

Université du Québec  
Institut National de la Recherche Scientifique  
Centre Eau Terre Environnement

**RÉACTION DE SÉQUESTRATION DU CO<sub>2</sub> À LA CHEMINÉE DANS  
L'INDUSTRIE DU FER PAR CARBONATATION MINÉRALE DE  
RÉSIDUS MINIERS AVEC UTILISATION D'ACIDE POUR AMORCER LA  
DISSOLUTION DU FER**

Par  
Cindy Beaulieu

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

**Jury d'évaluation**

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Examineur externe        | Carmen Mihaela NECULITA<br>Institut de Recherche en Mines et en<br>Environnement - IRME<br>Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue |
| Examineur interne        | Mario Bergeron<br>INRS-ETE   |
| Directeur de recherche   | Guy Mercier<br>INRS-ETE  |
| Codirecteur de recherche | Jean-François Blais<br>INRS-ETE  |
| Codirecteur de recherche | Gregory Dipple<br>Dept. Earth, Ocean and Atmospheric Sciences<br>Université de la Colombie-Britannique                                   |



## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de recherche, Guy Mercier, ainsi que mon codirecteur, Jean-François Blais, pour m'avoir accueillie dans leur équipe de recherche dans le cadre de ce projet de maîtrise des plus stimulants. Leur compétence, leur encadrement, leurs conseils et leur support tout au long de ce projet ont grandement contribué à la qualité de ce travail.

Je remercie également Louis-César Pasquier et Emmanuelle Cecchi, associés de recherche dans l'équipe de « carbonate » pour leur grande disponibilité lors de mes « bogues » de cerveau, leur encadrement et leur bonne humeur contagieuse. Un gros merci aussi à Lucie Coudert pour son temps et son encadrement lors de la résolution de mon plan d'expérience. Je remercie également Philippe Jobin pour son aide avec le séparateur magnétique.

I am very thankful to Pr. Greg Dipple and his team, Anna Harrison, Ian Power and Kate Carroll for welcoming me in their lab during an internship at UBC. This opportunity allowed me to develop my skills in DRX resolution and SEM analysis. Professor Dipple team's expertise was greatly helpful during this project.

Je tiens également à remercier la professeure Carmen Mihaela NECULITA, ainsi que le professeur Mario Bergeron, pour le temps qu'ils ont consacré à la correction de ce mémoire.

L'aide du personnel technique de l'INRS-ETE a grandement contribué à la qualité des résultats présentés dans ce mémoire. Je tiens donc à remercier Jean-François Dutil et Anissa Bensadoune pour leur aide lors des analyses ICP-AES et de carbone inorganique ainsi que Philippe Girard pour l'aide avec les analyses de granulométrie.

Je remercie également mes collègues de l'INRS, mes amies, ma famille ainsi que mon copain pour leur support et leurs encouragements tout au long de mon parcours à l'INRS.

Je veux finalement remercier mon père. Merci de m'avoir donné tous les outils nécessaires à la réussite de mes études, et merci d'avoir toujours cru en moi.



## RÉSUMÉ

Les scientifiques œuvrant dans le domaine des changements climatiques s'entendent sur le fait que le réchauffement planétaire est dû à l'activité humaine, et ce, par l'augmentation des émissions anthropiques de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère. Au Québec, en 2013, le deuxième secteur d'activité le plus émetteur de GES était le secteur industriel (31% des émissions totales), tout juste derrière celui des transports (43%).

Ce projet de maîtrise, réalisé en partenariat avec la compagnie minière Cliffs Natural Resources (CNR), vise à capturer les émissions de CO<sub>2</sub> émis par une usine de boulettes de fer, par le processus de carbonatation minérale. Les matériaux étudiés pour ce procédé sont des résidus miniers de la compagnie. Les deux problématiques de ce projet sont donc les émissions de GES de l'usine ainsi que la gestion des résidus entreposés dans le parc à résidus. En réponse à ces deux problématiques, l'objectif principal a été de vérifier le potentiel des résidus miniers à être intégré dans un procédé de carbonatation minérale. L'utilisation de ces résidus permettrait non seulement de réduire les émissions, mais également de diminuer la quantité de résidus localisés dans les parcs, tout en apportant une valeur ajoutée à ces déchets.

La caractérisation complète des résidus miniers a permis d'identifier les métaux présents dans les résidus pouvant former des carbonates avec le CO<sub>2</sub>. Le plus abondant est le fer (21% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), en plus de contenir du calcium et du magnésium en quantité limitée. Ensuite, les premiers essais de carbonatation minérale ont été réalisés, selon un procédé direct en phase aqueuse, dans des conditions adaptées au domaine industriel de pressions et de températures modérées. À la suite de ces essais, n'ayant pas démontré d'efficacité, les travaux se sont poursuivis selon un processus indirect, en utilisant de l'acide sulfurique pour amorcer la dissolution des métaux dans une première étape. Le pourcentage de lixiviation du fer a été de seulement 4%. Par la suite, le pH de la solution a été augmenté à l'aide d'hydroxyde de sodium jusqu'à environ 8. Lors de ce *pH swing*, le fer a été éliminé du système, ne laissant en solution que les deux autres métaux, soit le calcium et le magnésium. Ainsi, à la suite de l'ajout de CO<sub>2</sub> sous forme de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, une infime quantité de dolomite a été formée. Bien que ces résultats soient peu concluants pour le développement d'un procédé de carbonatation minérale à l'échelle industrielle, les données rapportées pourront être utiles lors de l'élaboration de nouvelles solutions pour la gestion de ces résidus.

**Mots clés :** Carbonatation minérale; séquestration du CO<sub>2</sub>; résidus miniers; oxydes de fer; pH swing.



# ABSTRACT

Scientists examining climate change agree that global warming is linked to anthropogenic sources increasing greenhouse gas (GHG) concentrations in the atmosphere. In 2013, Quebec's industrial sector was the second most important GHG emitter (31% of the total emission) after transportation (43%).

This Master's thesis, in partnership with Cliffs Natural Resources (CNR), examined the possibility of capturing CO<sub>2</sub> emission from their iron ore pelleting facilities using mineral carbonation. The approach of using iron tailings as reactive materials for mineral carbonation was investigated. The main objectives of this project were the reduction of industrial GHG emissions and the revalorization of mine waste stored in tailings sites. These objectives were evaluated by examining the possibility of integrating CNR mine tailings into a CO<sub>2</sub> sequestration process. This way, the use of mine tailings would not only reduce GHG emission, but also reduce the amount of material located in tailing sites, which is added value for this operation.

Complete characterization of the mine tailings was done. These analyses identified metals that could potentially react with CO<sub>2</sub> and form solid carbonates during the capture process. Iron (21 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was the most abundant metal, and there were also limited quantities of calcium and magnesium in the material. Initial carbon capture reactions were realized by direct aqueous mineral carbonation, using low pressure and low temperature conditions in a batch reactor. Following these tests, which were not conclusive, an indirect carbonation process was investigated using sulfuric acid to initiate metal dissolution from the material as a first step. Iron leaching for this process was only 4%. Thereafter, a pH swing (pH 8) using sodium hydroxide was examined. During this step, all iron precipitated, and was removed from aqueous system, leaving in the solution calcium and magnesium in restricted amounts. Using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a CO<sub>2</sub> source, a minor amount of dolomite has precipitated. These results are inconclusive for the application of an industrial mineral carbonation process at CNR facilities. However, the reported data could be useful for the development of new solutions for managing these mine tailings.

Keywords: Mineral carbonation; CO<sub>2</sub> sequestration; mine tailings; iron oxide; pH swing.



# TABLE DES MATIÈRES

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | Revue de littérature .....  | 5  |
| 1.1   | Contexte général .....  | 5  |
| 1.1.1 | Gaz à effet de serre .....  | 5  |
| 1.1.2 | Émissions mondiales des gaz à effet de serre .....  | 6  |
| 1.2   | Séquestration du CO <sub>2</sub> .....  | 11 |
| 1.3   | Carbonatation minérale.....   | 14 |
| 1.3.1 | Matériaux .....   | 15 |
| 1.3.2 | Procédé en phase solide-gazeuse.....  | 21 |
| 1.3.3 | Procédé en phase aqueuse .....  | 21 |
| 2     | Méthodologie.....   | 33 |
| 2.1   | Échantillonnage et sélection du matériel .....  | 33 |
| 2.2   | Caractérisation du matériel .....   | 34 |
| 2.2.1 | Broyage et analyses granulométriques.....   | 34 |
| 2.2.2 | Caractérisation chimique .....  | 35 |
| 2.2.3 | Caractérisation minéralogique .....   | 36 |
| 2.2.4 | Analyse par microscope électronique à balayage (MEB-EDS).....                                     | 38 |
| 2.3   | Mode opératoire des essais de carbonatation minérale directe.....                                 | 39 |
| 2.4   | Optimisation de la réaction de carbonatation minérale : approche indirecte .....                  | 40 |
| 2.4.1 | Séparation magnétique.....  | 41 |
| 2.4.2 | Mode opératoire des essais de lixiviation du fer et suivi cinétique .....                         | 44 |
| 2.4.3 | Mode opératoire des essais de <i>pH swing</i> .....   | 49 |
| 2.4.4 | Introduction du CO <sub>2</sub> aux solutions post <i>pH swing</i> .....                          | 53 |
| 3     | Résultats et discussion.....  | 55 |
| 3.1   | Caractérisation du matériel .....   | 55 |
| 3.1.1 | Analyses granulométriques .....   | 55 |
| 3.1.2 | Analyses chimiques élémentaires des matériaux.....  | 56 |
| 3.1.3 | Caractérisation minéralogique qualitative par DRX, et quantitative selon la méthode Rietveld..... | 57 |
| 3.2   | Premiers essais de carbonatation minérale : procédé direct .....                                  | 60 |

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 3.2.1 | Taux d'enlèvement du CO <sub>2</sub> dans le gaz.....                      | 60  |
| 3.2.2 | Dissolution des métaux dans la phase aqueuse .....                         | 62  |
| 3.2.3 | Conclusion des premiers essais de carbonatation minérale .....             | 64  |
| 3.3   | Optimisation des essais de carbonatation minérale : procédé indirect ..... | 65  |
| 3.3.1 | Séparation magnétique des résidus miniers .....                            | 65  |
| 3.3.2 | Lixiviation acide des résidus miniers.....                                 | 73  |
| 3.3.3 | Essais de pH swing sur les solutions post lixiviation .....                | 84  |
| 3.3.4 | Introduction du CO <sub>2</sub> aux solutions post pH swing .....          | 89  |
| 3.3.5 | Conclusion des essais de carbonatation minérale indirecte.....             | 92  |
| 4     | Conclusion .....   | 95  |
|       | Références .....   | 97  |
|       | Annexes.....   | 103 |

