Les paramètres économiques utilisés pour le calcul du coût du capital et des coûts d'opération ainsi que l'étude de rentabilité sont résumés dans le tableau 5.7. Le prix de base utilisé pour les scories carbonatées est de 15 \$ CA/t. Le prix du crédit Carbone est de 22,46 \$ CA/t d'après la dernière vente en enchères publiée en 26 novembre 2019 (MELCC, 2019b). Une étude de sensibilité a été réalisée sur ces deux paramètres afin d'évaluer la rentabilité du procédé avec l'augmentation du prix de Carbone ou dans le cas d'une meilleure voie de valorisation des scories carbonatées.

Tableau 5.7 Paramètres économiques de base

| Paramètres | Valeur | unité |
|--|--------|-------------------------|
| Paramètres d'exploitation de base | | |
| Nombre de jours par année | 350 | jours/an |
| Heures d'opération par jour | 24 | h/jour |
| Capacité de traitement de l'usine | 10 | t scories/h |
| Paramètres de capitalisation | | |
| Durée de vie du procédé | 20 | années |
| Période d'amortissement | 20 | années |
| Valeur de récupération | 0 | % |
| Paramètres de marché | | |
| Taux d'échange | 1,35 | \$ CA/\$US |
| Taux d'inflation annuel | 2 | %/an |
| Taux d'escompte annuel | 8 | %/an |
| Taux d'intérêt annuel | 2 | %/an |
| Imposition sur le revenu | 30 | % |
| Coûts directs d'opération | | |
| Coût unitaire d'opérateur | 20 | \$ CA/h |
| Coût unitaire de superviseur | 35 | \$ CA/h |
| Coût unitaire de l'électricité | 0,05 | \$ CA/kWh |
| Revenus | | |
| Revenus de fixation du gaz carbonique | 22,46 | \$ CA/t CO ₂ |
| Revenus de vente des scories carbonatées | 15 | \$ CA/t scories sec. |

6 RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

6.1 Calcul des potentiels théoriques de carbonatation

Grâce aux résultats de la caractérisation des échantillons (ICP-AES et CHNS) et à l'aide l'équation de Steinhour (Équation 3), il a été possible de calculer les potentiels théoriques de carbonatation qui reflète la masse maximale de CO₂ qui peut être captée par masse initiale de scories (% p/p). Le tableau 6.1 présente les potentiels théoriques de carbonatation calculés pour les différentes scories utilisées au cours de ce projet.

Tableau 6.1 Potentiels théoriques de carbonatation des différents types de scories (%p/p)

| | | ID1 | ID2 | ID3 | ID8 | ID10 | ID12 | ID13 | ID14 |
|----------------------|--------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Échantillons 2018 | %CaO | 41,14 | 22,22 | 29,86 | 28,89 | 25,86 | 26,53 | 34,95 | 29,12 |
| | %MgO | 9,61 | 3,76 | 11,6 | 11,71 | 9,53 | 10,17 | 10,93 | 11,38 |
| | %Ci | 1 | 0,81 | 0,18 | 0,05 | 2,13 | 0,53 | 0,61 | 1,48 |
| | %th_{CO2} | 42,68 | 19,71 | 36,04 | 35,48 | 30,76 | 31,95 | 39,08 | 35,1 |
| Échantillons 2019 | %CaO | 27,48 | - | 28,86 | 27,35 | 36,32 | 26,69 | 31,99 | 28,83 |
| | %MgO | 6,21 | - | 10,88 | 10,6 | 9,35 | 10,74 | 13,24 | 12,22 |
| | %Ci | 1,03 | - | 0,24 | 1,06 | 0,89 | 0,78 | 0,38 | 0,52 |
| | %th_{CO2} | 28,78 | - | 34,54 | 33,08 | 38,73 | 32,66 | 39,4 | 35,9 |

Les résultats des calculs ont montré des potentiels variés entre les différents types de scories vu la variation au niveau de leurs teneurs en cations réactifs. Cette variation est également observée entre les échantillons reçus en 2018 et ceux reçus en 2019, principalement au niveau d'échantillons de RTFT (ID1 et ID10).

De façon générale, sauf le cas de l'échantillon ID2, les résidus ont des capacités théoriques de séquestration du CO₂ qui dépassent 30 %. Toutefois, le rendement réel de carbonatation dépend non uniquement de la composition chimique des scories, mais aussi des phases minérales présentes et leurs degrés de libération dans la structure des scories.

6.2 Résultats des Essais préliminaires

Les résultats des essais préliminaires de carbonatation des échantillons reçus en 2018, exprimés en g_{CO2}/kg_{scories}, sont présentés dans le graphique 6.1. Des rendements plus faibles que les potentiels théoriques de carbonatation sont observés. Cependant, la comparaison des rendements des huit scories montre que les résidus qui présentent une meilleure réactivité sont toujours ID1 de RTFT et ID13 de AMPLC. De même, l'échantillon ID2 montre le plus faible rendement parmi les scories étudiées.

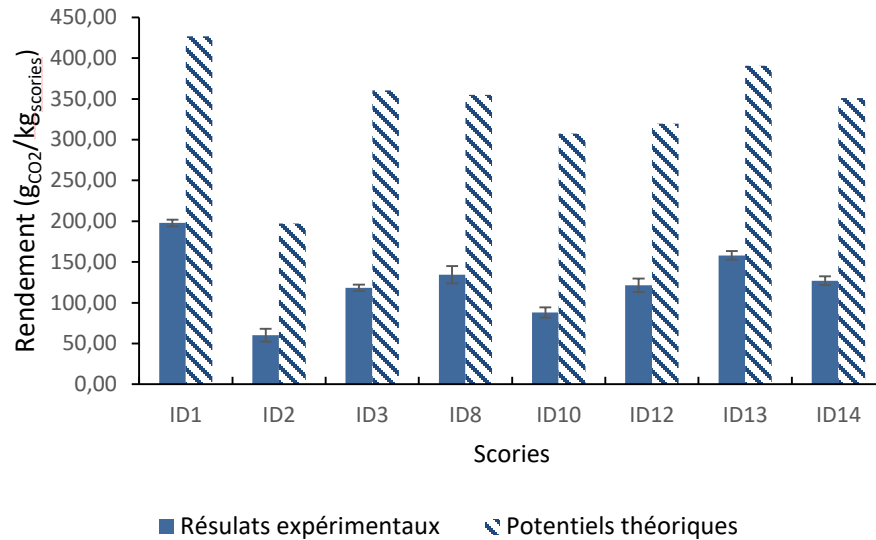


Figure 6.1 Résultats des essais préliminaires de carbonatation (échantillons 2018)

Les rendements obtenus au cours de cette série d'expériences montrent une bonne réactivité pour la plupart des scories utilisées en les comparant avec les résultats publiés dans la littérature (Huijgen *et al.*, 2005; Baciocchi *et al.*, 2009). Toutefois, certaines conditions appliquées semblent être inappropriées pour l'application industrielle. En effet, un gaz 100 % CO₂ a été utilisé à un débit de 200 Sml.min⁻¹ ; soit 11 g du CO₂ injecté dans le système pour carbonater 7,5 g de scories. Le meilleur rendement obtenu est observé au niveau de l'échantillon ID1 (198 g_{CO2}/kg_{scories}), mais le pourcentage de captage du CO₂ pour celui-ci ne représente que 13,5 % du CO₂ qui a été introduit dans le système. En outre, de nombreux travaux ont étudié des températures plus modérées que la température utilisée (90°C) afin d'amorcer la réaction de carbonatation (Baciocchi *et al.*, 2010; Chang *et al.*, 2012).

La réalisation de ces tests préliminaires a permis d'évaluer les rendements de capture de CO₂ pour les différentes scories. Les paramètres tels que la température de la réaction et la masse de CO₂ introduite ont été optimisés dans la suite du projet.

6.3 Étude préliminaire de réactivité

Les essais ont été réalisés en utilisant l'échantillon ID13 de AMPLC et ID1 de RTFT. Ces deux types de scories ont montré deux comportements réactionnels différents.

6.3.1 Étude de l'échantillon ID13

Les rendements de captage du CO₂ en fonction de la température et de la durée de la réaction en utilisant l'échantillon ID13 sont présentés à la figure 6.2. Le graphique montre ; (i) la masse totale captée par le système, ainsi que (ii) la quantité du CO₂ piégée de façon permanente sous forme solide, présentée par les parties hachurées de l'histogramme. Ces deux types de résultats sont exprimés en g_{CO2}/kg_{scories}.

a) Effet sur le rendement global :

Le rendement global de séquestration du CO₂ est défini comme étant la masse totale de CO₂ captée par le système. Cela inclut le CO₂ précipitée dans la phase solide et le CO₂ dissout dans la phase liquide. Ce dernier est considéré comme étant du CO₂ qui sera précipité lors une recirculation de la phase liquide. Des meilleurs rendements globaux ont été observés au niveau des essais réalisés à 50°C par rapport à ceux réalisés à 90°C, et ce pour les différentes durées de la réaction. Cette différence est due à l'effet de la température qui, en augmentant, réduit la solubilité du CO₂ comme détaillé à la section (2.4.1). L'observation de l'effet de la durée des essais a montré que la majeure partie de la réaction se déroule pendant les 20 premières minutes. En effet, le rendement global à 50°C augmente seulement de 5 % entre 20 et 45 min de réaction. De même, l'augmentation est de 5,5 % pour les réactions réalisées à 90°C durant la même période.

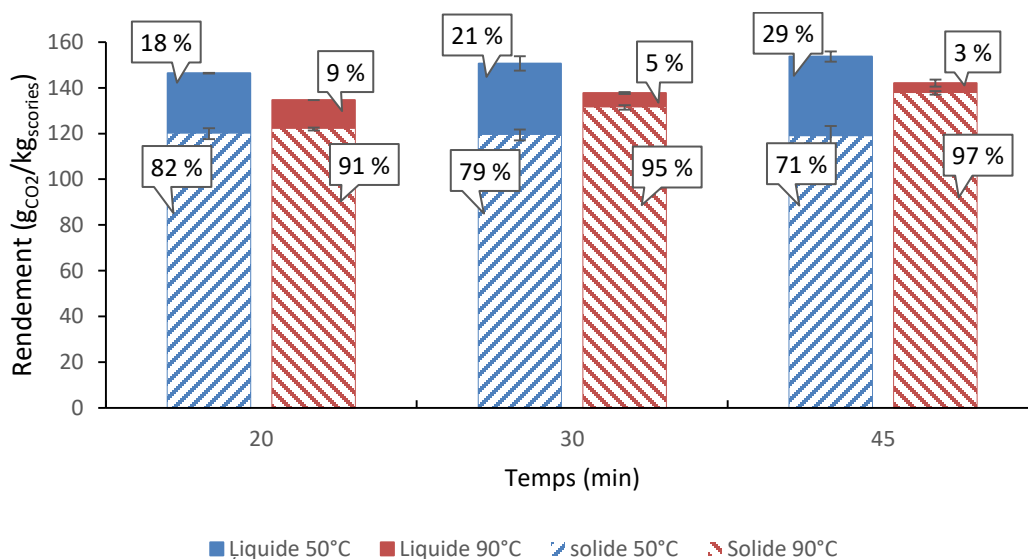


Figure 6.2 Résultats de captage du CO₂ par l'échantillon ID13 à différentes valeurs de temps et de température

b) Effet sur la précipitation :

La précipitation des carbonates, quant à elle, est favorisée par l'augmentation de la température (Mejri *et al.*, 2014). Ceci est principalement observé pour des durées de réactions prolongées. Le rendement du CO₂ précipité après 45 min de réaction à 90°C est 15,9 % supérieur à celui obtenu à 50°C pendant la même durée de réaction. Par contre, aucune différence significative, entre les deux températures, n'est observée au niveau des masses de CO₂ précipitées après les 20 premières minutes de réaction.

Deux effets différents du facteur temps ont été notés dépendamment de la température de la réaction. Pour les essais réalisés à 90°C, la prolongation de la durée de la réaction a permis d'augmenter le rendement de la précipitation des carbonates. Quant aux essais déroulés à 50°C, l'augmentation de la durée de la réaction n'a eu un effet que sur la dissolution du CO₂ dans la phase liquide alors que la masse de carbonates précipités est restée invariable.

c) Effet sur la lixiviation :

Les analyses de Calcium et de Magnésium présents dans les filtrats après les réactions permettent d'apporter une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. La figure 6.3 présente la variation des concentrations de ces deux éléments, présents dans la phase liquide après les essais, en fonction de la température de la réaction et de sa durée. Ces résultats ont montré une concentration de Magnésium bien supérieure à celle de Calcium vu que la constante de solubilité de MgCO₃ est supérieure à celle de CaCO₃ (Johnston, 1915).

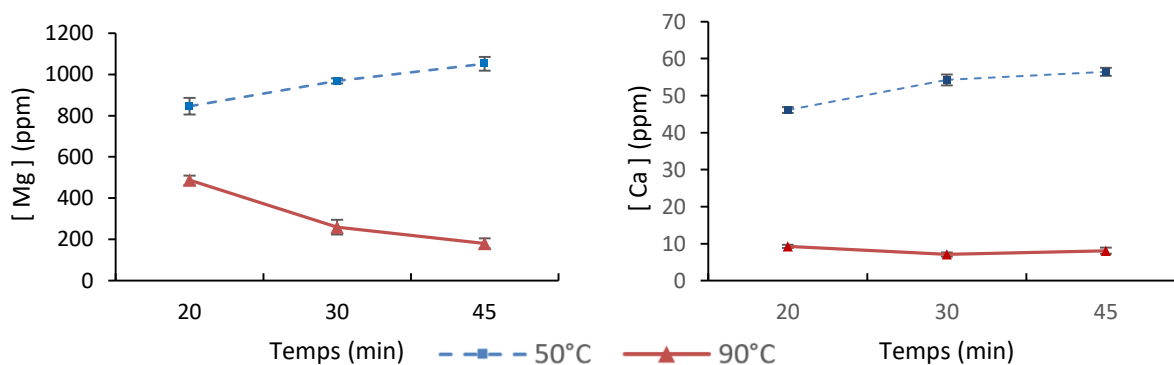


Figure 6.3 Variation des concentrations de Calcium et de Magnésium dans les filtrats après carbonatation de l'échantillon ID13

Pour les deux températures de réaction, une proportionnalité est observée entre les concentrations de ces minéraux avec les teneurs en carbone inorganique dissous, c.-à-d., une

augmentation en cours du temps dans le cas des essais réalisés à 50°C et une diminution dans le cas des essais réalisés à 90°C. Cette relation met en évidence le rôle du carbone inorganique dissous à la lixiviation de cations à partir des résidus. Cette relation a été aussi mentionnée dans la littérature. Une relation linéaire entre la concentration de Mg en solution et la teneur du carbone inorganique dissous a été démontrée dans les travaux de *Pasquier et al.* 2014, portant sur la séquestration du CO₂ par la serpentine (*Pasquier et al.*, 2014).

L'ensemble des résultats obtenus peut être expliqué en détaillant le mécanisme réactionnel mis en jeu. Dans le cadre d'une carbonatation en phase aqueuse directe, deux phénomènes se déroulent simultanément, et avec des cinétiques différentes, au sein de la cuve du réacteur.

La première étape est la lixiviation de cations facilitée par les protons présents dans la solution. Cette étape est aussi favorisée par l'augmentation de la température qui, malgré qu'elle engendre une réduction de la dissolution du CO₂ dans l'eau, accélère la cinétique de la dissolution des minéraux (*Lekakh et al.*, 2008) . La seconde étape est la précipitation qui dépend de l'état de saturation de la solution et aussi de la température (*Ukwattage et al.*, 2015; *Polettini et al.*, 2016a; *Ukwattage et al.*, 2017).

Dépendamment des cinétiques de ces deux étapes, deux comportements différents ont été observés. Dans le cas des réactions réalisées à 50°C, la vitesse de lixiviation des résidus a emporté sur celle de précipitation. Ceci est traduit par l'observation une augmentation progressive au cours du temps de la teneur en cations dans la phase liquide, accompagnée par une augmentation de la quantité du CO₂ dissoute. Malgré la disponibilité des ions bicarbonates et Ca²⁺ dans la phase liquide, la réaction de précipitation n'évolue pas de manière significative. Le pH final pour les expériences réalisées à 50°C est de l'ordre de 7,65 ± 0,12, encore favorable pour la formation de carbonates. Ceci peut être expliqué par la présence des ions Mg²⁺ dans la solution. En effet, de nombreux travaux ont démontré que les ions Mg²⁺ ont un effet inhibiteur sur la précipitation de CaCO₃. Cet effet peut être limité par l'augmentation de la température (*Mejri et al.*, 2014).