## LISTE DES TABLEAUX

|              |  |    |
|--------------|--|----|
| Tableau 1.1  | Études sur la carbonatation minérale à partir de matériaux riches en fer .....   | 19 |
| Tableau 1.2  | Conditions de lixiviation de quelques études de <i>pH swing</i> rapportées dans la littérature .....   | 27 |
| Tableau 1.3  | Condition d'augmentation du pH, d'introduction du CO <sub>2</sub> et rendement de conversion lors du <i>pH swing</i> .....   | 28 |
| Tableau 2.1  | Matériel de départ fourni par la compagnie minière CNR .....   | 33 |
| Tableau 2.2  | Champ magnétique (Telsa) dans la chambre de séparation magnétique en fonction de l'intensité du courant (A) appliquée dans l'électroaimant, par Philippe Jobin ..... | 43 |
| Tableau 2.3  | Facteurs expérimentaux de lixiviation du fer selon le plan d'expérience .....  | 45 |
| Tableau 3.1  | Analyse granulométrique des différents matériaux .....   | 55 |
| Tableau 3.2  | Caractérisation chimique des résidus miniers et de l'amphibolite (% massique d'oxyde) .....  | 56 |
| Tableau 3.3  | Caractérisation minéralogique de l'échantillon de résidus fins .....   | 58 |
| Tableau 3.4  | Caractérisation minéralogique de l'échantillon de résidus grossiers .....  | 58 |
| Tableau 3.5  | Caractérisation minéralogique de l'échantillon d'amphibolite .....   | 59 |
| Tableau 3.6  | Concentration de CO <sub>2</sub> dans le gaz à la sortie du réacteur et efficacité de traitement en fonction du matériel réactif .....                               | 61 |
| Tableau 3.7  | Composition de la phase aqueuse après réaction (post filtration) .....   | 62 |
| Tableau 3.8  | Composition chimique (% massique d'oxyde) des fractions obtenues suite à la séparation magnétique des résidus fins, à une intensité de 2 A (0,3 T) .....             | 71 |
| Tableau 3.9  | Composition et variation de l'abondance des minéraux d'intérêt dans la fraction magnétique (2 ampères) .....   | 72 |
| Tableau 3.10 | Détermination de la significativité du modèle créé par l'analyse de la variance (ANOVA) .....  | 74 |
| Tableau 3.11 | Données statistiques du modèle, provenant de l'analyse de la variance .....  | 74 |

|              |   |    |
|--------------|---|----|
| Tableau 3.12 | Conditions expérimentales de validation du modèle et réponses obtenues.....   | 77 |
| Tableau 3.13 | Concentration (mg/L) et pourcentage de lixiviation (entre parenthèses) des métaux d'intérêt en solution après lixiviation.....                            | 80 |
| Tableau 3.14 | Spéciation chimique du calcium dans la solution post lixiviation des résidus fins.....  | 81 |
| Tableau 3.15 | Résultat de la détermination du ratio $Fe(II)/Fe_{Total}$ .....   | 83 |
| Tableau 3.16 | Intervalles de pH auxquels les précipités sont formés lors des essais effectués avec des solutions post lixiviations récentes, et datant de 45 jours..... | 85 |
| Tableau 3.17 | Spéciation chimique du système post ajout $Na_2CO_3$ , à l'équilibre, pour les deux métaux d'intérêt.....   | 90 |
| Tableau 3.18 | Comparaison de la composition semi-quantitative du solide obtenu.....   | 92 |

## LISTE DES FIGURES

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Figure 1.1 | Émissions annuelles mondiales des différents GES anthropiques entre 1970 et 2010 (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014) .....  | 7  |
| Figure 1.2 | Émissions totales des GES anthropiques par secteur économique de 2010 (en Gt équivalentes de CO <sub>2</sub> par année) (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014) .....   | 8  |
| Figure 1.3 | A) Secteur des émissions des gaz à effet de serre du Canada en 2013 B) Proportion des principaux gaz émis en 2013 (Environnement Canada, 2015b).....  | 9  |
| Figure 1.4 | Répartition des émissions de GES au Québec, en 2013, par secteur d'activité (Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2016).....                                   | 10 |
| Figure 2.1 | Schéma du procédé de carbonatation minérale dans le réacteur en phase aqueuse, en mode « batch », à partir de Pasquier (2014). .....  | 40 |
| Figure 2.2 | Schématization des spins des électrons dans un matériel (à partir de Cornell et al. (2003)) : a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique ..   | 42 |
| Figure 2.3 | Droite : Photo de l'appareil (Source :Physep (2016)) Gauche : Schéma du procédé de séparation magnétique par voie humide, modifié de Veetil et al. (2015).....  | 43 |
| Figure 2.4 | Plans d'expériences à trois facteurs et trois niveaux, modifié de Bezerra et al., (2008) a) Plan factoriel à trois facteurs à trois niveaux, b) Plan Box-Behnken, c) Plan central composite. ....                       | 46 |
| Figure 2.5 | Montage expérimental utilisé lors des essais de pH swing .....  | 51 |
| Figure 3.1 | : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une surface polie de résidus grossiers (x413).....   | 66 |
| Figure 3.2 | : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une surface polie de résidus fins (x200) ..  | 66 |
| Figure 3.3 | Bilan massique des fractions magnétiques (noir) et non magnétiques (gris) obtenues suite à la séparation magnétique des résidus fins (colonne de droite) et grossiers (colonne de gauche) en fonction de l'intensité du |    |

|            |  |
|------------|--|
|            | courant : a) Bilan massique de récupération des fractions, b) Bilan massique du fer contenu dans chacune des fractions, c) Bilan massique du silicium contenu dans chacune des fractions, d) Densité ( $\text{g/cm}^3$ ) des fractions .....68 |
| Figure 3.4 | Variation entre les concentrations expérimentales (mol/L) du fer en solution et celles prédites par le modèle lors des essais du plan d'expérience .....75   |
| Figure 3.5 | Suivi cinétique des métaux d'intérêt lors de la lixiviation acide des résidus fins .....78   |
| Figure 3.6 | Concentration des métaux d'intérêt en fonction du pH pour deux essais de pH swing en parallèle .....86   |
| Figure 3.7 | Variation du pH et de la concentration du calcium et du magnésium en solution (mg/L), à la suite de l'ajout de $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .....89  |
| Figure 3.8 | Image MEB en électrons rétrodiffusés du précipité obtenu lors de l'ajout du $\text{Na}_2\text{CO}_3$ au système (x800) .....91   |

## LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| BET                             | Brunauer Emmett Teller (modèle de physisorption des gaz) |
| CaF <sub>2</sub>                | Fluorite   |
| CNR                             | Cliffs Natural Resources                                 |
| Co                              | Cobalt   |
| Cu                              | Cuivre   |
| DRX                             | Diffraction des rayons X                                 |
| EOAS                            | <i>Earth, Ocean and Atmospheric Sciences</i>             |
| EtOH                            | Éthanol  |
| Fe                              | Fer  |
| FRQNT                           | Fond de recherche du Québec - Nature et technologies     |
| HCl                             | Acide chlorhydrique                                      |
| HNO <sub>3</sub>                | Acide nitrique   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | Acide sulfurique   |
| ICDD                            | <i>International Centre for Diffraction Database</i>     |
| ICP-AES                         | Spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif      |
| Ir                              | Iridium  |
| LiBO <sub>2</sub>               | Métaborate de lithium                                    |
| LOI                             | <i>Lost of ignition</i> , perte au feu                   |
| MEB                             | Microscope électronique à balayage                       |
| MERN                            | Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles      |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Carbonate de sodium                                      |
| NH <sub>2</sub> OH·HCl          | Chlorhydrate d'hydroxylamine                             |
| O <sub>3</sub>                  | Ozone  |
| ORP                             | Potentiel d'oxydoréduction                               |
| PCMRC                           | Programme canadien des matériaux de référence certifiés  |
| PRP                             | Potentiel de réchauffement planétaire                    |
| RF                              | Résidus fins   |
| RG                              | Résidus grossiers  |
| UBC                             | Université de la Colombie-Britannique                    |
| USGS                            | <i>US Geological Survey</i>                              |
| λ                               | Longueur d'onde  |



# INTRODUCTION

Depuis les années 1850, la température à la surface de la Terre ne cesse d'augmenter, et ce de façon de plus en plus alarmante depuis les années 1970. Les groupes d'experts s'entendent sur le fait que l'activité humaine est directement liée à cette augmentation de la température, en raison de la hausse des émissions anthropiques de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère (GIEC, 2014). Le GES le plus émis dans l'atmosphère, et ce mondialement, est le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). La concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère a atteint des records en 2015, se chiffrant à 400 ppmv (Dlugokencky *et al.*, 2016). Ainsi des démarches doivent être entreprises afin de réduire les émissions de GES, et ainsi minimiser le réchauffement climatique.

À l'échelle provinciale, en 2013, les émissions totales de GES se chiffraient à 81,2 Mt éq. CO<sub>2</sub>, représentant 11,2% des émissions canadiennes, selon le dernier Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre (Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2016). Les principaux secteurs émetteurs de GES sont, en premier lieu le transport, représentant 43% des émissions québécoises, s'en suit le secteur industriel dont les émissions se chiffrent à 31% des émissions.

Dans le cadre du Programme de recherche en partenariat sur le développement durable du secteur minier, le Fond de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT) et le ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles (MERN) ont mis conjointement en place un programme de recherche afin de soutenir l'innovation technologique dans le secteur minier. Les projets menés dans ce programme visent principalement à développer de nouveaux procédés pour aider les industries minières à surmonter des défis environnementaux et techniques (Bienvenu, 2015).

Ainsi, dans le cadre de ce programme, un projet de maîtrise a été réalisé en partenariat avec la compagnie minière Cliffs Natural Resources (CNR) et l'INRS-ETE, afin de développer un procédé qui vise à capturer les émissions de CO<sub>2</sub> émis par une usine de boulettes de fer. Selon le Rapport d'inventaire national d'émissions de GES d'Environnement Canada, les émissions de CO<sub>2</sub> de ces installations se chiffraient à 293 kilotonnes en 2012, et de 164 kilotonnes en 2013 (Environnement Canada, 2015b).

Le procédé étudié pour capturer ces émissions de CO<sub>2</sub> est la carbonatation minérale, en utilisant comme matériel réactif, dans ce procédé, les résidus miniers de la compagnie. Ainsi, la quantité de matériel localisé dans les parcs à résidus pourra être réduite, en plus de revaloriser

ces résidus. En 2014, la mine située au Lac Bloom, près de Fermont, a généré plus de 12 mégatonnes de résidus miniers, tous entreposés dans les parcs à résidus.

Ce projet de recherche répond donc à deux des créneaux du programme du FRQNT et du MERN, soit « L'économie d'énergie et les gaz à effet de serre », de par la volonté de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> émis par la cheminée de l'usine de boulette de fer, ainsi que l'aspect de « L'impact du développement minier sur l'environnement et les communautés », notamment par le recyclage et la valorisation des résidus miniers.

## OBJECTIFS, DÉFIS ET ORIGINALITÉ DU PROJET

L'objectif principal de ce projet de maîtrise est de vérifier le potentiel de carbonatation minérale en phase aqueuse des résidus du minerai de fer de la compagnie minière Cliffs Natural Resources (CNR). Ce procédé serait appliqué aux cheminées des installations de l'usine, et permettrait de capturer les émissions de CO<sub>2</sub> atmosphérique sous forme de carbonates solides. Les impacts écologiques de la compagnie pourraient donc être diminués, et ce en ayant une meilleure gestion des résidus miniers, localisés dans le parc à résidus, tout en réduisant les émissions de GES dans l'atmosphère. La technologie de carbonatation minérale devra donc être développée dans l'optique d'être appliquée à l'échelle industrielle, en ce sens où les coûts du procédé devront être optimisés pour ne pas affecter les activités économiques de la compagnie.

Le premier objectif spécifique de cette recherche est d'effectuer la caractérisation complète du matériel, soit des résidus miniers grossiers et fins, ainsi que des stériles miniers. La composition élémentaire et minéralogique de ces matériaux aura des effets directs sur leur potentiel d'utilisation dans le processus de carbonatation minérale.

Le second objectif spécifique est d'utiliser une approche directe de carbonatation minérale en phase aqueuse des résidus miniers, selon des conditions de pression et de température faible, telles que proposées par Pasquier *et al.*, (2015).

Finalement, le dernier objectif spécifique est d'optimiser la réaction de carbonatation minérale selon une approche indirecte. En premier lieu, la lixiviation acide des résidus sera étudiée, afin d'extraire les métaux pouvant former des carbonates, pour ensuite effectuer un « *pH swing* » et intégrer le CO<sub>2</sub> au système. En bref, le « *pH swing* » consiste à augmenter le pH de la solution, obtenue à la suite de la lixiviation acide, en ajoutant une solution basique avant l'introduction du CO<sub>2</sub> au système pour former des carbonates avec les métaux (cations) lixiviés en solutions.

Le principal défi de ce projet est donc d'adapter des technologies déjà existantes pour la carbonatation minérale de résidus miniers composés de silicates de magnésium, afin de capturer le CO<sub>2</sub> sous forme de carbonate de magnésium (MgCO<sub>3</sub>), à des résidus miniers provenant de mine de fer dans le but de capturer le CO<sub>2</sub> sous forme de carbonate de fer (FeCO<sub>3</sub>). La différence de réactivité des résidus miniers de l'industrie du fer, à des conditions de pression et température faible, a nécessité plusieurs adaptations. De plus, le faible taux de

lixiviation de fer dans la phase aqueuse lors des essais de carbonatation directe a occasionné des essais dans des conditions plus agressives, lors du processus de « *pH swing* ».

L'originalité de ce projet de maîtrise consiste en l'utilisation de résidus miniers de l'industrie du fer dans l'application d'un procédé de carbonatation minérale, faisant de cette recherche l'une des premières à expérimenter cette méthodologie, afin de répondre à la problématique des émissions industrielles de GES.

# 1 REVUE DE LITTÉRATURE

## 1.1 Contexte général

### 1.1.1 Gaz à effet de serre

La grande majorité de l'énergie sur Terre provient du soleil sous forme de rayonnements de lumière visible (entre 300 et 700 nm). Ces radiations, une fois à la surface de la planète, sont soit absorbées par l'atmosphère, soit réfléchies ou bien encore absorbées par la surface de la Terre (environ 50 % du rayonnement est absorbé). L'énergie absorbée par la surface est ensuite réémise et renvoyée vers l'espace sous forme de rayonnements infrarouges (chaleur) (Larousse, s.d.).

Les gaz à effet de serre (GES) sont des gaz naturellement présents dans l'atmosphère, tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et le méthane (CH<sub>4</sub>) (Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2015a). Les GES absorbent une partie des rayons infrarouges (chaleur) pour les renvoyer vers la Terre. La chaleur est ainsi piégée à la surface de la Terre, ayant comme effet de rendre la température de la planète suffisante. D'autres gaz, comme l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O), l'ozone (O<sub>3</sub>) ou bien encore des hydrocarbures synthétiques, sont également présents dans l'atmosphère, mais en quantité moindre, et contribuent à l'effet de serre (Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2015b).

En augmentant les GES dans l'atmosphère de façon anthropique, l'effet de serre est amplifié causant le réchauffement planétaire ainsi que des changements climatiques (Murphy *et al.*, 2011). D'autres perturbations sont observées en réponse à l'augmentation de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, telles que l'acidification de nos océans causant un déséquilibre dans les écosystèmes, l'augmentation du niveau de la mer à la suite de la fonte des glaces, ainsi que l'augmentation des précipitations et des périodes de sécheresse (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013).

Les différents GES n'ont pas tous les mêmes impacts sur le réchauffement planétaire. Afin de comparer leur capacité à piéger la chaleur dans l'atmosphère, le concept de potentiel de réchauffement planétaire (PRP) a été élaboré par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC, 2007). Ce concept permet de comparer le PRP d'une tonne d'un

GES à celui d'une tonne de CO<sub>2</sub> sur une période de temps, selon leur coefficient attribué. Par exemple, sur une période de 100 ans, le coefficient de PRP du CO<sub>2</sub> est de 1, étant la valeur de référence, tandis que celui du CH<sub>4</sub> est de 25 et celui N<sub>2</sub>O est de 298. D'après leur coefficient, le N<sub>2</sub>O et le CH<sub>4</sub> ont de plus grands pouvoirs de radiation que le CO<sub>2</sub> et auront donc des effets plus néfastes, à teneur équivalente, sur les changements climatiques (Environnement Canada, 2015a, GIEC, 2007). Il est ainsi possible de quantifier les émissions des différents GES en émissions équivalentes de CO<sub>2</sub> (eq. CO<sub>2</sub>).

### **1.1.2 Émissions mondiales des gaz à effet de serre**

Depuis l'époque préindustrielle, vers 1750, les concentrations atmosphériques de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub>O ont augmenté. Plus précisément, les concentrations de ces GES ont augmenté respectivement de 40 %, de 150 % et de 20 % (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013). En 2014, la concentration de CO<sub>2</sub> se chiffrait à 397 ppm (International Energy Agency, 2015). Depuis la dernière décennie, le taux de GES rejetés dans l'atmosphère a haussé de façon considérable en comparaison au taux d'émission entre 1970 et 2000. Entre 2000 et 2010, les émissions totales de GES ont augmenté d'une gigatonne d'équivalent CO<sub>2</sub> par année, soit une augmentation annuelle de 2,2%, en comparaison à la période entre 1970 et 2000 où les rejets ont augmenté de 0,4 Gt eq CO<sub>2</sub> par année, soit une augmentation annuelle de 1,3% (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014). Cette augmentation des émissions de GES est bien illustrée à la Figure 1.1.

Les principales contributions anthropiques de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère proviennent de l'utilisation de combustibles fossiles, l'industrialisation ainsi que la déforestation massive (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013). L'augmentation de la concentration de CH<sub>4</sub> est causée principalement par l'élevage de bétail, par la combustion de combustibles fossiles et la combustion de biomasse, ainsi que l'agriculture. Quant au N<sub>2</sub>O, les sources anthropiques sont l'élevage, l'utilisation d'engrais azotés ainsi que l'exploitation de combustibles fossiles et de biomasse (Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2016).

En 2010, la somme des différents GES rejetés dans l’atmosphère était évaluée à 49 gigatonnes équivalentes de CO<sub>2</sub>, dont 76% des GES émis étaient du CO<sub>2</sub> (Figure 1.1). Les différents secteurs économiques émetteurs de GES ainsi que leur proportion d’émission des GES totaux sont bien illustrés à la Figure 1.2.