Dans le cas des réactions réalisées à 90 °C, la précipitation des carbonates a été favorisée. La diminution progressive de la concentration de Mg²⁺ au cours du temps reflète la précipitation de carbonates de Magnésium ou l'incorporation des ions Magnésium dans le réseau cristallin de carbonate de Calcium. La composition des carbonates formés ainsi que leurs formes cristallines dépendent de plusieurs facteurs, notamment l'état de saturation de la solution et le rapport molaire [Mg²⁺] / [Ca²⁺] (*Pokrovsky*, 1998; *De Choudens-Sánchez & González*, 2009; *Mejri et al.*, 2014).

6.3.2 Étude de l'échantillon ID1

Les résultats concernant les masses de CO₂ captées en fonction de la température et de la durée de la réaction en utilisant l'échantillon ID1 sont présentés à la figure 6.4.

a) Effet sur le rendement :

Comme le cas de l'échantillon ID13, deux types de rendements ont été calculés soit; (i) la masse totale de CO₂ captée par le système, ainsi que (ii) la quantité de CO₂ piégée de façon permanente sous forme solide. Toutefois, les analyses effectuées ont démontré que, dans ce cas, la quasi-totalité (plus que 99 %) de la masse de CO₂ captée par le système est précipitée sous forme de carbonates. Aussi, les rendements du CO₂ précipité pour cet échantillon dépassent ceux obtenus pour l'échantillon ID13.

La température n'a pas eu dans ce cas un effet significatif sur les rendements de carbonatation. Ceci peut être expliqué par la réduction de la solubilité du CO₂ dans l'eau en augmentant la température. Des résultats semblables ont été publiés dans la littérature. *Ukwattage et al.* (2017) ont indiqué que la cinétique de carbonatation des scories est favorisée jusqu'à 50°C et réduite pour des températures supérieures à cette valeur (*Ukwattage et al.*, 2017).

Concernant le facteur temps, la majeure partie de la réaction s'est déroulée pendant les 20 premières minutes. Le rendement se stabilise après 20 min de réaction pour les essais effectués à 50°C et après 30 min dans le cas des essais effectués à 90°C.

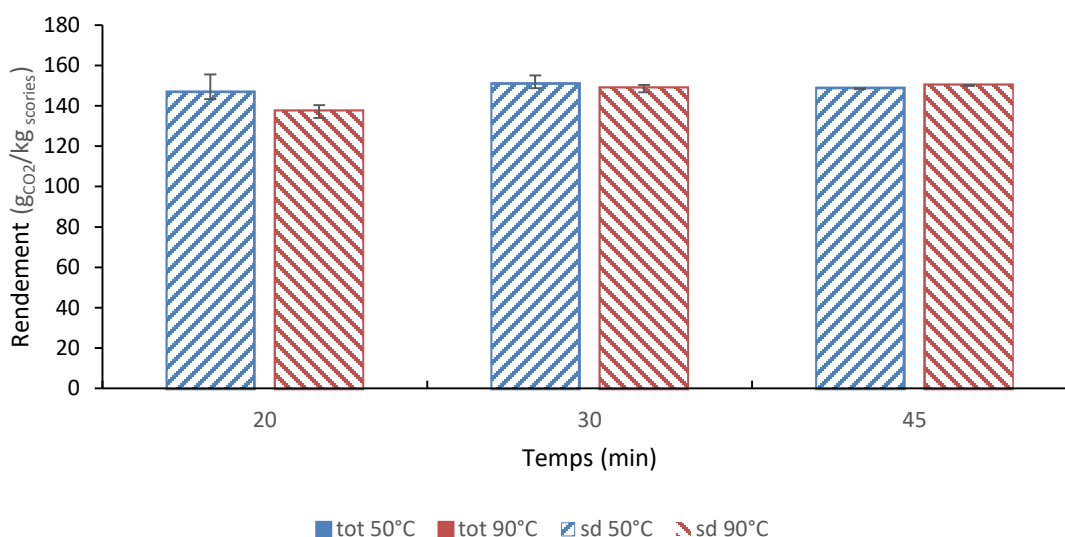


Figure 6.4 Résultats de captage du CO₂ par l'échantillon ID1 à différentes valeurs de temps et de température

Effet sur la lixiviation :

La différence entre la réactivité de l'échantillon ID1 et celle de l'échantillon ID13 est clarifiée grâce à l'analyse des filtrats par ICP-AES. Les résultats de cette analyse sont présentés à la figure 6.5.

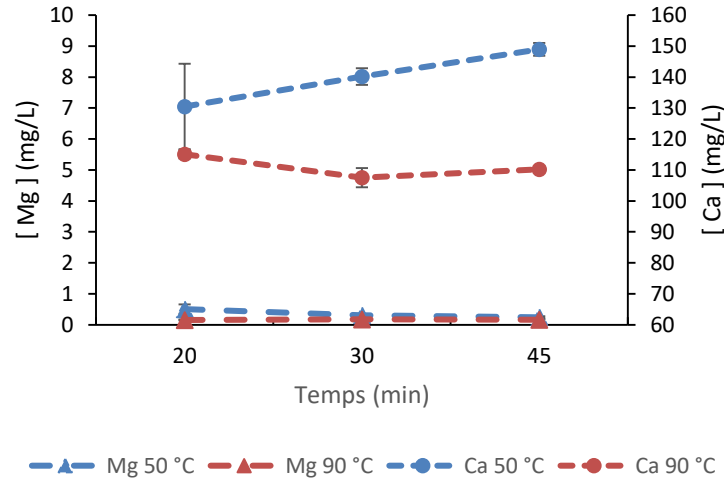


Figure 6.5 Variation des concentrations de Calcium et de Magnésium dans les filtrats après carbonatation de l'échantillon ID1

La principale observation est l'absence de l'ion Mg^{2+} dans la phase aqueuse malgré la présence de Magnésium dans la composition chimique du résidu. Ceci peut être dû à la solubilité de la forme minéralogique sous laquelle le Magnésium se trouve dans la matrice solide ainsi que son degré de libération. Cette absence de Mg^{2+} donne une explication de la faible teneur en carbone inorganique dissous dans les filtrats vu la proportionnalité prémentionnée entre ces deux valeurs de concentration. On peut donc estimer que c'est principalement le Calcium qui participe à la réaction de carbonatation de l'échantillon ID1.

6.3.3 Interprétation générale et recommandations

L'objectif principal de la phase laboratoire de l'étude est de maximiser le rendement de captage du CO_2 et de trouver des conditions opératoires optimisées et précises pour la suite du projet. Le premier plan d'expérience n'a pas permis d'aboutir à ces conditions, mais il a assuré une meilleure compréhension de la réactivité des différents types de scories. Ceci permettra de bien choisir les paramètres à optimiser ainsi que leurs domaines d'étude. Pour l'ensemble des essais, la majeure partie de la réaction a été réalisée pendant les 20 premières minutes. Aussi, les rendements obtenus à une température de 50°C étaient comparables avec ceux obtenus à 90°C. Un élargissement des domaines d'études de ces deux paramètres est suggéré par la suite.

6.4 Optimisation des paramètres opératoires

Le plan d'expérience Box-Behnken a été appliqué sur deux mélanges de scories. Le premier mélange « AMPLC-NV » contient les scories non valorisées d'AMPLC. Le deuxième mélange est « RTFT-NV » et représente aussi les scories non valorisées de RTFT. Un total de 17 essais a été réalisé pour chacun de ces deux échantillons. Le long de cette partie, le rendement exprimé $g_{CO_2}/kg_{scories}$ représente la quantité CO_2 précipitée sous forme de carbonates dans la matrice solide des scories.

6.4.1 Résultats des essais de Box-Behnken avec « AMPLC-NV »

Les résultats des essais du plan Box-Behnken de l'échantillon AMPLC-NV sont présentés dans le tableau 6.2. De rendements variés ont été observés. Le meilleur rendement de captage du CO_2 est $112,92 g_{CO_2}/kg_{scories}$ obtenu après 20 min de réaction à $90^\circ C$ et avec 3 g du CO_2 injecté dans le réacteur. Les plus bas rendements ont été obtenus pour des essais menés à température ambiante.

Tableau 6.2 Résultats des essais de Box-Behnken avec « AMPLC-NV »

| Essai | Temps (min) | Température ($^\circ C$) | m_{CO_2} (g) | Rendement ($g_{CO_2}/kg_{scories}$) | pH final |
|-------|-------------|----------------------------|----------------|---------------------------------------|----------|
| 1 | 20 | 90 | 3 | 112,92 | 7 |
| 2 | 20 | 55 | 2,5 | 84,08 | 6,94 |
| 3 | 30 | 55 | 3 | 87,90 | 6,7 |
| 4 | 10 | 55 | 3 | 73,27 | 6,64 |
| 5 | 20 | 55 | 2,5 | 84,67 | 6,83 |
| 6 | 20 | 55 | 2,5 | 79,31 | 6,74 |
| 7 | 10 | 20 | 2,5 | 61,04 | 6,49 |
| 8 | 30 | 55 | 2 | 82,26 | 7,16 |
| 9 | 20 | 20 | 2 | 66,43 | 6,56 |
| 10 | 10 | 90 | 2,5 | 95,06 | 7,2 |
| 11 | 20 | 55 | 2,5 | 81,62 | 6,83 |
| 12 | 30 | 20 | 2,5 | 53,83 | 6,5 |
| 13 | 10 | 55 | 2 | 75,98 | 6,88 |
| 14 | 20 | 90 | 2 | 94,07 | 7,49 |
| 15 | 20 | 55 | 2,5 | 78,47 | 6,66 |
| 16 | 20 | 20 | 3 | 58,12 | 6,4 |
| 17 | 30 | 90 | 2,5 | 108,57 | 7,35 |

L'analyse des variances (ANOVA) réalisée au moyen du logiciel « Design expert 8.0 » a suggéré un « modèle d'interaction à deux facteurs (2FI) » significatif avec « Prob. > F » inférieur à 0,0001. Les résultats de ce test statistique, présentés au tableau 6.3, montrent que la température et le temps de la réaction sont considérés comme des paramètres significatifs avec valeurs de « Prob. > F » inférieures à 0,05. La masse du CO₂ injectée ayant un « Prob. > F » supérieur à 0,1 est donc considéré comme non significative.

Tableau 6.3 Analyse des variances (ANOVA) pour l'échantillon « AMPLC-NV »

| Source | Somme des carrés | dl | Carré moyen | F-value | p-value | |
|---------------------|------------------|----|-------------|---------|----------|------------------|
| Modèle | 4088,32 | 6 | 681,39 | 69,16 | < 0,0001 | significatif |
| A-Temps | 92,54 | 1 | 92,54 | 9,39 | 0,0119 | significatif |
| B-Température | 3663,94 | 1 | 3663,94 | 371,9 | < 0,0001 | significatif |
| C-mco ₂ | 22,68 | 1 | 22,68 | 2,3 | 0,1602 | non significatif |
| AB | 107,41 | 1 | 107,41 | 10,9 | 0,008 | significatif |
| AC | 17,44 | 1 | 17,44 | 1,77 | 0,2129 | non significatif |
| BC | 184,31 | 1 | 184,31 | 18,71 | 0,0015 | significatif |
| Résiduel | 98,52 | 10 | 9,85 | | | |
| Manque d'ajustement | 67,92 | 6 | 11,32 | 1,48 | 0,367 | non significatif |
| Erreur pure | 30,6 | 4 | 7,65 | | | |
| Total corrigé | 4186,84 | 16 | | | | |

R² = 0,9765; R² ajusté = 0,9624; R² prédit= 0,9101; précision d'adéquation= 28,0465

Cette analyse offre l'avantage de modéliser le comportement du système à travers une équation en termes de facteurs codés (niveaux -1, 0, +1). Cette équation permet de faire des prédictions sur la réponse pour des niveaux donnés de chaque facteur et d'évaluer leurs impacts relatifs par comparaison entre leurs coefficients.

L'équation en termes de facteurs codés de l'échantillon AMPLC-NV calculée par le logiciel Design-expert est présentée ci-dessous. Cette équation montre, en comparant les facteurs relatifs à chaque facteur, que la température est le paramètre le plus influençant sur la réactivité de cet échantillon de scories.

Équation 9 : L'équation en termes de facteurs codés de l'échantillon AMPLC-NV

$$\text{Rendement (g}_{\text{CO}_2}\text{/kg}_{\text{scories}}) = 81,04 + 3,4 A + 21,4 B + 1,68 C + 5,18 A B \\ + 2,09 A C + 6,79 B C$$

Avec A : Temps [-1 ; 1] ;

B : Température [-1 ; 1] ;

C : Masse de CO₂ [-1 ; 1]

Une surface de réponse de système est aussi générée par le logiciel. Elle permet d'illustrer les effets des facteurs sur la réponse du système exprimée en g_{CO2}/kg_{scories}. La figure 6.6 montre la surface de réponse pour l'échantillon AMPLC-NV en variant à chaque fois deux facteurs et en fixant le troisième à sa valeur centrale (niveau 0).

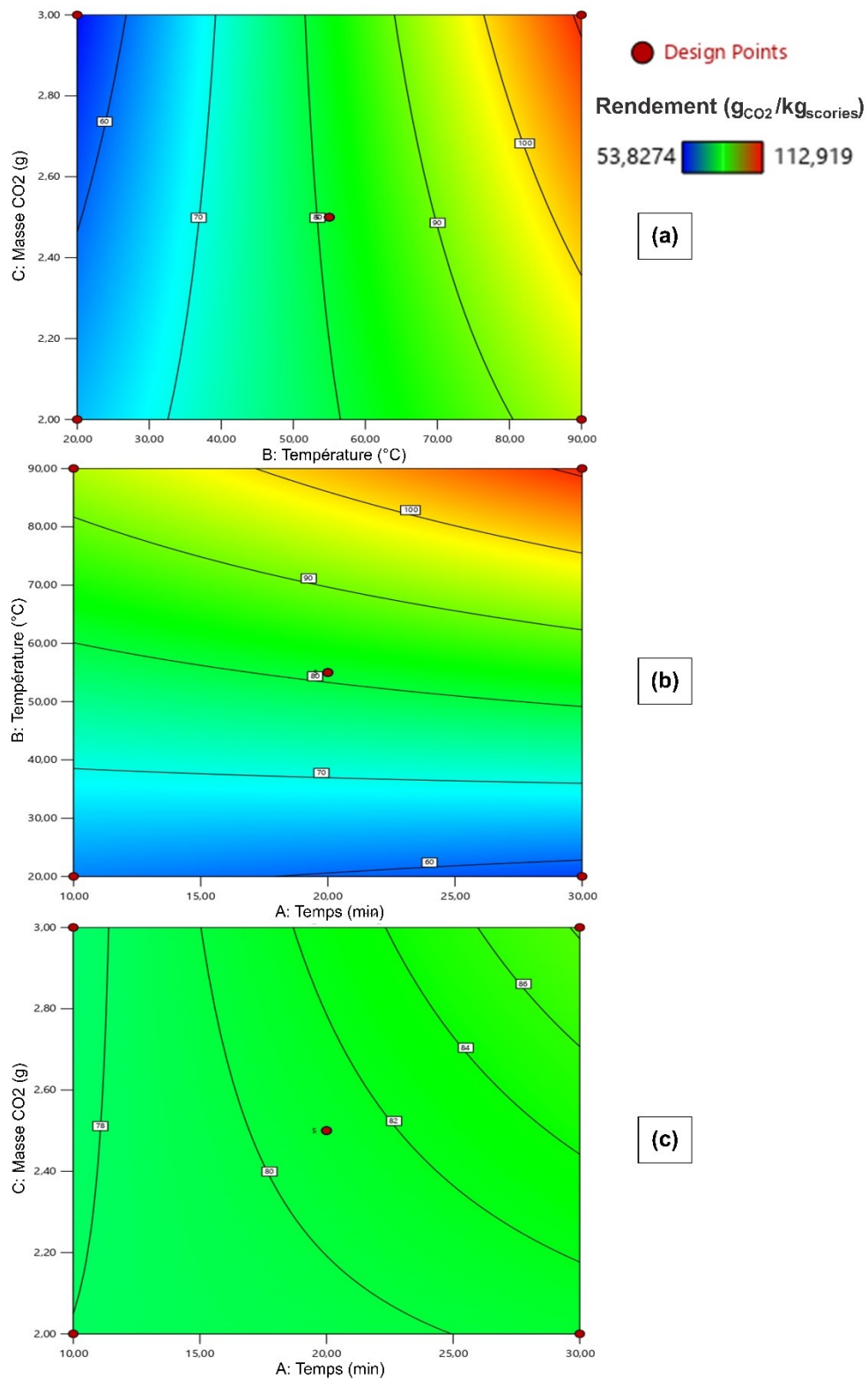


Figure 6.6 Surface de réponse de l'échantillon AMPLC-NV illustrant les effets des facteurs sur le rendement ($g_{CO_2}/kg_{scories}$)

(a) Temps=20 min; (b) $m_{CO_2}=2,5$ g ; (c) Température= 55°C

Le graphique montre qu'une prolongation de la durée des essais dans le domaine d'étude permet d'améliorer le rendement de la réaction. Cependant, le degré de cette amélioration dépend des autres facteurs mis en jeu. En effet, la réaction de carbonatation est définie comme lente à température ambiante (IPCC, 2005; Khoo *et al.*, 2011). Comme le montre la figure 6.7, le facteur temps n'a pas eu un effet notable sur le rendement des réactions menées à température ambiante. Par contre, une amélioration du rendement en fonction du temps est observée pour les essais réalisés à 90°C. D'après la loi d'Arrhenius, l'augmentation de la température permet d'accélérer la cinétique de la réaction de précipitation des carbonates. De ce fait, le facteur temps a plus d'influence sur le rendement du procédé à températures élevées.