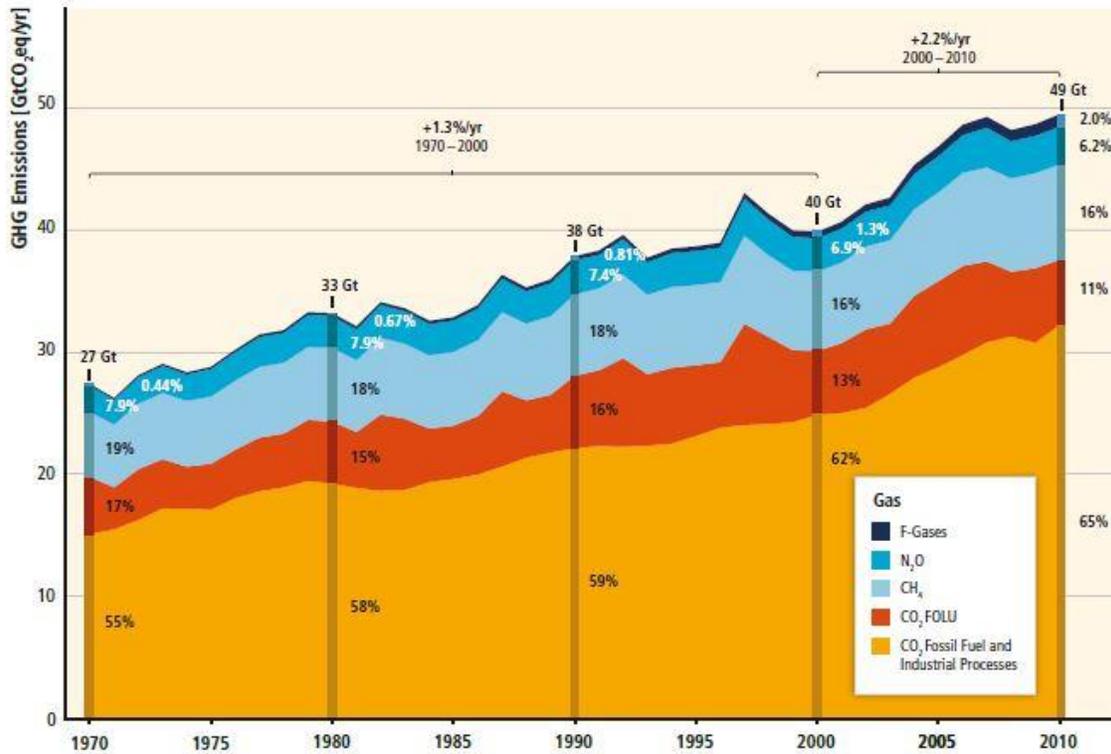
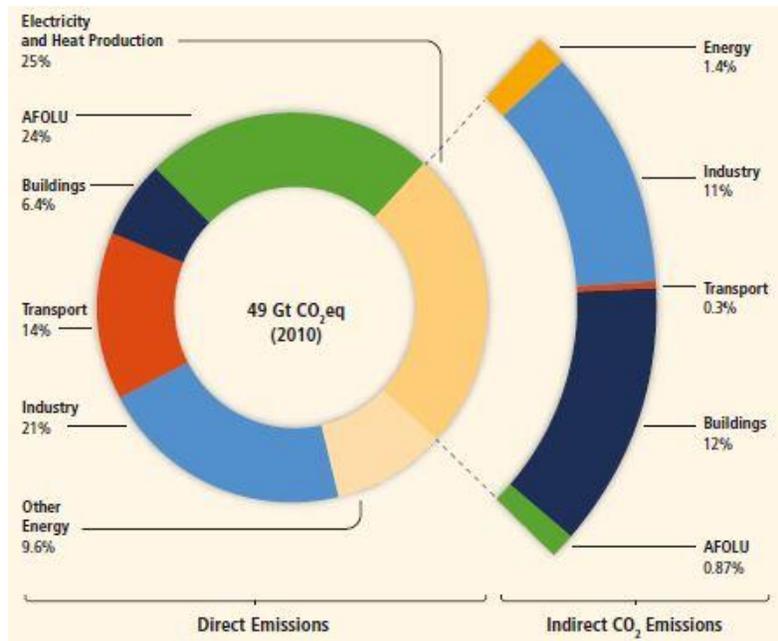


Figure 1.1 Émissions annuelles mondiales des différents GES anthropiques entre 1970 et 2010 (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014)



**Figure 1.2 Émissions totales des GES anthropiques par secteur économique de 2010 (en Gt équivalentes de CO<sub>2</sub> par année) (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014)**

### 1.1.2.1 Émissions canadiennes

En 2013, Environnement Canada chiffrait les émissions annuelles de gaz à effet de serre à 726 mégatonnes équivalent de CO<sub>2</sub>. Les secteurs d'activités sont séparés selon les six secteurs définis par le GIEG. La majeure partie de ces émissions proviennent du secteur de l'énergie, soit 81 % des émissions totales (Figure 1.3-A). Les autres émissions proviennent en outre du secteur de l'agriculture (8 %) et des procédés industriels (7 %). Le dioxyde de carbone représentait 78 % des émissions totales des GES du pays, ce qui est attribuable à l'utilisation de combustibles fossiles (Figure 1.3-B). La province ayant émis le plus de GES anthropiques est l'Alberta, dont leurs émissions représentent 37 % des GES du pays, et ce haut taux est causé par l'exploitation des ressources pétrolières de la province (Environnement Canada, 2015b).

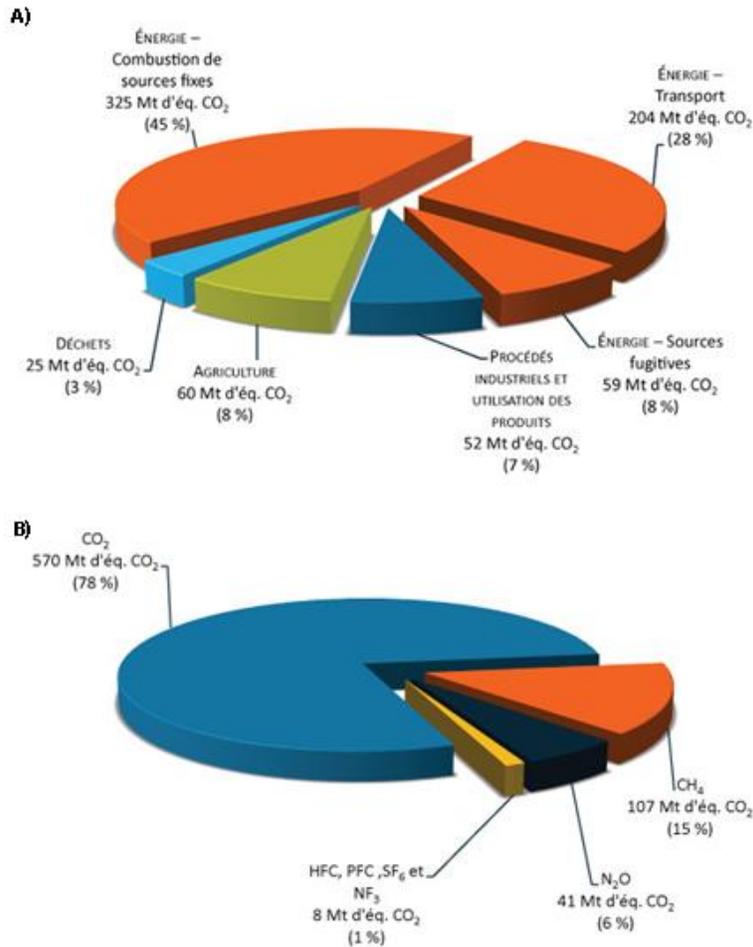


Figure 1.3 A) Secteur des émissions des gaz à effet de serre du Canada en 2013  
 B) Proportion des principaux gaz émis en 2013 (Environnement Canada, 2015b).

En 2005, le Canada a montré sa volonté de réduire ses émissions de gaz à effet de serre en signant l'Accord de Copenhague. En agréant à cet accord, le pays s'engage à réduire ses émissions de 17 % d'ici 2020, par rapport aux émissions de 2005. En 2012, le Canada affichait une réduction de 37 Mt des émissions totales de GES depuis 2005, ce qui représente une baisse de 5,1 %. Cette diminution s'est faite majoritairement dans le secteur de l'énergie, affichant une baisse de 29 Mt (Environnement Canada, 2014). Dernièrement, en avril 2016, le pays s'est de nouveau engagé dans la lutte contre les changements climatiques en signant l'accord de Paris. Les signataires de cet accord s'associent dans le but de minimiser l'augmentation de la température moyenne planétaire à 2 °C ou moins (Environnement Canada, 2016).

### 1.1.2.2 Émissions au Québec

En 2013, le Ministère du Développement durable, Environnement et Lutte contre les changements climatiques chiffrait les émissions de GES totales du Québec à 81,2 Mt équivalents de CO<sub>2</sub>, représentant 11,2 % des émissions canadiennes. Les secteurs d'activités au Québec ne sont pas séparés de la même façon qu'au fédéral. Par exemple, le transport est un secteur à part de celui de l'énergie. De plus, le secteur industriel comprend, en plus des émissions liées à l'énergie, les émissions liées à la combustion dans les procédés.

Le secteur du transport est la principale source des GES de la province, avec 43,0 % des émissions totales du Québec (Figure 1.4). Le deuxième secteur d'activité le plus émetteur est le secteur industriel, dont les émissions représentent 30,8 % des émissions de la province. Les émissions du secteur industriel proviennent de la combustion industrielle (53,2 %), des procédés (46,2 %) ainsi que des émissions fugitives (0,6%) (Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2016) . La répartition des gaz émis au Québec est semblablement la même que celle du pays, soit 77,7 % des émissions provinciales sont des émissions de CO<sub>2</sub> (Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2016).

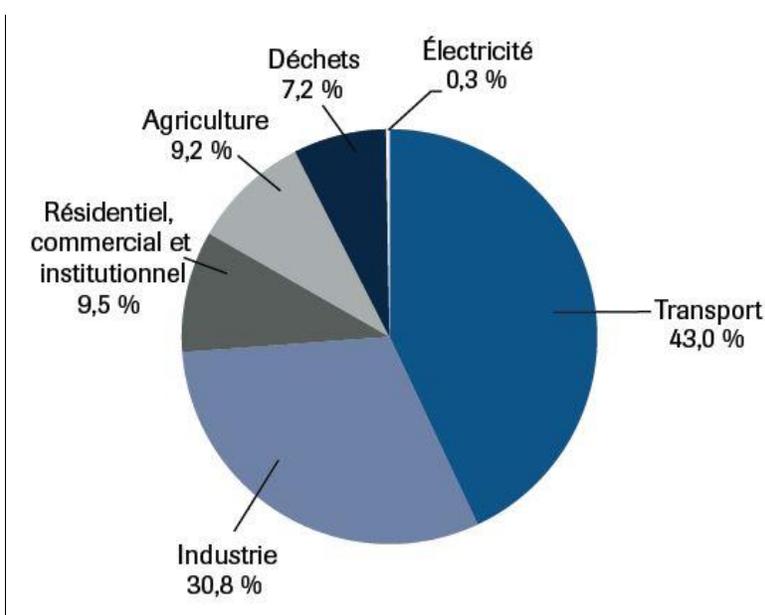


Figure 1.4 Répartition des émissions de GES au Québec, en 2013, par secteur d'activité (Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2016)

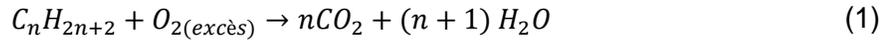
En 2012, les émissions de GES de la province affichaient une diminution de 7,3 Mt depuis 2005 (Environnement Canada, 2014). Les baisses se sont effectuées majoritairement dans les secteurs industriels et dans le secteur du chauffage résidentiel (Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques, 2016).

## 1.2 Séquestration du CO<sub>2</sub>

Afin de réduire les émissions atmosphériques mondiales de CO<sub>2</sub>, trois principales stratégies sont proposées : l'amélioration de l'efficacité énergétique, l'utilisation d'énergies renouvelables et le développement de techniques de séquestration du CO<sub>2</sub> (Huijgen *et al.*, 2003).

Plusieurs scientifiques travaillent au développement de nouvelles technologies afin de capturer et d'emmagasiner à long terme le dioxyde de carbone. Ces technologies sont majoritairement appliquées dans le domaine de l'énergie (combustibles fossiles) et dans les processus industriels, soit les domaines qui contribuent le plus à l'augmentation du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère.

Selon les données mondiales sur les émissions de GES, la grande majorité du CO<sub>2</sub> anthropique provient du domaine de l'énergie, en raison de l'utilisation de combustibles fossiles, dont majoritairement le pétrole et le charbon. Ainsi des procédés sont développés et adaptés à même le processus de combustion d'hydrocarbures afin de diminuer la quantité de dioxyde de carbone envoyé dans l'atmosphère. Les méthodes de capture peuvent être appliquées avant la combustion (précombustion), après la combustion sans changement dans le procédé en soi (postcombustion), et finalement les systèmes de combustion peuvent être adaptés en effectuant la combustion sous atmosphère d'oxygène (oxycombustion). Brièvement, lors de la capture en précombustion, le carbone est éliminé du combustible avant même l'étape de combustion. Dans les techniques de postcombustion, le CO<sub>2</sub> présent dans le gaz, qu'il provienne du procédé de combustion ou qu'il soit initialement présent dans l'air, est séparé du flux de gaz pour être ensuite traité. Finalement, en oxycombustion, le comburant utilisé n'est pas l'air ambiant, mais bien un flux d'oxygène. L'avantage de cette technique est d'obtenir un gaz de combustion riche en CO<sub>2</sub> avec des traces de vapeur d'eau. L'eau peut être éliminée facilement par condensation, et ainsi obtenir un gaz purifié en CO<sub>2</sub> et ce, à moindre coût (Figuroa *et al.*, 2008). La réaction générale de l'oxycombustion peut être exprimée par (exemple avec un alcane):



Les techniques de séquestration du dioxyde de carbone décrites dans les paragraphes suivants sont des procédés qui traitent les gaz de combustion et de procédés industriels en postcombustion. Dans la littérature, les techniques de capture du CO<sub>2</sub> les plus étudiées sont la séquestration géologique, la séquestration dans les océans, l'utilisation industrielle et la séquestration minérale (Bobicki *et al.*, 2012). La stratégie de capture du CO<sub>2</sub> par les écosystèmes terrestres a également été proposée (Novel CO<sub>2</sub> Capture Taskforce, 2011).

La séquestration géologique est une technique assez critiquée de capture du CO<sub>2</sub>. Premièrement, le CO<sub>2</sub> est séparé de la source de gaz pour être ensuite introduit, sous forme supercritique, et emprisonné dans des formations géologiques. Ces dernières sont majoritairement des gisements épuisés de gaz et de pétrole, ou bien encore des formations salines (Klara *et al.*, 2003). La séquestration géologique comporte bien des avantages, comme son faible coût d'exploitation, une importante capacité de stockage des puits ainsi que la possibilité de réalisation à grande échelle (Bobicki *et al.*, 2012). Par contre, la distance entre la source de GES et le site d'enfouissement potentiel est un paramètre important lors de l'évaluation de la faisabilité du procédé (Wang *et al.*, 2011a). En effet, la construction de long pipeline afin d'apporter le CO<sub>2</sub> jusqu'à la formation géologique est un paramètre économique important concernant la faisabilité d'un projet de séquestration géologique, en plus de la planification de l'entretien et de la surveillance accrue de ces sites. Des études supplémentaires sont donc essentielles en ce qui concerne la surveillance, la stabilité, les fuites potentielles des sites d'enfouissement à long terme ainsi que les risques sur la santé, la sécurité et l'environnement concernant cette méthode de séquestration (Klara *et al.*, 2003).

La séquestration du CO<sub>2</sub> dans les couches profondes des océans est une technique de moins en moins ciblée afin de diminuer la concentration de dioxyde de carbone atmosphérique. Malgré le fait que les océans séquestrent déjà de façon naturelle le CO<sub>2</sub> (Maroto-Valer, 2010), la séquestration artificielle dans les bas-fonds est un moyen temporaire de stockage et peut engendrer des effets néfastes aux écosystèmes aquatiques, par exemple l'acidification des océans suite à la formation d'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) lors de l'ajout de CO<sub>2</sub> (Bobicki *et al.*, 2012).

Le dioxyde de carbone est utilisé dans plusieurs processus industriels, notamment comme réactif dans la production d'urée servant dans la fabrication d'engrais ou bien encore comme réactif dans la fabrication du méthanol. D'autres domaines ont également recours au CO<sub>2</sub>, par exemple en horticulture, dans les procédés de réfrigération, dans les boissons gazeuses ou bien encore dans les extincteurs d'incendie. Le dioxyde de carbone dans ces procédés industriels provient de puits naturels et d'émissions industrielles. Cependant, le faible volume de CO<sub>2</sub> capturé ainsi que la courte durée de vie du CO<sub>2</sub> dans ces procédés font en sorte que l'intégration du CO<sub>2</sub> dans des processus industriels est une technique peu efficace de capture du CO<sub>2</sub> anthropique (IPCC, 2005).

Les premiers travaux de « séquestration minérale » ont été proposés par Seifritz en 1990. Ses recherches proposaient un processus qui consistait à faire réagir le CO<sub>2</sub> avec des minéraux riches en calcium (Ca) et magnésium (Mg), notamment des silicates de calcium et de magnésium, afin de lier chimiquement le CO<sub>2</sub> via une réaction exothermique, et en formant des produits stables (Seifritz, 1990). Cette technique comporte de nombreux avantages, dont celui de former des produits inertes pour l'environnement, ainsi que la possibilité d'obtenir un profit suite à leur vente (Maroto-Valer *et al.*, 2005). C'est également la méthode qui permet de séquestrer à plus long terme le CO<sub>2</sub> (Huijgen *et al.*, 2003).

La séquestration par les écosystèmes terrestres (bioséquestration) est un ensemble de stratégies qui exploitent le processus naturel de photosynthèse des plantes, où l'énergie de la lumière est utilisée afin d'assimiler le CO<sub>2</sub> et le transforme en énergie chimique. Concrètement, cette méthode de séquestration peut être mise en place par le reboisement, ou bien la diminution de la déforestation massive, afin d'augmenter les activités de photosynthèse chez les plantes (Novel CO<sub>2</sub> Capture Taskforce, 2011). Des études ont également été menées sur l'augmentation de bioséquestration par les algues, pour ensuite en faire du biodiesel. Par contre, cette technologie ne permet pas de produire du diesel à des fins commerciales au même prix concurrentiel que le diesel fossile (Campbell *et al.*, 2009).

### 1.3 Carbonatation minérale

La carbonatation minérale est l'une des techniques les plus sécuritaires et durables, à long terme, face à l'augmentation des émissions de CO<sub>2</sub> anthropiques (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013).

Lors du développement de ces nouvelles technologies, les scientifiques se sont basés sur le processus d'altération des roches : processus exothermique qui se produit de façon spontanée dans la nature. Lors de l'altération, l'eau de pluie contenant de l'acide carbonique provenant du CO<sub>2</sub> atmosphérique dissous est neutralisée grâce aux minéraux alcalins présents dans la roche. Les bicarbonates produits en solution formeront ensuite des carbonates associés au métal divalent contenu dans ces minéraux. Le CO<sub>2</sub> est ainsi capturé sous forme de carbonate solide, et les produits formés sont thermodynamiquement stables et inertes (Huijgen *et al.*, 2003). Le processus naturel d'altération est un processus lent, pouvant s'étendre sur des milliers d'années avant de capturer des quantités significatives de CO<sub>2</sub> (Zingaretti *et al.*, 2014).

Les principaux défis de l'élaboration de ces nouvelles technologies sont de développer un processus peu énergivore qui accélère la cinétique de formation des carbonates, tout en utilisant la chaleur dégagée lors du processus exothermique, et en minimisant la perte de matériel lors du procédé (Bobicki *et al.*, 2012). Pour ce faire, les mécanismes, les principes de thermodynamique ainsi que les cinétiques de réaction doivent être bien connus (Pasquier *et al.*, 2014).

La carbonatation minérale peut être effectuée *in situ* ou bien *ex situ*. La carbonatation *in situ* est un processus semblable à la séquestration géologique, car tout comme cette technique, le CO<sub>2</sub> est injecté dans une formation géologique. Le site d'injection choisi doit contenir des métaux alcalins ou alcalino-terreux sous forme d'oxydes préférablement, ou bien encore dans des matrices silicatées, avec lesquels les carbonates pourront précipiter. Contrairement à la séquestration géologique, le CO<sub>2</sub> ne sera pas simplement emprisonné, mais bien fixé avec les métaux présents sous forme de carbonates, grâce aux conditions favorables de haute pression et de haute température dans le site d'injection (IPCC, 2005).

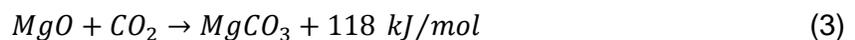
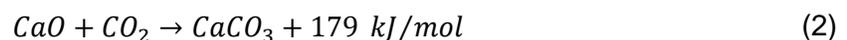
La carbonatation *ex situ* traite le CO<sub>2</sub> à l'extérieur d'une formation géologique lors de processus chimique. Le matériel réactif est d'abord prélevé du sol, et la carbonatation a lieu dans un réacteur. Ainsi, en fonction des minéraux utilisés, la réactivité et les conditions de carbonatation vont varier. Dans le cadre de ce projet, le procédé développé sera *ex situ*. En général, ce type de carbonatation minérale peut être divisée en deux catégories, soit la carbonatation minérale

directe et indirecte. En résumé, la carbonatation directe consiste à faire réagir le CO<sub>2</sub> avec le matériel réactif riche en métaux divalents, dans des conditions solides-gazeuses ou bien aqueuses, en une seule étape. L'un des avantages de cette méthode est que la quantité de produits chimiques nécessaires au processus est moindre (Bobicki *et al.*, 2012). La carbonatation minérale indirecte, quant à elle, s'effectue en plusieurs étapes, dont la première est généralement une étape d'extraction des métaux contenus dans le matériel réactif. Dans une étape subséquente, le CO<sub>2</sub> réagira avec les métaux extraits, et les carbonates précipiteront. Ces deux types de procédés seront décrits dans les sections suivantes.