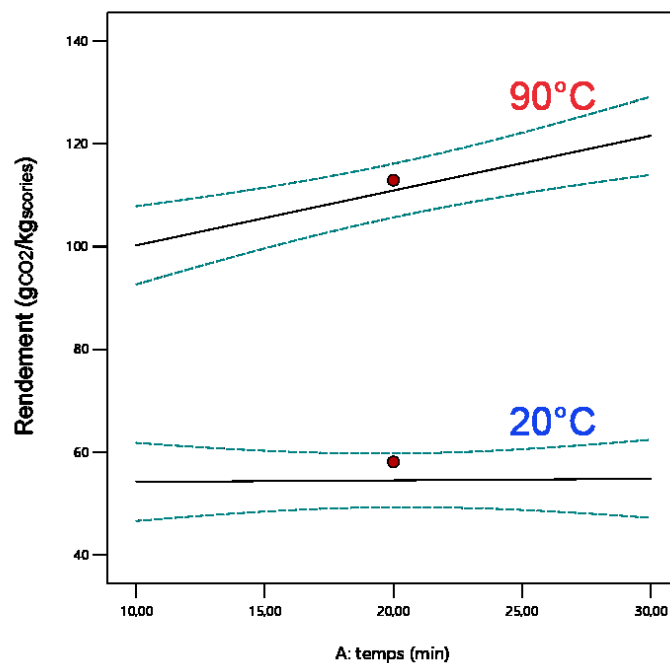


Figure 6.7 Effet de la variation du temps sur le rendement de la réaction de carbonatation de « AMPLC-NV » à 20 et 90°C ; $m_{CO_2}=3g$

Les tests statistiques ont montré que la masse de CO₂ injectée est considérée comme non significative. Ceci est dû à la plage étudiée qui n'a pas été suffisamment élargie pour bien visualiser l'effet de ce paramètre sur le rendement de la réaction de carbonatation. De façon générale, l'augmentation de la masse de CO₂ a un effet positif sur le rendement de la réaction. En effet, ce paramètre est proportionnel à la pression initiale au sein de la cuve du réacteur qui, en augmentant, favorise le passage du CO₂ en solution. Toutefois, l'injection d'une quantité excessive de CO₂ a engendré une baisse rapide du pH de la solution où des pH acides ont été

obtenus même après 10 min de réaction (tableau 6.2). Ce phénomène n'est pas favorable pour la réaction de précipitation qui nécessite des pH alcalins (Back *et al.*, 2008; Ghacham *et al.*, 2016).

Le rendement de la réaction est favorisé principalement par l'augmentation de la température appliquée. Ceci est, comme détaillé dans la section 6.3, dû au rôle de la température qui agit sur la constante de solubilité des carbonates et sur la cinétique de la réaction de précipitation. Toutefois, l'emploi d'une température élevée engendre une augmentation au niveau des coûts énergétiques du procédé. L'optimisation des conditions opératoires, en utilisant le logiciel Design Expert, a été réalisée dans le but de maximiser le rendement de la réaction tout en minimisant la température. Les valeurs des paramètres proposées sont : 30 min de réaction à une température de 67°C et avec 3 g du CO₂ injecté pour avoir une réponse prévue de 99,65 g_{CO2}/kg_{scories}. Ces conditions ont été testées en triplicata pour valider le modèle. Le résultat expérimental obtenu dans ces conditions était de 94,41 ± 0,21 g_{CO2}/kg_{scories}.

6.4.2 Résultats des essais de Box-Behnken avec « RTFT-NV »

Les résultats des essais du plan Box-Behnken de l'échantillon RTFT-NV sont présentés dans le tableau 6.4. De meilleurs rendements d'enlèvement du CO₂ ont été obtenus pour cet échantillon en les comparants avec ceux d'AMPLC-NV. Le meilleur rendement est 134,2 g_{CO2}/kg_{scories}, obtenu après 20 min de réaction à 90°C et avec 3 g de CO₂ injecté dans le réacteur. Les plus bas résultats sont toujours obtenus pour les essais menés à température ambiante.

Tableau 6.4 Résultats des essais de Box-Behnken avec « AMPLC-NV »

| Essai | Temps (min) | Température (°C) | m _{CO2} (g) | Rendement (g _{CO2} /kg _{scories}) | pH |
|-------|-------------|------------------|----------------------|--|------|
| 1 | 20 | 90 | 3 | 134,20 | 6,61 |
| 2 | 20 | 55 | 2,5 | 122,83 | 7,09 |
| 3 | 30 | 55 | 3 | 125,03 | 6,81 |
| 4 | 10 | 55 | 3 | 121,00 | 6,59 |
| 5 | 20 | 55 | 2,5 | 121,73 | 7,05 |
| 6 | 20 | 55 | 2,5 | 126,87 | 7,03 |
| 7 | 10 | 20 | 2,5 | 97,53 | 9,68 |
| 8 | 30 | 55 | 2 | 120,63 | 8,88 |
| 9 | 20 | 20 | 2 | 99,37 | 9,76 |
| 10 | 10 | 90 | 2,5 | 120,63 | 7,65 |
| 11 | 20 | 55 | 2,5 | 125,40 | 7,45 |
| 12 | 30 | 20 | 2,5 | 96,07 | 6,88 |
| 13 | 10 | 55 | 2 | 114,77 | 9,02 |
| 14 | 20 | 90 | 2 | 123,20 | 8,28 |
| 15 | 20 | 55 | 2,5 | 126,87 | 7,59 |
| 16 | 20 | 20 | 3 | 102,30 | 6,55 |
| 17 | 30 | 90 | 2,5 | 127,97 | 7,86 |

L'analyse des variances (ANOVA) réalisée au moyen du logiciel « Design expert 8.0 » a suggéré un modèle quadratique significatif avec « Prob. > F » inférieur à 0,000 1. Les résultats de ce test statistique, présentés au tableau 6.5, montrent que tous les paramètres mis en jeu sont significatifs.

Tableau 6.5 Analyse des variances (ANOVA) pour l'échantillon « RTFT-NV »

| Source | Somme des carrés | dl | Carré moyen | F-value | p-value | |
|---------------------|------------------|----|-------------|---------|----------|------------------|
| Modèle | 2954,32 | 9 | 243,21 | 66,46 | < 0,0001 | significatif |
| A-Temps | 29,65 | 1 | 31,07 | 8,49 | 0,0225 | significatif |
| B-Température | 2128,78 | 1 | 1532,73 | 418,81 | < 0,0001 | significatif |
| C-m _{CO2} | 18,3 | 1 | 75,44 | 20,61 | 0,0027 | significatif |
| AB | 34,22 | 1 | 19,36 | 5,29 | 0,0550 | – |
| AC | 0,002 5 | 1 | 0,84 | 0,23 | 0,6464 | non significatif |
| BC | 38,44 | 1 | 16,27 | 4,45 | 0,0730 | – |
| À ² | 105,9 | 1 | 77,82 | 21,26 | 0,0025 | significatif |
| B ² | 570,48 | 1 | 411,91 | 112,55 | < 0,0001 | significatif |
| C ² | 1,1 | 1 | 0,03 | 0,01 | 0,9320 | non significatif |
| Résiduel | 49,32 | 7 | 3,66 | | | |
| Manque d'ajustement | 5,19 | 3 | 1,15 | 0,21 | 0,8859 | non significatif |
| Erreur pure | 44,13 | 4 | 5,54 | | | |
| Total corrigé | 3003,64 | 16 | | | | |

R² = 0,9884; R² ajusté = 0,9736; R² prédit= 0,9594; précision d'adéquation= 25,3650

L'équation en termes de facteurs codés de l'échantillon RTFT-NV calculée par le logiciel Design-expert est présentée ci-dessous.

Équation 10 : L'équation en termes de facteurs codés de l'échantillon RTFT-NV

$$\text{Rendement (g}_{\text{CO}_2}\text{/kg}_{\text{scories}}) = 124,74 + 1,97 A + 13,84 B + 3,07 C + 2,20 A B - 0,46 A C + 2,02 B C - 4,30 A^2 - 9,89 B^2 - 0,08 C^2$$

Avec A : Temps [-1 ; 1] ;

B : Température [-1 ; 1] ;

C : Masse de CO₂ [-1 ; 1]

La figure 6.8 montre la surface de réponse pour l'échantillon RTFT-NV en variant à chaque fois deux facteurs et en fixant le troisième à sa valeur centrale (niveau 0).

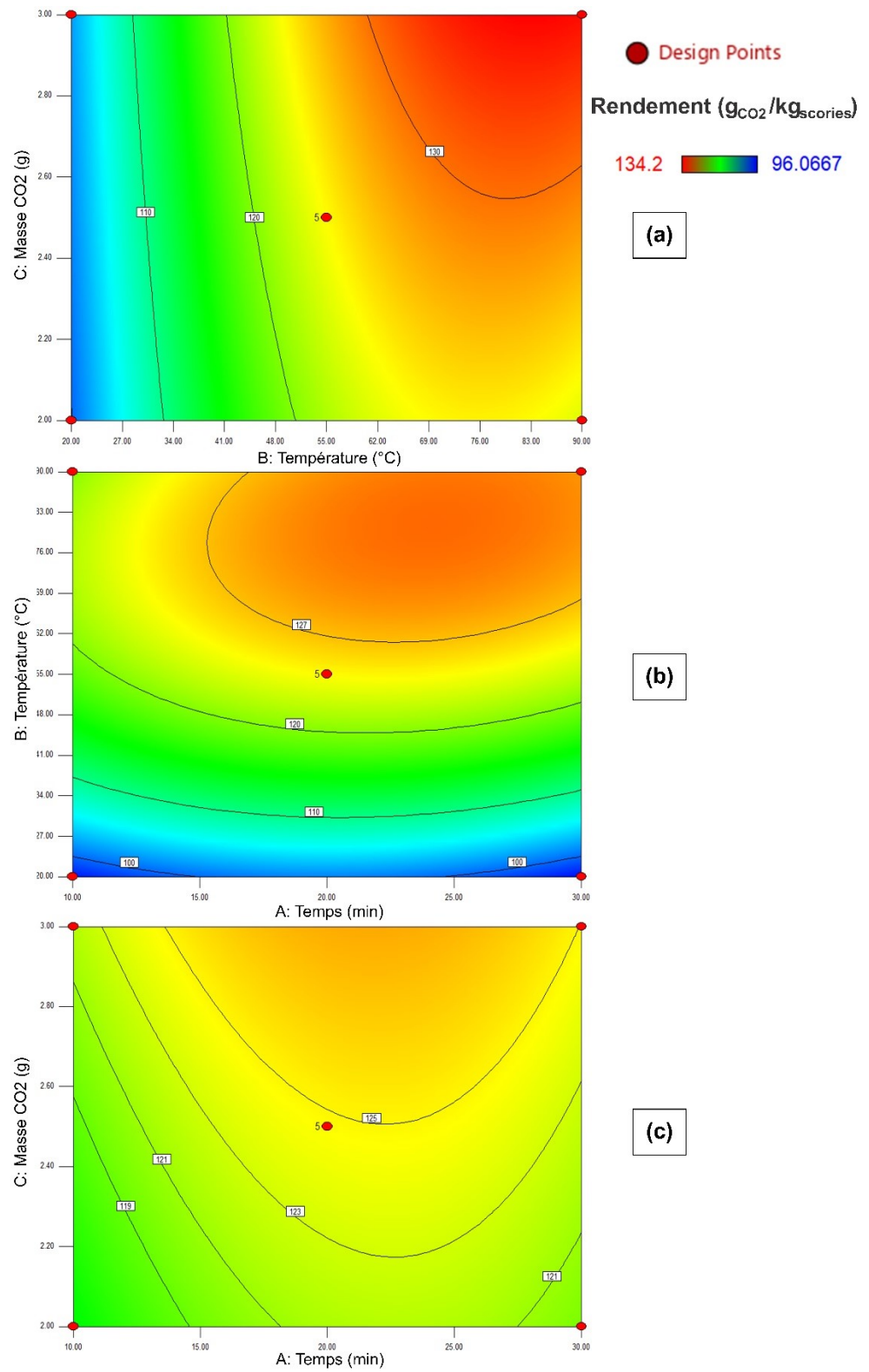


Figure 6.8 Surface de réponse de l'échantillon RTFT-NV illustrant les effets des facteurs sur le rendement ($\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$)

(a) Temps=20 min; (b) m_{CO_2} =2,5 g ; (c) Température= 55 $^{\circ}\text{C}$

Également pour cet échantillon, et pour les mêmes raisons expliquées au paragraphe 6.4.1, le temps présente effet notable sur le rendement uniquement pour les tests réalisés à des températures élevées. Ceci peut être observé au niveau de la figure 6.8 (b) où la prolongation de la durée des essais n'a amélioré le rendement que pour des températures supérieures à 60°C.

En accord avec la loi d'Henry, l'augmentation de la pression initiale a amélioré le rendement de la réaction. Cet effet est aussi accentué pour des valeurs de températures élevées (figure 6.8 (a)). L'effet de la baisse rapide du pH est moins prononcé pour cet échantillon. Ceci est lié à la différence au niveau de l'alcalinité des résidus et leurs potentiels à maintenir des pH suffisamment élevés pour la précipitation des carbonates (Back *et al.*, 2008).

La température de la réaction est le facteur le plus important pour favoriser la carbonatation des scories. Également pour cet échantillon, le rendement de la réaction augmente avec la température. La figure 6.8 (a) montre que le rendement, pour une masse de CO₂ injecté de 3 g, dépasse 130 g_{CO2}/kg_{scories} à partir d'une valeur de température 60°C. Ceci est probablement en raison de la réduction de la solubilité du CO₂ dans l'eau à des températures élevées (Ukwattage *et al.*, 2015).

Pour baisser les coûts énergétiques du procédé, la température a été minimisée lors de la sélection des conditions opératoires optimales. Les conditions proposées par le logiciel Design Expert sont : 25 min de réaction à une température de 54°C et avec 3 g de CO₂ injecté pour avoir une réponse prévue de 126,92 g_{CO2}/kg_{scories}. Le modèle a été validé par la réalisation d'un test en triplicata dans ces conditions. Le résultat expérimental obtenu est de 129,01 ± 6,32 g_{CO2}/kg_{scories}.

6.5 Migration vers le mode semi-continu

Les résultats des essais en mode semi-continu réalisés sur les deux mélanges de scories sont présentés à la figure 6.9. Elle montre la variation du rendement de captage du CO₂ en variant la pression appliquée. Les essais sont réalisés à 67°C pour AMPLC-NV et à 54°C pour RTFT-NV.

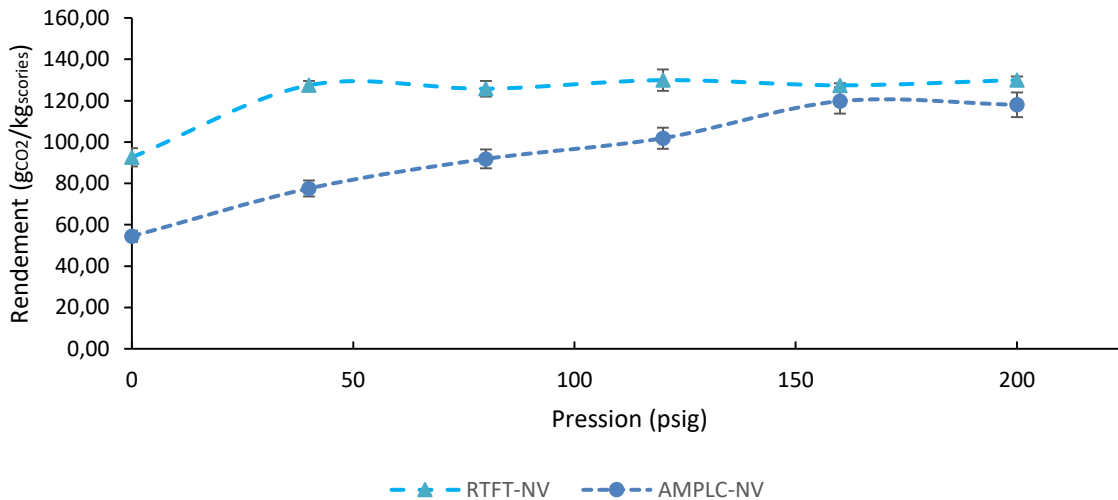


Figure 6.9 Variation du rendement de la réaction de carbonatation en fonction de la pression appliquée en mode semi-continu (erreur 5 % pour AMPLC-NV)

L'augmentation de la pression appliquée au sein de la cuve du réacteur lors des essais réalisés en mode semi-continu a permis d'améliorer le rendement de captage du CO₂.