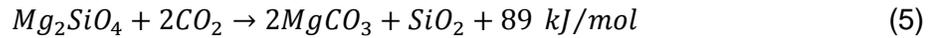
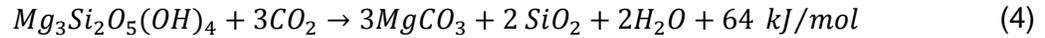
### 1.3.1 Matériaux

#### 1.3.1.1 Carbonatation minérale à partir de silicate de calcium, et de magnésium

Les métaux de la famille des alcalins (groupe I du tableau périodique) et des alcalino-terreux (groupe II) sont des métaux pouvant être utilisés lors de ce procédé. Cependant, les carbonates de métaux alcalins sont toutefois trop solubles pour être conservés à la surface de la Terre, les rendant moins attrayants lors d'un procédé de carbonatation minérale (Lackner *et al.*, 1995). Le calcium et le magnésium sont les métaux alcalino-terreux les plus abondants sur Terre, donc les plus opportuns à être utilisés (équations 2 et 3) (Huijgen *et al.*, 2003). Ces métaux, sous forme d'oxydes, réagissent avec le CO<sub>2</sub> en dégageant de la chaleur selon les équations (Bobicki *et al.*, 2012) :

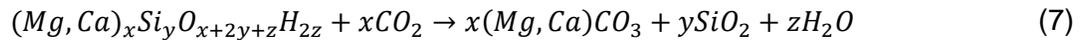


Malheureusement, le calcium et le magnésium ne sont que très rarement trouvés dans la nature sous la forme d'oxydes, en raison de leur grande réactivité (IPCC, 2005). Par contre, il est possible de retrouver ces oxydes dans des matrices silicatées. Par exemple, plusieurs études utilisent dans leur processus de carbonatation minérale la serpentine [(Mg,Fe)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>], l'olivine [(Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>] et la wollastonite [CaSiO<sub>3</sub>] (Gerdemann, 2007, Power *et al.*, 2013, Teir *et al.*, 2007b). Ces minéraux réagissent avec le CO<sub>2</sub> selon les réactions suivantes (Équation 4-6) (Bobicki *et al.*, 2012) :



Les réactions de carbonatation avec des silicates dégagent moins d'énergie, en raison des liaisons chimiques dans la structure du minéral. Toutefois, ces réactions ne perdent pas leur caractère exothermique (Lackner *et al.*, 1995). Ces minéraux peuvent subir la carbonatation, car l'acide carbonique est un acide plus fort que l'acide silicique ( $H_4SiO_4$ ). Ainsi les cations de magnésium et de calcium issus du minéral seront dissociés des silicates pour aller former des carbonates (Huijgen *et al.*, 2003).

La réaction générale de carbonatation minérale à partir d'un silicate peut donc être exprimée par l'équation 7 (Goldberg *et al.*, 2001).

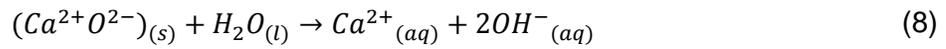


L'olivine et la serpentine sont des minéraux issus de roches ultramafiques; roches à faible teneur en silicates (moins de 45 %) et riches en magnésium et en fer. Quant à la wollastonite, ce minéral est un silicate de calcium, qui serait plus réactif que les silicates de magnésium lors du processus de carbonatation minérale (Gerdemann, 2007). Bien que ces minéraux soient disponibles en grandes quantités sur la Terre, le transport et l'entreposage de ces derniers jusqu'à la source de  $CO_2$  anthropique, dans le but de les incorporer dans le processus de carbonatation, peut s'avérer un enjeu économique de taille (Novel  $CO_2$  Capture Taskforce, 2011). La localisation de ces minéraux en fonction du lieu de la source émettrice est donc un paramètre important à considérer lors de l'évaluation de la faisabilité de carbonatation minérale dans un contexte particulier.

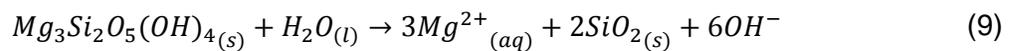
Une grande quantité de roches ultramafiques est déjà extraite du sol lors de procédé d'extraction de minerai. Plusieurs études de carbonatation en phase aqueuse utilisent déjà des résidus miniers alcalins comme source de métaux divalents (Huijgen *et al.*, 2006). Par exemple, seulement au Québec, deux milliards de tonnes métriques de résidus miniers de chrysolite se

sont accumulées au fil des ans et sont entreposées en tant que résidus d'extraction (Larachi *et al.*, 2010). Ces résidus ont donc un bon potentiel de carbonatation, car ils sont riches en magnésium. De plus, il est économiquement favorable d'intégrer ces matériaux lors de procédé de capture du CO<sub>2</sub>, car ils sont déjà extraits du sol. Les coûts liés à l'extraction du sol de ces roches ultramafiques sont donc éliminés lors de l'élaboration de nouveaux procédés (Hitch *et al.*, 2010). D'autres déchets industriels, tels que les cendres et les scories provenant d'industries d'acier, contiennent également des oxydes métalliques pouvant être utilisés lors de processus de carbonatation minérale (IPCC, 2005).

Il est important que ces matériaux, pour être intégrés dans un procédé de carbonatation minérale, aient un bon potentiel d'alcalinité (Huijgen *et al.*, 2003). En géologie, le comportement basique des minéraux peut être défini selon la théorie de Lux-Flood, qui décrit le comportement acido-basique en fonction de l'ion oxyde. Par exemple, l'oxyde de calcium (CaO) est un anhydrique basique, un donneur d'oxyde, qui réagit lors de sa dissolution selon l'équation 8 (Smith, 1987).



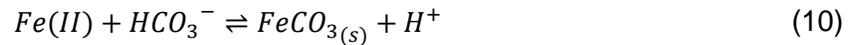
Les hydroxydes vont également augmenter le caractère basique de la solution lors de la dissolution du minéral, par exemple avec la serpentine (Huijgen *et al.*, 2003) :



La réactivité des minéraux ne dépend pas seulement de leurs compositions chimiques, mais aussi des conditions dans lesquelles la carbonatation minérale a lieu. Ces conditions seront décrites aux sections 1.3.2 et 1.3.3.

### 1.3.1.2 Carbonatation minérale à partir de silicates et d'oxydes de fer

Il est également possible d'effectuer la carbonatation avec d'autres métaux que les alcalins et alcalino-terreux. Par exemple le manganèse, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc et le fer peuvent tous former des carbonates. Ces métaux de transitions peuvent avoir un degré d'oxydation de +II et ainsi former des carbonates, tel qu'illustré à l'équation 10 :



Par contre, la plupart de ces métaux sont rares ou bien ont une trop grande valeur économique pour les utiliser (Huijgen *et al.*, 2003).

Les études sur les procédés de carbonatation minérale à partir d'oxyde de fer, ou bien encore de silicate de fer sont peu nombreuses en comparaison avec celles sur les carbonates de magnésium et de calcium. Le fer est une ressource importante dans le domaine de production d'acier, et c'est majoritairement pour des raisons économiques que le fer est peu étudié dans le domaine de la carbonatation (Novel CO2 Capture Taskforce, 2011).

En 2013, la production mondiale de minerai de fer a été estimée à 2950 millions de tonnes, dont 40 millions de tonnes de cette production provenaient du Canada (1,3 %) (USGS, 2014). Au Québec, l'estimation d'expédition de concentré de fer était de près de 23 millions de tonnes. Par définition, l'expédition équivaut à la valeur des ventes des établissements miniers. Ainsi la quantité de minerai expédié peut varier légèrement de la quantité produite (MERN, 2013)

Dans les procédés d'extraction et d'exportation, les compagnies minières émettent des tonnes de résidus miniers annuellement. Ces résidus d'extraction et d'exportation du minerai sont riches en fer, et pourraient donc être une source de minéraux exploitables pour la carbonatation minérale des gaz émis par les usines. Les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère pourraient être capturées sous forme de carbonates, en plus de diminuer la quantité de déchets émis par le procédé d'extraction, en récupérant et en revalorisant les résidus miniers dans le processus de carbonatation minérale. Les carbonates de fer produits lors de ce processus auraient un potentiel de revente, diminuant ainsi les coûts liés à la mise en place de cette nouvelle technologie.

Le Tableau 1.1 rapporte les principaux travaux de carbonatation minérale effectués à partir d'oxydes de fer ainsi que de silicate de fer.

**Tableau 1.1 Études sur la carbonatation minérale à partir de matériaux riches en fer**

| Auteurs                      | Matériel  | Conditions   |             |                                |                                       |                         |  | Conversion                 |
|------------------------------|---|--------------|-------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|--|----------------------------|
|                              |   | Temps        | Température | Pression et composition du gaz | Grosseur particule                    | Pulpe                   | Solution   |                            |
| Garcia <i>et al.</i> (2011)  | Hématite  | 24-264       | 100 °C      | 250 bar                        | <38 µm                                | 10g dans 400mL          | 1,0M NaCl et   | Sidérite                   |
|                              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | heures       |             | sc CO <sub>2</sub>             | 38-150 µm                             |                         | 0,5M NaOH  | (FeCO <sub>3</sub> )       |
|                              |   |              |             |                                | 0,4, 0,9 et 1,2 % v/v SO <sub>2</sub> |                         | 150-300 µm   |                            |
| Lammers <i>et al.</i> (2011) | FeO(OH)<br>polymorphes (α, β, γ)                  | 24-48 heures | 70 °C       | 83 bar CO <sub>2</sub>         |                                       |                         | 14,5 mM Na <sub>2</sub> S<br>(0,4% H <sub>2</sub> S) | 44%<br>sidérite            |
| Murphy <i>et al.</i> (2011)  | Nanoparticule<br>d'hématite                       | 24 heures    | 70 °C       | 82 bar sc CO <sub>2</sub>      | 5-20 µm                               |                         | 50-100mM Na <sub>2</sub> S                           | Sidérite                   |
|                              |   |              |             |                                | 250 µm                                |                         | (1,6-3,1% H <sub>2</sub> S)                          | Pyrite (Fe <sub>2</sub> S) |
| Qafoku <i>et al.</i> (2012)  | Fayalite<br>(Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> | 7-85 jours   | 35-80 °C    | 90 atm sc CO <sub>2</sub>      | 105 µm                                | 0,5g dans 0,5g<br>d'eau | 100 mM H <sub>2</sub> S                              | Sidérite<br>Pyrite         |

Les quatre études résumées dans le tableau utilisent toutes des minéraux contenant du fer. Le temps de réaction lors des procédés avec les oxydes de fer est relativement long, pouvant prendre jusqu'à plusieurs jours. La température des systèmes est également élevée dans les méthodes de séquestration avec le fer, qui peut atteindre jusqu'à 100 °C. La pression du gaz est également plus élevée. Ces études utilisent toutes le CO<sub>2</sub> dans sa phase supercritique. D'après ces conditions expérimentales, les procédés rapportés dans la littérature ont donc des coûts énergétiques importants. Dans le cadre de ce projet, le but est d'appliquer cette technologie dans un procédé industriel, et donc les coûts liés au procédé devront être optimisés. Ainsi, il est intéressant de tester la carbonatation minérale des résidus miniers de CNR selon des conditions expérimentales de température et de pression modérées.

Selon les études du Tableau 1.1, les solutions dans lesquelles le matériel est dissous contiennent une source de sulfure. Les sulfures vont permettre au Fe(III) en solution d'être réduit en Fe(II), et ainsi permettre au métal d'avoir le bon degré d'oxydation pour former des carbonates avec les anions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en solution. La source de sulfure peut provenir de l'ajout direct de H<sub>2</sub>S en solution, ou bien elle peut provenir du SO<sub>2</sub> gazeux, déjà présent dans le flux de gaz industriel, qui va se solubiliser et former du H<sub>2</sub>S aqueux (Murphy *et al.*, 2011, Palandri *et al.*, 2005). Les taux de conversion du matériel de départ en sidérite varient également entre chaque étude.

### **1.3.1.3 Prétraitement**

Certains des matériaux mentionnés dans la section précédente nécessitent des prétraitements, avant d'être intégrés au procédé de carbonatation minérale, afin d'augmenter leur réactivité. Par exemple, la réduction de la taille moyenne des particules par une étape de broyage permet d'augmenter la surface de contact entre le matériel et le CO<sub>2</sub>. Ainsi, une plus grande quantité de métaux divalents peut passer en solution, lors d'un procédé en phase aqueuse, avant la formation de la couche de passivation de silice (Huijgen *et al.*, 2003).

Une étape supplémentaire de traitement thermique peut aussi être effectuée, notamment sur des matériaux composés de silicates hydratés. Par exemple, la structure cristalline de la serpentine est composée de groupement d'hydroxyles, et ces derniers limitent la réactivité des métaux divalents avec le CO<sub>2</sub>. Ainsi, un traitement thermique dans la gamme de température de 600 à 650 °C, permet d'éliminer les groupements hydroxyles dans la structure, et augmente la réactivité du matériel lors du procédé (O'Connor *et al.*, 2001).

### 1.3.2 Procédé en phase solide-gazeuse

La carbonatation minérale en phase sèche consiste à faire réagir le CO<sub>2</sub> gazeux avec des particules minérales à des températures et des pressions appropriées. À température pièce, la cinétique de réaction entre le CO<sub>2</sub> gazeux et le matériel solide est très lente (Lackner *et al.*, 1995). Ce type de carbonatation est donc peu envisageable au niveau industriel (Larachi *et al.*, 2010). Afin d'accélérer la cinétique de réaction, ce processus nécessite des conditions de température et de pression élevées (Zevenhoven *et al.*, 2002), occasionnant des coûts supplémentaires liés à l'énergie nécessaire pour atteindre ces conditions.

Des procédés indirects en phase solide-gazeuse ont été proposés, afin d'accélérer la cinétique de réaction en isolant au préalable les cations divalents pouvant réagir avec le CO<sub>2</sub>. Une technique proposée consiste à faire l'extraction solide-solide entre le matériel réactif (dans l'étude de la serpentinite) et du sel de sulfate d'ammonium afin d'isoler le magnésium. Par la suite le magnésium est précipité sous forme de Mg(OH)<sub>2</sub> pour finalement faire réagir l'hydroxyde de magnésium avec le gaz contenant le CO<sub>2</sub> (Stasiulaitiene *et al.*, 2014). Malgré le taux de conversion de 65 %, cette technique nécessite des conditions de pression et de température élevée, soit de 51 bars et de 535 °C, entraînant une grande demande énergétique et rendant cette technique peu intéressante (Azdarpour *et al.*, 2015a). Ainsi, vu le faible taux de conversion du CO<sub>2</sub> en carbonate selon cette voie, la carbonatation minérale selon un procédé solide-gazeux n'a pas été expérimentée dans le cadre de ce projet.

### 1.3.3 Procédé en phase aqueuse

#### 1.3.3.1 Procédé direct

La carbonatation minérale directe en phase aqueuse est une technique de séquestration *ex situ* du CO<sub>2</sub> qui se déroule dans un réacteur. Le gaz peut être intégré dans le réacteur en lot (mode batch) ou en continu. Le mécanisme de carbonatation minérale en phase aqueuse peut être défini selon trois étapes : soit la dissolution du CO<sub>2</sub> gazeux dans la phase aqueuse et la formation d'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>); la dissolution des métaux contenus dans le matériel réactif solide dans la phase aqueuse, par exemple le magnésium; et finalement la précipitation des carbonates (O'Connor *et al.*, 2001). Dans ces travaux, advenant la formation de carbonates, ces derniers précipiteront dans la phase liquide obtenue suite à une filtration de la pulpe post réaction

### 1.3.3.1.1 Mécanisme réactionnel

En premier lieu, le matériel réactif est mis en solution. Par la suite, le gaz, soit un mélange contenant du CO<sub>2</sub> dont la composition est semblable à celle d'un gaz industriel (Pasquier *et al.*, 2014) ou bien encore du CO<sub>2</sub> pur (Huijgen *et al.*, 2005), est introduit dans le système. La solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase liquide est donc un paramètre important dans la réaction de carbonatation en phase aqueuse, car la disponibilité des ions carbonates y est proportionnelle.

Dans un système fermé, par exemple dans un réacteur, le CO<sub>2</sub> contenu dans la phase gazeuse est à l'équilibre avec la solution. Selon la loi de Henry, loi qui décrit le comportement d'un soluté en faible concentration dans une solution réelle, la solubilité du CO<sub>2(g)</sub> dans la solution est proportionnelle à sa pression partielle selon l'équation 11 :

$$P_A = x_A K_A \quad (11)$$

où  $x_A$  est la fraction molaire du soluté et  $K_A$  la constante de Henry pour le soluté à une température donnée (Atkins *et al.*, 2008).

Ainsi la solubilité du CO<sub>2</sub> dépend de la pression du gaz dans le réacteur. De plus, la constante de Henry varie en fonction de la température selon (Sander, 2015):

$$K_A(T) = K_A \cdot \exp\left(\frac{d(\ln K_A)}{d(1/T)} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right) \quad (12)$$

Plus la température du système augmente, plus la constante de Henry diminue, entraînant une diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub>. La température et la pression du gaz dans le système sont donc deux paramètres importants à surveiller lors de la carbonatation aqueuse.

Une fois le CO<sub>2(g)</sub> dissous dans la phase liquide, le CO<sub>2</sub> atteindra l'équilibre dans le système des carbonates aqueux suivant (équations 13-16):



Comme discuté dans la section 1.3.1, il est important que les minéraux utilisés dans le processus augmentent le pH de la solution initiale (alcalin) afin de favoriser l'équilibre du système H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> vers la droite, et ainsi libérer des ions H<sup>+</sup> en solution. Cela entraînera une diminution du pH (acide), ce qui est favorable à la lixiviation des cations divalents.

Si le pH de la solution est situé entre les pK<sub>a</sub> de l'acide carbonique (6,35 et 10,33 (Haynes *et al.*, 2015)), le CO<sub>2</sub> en solution sera majoritairement sous forme d'ions bicarbonates (équations 15-16). Les ligands HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> sont en mesure de réagir avec les cations bivalents métalliques (M<sup>2+</sup> = Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) à la surface du matériel réactif pour former des complexes [MHCO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. La formation de ces complexes, ainsi que la protonation des atomes d'oxygène dans la structure du minéral afin de former des molécules d'eau, sont deux mécanismes qui affaiblissent les liens métal-oxyde dans la structure du minéral. Ces mécanismes favorisent la dissolution des métaux et la formation des complexes [MHCO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> en solution (équation 17 (Stumm *et al.*, 1996)). Finalement, plus la concentration des complexes augmente, plus l'équilibre de l'équation 18 est poussé vers les produits, et ainsi ces complexes précipitent sous forme de carbonates en libérant leur proton en solution (équation 18).



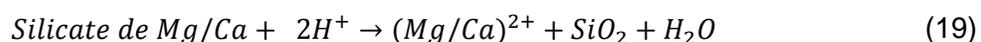
$$pK_{(M=Mg)} = -1,07$$

$$pK_{(M=Fe)} = -2,0$$



Plus la concentration de métaux divalents et d'ions bicarbonates en solution est élevée, plus l'équilibre de l'équation 17 tendra vers la formation de produits, selon le principe de Le Chatelier. Ainsi, la phase aqueuse sera en mesure d'absorber davantage de CO<sub>2</sub>, au fur et à mesure que les complexes [MHCO<sub>3</sub>]<sup>+</sup> se forment en solution, pour retrouver l'état d'équilibre décrit à l'équation 13, et ainsi augmenter l'enlèvement du CO<sub>2</sub> dans le gaz. L'efficacité du traitement est donc proportionnelle à la quantité de métaux lixiviés dans la phase aqueuse, qui dépend de la réactivité des résidus miniers dans le système.

La réaction globale de dissolution d'un silicate, est exprimée par l'équation 19 (IPCC, 2005) :



Au fur et à mesure que les métaux vont en solution, une couche de passivation de silice se forme sur le matériel (Bearat *et al.*, 2006). Le taux de dissolution de la silice est plus faible que celui du magnésium et du calcium, la réactivité du produit est donc diminuée ce qui entraîne une limitation d'ordre cinétique (Bodenan, 2014).

L'ajout de sel en solution, soit un mélange de sel de bicarbonate de sodium (NaHCO<sub>3</sub>) et de chlorure de sodium (NaCl) tel que proposé par O'Connor *et al.* (2001), lors de la carbonatation minérale à partir de silicate de magnésium, favorise la précipitation des carbonates. Dans un premier temps, les ions chlorures formeront des complexes intermédiaires avec les cations de magnésium en solution, augmentant ainsi la solubilité des ions Mg<sup>2+</sup> du matériel réactif. Ensuite, le bicarbonate de sodium permet d'augmenter la concentration d'anion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en solution, en poussant l'équilibre de l'équation 16 vers la droite, et accélère ainsi la précipitation des MgCO<sub>3</sub> (Huijgen *et al.*, 2003, O'Connor *et al.*, 2001).