Dans le cas du mélange RTFT-NV, un rendement de $92,64 \pm 4,40$ gCO₂/kg_{scories} a été obtenu pour les essais réalisés à pression atmosphérique. Le rendement a augmenté avec l'élévation de la pression appliquée pour atteindre $127,44 \pm 2,14$ gCO₂/kg_{scories} à 40 psig : une valeur comparable à celle obtenue en mode discontinu ($129,01 \pm 6,32$ gCO₂/kg_{scories}). L'augmentation de la pression au-delà de 40 psig n'a pas d'effet notable sur le rendement de la réaction. Seul le pH de la pulpe après réaction a été affecté par cette augmentation. Le pH final est passé de $7,66 \pm 0,10$ pour une pression de 40 psig à $6,87 \pm 0,02$ pour 200 psig. Cette diminution reflète une meilleure solubilisation du CO₂ dans l'eau sans avoir un effet notable sur la quantité de carbonates précipitée. La pression de 40 psig a été choisie comme pression optimale pour la carbonatation du mélange RTFT-NV en semi-continu.

Dans le cas du mélange AMPLC-NV, une augmentation du rendement de la réaction a été observée jusqu'à une pression de 160 psig pour se stabiliser à une valeur de $119,73 \pm 5,99 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$. Ce rendement est supérieur à celui obtenu lors des essais en mode discontinu ($94,41 \pm 0,21 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$). Cette amélioration au niveau du rendement peut être expliquée à travers les valeurs du pH de la pulpe mesurées après réaction présentées au tableau 6.6.

Tableau 6.6 Comparaison des pH de la pulpe après réaction

| Mode | Conditions | m_{CO_2} | pH initial | pH final |
|--------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------|----------|
| Discontinu | (a) 67°C ; 89,70 bar ; 30 min | 3 g_{CO_2} | $11,4 \pm 0,20$ | 6,92 |
| | (b) 67°C ; 89,70 bar ; 15 min | 3 g_{CO_2} | $11,4 \pm 0,20$ | 6,5 |
| Semi-continu | (c) 67°C ; 12 bar ; 30 min | 3 g_{CO_2} | $11,4 \pm 0,20$ | 7,15 |
| | (d) 67°C ; 12 bar ; 15 min | 1,5 g_{CO_2} | $11,4 \pm 0,20$ | 7,95 |

Dans le cas des essais en mode discontinu, une pression élevée de CO_2 est appliquée au début des expériences. Ceci favorise la dissolution du CO_2 dans l'eau créant ainsi un environnement acide non favorable pour la précipitation des carbonates. Ce phénomène est observé au niveau de l'expérience b (tableau 6.6) où un pH de 6,5 a été obtenu après une durée de 15 min. Après cette même durée, dans le cas d'un essai en mode semi-continu, un pH de 7,95 a été mesuré (d). Ce pH basique crée un environnement riche en ions bicarbonates et favorise la précipitation de carbonates. Après 30 min de réaction en mode semi-continu, les mêmes quantités de CO_2 ont été injectées. Cependant, le pH final après réaction en mode semi-continu est toujours supérieur à celui après réaction en mode discontinu (expériences a et c).

L'effet négatif de l'application d'une haute pression partielle du CO_2 sur le rendement de captage du CO_2 a été aussi évoqué dans de nombreux travaux : *Back et al.* (2008) ont étudié la réactivité des cendres volantes alcalines avec le dioxyde de carbone dans l'eau. L'augmentation de la pression partielle du CO_2 à un certain degré a favorisé la séquestration du CO_2 . Toutefois, l'augmentation excessive de la pression de CO_2 a engendré une baisse de pH ce qui a réduit le rendement de captage du CO_2 (*Back et al.*, 2008). *Polettini et al.* (2016) ont expliqué cette diminution du rendement par un phénomène de colmatage rapide des pores du solide et la

formation d'une couche protectrice de carbone autour des grains lors de l'application d'une très haute pression (Poletini *et al.*, 2016a).

L'opération en mode semi-continu a permis donc d'injecter la même quantité de CO₂ que le mode discontinu, mais de façon progressive tout en évitant l'acidification du milieu réactif. Une pression optimale de 160 psig a été sélectionnée pour la carbonatation du mélange AMPLC-NV en mode semi-continu.

6.6 Essais à l'échelle pilote

Les résultats de carbonatation à l'échelle laboratoire des scories reçues en 2019 sont présentés à la figure 6.10.

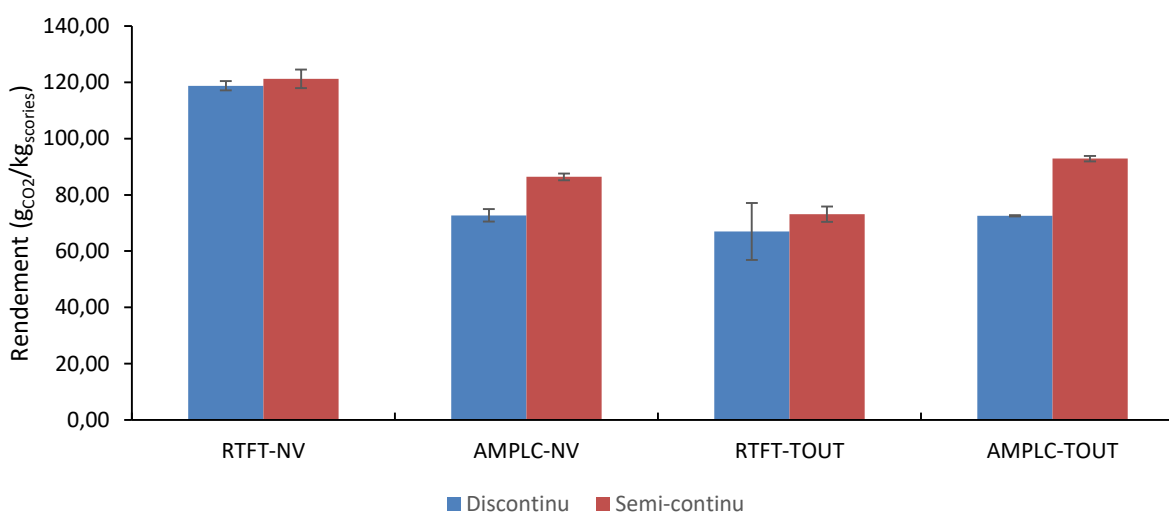


Figure 6.10 Rendement des nouveaux échantillons testés aux conditions optimisées

Des différences sont observées entre les rendements de captage du CO₂ avec les scories reçues en 2019 et celles utilisées dès le début du projet.

Concernant les échantillons de RTFT, les résultats obtenus pour le mélange de scories RTFT-NV-2019, que ce soit pour les essais en mode discontinu ou en mode semi-continu, sont légèrement inférieurs aux résultats obtenus pour le mélange RTFT-NV-2018. Les rendements de captage du CO₂ pour le mélange RTFT-TOUT sont $67 \pm 10,11$ gCO₂/kg_{scories} en mode discontinu et $73,16 \pm 2,71$ gCO₂/kg_{scorie} en mode semi-continu. La réactivité de ce mélange n'a pas été étudiée avec les anciens échantillons. Cependant, le faible rendement obtenu est dû à l'inclusion de l'échantillon ID2 dans la composition du mélange. En effet, l'échantillon ID2 a le plus faible

potentiel théorique de carbonatation parmi toutes les scories étudiées. Ceci est aussi observé dans les résultats des essais préliminaires.

La carbonatation des scories d'AMPLC a montré de faibles rendements de captage du CO₂ par rapport aux échantillons de l'année 2018. Le rendement du mélange AMPLC-NV en mode semi-continu a baissé de $118,87 \pm 5,94 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ pour les échantillons de 2018 à $86,37 \pm 1,18 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ pour les nouveaux échantillons. Ceci est aussi observé pour les essais en mode discontinu. Quant au mélange AMPLC-TOUT, un rendement aussi important que celui du mélange AMPLC-NV est observé. Ceci est expliqué par l'inclusion des échantillons ID3 et ID8 dans la composition du mélange. Ces deux types de scories ont montré des potentiels théoriques de carbonatation élevés.

La figure 6.10 a aussi permis de comparer, encore une fois, les rendements selon les modes d'opération. Une amélioration des rendements est observée en passant du mode discontinu vers le mode semi-continu pour les scories d'AMPLC. Cette amélioration est absente pour les scories de RTFT. Ces observations confirment les résultats obtenus à la section précédente (6.5).

Plusieurs facteurs peuvent influencer la réactivité des scories et causer de telles différences entre les résultats de carbonatation des anciens et des nouveaux échantillons. Ces facteurs sont, entre autres, la granulométrie après broyage, la composition chimique et les formes minérales présentes. En effet, ces paramètres peuvent varier d'une année à l'autre même si les scories proviennent des mêmes étapes du procédé. Les résultats des essais à l'échelle laboratoire en utilisant les nouveaux échantillons ont servi de références pour évaluer les résultats des essais au réacteur pilote. L'ensemble de ces résultats est présenté à la figure 6.11.

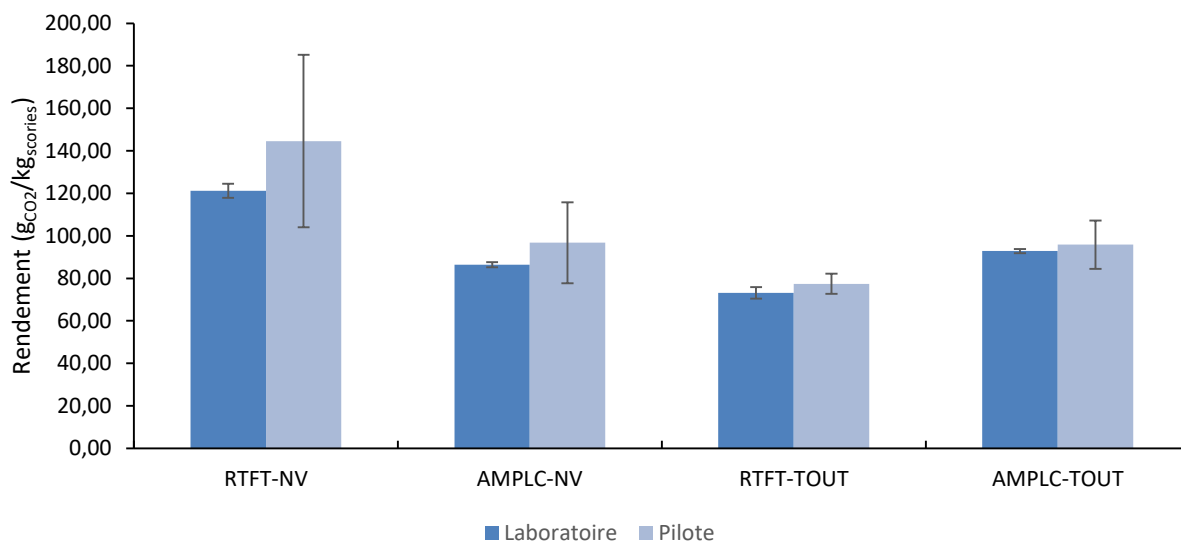


Figure 6.11 Comparaison entre les rendements à l'échelle laboratoire et pilote (mode semi-continu)

Une légère amélioration des rendements est remarquée en passant de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote. Toutefois, les tests statistiques ont montré que ces différences, pour tous les échantillons, sont non significatives (annexe VI). En effet, des écarts-types élevés sont observés pour les essais à l'échelle pilote. Ceci est dû aux différentes sources d'erreur détaillées à la section 5.7, et principalement l'instabilité et le manque d'exactitude du débit du gaz entrant dans la cuve du réacteur.

La réalisation des essais à l'échelle pilote a néanmoins montré une reproductibilité correcte des résultats malgré le facteur d'échelle mis en jeu. Les rendements de captage du CO₂ au réacteur de 18,7 L sont utilisés dans la modélisation des procédés sur Aspen Plus ; soit 144 gCO₂/kg_{scories} pour RTFT et 96 gCO₂/kg_{scories} pour AMPLC.

L'effet de la recirculation du filtrat sur le rendement n'a pas été étudié dans le présent projet. Cependant, les travaux de *Kemache et al.* (2016) portant sur la carbonatation de serpentine à l'échelle pilote ont montré que la recirculation du filtrat a permis de favoriser la précipitation de carbonates. Ceci est expliqué par l'accumulation des ions Mg²⁺ et HCO₃⁻ ce qui permet d'atteindre plus rapidement la sursaturation (*Kemache et al.*, 2016). Cet aspect devra être validé par des travaux complémentaires en utilisant les scories.

6.7 Résultats de la modélisation

6.7.1 Optimisation énergétique

Malgré la prise en compte de l'aspect énergétique lors de l'étape d'optimisation au laboratoire, le chauffage de la réaction demeure nécessaire pour améliorer le rendement de carbonatation. En effet, les températures minimales choisies sont 54°C pour les scories de RTFT et 67°C pour les scories d'AMPLC. Grâce à la modélisation des procédés par Aspen Plus, il a été possible de dépasser ces températures sans consommer d'énergie, et ce en récupérant de la chaleur à partir des fumées industrielles. La récupération énergétique se produit au sein d'un seul échangeur de chaleur dimensionné pour échanger 2,8 GJ/h. Les surfaces d'échange estimées sont 167 m² pour RTFT et 157 m² pour AMPLC. Cette énergie est récupérée par l'eau du procédé qui est mélangée avec de l'eau chaude recirculée et le solide broyé pour former la pulpe réactive. L'injection du gaz chaud issu de l'étape de compression participe aussi à l'élévation de la température de la réaction.

La température au sein du réacteur a atteint 74°C et 80°C pour les procédés de RTFT et AMPLC, respectivement. Ces températures, bien supérieures aux températures minimales requises, sont aussi obtenues grâce à l'aspect exothermique de la réaction de carbonatation, exprimée dans la modélisation par la réaction de portlandite avec le dioxyde de carbone ($\Delta H_r = -68 \text{ kJ/mol}$ (Lackner *et al.*, 1995)).

En négligeant cette chaleur dégagée par la réaction, des températures de 59°C pour RTFT et 68°C pour AMPLC sont obtenues au sein du réacteur. Ces températures répondent aussi aux conditions opératoires exigées.

L'obtention de valeurs de température supérieures à celles optimisées au laboratoire permettrait d'avoir de meilleurs rendements de carbonatation. Toutefois, ceci n'a pas été pris en compte pour éviter toute surestimation du taux de captage du CO₂.

Le tableau 6.7 résume les principaux résultats des flux de matière dans les deux modélisations. Les bilans de masse des modélisations sont présentés à l'annexe VII.

La création de ces modèles sur Aspen Plus a permis aussi de déterminer les besoins énergétiques des différentes étapes du procédé. Ces résultats, exprimés en kWh/t scories traitée, sont présentés dans la figure 6.12. Ce graphique montre aussi l'énergie nécessaire pour chauffer la réaction qui a été récupérée grâce à l'étape de l'échange thermique. Cette énergie représente

68,4 % de la demande totale en énergie du procédé RTFT et 41,3 % de la demande énergétique du procédé AMPLC.

Tableau 6.7 Principaux Flux de matière dans les modélisations

| Flux | Description | RTFT | | | AMPLC | | |
|----------|-------------------------|--------|---------|----------------|--------|---------|----------------|
| | | T (°C) | P (bar) | Débit m. (t/h) | T (°C) | P (bar) | Débit m. (t/h) |
| GAZ-IN | Entrée du gaz | 200,0 | 1,0 | 17,3 | 200,0 | 1,0 | 17,3 |
| GAZ-0 | Gaz refroidi | 30,0 | 0,9 | 17,3 | 30,0 | 0,9 | 17,3 |
| GAZ-1 | Gaz comprimé | 127,3 | 3,8 | 17,3 | 151,5 | 12,0 | 17,3 |
| WATER-IN | Entrée de l'eau | 19,0 | 1,0 | 12,9 | 19,0 | 1,0 | 12,7 |
| WATER-0 | Eau chauffée | 73,6 | 2,0 | 12,9 | 74,5 | 2,0 | 12,7 |
| RECYC-1 | Eau recirculée | 68,4 | 2,0 | 70,3 | 73,7 | 2,0 | 70,6 |
| WATER-1 | Mélange d'eau | 69,2 | 1,0 | 83,2 | 73,9 | 2,0 | 83,3 |
| SOLID-IN | Entrée de scories | 5,5 | 1,0 | 10,0 | 5,5 | 1,0 | 10,0 |
| CRUSHED1 | Scories broyées | 5,5 | 1,0 | 10,0 | 5,5 | 1,0 | 10,0 |
| PULP-1 | Pulpe formée | 67,8 | 3,8 | 93,2 | 72,1 | 12,0 | 93,3 |
| MIX-1 | Mélange au réacteur | 73,5 | 3,8 | 110,5 | 80,1 | 12,0 | 110,6 |
| G-PRG1 | Sortie du gaz | 73,5 | 3,8 | 16,8 | 80,1 | 12,0 | 16,3 |
| MIX-2 | Pulpe après réaction | 73,5 | 1,0 | 93,7 | 80,1 | 12,0 | 94,2 |
| SOL-CAR | Solide carbonaté humide | 67,8 | 1,0 | 15,5 | 73,7 | 1,0 | 15,2 |

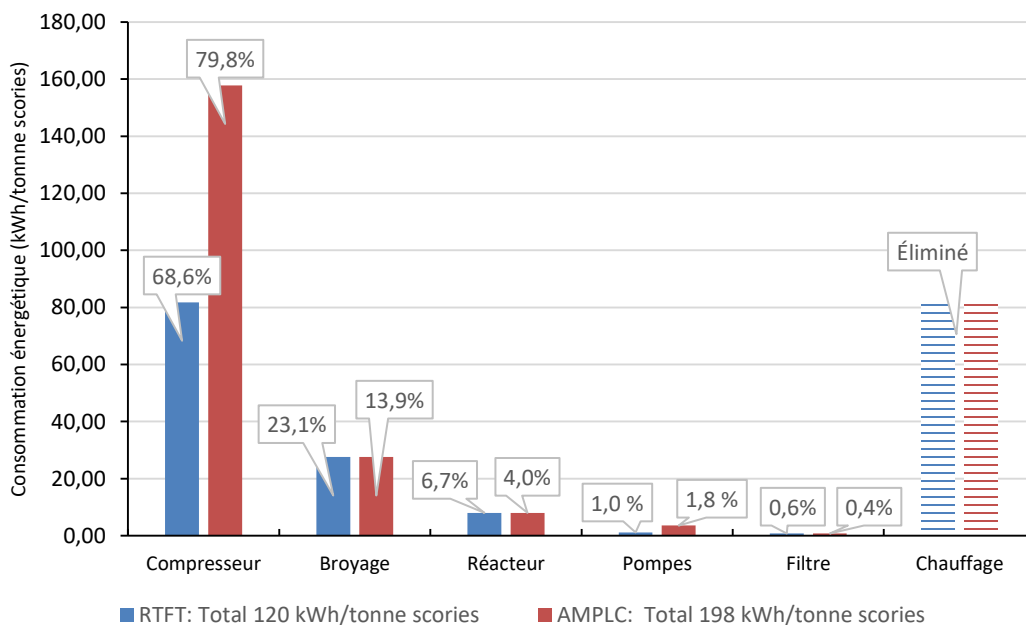


Figure 6.12 Consommation énergétique des équipements fournie par Aspen Plus (Filtre et Réacteur : Données de Aspen Process Economic Analyser)

Pour les deux procédés, la compression du gaz représente l'étape la plus énergivore consommant 68,4 % de la demande totale en énergie pour RTFT et 79,9 % pour AMPLC.

Ceci a été aussi mentionné dans la littérature : *Yamasaki et al.* (2006) ont étudié un procédé de séquestration du CO₂ par des déchets de ciment. L'étape de compression du gaz 100 % CO₂ jusqu'à une pression de 30 bar a été responsable de 53 % de la consommation d'énergie (*Yamasaki et al.*, 2006). L'étude de *Huijgen et al.* (2006) d'un procédé de carbonatation de wollastonite et de scories a aussi mentionnée que l'étape de compression du gaz 100 % CO₂ jusqu'à 20 bar consomme, respectivement, 29,3 % et 34,3 % de la demande totale l'électricité (*Huijgen et al.*, 2006).

Néanmoins, la demande énergétique de l'étape de compression dans la présente étude est supérieure aux valeurs citées dans ces publications. Ceci est dû à l'utilisation d'un gaz dilué contenant seulement 10 % v/v CO₂. La majeure partie de l'énergie consommée par le compresseur ne sert donc qu'à la compression de l'air non réactif. En effet, lors de l'injection d'un gaz 100 % CO₂, la consommation énergétique du compresseur passe à 8,43 kWh/t scories pour RTFT (18,4 % de la consommation totale) et 15,82 kWh/t scories pour AMPLC (28,4 % de la consommation totale).

6.7.2 Rendement Net de captage du CO₂

Les rendements Net de Captage du CO₂ pour les deux procédés sont présentés dans le tableau 6.8. L'utilisation de l'hydro-électricité et l'absence de l'étape de transport ont permis d'avoir de faibles taux d'émission du CO₂.

Tableau 6.8 Rendements Net de Captage du CO₂

| | Consommation (kWh/t scories) | Émission du CO ₂ (kg _{CO2} /t scories) | Rendement (kg _{CO2} /t scories) | Rendement Net (kg _{CO2} /t scories) |
|-------|---------------------------------|---|---|---|
| RTFT | 119,22 | 2,47 | 140,00 | 137,53 (-1,76 %) |
| AMPLC | 197,61 | 4,09 | 96,00 | 91,91 (-4,27 %) |

6.8 Résultats de l'étude économique

6.8.1 Coûts d'équipements

Les coûts estimés des équipements pour les deux procédés sont présentés dans la figure 6.13.

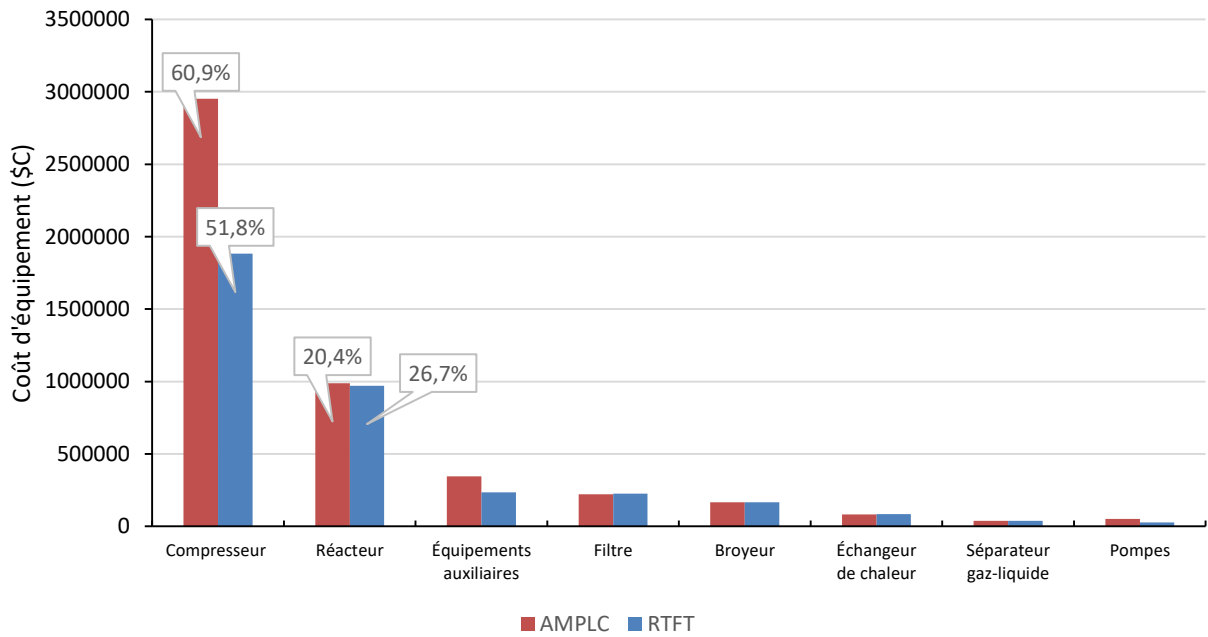


Figure 6.13 Coûts des équipements en Dollar canadien

Le graphique montre que le coût du compresseur, pour les deux cas étudiés, représente plus que 50 % du coût total des équipements. Ceci est aussi lié à l'utilisation d'un gaz dilué (10 % v/v CO₂) d'où la nécessité d'investir dans des compresseurs volumineux. La migration vers un procédé à pression atmosphérique permettra donc de réduire significativement l'investissement sur les équipements ainsi que la consommation énergétique totale.

6.8.2 Coût de production

Les coûts de production fournis par l'outil « Aspen Process Economic Analyser » sont résumés dans le tableau 6.9. Les détails de calcul du coût du Capital et du coût d'opération sont présentés en Annexe VIII.

Tableau 6.9 Coûts de production en Dollar canadien

| Coût / revenu (\$ CA) | | | | | | |
|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| | RTFT | | | AMPLC | | |
| | Par tonne de scories traitée | Par tonne du CO ₂ captée | Total | Par tonne de scories traitée | Par tonne du CO ₂ captée | Total |
| Coût du capital (CAPEX) | - | - | 13 065 526 | - | - | 14 895 342 |
| Coût d'opération (OPEX) | 33 | 231 | 2 796 648 | 39 | 408 | 3 291 811 |
| Coût annuel de production | 44 | 307 | 3 711 235 | 52 | 538 | 4 334 485 |
| Revenus (CO ₂) | 3 | 22 | 263 841 | 2 | 22 | 181 038 |
| Revenus (scories carbonatées) | 16 | 113 | 1 363 911 | 16 | 167 | 1 342 173 |
| Rentabilité | -25 | -172 | -2 083 483 | -34 | -349 | -2 811 275 |

Les coûts de production calculés sont de 307 \$ CA/t CO₂ dans le cas de RTFT et 538 \$ CA/t CO₂ pour AMPLC. De plus, la rentabilité est absente pour les deux procédés. En effet, les valeurs d'OPEX obtenues sont relativement élevées comparées à d'autres procédés de séquestration du CO₂.

Pasquier et al. (2016) ont étudié un procédé de carbonatation de serpentine activée thermiquement. Les coûts de production présentés varient entre 97 et 129 \$ US/t CO₂ captée. Toutefois, ces coûts ont été obtenus pour une usine traitant 200 t résidus/h versus 10 t scories/h pour la présente étude (*Pasquier et al.*, 2016). De même, de faibles revenus sont obtenus vu l'absence d'un produit de haute valeur ajoutée (15 \$ CA/t scories carbonatées) toujours en comparant avec la même étude (275 \$ US/t MgCO₃).

L'effet du facteur échelle et celui des prix de vente de produits sur la rentabilité du procédé sont investigués dans les deux paragraphes à suivre.

6.8.3 Effet de la capacité de l'usine

La variation du coût du procédé en fonction de la capacité de l'usine est présentée à la figure 6.14.

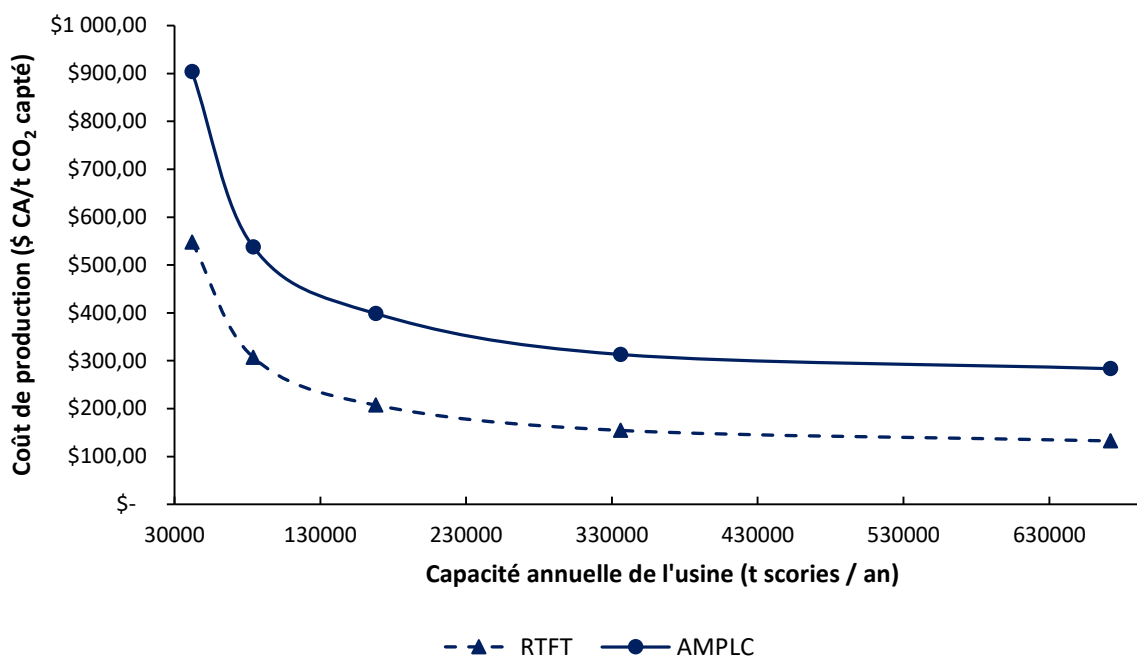


Figure 6.14 Effet du facteur d'échelle sur le coût de production

L'augmentation de la capacité de l'usine permet de réduire les coûts de production. En traitant 168 000 t scories/an au lieu de 84 000 t scories/an, le coût du procédé passe de 307 à 207 \$ CA/t CO₂ pour RTFT et de 538 à 399 \$ CA/t CO₂ pour AMPLC. L'agrandissement supplémentaire de l'usine au-delà de 200 000 t scories/ an a peu d'impact sur le coût du procédé.

Le choix d'une capacité de 84 000 t scories/an est basé sur la production annuelle de chacune des deux aciéries. Cette production n'est pas stable et varie d'une année à l'autre (Annexe II). En 2018, RTFT a produit 85 000 tonnes de scories dont seulement 52 000 tonnes sont non valorisées. AMPLC a produit, quant à elle, 367 000 tonnes de scories en 2018, mais seulement 77 000 tonnes n'ont pas été valorisées.

L'augmentation de la capacité de l'usine de carbonatation reste donc une option envisageable dans le cas de l'inclusion des scories déjà valorisées ou la construction d'une usine commune.

6.8.4 Effet du prix des produits

Le faible prix de vente de produits (scories carbonatées, crédit Carbone) est l'un des facteurs les plus importants inhibant la rentabilité du procédé. La figure 6.15 montre la variation des profits des deux procédés en fonction du prix de vente de scories carbonatées et de la valeur du crédit de carbone. Étant donné que les scories carbonatées représentent le produit principal du procédé de carbonatation, le profit a été exprimé en \$ CA/t scories traitée.

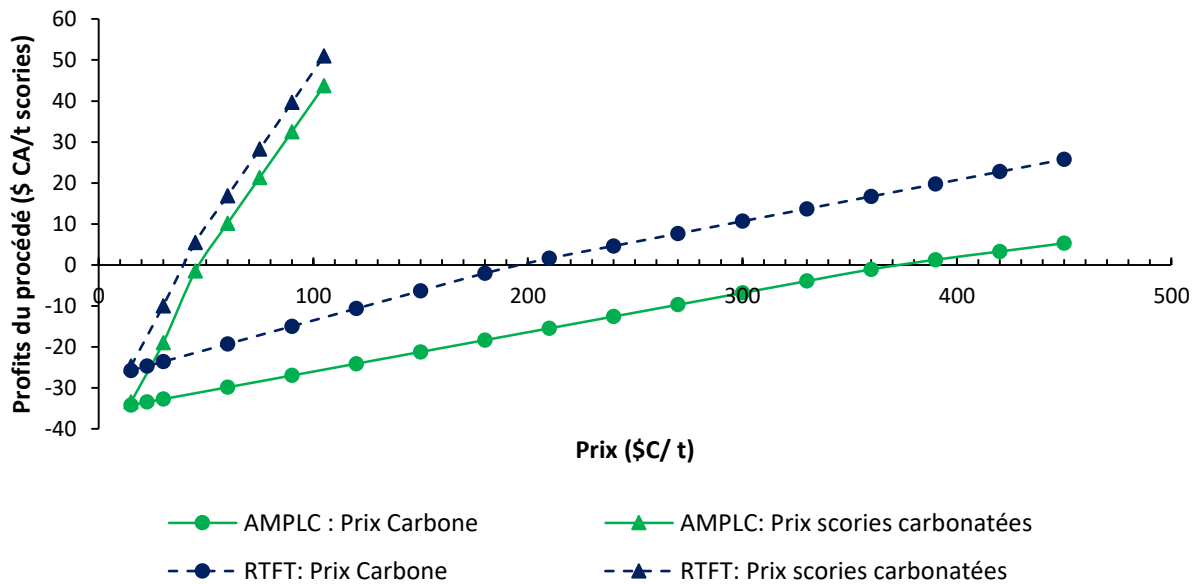


Figure 6.15 Effet des prix de vente de produits
(Scénario de base : 15 \$ CA / t scories carbonatées et 22,46 \$ CA/ t CO₂ captée)

Les courbes montrent que la rentabilité des procédés est plus sensible au prix de vente de scories carbonatées que de celui de dioxyde de carbone. Ceci est dû à la faible quantité de CO₂ captée comparativement à la masse de scories traitée.

Pour RTFT, un prix de 40 \$ CA/t scories carbonatées ou 200 \$ CA/t CO₂ captée est nécessaire pour avoir un minimum de rentabilité. Pour AMPLC, ces prix minimums sont de 50 \$ CA/t scories carbonatées ou 370 \$ CA/t CO₂ captée.

Malgré l'augmentation continue du crédit de carbone estimé de 25 \$ en 2030 et 67 \$ en 2050 (MELCC, 2019a), la rentabilité du procédé dépend principalement de la valeur des scories carbonatées.

6.8.5 Effet de la concentration du CO₂

L'effet de l'utilisation d'un gaz 100% CO₂ sur la rentabilité des deux procédés a été étudié. Les mêmes pressions partielles du CO₂ ont été utilisées en gardant les mêmes rendements de carbonatation. Il a été considéré dans cette partie que le CO₂ est concentré à travers un procédé de captage de CO₂ dans des solvants aminés avec un coût de 81 \$ CA/tCO₂ (Ho *et al.*, 2011). Les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau 6.10.

Tableau 6.10 Coûts de production dans le cas d'un gaz 100% CO₂

| | Coût / revenu (\$ CA) | | | | | |
|----------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| | RTFT | | | AMPLC | | |
| | Par tonne de scories traitée | Par tonne de CO ₂ captée | Total | Par tonne de scories traitée | Par tonne de CO ₂ captée | Total |
| Coût du capital | - | - | 8 320 104 | - | - | 10 188 894 |
| Coût d'opération | 23 | 161 | 1 943 487 | 27 | 286 | 2 302 796 |
| Capture de CO₂ | 12 | 81 | 978 773 | 8 | 81 | 652 897 |
| Coût annuel de production | 42 | 290 | 3 504 668 | 44 | 455 | 3 668 915 |
| Revenus (CO ₂) | 3 | 22 | 263 841 | 2 | 22 | 181 038 |
| Revenus (scories carbonatées) | 16 | 113 | 1 363 911 | 16 | 167 | 1 342 173 |
| Rentabilité | -22 | -155 | -1 867 672 | -26 | -266 | -2 145 704 |

L'utilisation de CO₂ pur pour la carbonatation de scories a permis de baisser significativement les coûts d'opération pour les deux entreprises. Cette baisse est due à l'élimination des coûts relatifs à la compression du gaz dilué. Toutefois, les deux procédés demeurent non rentables. En effet, les faibles valeurs ajoutées des produits ainsi que la petite échelle de l'usine constituent les principaux obstacles économiques du procédé étudié.

Il est à noter que les travaux qui portent sur les procédés de captage de CO₂ par les amines utilisés pour ces calculs considèrent des usines d'une capacité de 2 MtCO₂/an (Ho *et al.*, 2011; Husebye *et al.*, 2012). Ceci permet de réduire les coûts de concentration de CO₂ rapportés dans la littérature. Dans le cas étudié, la quantité de CO₂ à utiliser dans le procédé de carbonatation ne dépasse pas 13 ktCO₂/an. Une valeur de 81\$ CA/tCO₂ pour concentrer une telle quantité de CO₂ est donc très certainement sous-estimée.

6.8.6 Conclusions et recommandations

L'étude économique réalisée a montré que les deux procédés développés risquent d'être non rentables pour les conditions opératoires et économiques testées. Toutefois, plusieurs voies d'amélioration sont possibles :

- Malgré l'optimisation du procédé qui a permis d'éliminer les besoins en énergie relatifs au chauffage de la réaction, l'étape de compression du gaz dilué représente un obstacle économique de point de vue consommation énergétique et aussi de point de vue investissement sur les équipements. La migration vers un procédé opérant à pression atmosphérique permettrait de surmonter ce problème. Récemment, *Tebbiche et al.* (2020) ont réussi à obtenir, dans une colonne à bulle opérée à pression atmosphérique, des rendements de captage du CO₂ comparables à ceux obtenus à haute pression (*Tebbiche et al.*, 2020).
- L'utilisation de toutes les scories produites et accumulées pour chaque entreprise ou la construction d'une usine commune permettra de baisser significativement le coût de production.
- Enfin, trouver une voie de valorisation à haute valeur ajoutée pour les scories est le facteur clé pour assurer la rentabilité du procédé.

Compte tenu de ces recommandations, un scénario optimal a été réalisé : une usine qui traite 20 t/h de scories a été étudiée. La réaction est supposée se produire à pression atmosphérique avec un rendement de 120 g_{CO₂}/kg_{scories} qui représente la moyenne des rendements des scories des deux entreprises. Le prix du CO₂ considéré est de 50 \$ CA la tonne et le prix de vente de scories est de 25 \$ CA/t scories carbonatées. Dans ce cas, le coût de production a baissé pour atteindre 151 \$ CA/t CO₂ captée. Le procédé est évalué comme rentable avec une période de retour sur investissement de 7 ans. Les détails de cette étude économique sont présentés dans le tableau 6.11.

Tableau 6.11 Étude économique pour le scénario optimal

| Paramètres | Unité | Par tonne de scories traîtée | Par tonne de CO ₂ captée | Total |
|---|--------|------------------------------------|---|---------------|
| Coût du capital | \$ CA | - | - | 10 337 210,86 |
| Coût d'opération | \$ CA | 14 | 115 | 2 315 923 |
| Coût annuel de production | \$ CA | 18 | 151 | 3 039 528 |
| Revenus (CO ₂) | \$ CA | 6 | 50 | 990 163 |
| Revenus (scories carbonatées) | \$ CA | 33 | 226 | 4 552 721 |
| Profit annuel | \$ CA | 11 | 88 | 1 752 350 |
| IRR | % | - | - | 22 % |
| Période de retour sur investissement | années | - | - | 6,96 |

7 Conclusion et perspectives

L'utilisation de différents types de scories d'acier, provenant des deux aciéries québécoises RTFT et AMPLC, pour la réduction des émissions industrielles de CO₂ a été étudiée. Deux procédés de carbonatation aqueuse directe ont été développés à l'échelle laboratoire et évalués par la suite à l'échelle pilote. Chacun de ces deux procédés a été modélisé afin de réaliser enfin une étude énergétique et économique.

Les résultats des essais préliminaires ont permis d'évaluer les potentiels des scories étudiées à séquestrer le dioxyde de carbone et de sélectionner les deux scories les plus réactives pour une étude plus approfondie. Cette étude a souligné des différences au niveau des mécanismes réactionnels mis en jeu ainsi qu'au niveau des rendements de carbonatation.

Deux mélanges de scories ont été créés afin de rassembler les résidus non valorisés de chacune des deux aciéries. L'influence de la température, du temps de la réaction et de la masse introduite du CO₂ a été investiguée pour chaque mélange de scories. Les résultats de cette étape ont montré le rôle important de la température de la réaction favorisant la précipitation des carbonates. Pour le mélange de scories d'AMPLC, l'effet de la durée de la réaction améliorant le rendement de la séquestration du CO₂ a été plus prononcé pour des températures élevées. La masse introduite du CO₂ n'a pas eu un effet significatif sur le rendement. Pour le mélange de scories de RTFT, le rendement de la réaction a atteint sa valeur maximale après une durée de 25 min et la carbonatation a été favorisée par l'augmentation de la masse du CO₂ au sein du réacteur. Les conditions optimales sélectionnées en minimisant les températures appliquées sont 30 min de réaction à 67°C et 3 g du CO₂ pour AMPLC et 25 min de réaction à 54°C et 3 g du CO₂ pour RTFT.

La migration du mode discontinu vers un procédé en mode semi-continu a permis de baisser significativement les pressions au sein du réacteur. Un rendement de $119,73 \pm 5,99 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ pour les scories d'AMPLC a été obtenu à une pression de 160 psig alors qu'une pression de 40 psig était suffisante pour avoir un rendement de $127,44 \pm 2,14 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{scories}}$ pour les scories de RTFT. Ces conditions opératoires ont été évaluées par la suite dans un réacteur de 18,7 L. Aucune différence significative n'a été observée en comparant les résultats de carbonatation à l'échelle laboratoire et pilote.

La modélisation sur Aspen Plus a permis d'optimiser énergétiquement les deux procédés de carbonatation en éliminant les besoins énergétiques relatifs au chauffage de la réaction. Ceci a

été réalisé à travers la récupération de la chaleur à partir des gaz industriels. La modélisation a permis aussi de déterminer les consommations énergétiques totales des procédés. Pour les deux cas, la compression du gaz dilué (10% v/v CO₂) a été l'étape la plus énergivore.

Les résultats de l'étude économique ont montré que la rentabilité des procédés dépend principalement de l'échelle de l'usine et du prix de vente des scories carbonatées. Les coûts annuels de production sont 307 \$ CA/t CO₂ dans le cas de RTFT et 538 \$ CA/t CO₂ pour AMPLC. Ces coûts, relativement élevés par rapport à la littérature, peuvent être réduits significativement en éliminant l'étape de compression et en augmentant la capacité de l'usine.

La présente étude a permis d'avoir des rendements de séquestration de CO₂ comparables aux études antérieures tout en adoptant des conditions simples et modérées. La modélisation par outils informatiques a permis aussi de réduire la consommation énergétique des procédés. Toutefois, des améliorations restent possibles au niveau des conditions opératoires appliquées. En effet, la migration vers un procédé opérant à pression atmosphérique (ex. colonne à bulles) permettrait de réduire significativement le coût du procédé. Le rapport Solide/Liquide et la granulométrie sont aussi parmi les paramètres importants affectant la réactivité des scories qui peuvent être optimisés dans des travaux futurs. Il est aussi recommandé d'évaluer, expérimentalement, l'effet de la recirculation du filtrat sur le rendement de la réaction.

La valorisation des scories carbonatées est en cours d'étude par le Centre De Transfert Technologique en Écologie Industrielle (CTTÉI). Trouver une voie de valorisation à haute valeur ajoutée permettra d'améliorer la rentabilité du procédé.

8 RÉFÉRENCES

- Astier J (2005) Métaux ferreux : Élaboration du métal primaire, Réduction directe. *Techniques de l'ingénieur, France M7580 V4*.
- Baciocchi R, Costa G, Di Gianfilippo M, Poletini A, Pomi R & Stramazzo A (2015) Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO₂ uptake and effects on mineralogy. *Journal of Hazardous Materials* 283:302-313.
- Baciocchi R, Costa G, Di Bartolomeo E, Poletini A & Pomi R (2010) Carbonation of Stainless Steel Slag as a Process for CO₂ Storage and Slag Valorization. *Waste and Biomass Valorization* 1(4):467-477.
- Baciocchi R, Costa G, Poletini A & Pomi R (2009) Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage. *Energy Procedia* 1(1):4859-4866.
- Back M, Kuehn M, Stanjek H & Peiffer S (2008) Reactivity of Alkaline Lignite Fly Ashes Towards CO₂ in Water. *Environmental Science & Technology* 42(12):4520-4526.
- Bhola V, Swalaha F, Ranjith Kumar R, Singh M & Bux F (2014) Overview of the potential of microalgae for CO₂ sequestration. *International Journal of Environmental Science and Technology* 11(7):2103-2118.
- Björklöf T & Zevenhoven R (2012) Energy efficiency analysis of CO₂ mineral sequestration in magnesium silicate rock using electrochemical steps. *Chemical Engineering Research and Design* 90(10):1467-1472.
- Bobicki ER, Liu Q, Xu Z & Zeng H (2012) Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science* 38(2):302-320.
- Bonenfant D, Kharoune L, Sauve S, Hausler R, Niquette P, Mimeault M & Kharoune M (2008) CO₂ Sequestration Potential of Steel Slags at Ambient Pressure and Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(20):7610-7616.
- Bonfils B (2012) *Mécanismes et verrous de la carbonatation minérale du CO₂ en voie aqueuse*. Université de Toulouse, France, 185 p.
- Carlson, E. C. (1996) Don't Gamble with Physical Properties for simulations. *Chem. Eng. Prog.* 92(10):35-46.
- CCNUCC (2015) Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques. Présentation de la CPDN du Canada devant la CCNUCC. 4 p. Disponible à: [https://www4.unfccc.int/sites/ndcstaging/PublishedDocuments/Canada First/CPDN - Canada - Français.pdf](https://www4.unfccc.int/sites/ndcstaging/PublishedDocuments/Canada%20First/CPDN%20Canada%20Français.pdf)
- Chang EE, Pan S-Y, Chen Y-H, Tan C-S & Chiang P-C (2012) Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed. *Journal of Hazardous Materials* 227-228:97-106.
- Cholewinski A & Leonenko Y (2013) Ex-situ Dissolution of CO₂ for Carbon Sequestration. *Energy Procedia* 37:5427-5434.
- Climate-Data (2019) Climat Solel-Tracy. Disponible à: <https://fr.climate-data.org/amerique-du-nord/canada/quebec/sorel-tracy-54380> (Consulté le: 1 août 2019).
- Costa G, Poletini A, Pomi R, Stramazzo A & Zingaretti D (2017) Energetic assessment of CO₂ sequestration through slurry carbonation of steel slag: a factorial study. *Greenhouse Gases: Science and Technology* 7(3):530-541.
- Cuéllar-Franca RM & Azapagic A (2015) Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO₂ Utilization* 9:82-102.
- De Choudens-Sánchez V & González LA (2009) Calcite and Aragonite Precipitation Under Controlled Instantaneous Supersaturation: Elucidating the Role of CaCO₃ Saturation State

- and Mg/Ca Ratio on Calcium Carbonate Polymorphism. *Journal of Sedimentary Research* 79(6):363-376.
- Eloneva S, Teir S, Salminen J, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2008) Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy* 33(9):1461-1467.
- Energy Information Administration (US) (2016) International Energy Outlook 2016. Government Publications Office (Éds.). Government Printing Office, USA, 0484(2016), 273 p.
- Environnement Canada (2018) Rapport d'inventaire national 1990-2016: sources et puits de gaz à effet de serre au Canada, Sommaire. Canada, 16 p.
- European Commission (2019) The potential for CCS and CCUS in Europe: Report to the thirty second meeting of the European gas regulatory forum. Spain, Madrid, 47 p.
- Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, da Silva EGP, Portugal LA, dos Reis PS, Souza AS & dos Santos WNL (2007) Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597(2):179-186.
- Flues F.S, Rubbelke DTG & Vogele S (2013) Energy Efficiency and Industrial Output: The Case of the Iron and Steel Industry. ZEW-Centre for European Economic Research Discussion Paper 13(101):26.
- Fritsch International (2018) Grinding reports: Slag. Disponible à: https://www.fritsch-international.com/sample-preparation/grinding-reports/report-details/?no_cache=1&protokoll=319 (Consulté le: 26 novembre 2018).
- Ghacham AB, Pasquier L-C, Cecchi E, Blais J-F & Mercier G (2016) CO₂ sequestration by mineral carbonation of steel slags under ambient temperature: parameters influence, and optimization. *Environmental Science and Pollution Research* 23(17):17635-17646.
- Global Carbon Atlas (2019) Global Carbon Atlas: CO₂ emissions. Disponible à: <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions> (Consulté le: 5 janvier 2020).
- Gouvernement du Canada (2019). Potentiels de réchauffement planétaire. Disponible à: <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/changements-climatiques/emissions-gaz-effet-serre/orientation-quantification/potentiels-rechauffement-planetaire.html> (Consulté le: 4 janvier 2020).
- Hendrik, G. van oss (2017) 2015 Minerals Yearbook: Slag-Iron and Steel. US Geological Survey, Washington, 10 p.
- Ho MT, Allinson GW & Wiley DE (2011) Comparison of MEA capture cost for low CO₂ emissions sources in Australia. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(1):49-60.
- Huijgen WJJ (2007) *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation*. Ph.D (Energy research Centre of the Netherlands (ECN)), 232 p.
- Huijgen WJJ, Ruijg GJ, Comans RNJ & Witkamp G-J (2006) Energy Consumption and Net CO₂ Sequestration of Aqueous Mineral Carbonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(26):9184-9194.
- Huijgen WJJ, Witkamp, GJ & Comans RNJ (2005) Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environmental Science & Technology* 39(24):9676-9682.
- Humbert PS & Castro-Gomes J (2019) CO₂ activated steel slag-based materials: A review. *Journal of Cleaner Production* 208:448-457.
- Huntzinger DN, Gierke JS, Kawatra SK, Eisele TC & Sutter LL (2009) Carbon Dioxide Sequestration in Cement Kiln Dust through Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology* 43(6):1986-1992.
- Husebye J, Brunsvold AL, Roussanaly S & Zhang X (2012) Techno Economic Evaluation of Amine based CO₂ Capture: Impact of CO₂ Concentration and Steam Supply. *Energy Procedia* 23:381-390.
- Hydro Québec (2020) Taux d'émission de GES associés à l'électricité d'Hydro-Québec. Disponible à: <https://www.hydroquebec.com/developpement-durable/documentation-specialisee/taux-emission-ges.html> (Consulté le: 4 mars 2020).

- Ibrahim MH, Benamor A, Al-Sobhi SS & Zhang Z (2019) Carbon Mineralization by Reaction with Steel-Making Waste: A Review. *Processes* 7(2):115.
- IPCC (2018) Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change. pp 674-684. doi: 10.1002/9780470996621.ch50.
- IPCC (2014) Changements climatiques 2014: Rapport de synthèse. Contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. Genève, Suisse, 161 p.
- IPCC (2005) Intergovernmental Panel on Climate Change. Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide, IPCC Special Report on Carbon dioxide Capture and Storage. pp 319-338.
Disponible à: http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_chapter7.pdf.
- Johnston J (1915) The solubility-product constant of calcium and magnesium carbonates. *Journal of the American Chemical Society* 37(9):2001-2020.
- Kemache N, Pasquier L-C, Mouedhen I, Cecchi E, Blais J-F & Mercier G (2016) Aqueous mineral carbonation of serpentinite on a pilot scale: The effect of liquid recirculation on CO₂ sequestration and carbonate precipitation. *Applied Geochemistry* 67:21-29.
- Khoo HH, Bu J, Wong RL, Kuan SY & Sharratt PN (2011) Carbon capture and utilization: Preliminary life cycle CO₂, energy, and cost results of potential mineral carbonation. *Energy Procedia* 4:2494-2501.
- King Instrument Company (2019) Correction Factor. Disponible à: <https://kicsizer.azurewebsites.net/> (Consulté le: 1 août 2019).
- Kratz, M. (1999) Électrothermie industrielle : Fours à arc. *Techniques de l'ingénieur, France* D5920.
- Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce EL & Sharp DH (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20(11):1153-1170.
- Lekakh SN, Rawlins CH, Robertson DGC & Richards VL (2008) Kinetics of aqueous leaching and carbonization of steelmaking slag. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science* 39(1): 125-134.
- Masson, J.-M. (2006) Fonderies et moulages des alliages. *Techniques de l'ingénieur, France* M3625.
- Mejri W, Korchef A, Tlili M & Ben Amor M (2014) Effects of temperature on precipitation kinetics and microstructure of calcium carbonate in the presence of magnesium and sulphate ions. *Desalination and Water Treatment* 52(25-27):4863-4870.
- MELCC (2019a) Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Trajectoires de réduction d'émissions de GES du Québec - Horizons 2030 et 2050. 117 p. Disponible à: <http://www.environnement.gouv.qc.ca/changementsclimatiques/trajectoires-emissions-ges.pdf>.
- MELCC (2019b) Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Système de plafonnement et d'échange de droits d'émission de gaz à effet de serre du Québec et programme de plafonnement et d'échange de la Californie: Vente aux enchères conjointe n°21 de novembre 2019: Rapport sommaire des résultats. 8 p.
- MELCC (2018) Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Inventaire québécoise des émissions de gaz à effet de serre en 2016 et leur évolution depuis 1990. 40 p. Disponible à: <http://www.environnement.gouv.qc.ca/changements/ges/2016/Inventaire1990-2016.pdf>.
- Mo L, Zhang F, Deng M, Jin F, Al-Tabbaa A & Wang A (2017) Accelerated carbonation and performance of concrete made with steel slag as binding materials and aggregates. *Cement and Concrete Composites* 83:138-145.

- Nations Unies (1998) Protocole de Kyoto, Convention-cadre des nations unies sur les changements climatiques (CCNUCC). 23 p. Disponible à : <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpfrench.pdf>.
- O'Connor, W. K., Dahlin, D. C., Nilsen, D. N., Rush, G. E., Walters, R. P., et Turner, P. C. (2000). CO₂ Storage in solid Form: A Study of Direct Mineral Carbonation (No. DOE/ARC-2000-011). Albany Research Center (ARC), Albany, OR, 7 p.
- Olajire AA (2013) A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109:364-392.
- Pan S-Y, Lorente Lafuente AM & Chiang P-C (2016) Engineering, environmental and economic performance evaluation of high-gravity carbonation process for carbon capture and utilization. *Applied Energy* 170:269-277.
- Pan S-Y, Chang EE & Chiang P-C (2012) CO₂ Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications. *Aerosol and Air Quality Research* 12(5):770-791.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50:147-157.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied Geochemistry* 50:66-73.
- Perry, R. H. et Green, D. W. (1998) Perry's Chemical Engineers' Handbook. McGraw-Hill, New York, 2641 p.
- Pokrovsky OS (1998) Precipitation of calcium and magnesium carbonates from homogeneous supersaturated solutions. *Journal of Crystal Growth* 186(1):233-239.
- Polettini A, Pomi R & Stramazzo A (2016a) CO₂ sequestration through aqueous accelerated carbonation of BOF slag: A factorial study of parameters effects. *Journal of Environmental Management* 167:185-195.
- Polettini A, Pomi R & Stramazzo A (2016b) Carbon sequestration through accelerated carbonation of BOF slag: Influence of particle size characteristics. *Chemical Engineering Journal* 298:26-35.
- Radenović A, Malina J & Sofilić T (2013) - Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent. *Advances in Materials Science and Engineering* 2013: 6, doi: 10.1155/2013/198240
- Sipilä, J., Teir, S. et Zevenhoven, R. (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007. Report VT, 52 p. doi: 10.1080/00908310600628263.
- Steiler, J. (2017) Haut fourneau - Bases théoriques. *Techniques de l'ingénieur, France* M7400.
- Stumm W & Morgan JJ (1996) Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. 3rd edition. John Wiley and Sons, New York, 1022 p.
- Tebbiche, I., Pasquier, L.C., Mercier, G., Blais, J.F., & Kentish, S. (2020) Thermally activated serpentine leaching under flue gas conditions in a bubble column reactor operated at ambient pressure and temperature. *Hydrometallurgy* (accepté mars 2020).
- Uibu M, Kuusik R, Andreas L & Kirsimäe K (2011) The CO₂-binding by Ca-Mg-silicates in direct aqueous carbonation of oil shale ash and steel slag. *Energy Procedia* 4:925-932.
- Ukwattage NL, Ranjith PG & Li X (2017) Steel-making slag for mineral sequestration of carbon dioxide by accelerated carbonation. *Measurement* 97:15-22.
- Ukwattage NL, Ranjith PG, Yellishetty M, Bui HH & Xu T (2015) A laboratory-scale study of the aqueous mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. *Journal of Cleaner Production* 103:665-674.
- Wagner, J. R., Mount, E. M. et Giles, H. F. (2004) Extrusion: the definitive processing guide and handbook, Design of Experiments. *William Andrew Publishing*:291-308.

- World Steel Association (2020) World Steel Association: About steel. Disponible à: <https://www.worldsteel.org/about-steel.html> (Consulté le: 10 janvier 2020).
- World Steel Association (2019). World Steel in Figures 2019. World Steel Association, 30 p. Disponible à: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:96d7a585-e6b2-4d63-b943-4cd9ab621a91/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202019.pdf>.
- World Steel Association (2018) FACT SHEET Steel industry co-products. 2 p. Disponible à: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:1b916a6d-06fd-4e84-b35d-c1d911d18df4/Fact_By-products_2018.pdf.
- World Steel Association (2013) Overview of the steelmaking process. 1 p. Disponible à: https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:177c8e5c-e02a-4e08-9dc6-cce7372b41c2/Overview+of+the+Steelmaking+Process_poster.pdf
- Yamasaki A, Iizuka A, Kakizawa M, Katsuyama Y, Nakagawa M, Fujii M, Kumagai K & Yanagisawa Y (2006) Development of a carbon sequestration process by the carbonation reaction of waste streams containing calcium or magnesium. 5th Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, Alexandria, Virginia, USA. Disponible à: http://www.alrc.doe.gov/publications/proceedings/06/carbon-seq/Tech_Session_088.pdf.
- Yi H, Xu G, Cheng H, Wang J, Wan Y & Chen H (2012) An Overview of Utilization of Steel Slag. *Procedia Environmental Sciences* 16:791-801.

9 ANNEXE I : Aperçu des procédés de fabrication de l'acier

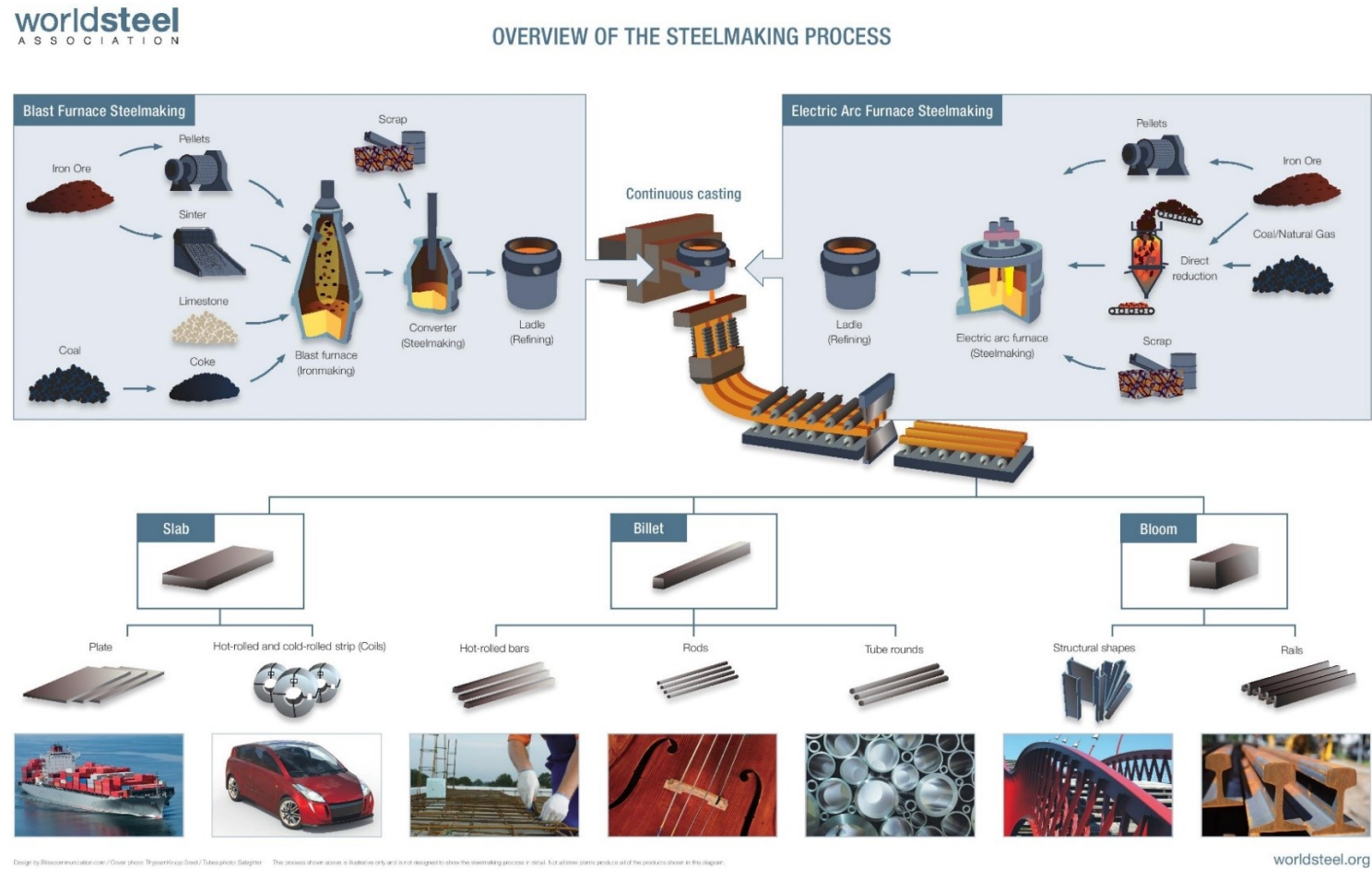


Figure 9.1 Aperçu des différents procédés de fabrication de l'acier
(World Steel Association, 2013)

10 ANNEXE II : Production annuelle de scories en 2014 et 2018

Tableau 10.1 Production annuelle de scories en 2014 et 2018

| RTFT | RTFT-TOUT: Toutes les scories | | | | |
|---------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------|--------|
| | Scories | Provenance | Tonnage (t/an) | | |
| | | | 2014 | 2018 | |
| | ID1 | Transporteur de Poche | 27000 | 37000 | |
| | ID2 | Four de réduction | 48000 | 33000 | |
| | ID10 | Four poche | 50000 | 15000 | |
| | Total | | 125000 | 85000 | |
| RTFT | RTFT-NV: Scories non valorisées | | | | |
| | Scories | Provenance | Tonnage (t/an) | | |
| | | | 2014 | 2018 | |
| | | ID1 | Transporteur de Poche | 27000 | 37000 |
| | | ID10 | Four poche | 50000 | 15000 |
| | | Total | | 77000 | 52000 |
| | AMPLC | AMPLC-TOUT: Toutes les scories | | | |
| Scories | | Provenance | Tonnage (t/an) | | |
| | | | 2014 | 2018 | |
| | | ID3 | Four de fusion | 68000 | 68000 |
| | | ID8 | Four de fusion | 180000 | 220000 |
| | | ID12 | Four poche | 27000 | 22000 |
| | | ID13 | Four poche billette | 23000 | 28000 |
| | | ID14 | Four poche brame | 27000 | 29000 |
| | | Total | | 325000 | 367000 |
| AMPLC | | AMPLC-NV: Scories non valorisées | | | |
| | | Scories | Provenance | Tonnage (t/an) | |
| | | | | 2014 | 2018 |
| | | | ID12 | Four poche | 27000 |
| | | ID13 | Four poche billette | 23000 | 28000 |
| | | ID14 | Four poche brame | 27000 | 29000 |
| | | Total | | 77000 | 79000 |

11 ANNEXE III : Effet de la durée de broyage sur la granulométrie

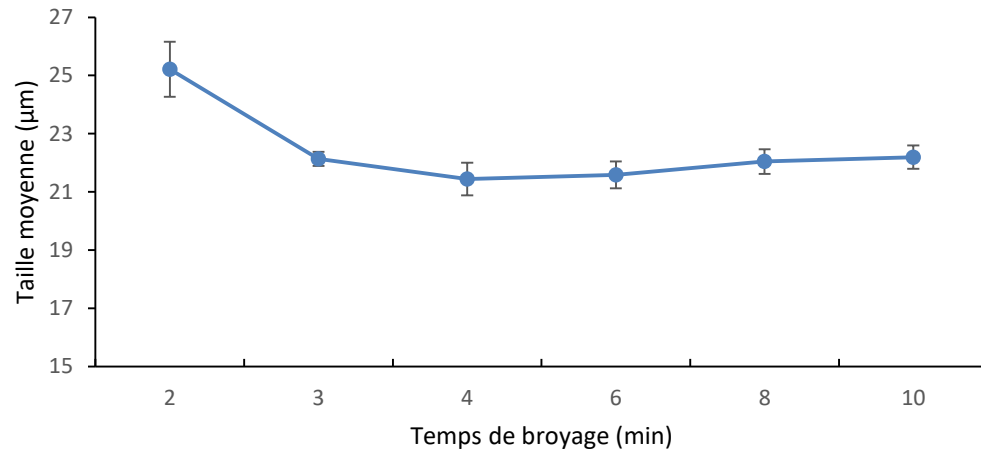
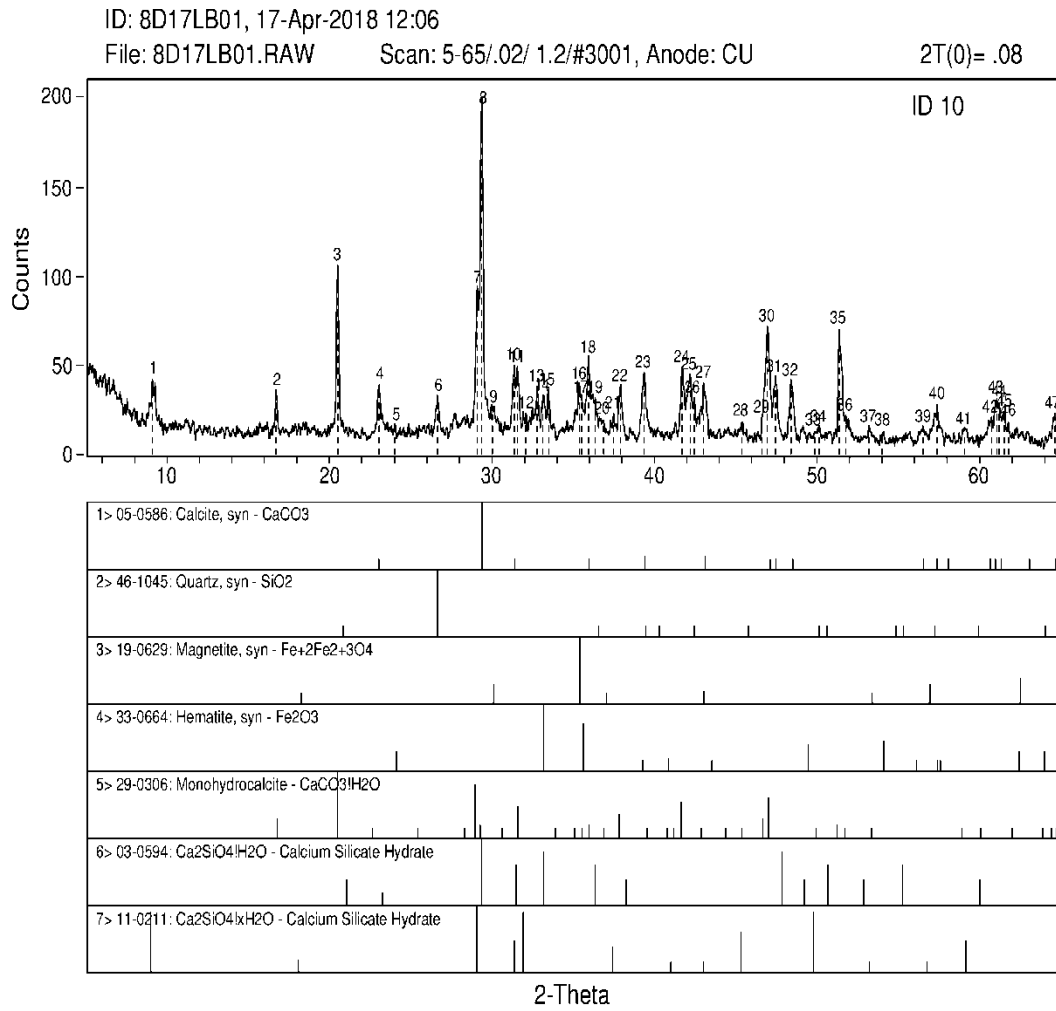


Figure 11.1 Comparaison des tailles moyennes des particules de l'échantillon ID10 après broyage et tamisage à 101µm

12 ANNEXE IV: Diffractogrammes des Échantillons ID10 et ID13



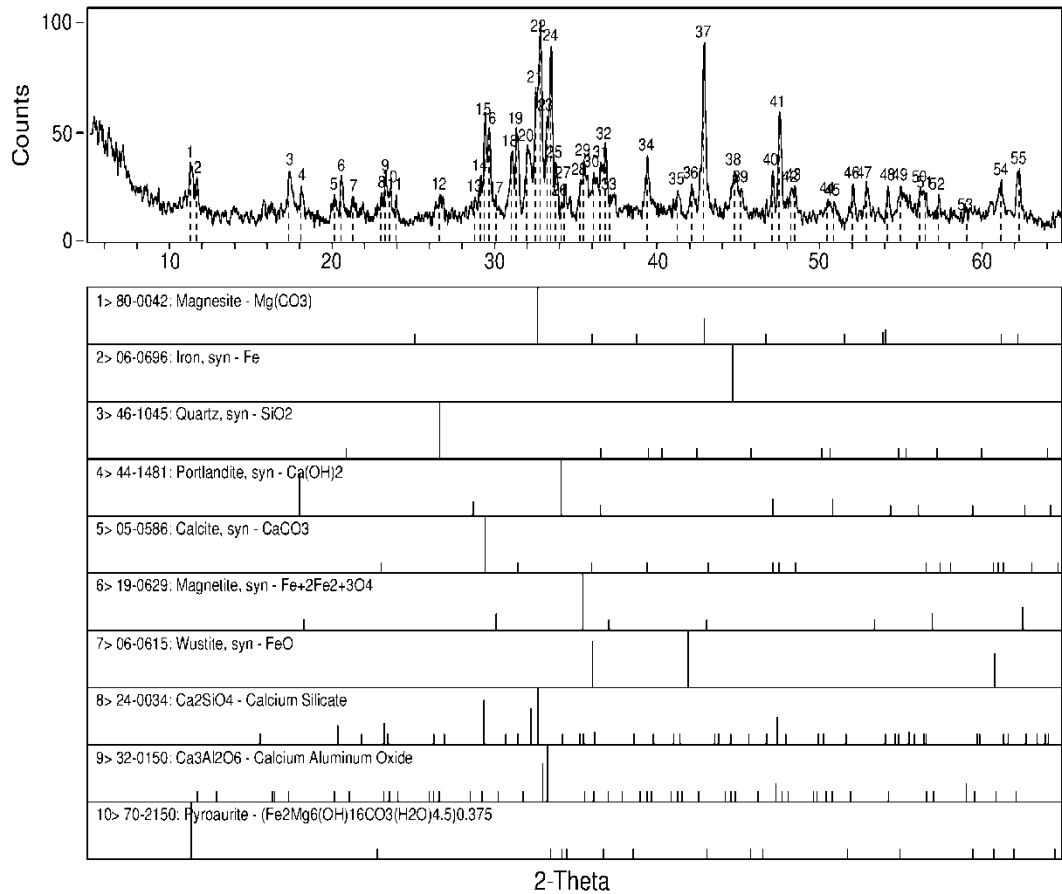
Université Laval, Québec - Thu Apr 19 2018 @ 4:05pm

Figure 12.1 Diffractogramme de l'échantillon ID10 (2018)

ID: 8D17LB02, 17-Apr-2018 13:07

File: 8D17LB02.RAW Scan: 5-65/.02/ 1.2/#3001, Anode: CU

2T(0)= .1



Université Laval, Québec - Thu Apr 19 2018 @ 4:01pm

Figure 12.2 Diffractogramme de l'échantillon ID13 (2018)

13 ANNEXE V : Diagramme du procédé modélisé sur Aspen Plus

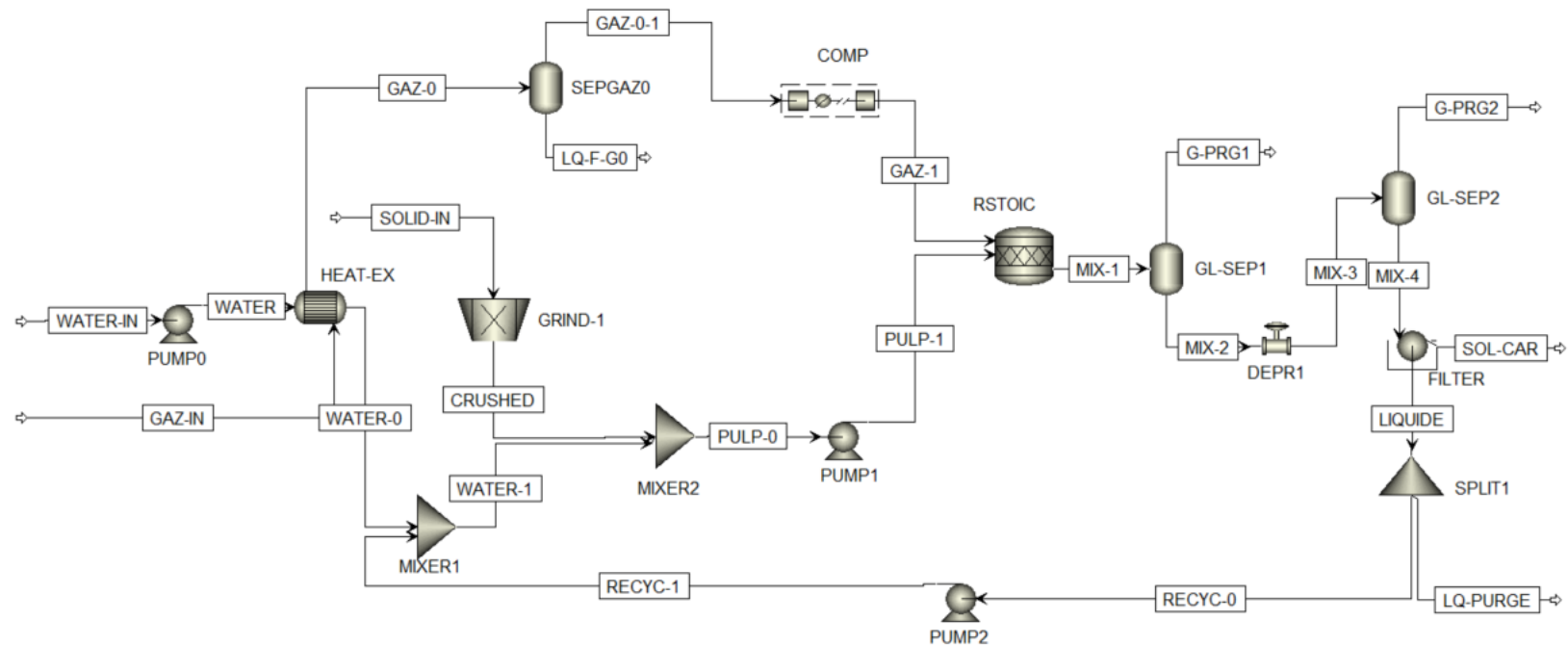


Figure 13.1 Diagramme du procédé de carbonatation modélisé sur Aspen Plus

14 ANNEXE VI : Tests statistiques

Tableau 14.1 Comparaison des résultats à l'échelle laboratoire et pilote

| Échantillon | Échelle | Résultats (gCO ₂ /kg _{scories}) | Moyenne (gCO ₂ /kg _{scories}) | Écart-type (gCO ₂ /kg _{scories}) | Tests de normalité (Shapiro-Wilk) | Égalité des variances (test F de Fisher) | Égalité des moyennes | |
|-------------|-------------|---|---|--|---|--|-------------------------|------------------------|
| RTFT-NV | Laboratoire | 121,47 | 121,16 | 3,30 | p-value = 0,846 | p-value = 0,013 | p-value = 0,188 | |
| | | 124,30 | | | alpha=0,05 | | | alpha=0,05 |
| | | 117,71 | | | » Loi normale | | | » égalité des moyennes |
| | Pilote | 157,17 | 144,59 | 40,57 | p-value = 0,481 | » inégalité de variances | » égalité des moyennes | |
| | | 177,37 | | | alpha=0,05 | » Test t de Welch | | |
| | | 99,22 | | | » Loi normale | | | |
| AMPLC-NV | Laboratoire | 85,36 | 86,37 | 1,18 | p-value = 0,573 | p-value = 0,008 | p-value = 0,200 | |
| | | 87,67 | | | alpha=0,05 | | | alpha=0,05 |
| | | 86,06 | | | » Loi normale | | | » égalité des moyennes |
| | Pilote | 114,64 | 96,75 | 19,05 | p-value = 0,814 | » inégalité de variances | » égalité des moyennes | |
| | | 98,89 | | | alpha=0,05 | » Test t de Welch | | |
| | | 76,72 | | | » Loi normale | | | |
| RTFT-TOUT | Laboratoire | 73,14 | 73,16 | 2,71 | p-value = 0,988 | p-value = 0,483 | p-value = 0,125 | |
| | | 75,87 | | | alpha=0,05 | | | alpha=0,05 |
| | | 70,46 | | | » Loi normale | | | » égalité des moyennes |
| | Pilote | 82,78 | 77,43 | 4,80 | p-value = 0,491 | » égalité de variances | » égalité des moyennes | |
| | | 73,52 | | | alpha=0,05 | » Test t de Student | | |
| | | 75,99 | | | » Loi normale | | | |
| AMPLC-TOUT | Laboratoire | 92,28 | 92,62 | 0,56 | p-value = 0,051 | p-value = 0,005 | p-value = 0,325 | |
| | | 93,27 | | | alpha=0,05 | | | alpha=0,05 |
| | | 92,31 | | | » Loi normale | | | » égalité des moyennes |
| | Pilote | 108,83 | 95,85 | 11,41 | p-value = 0,329 | » inégalité de variances | » égalité des moyennes | |
| | | 87,40 | | | alpha=0,05 | » Test t de Welch | | |
| | | 91,31 | | | » Loi normale | | | |

15 ANNEXE VII : Bilans de masse des modélisations

| Tableau 15.1 Bilan de masse du procédé AMPLC | | | | | | |
|---|-------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|----------------------------|
| Bilan de masse AMPLC | Flux | Masse humide (kg) | Poids sec (kg) | Masse eau (kg) | Humidité | Densité (kg/m3) |
| Entrée de scories | SOLID-IN | 10000 | 10000 | 0 | 0% | 2996,27 |
| Entrée du gaz | GAZ-IN | 17301 | 17301 | 0 | 0% | 0,78 |
| Entrée d'eau | WATER-IN | 12700 | 0 | 12700 | 100% | 997,99 |
| Scories carbonatées | SOL-CAR | 15218 | 10573 | 4645 | 31% | 1822,35 |
| Sortie du gaz : | | | | | | |
| Gaz-purge1 | G-PRG1 | 16328 | 15893 | 434 | 3% | 12,08 |
| Gaz-purge2 | G-PRG2 | 616 | 432 | 183 | 30% | 0,94 |
| Sortie d'eau | LQ-PURGE | 7840 | 10 | 7830 | 100% | 977,48 |
| Eau produite (réaction) | — | | -393 | 393 | 100% | |
| Somme Entrée (E) | | 40001 | 26908 | 13093 | | |
| Somme Sortie (S) | | 40001 | 26908 | 13093 | | |
| E/S (%) | | 100% | 100% | 100% | | |
| Erreur relative (%) | | 0% | 0% | 0% | | |

Tableau 15.2 Bilan de masse du procédé RTFT

| Bilan de masse RTFT | Flux | Masse humide (kg) | Poids sec (kg) | Masse eau (kg) | Humidité (m/m) | Densité (kg/m3) |
|----------------------------|----------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| Entrée de scories | SOLID-IN | 10000 | 10000 | 0 | 0% | 2996,27 |
| Entrée du gaz | GAZ-IN | 17301 | 17301 | 0 | 0% | 0,78 |
| Entrée d'eau | WATER-IN | 12900 | 0 | 12900 | 100% | 999,73 |
| Scories carbonatées | SOL-CAR | 15483 | 10856 | 4627 | 30% | 1823,62 |
| Sortie du gaz : | | | | | | |
| Gaz-purge1 | G-PRG1 | 16822 | 15780 | 1042 | 6% | 3,74 |
| Gaz-purge2 | G-PRG2 | 86 | 65 | 20 | 24% | 0,95 |
| Sortie d'eau | LQ-PURGE | 7810 | 11 | 7799 | 100% | 951,20 |
| Eau produite (réaction) | — | | -589 | 589 | 100% | |
| Somme Entrée (E) | | 40201 | 26712 | 13489 | | |
| Somme Sortie (S) | | 40201 | 26712 | 13489 | | |
| E/S (%) | | 100% | 100% | 100% | | |
| Erreur relative (%) | | 0% | 0% | 0% | | |

16 ANNEXE VIII : CAPEX et OPEX des deux procédés

Tableau 16.1 Coût du Capital en Dollar canadien

| | RTFT | AMPLC |
|--|-------------------------|-------------------------|
| Équipement | 3 631 200 \$ CA | 4 846 401 \$ CA |
| Montage des équipements (tuyauterie, instrumentation et contrôle, électricité) | 2 971 634 \$ CA | 2 994 288 \$ CA |
| Ingénierie, approvisionnement et construction | 3 133 900 \$ CA | 3 280 500 \$ CA |
| Frais administratifs | 671 728 \$ CA | 744 970 \$ CA |
| Imprévus | 1 686 171 \$ CA | 1 922 318 \$ CA |
| Total | 12 094 633 \$ CA | 13 788 476 \$ CA |
| Investissement ajusté * | 13 065 526 \$ CA | 14 895 342 \$ CA |

* L'investissement total est ajusté d'un pourcentage annuel de 2% (inflation) par rapport à date de la base de données du logiciel (2016).

Tableau 16.2 Coût d'opération en Dollar canadien

| Scénario | RTFT | AMPLC |
|-----------------------------|------------------------|------------------------|
| Électricité | 569 814 \$ CA | 963 724 \$ CA |
| Personnel | 966 000 \$ CA | 966 000 \$ CA |
| Maintenance | 219 450 \$ CA | 262 500 \$ CA |
| Total dépenses | 1 755 264 \$ CA | 2 192 224 \$ CA |
| Charge d'opérations | 241 500 \$ CA | 241 500 \$ CA |
| Frais généraux | 592 725 \$ CA | 614 250 \$ CA |
| Frais divers | 834 225 \$ CA | 855 750 \$ CA |
| OPEX (solde d'exploitation) | 2 589 489 \$ CA | 3 047 974 \$ CA |
| Frais de service | 207 159 \$ CA | 243 838 \$ CA |
| OPEX (avec SG&A) | 2 796 648 \$ CA | 3 291 811 \$ CA |