En fonction de la pureté des produits formés, les carbonates ont un potentiel de revente, en fonction du marché visé. Ainsi, les coûts liés à l'intégration de ce procédé dans l'industrie peuvent être réduits, ce qui est une valeur ajoutée (Pasquier, 2014).

Suite à l'élaboration du mécanisme réactionnel de la carbonatation minérale en phase aqueuse direct, l'étude de plusieurs paramètres est nécessaire lors de l'élaboration d'un nouveau procédé de carbonatation minérale. La nature du matériel (section 1.3.1), les prétraitements nécessaires (section 1.3.1.3) et la réactivité dans les conditions testées auront un effet direct sur le potentiel de capture du CO<sub>2</sub> du procédé. Aussi, la solution dans laquelle le matériel sera

introduit, ainsi que son pH, et finalement la pression du gaz dans le réacteur sont tous des paramètres importants à étudier lors de l'élaboration d'un nouveau procédé de carbonatation minérale.

### **1.3.3.2 Procédé indirecte**

La carbonatation indirecte en phase aqueuse s'effectue en plus d'une étape. En général, la première étape consiste à extraire les métaux du matériel réactif avec lesquels le CO<sub>2</sub> réagira pour former des carbonates. Plusieurs technologies existent pour effectuer cette extraction, par exemple l'extraction à l'acide (acide chlorhydrique (HCl), acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH), acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et l'acide formique (HCOOH)) (Teir *et al.*, 2007b), l'extraction au sel de chlorure de magnésium hydraté (Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·3.5 H<sub>2</sub>O) (Huijgen *et al.*, 2003), l'extraction par lixiviation bactérienne (Power *et al.*, 2010), et aussi par extraction à l'ammoniaque (Kodama *et al.*, 2008). Par la suite, les métaux divalents en solution vont réagir avec le CO<sub>2</sub>, et les carbonates précipiteront. Les principaux avantages de la carbonatation indirecte sont, d'une part, l'augmentation de la disponibilité des métaux à capturer du CO<sub>2</sub>, ainsi que la pureté des carbonates formés à la fin du processus. Cependant, ces technologies nécessitent une plus grande quantité de réactif, augmentant ainsi les coûts de ce procédé (Azdarpour *et al.*, 2015a).

#### **1.3.3.2.1 Méthode du pH swing**

Plusieurs chercheurs ont travaillé sur des procédés de carbonatation minérale indirecte selon la méthodologie du « pH swing ». Cette méthode consiste, dans une première étape, à l'extraction acide des métaux contenus dans la matière. Par la suite, le pH de la solution est augmenté, d'où le terme *pH swing*, jusqu'à l'obtention d'un pH entre 8 et 10. Advenant la lixiviation de métaux non désirés (dans les études rapportées : fer, aluminium et manganèse), ces derniers précipiteront majoritairement sous forme d'hydroxydes lorsque le pH est augmenté. Ainsi, les impuretés sont enlevées de la solution avant d'y introduire le CO<sub>2</sub>. Finalement, le CO<sub>2</sub> est intégré au système, sous forme de gaz ou encore de sel de carbonate ou bicarbonate, et précipite avec les métaux en solution.

Cette méthode de carbonatation minérale à plusieurs étapes permet d'augmenter le taux d'extraction des métaux divalents, et d'augmenter le taux de conversion de CO<sub>2</sub> en carbonate dans la solution basique (Azdarpour *et al.*, 2014). Par contre, cette technique s'avère dispendieuse en comparaison aux autres techniques de carbonatation minérale, dû aux coûts liés à l'énergie et à l'utilisation d'une quantité considérable de produits chimiques (Azdarpour *et*

*al.*, 2015a). Le Tableau 1.2 rapporte les conditions expérimentales de lixiviation de quelques études sur la carbonatation minérale indirecte par *pH swing*.

**Tableau 1.2 Conditions de lixiviation de quelques études de *pH swing* rapportées dans la littérature**

| Auteurs                         | Matériel initial<br>Composition   | Conditions de dissolution  |                     |                  | Éléments dissous                          | Remarques  |
|---------------------------------|---|--|---------------------|------------------|---|--|
|                                 |   | Composition solution   | Température<br>(°C) | Temps<br>(heure) |   |  |
| Azdarpour <i>et al.</i> (2015b) | Résidus industriels: <i>Red gypsum</i><br>CaO: 32,2%; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29%; TiO <sub>2</sub> 3,4%<br>Fraction 100-212 µm                    | 2M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  | 70                  | 1                | Ca (100%)<br>Fe (59-68%)                  | Dissolution effectuée dans un réacteur<br>10 g <i>red gypsum</i> dans 200 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>Agitation: 1000 rpm         |
| Hemmati <i>et al.</i> (2014)    | Résidus miniers: silicate de Mg<br>46,04 wt % forsterite<br><br>26,49 wt % lizardite<br>13,89 wt % crysolite<br>13,59 wt % magnétite<br>Fraction 100-212 µm | 1M HCl   | 80                  | 6                | Mg (94%)<br>Fe (8 %)                      | 40g solides dans 1 litre d'acide dans un <i>Plexiglass</i> ® <i>cylinder reactor</i><br>Agitation: 600 rpm<br>pH après dissolution: 0,53   |
| Kodama <i>et al.</i> (2008)     | Scorie d'aciérie<br><br>Ca sous forme Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub><br>Taille particules < 67 µm   | solution 1N NH <sub>4</sub> Cl   | 80                  | 1                | Ca (60%)                                  | Pulpe: 40 mL d'acide + 2,517 g de scories<br>Filtration, introduction CO <sub>2</sub> (gaz) dans filtrat                                   |
| Park <i>et al.</i> (2004)       | Serpentine<br>grosseur particules < 75 µm   | A) 1% v/v acide phosphorique<br>0,9 wt % acide oxalique<br>0,1 wt % EDTA<br><br>B) 1,4M NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> | 70                  | 1                | A) Mg (65%)<br>Fe<br>B) Mg (42%)          | Système de broyage interne: bille de verre de 2 mm, 20% v/v<br>Densité de pulpe non spécifiée<br>Filtration, pH swing effectué sur filtrat |
| Sanna <i>et al.</i> (2013)      | Serpentine, riche en antigorite<br>Fraction 75-150 µm   | 1,4 M NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub>   | 100                 | 0,5-3            | Mg (70%)                                  | 200 g serpentine dans 4000 mL, ratio 50g/L<br>Filtration 0,7 µm  |
| Teir <i>et al.</i> (2007a)      | Serpentine<br><br>Magnétite   | A) HCl 4M<br><br>B) HNO <sub>3</sub> 4M  | 70                  | 2                | Mg (A: 93%, B: 88%)<br>Fe (A:87%, B: 37%) | Évaporation du solvant pour obtenir des sels de magnésium, qui seront dissous dans l'eau   |
| Wang <i>et al.</i> (2011a)      | Serpentine<br>Fraction 75-150 µm  | 1,4 M NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub><br>40% d'excès  | 100                 | 2                | Mg (91 %)<br>Fe (96%)                     | Filtration, pH swing sur filtrat<br>pH après dissolution: 0,9-1,2  |

**Tableau 1.3 Condition d'augmentation du pH, d'introduction du CO<sub>2</sub> et rendement de conversion lors du pH swing**

| Auteurs                         | Matériel initial<br>Composition   | Condition d'augmentation du pH et d'introduction du CO <sub>2</sub> |          |   |                  |   | Remarque   |
|---------------------------------|---|---|----------|---|------------------|---|--|
|                                 |   | Base  | pH final | CO <sub>2</sub>   | Température (°C) | Conversion  |  |
| Azdarpour <i>et al.</i> (2015b) | Résidus industriels: <i>Red gypsum</i><br>CaO: 32,2%; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 29%;<br>TiO <sub>2</sub> : 3,4%<br>Fraction 100-212 µm           | NH <sub>4</sub> OH  | 9        | CO <sub>2</sub><br>Pression : 8 bar   | ambiante         | Calcite, aragorite, valerite<br>100%  | Temps de réaction : 30 minutes<br>Impureté: sidérite<br>Diminution de 92-95% du fer en solution lors du pH swing   |
| Hemmati <i>et al.</i> (2014)    | Résidus miniers: silicate de Mg<br>46,04 wt % forsterite<br>26,49 wt % lizardite<br>13,89 wt % crysotile<br>13,59 wt % magnétite<br>Fraction 100-212 µm | 1M NaOH   | 10       | 1M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br><br>Capture du CO <sub>2(g)</sub> dans NaOH                       | ambiante         | Nesquehonite (MgCO <sub>3</sub> * 3 H <sub>2</sub> O)<br>97%  | Précipitation en plusieurs étapes<br><br>Précipitation de Fe(OH) <sub>3</sub> à pH 5, et de Fe(OH) <sub>2</sub> à pH 7   |
| Kodama <i>et al.</i> (2008)     | Scorie d'aciérie<br>Ca sous forme Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub><br>Taille particules < 67 µm   | solution<br>1N NH <sub>4</sub> Cl                                   | 9,4      | 13% CO <sub>2</sub>   | 80               | CaCO <sub>3</sub><br>60%  | pH swing in situ: l'alcalinité augmente selon la dissolution du Ca<br>libération NH <sub>3</sub><br>Récupération NH <sub>4</sub> Cl lorsque Ca précipite   |
| Park <i>et al.</i> (2004)       | Serpentine<br><br>grosseur particules < 75 µm   | NH <sub>4</sub> OH  | 9,5      | 100% CO <sub>2</sub>  | ambiante         | Nesquehonite<br><br>A) 65%<br>B) 42%  | précipitation Fe(OH) <sub>3</sub> purs à pH 8,3  |
| Sanna <i>et al.</i> (2013)      | Serpentine, riche en antigorite<br><br>Fraction 75-150 µm   | NH <sub>4</sub> OH  | 8,5      | Mélange 1 :1<br>NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub><br><br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 80               | Hydromagnésite (4 Mg(CO <sub>3</sub> )*Mg(OH) <sub>2</sub> *4 H <sub>2</sub> O)<br>62% CO <sub>2</sub> capturé<br>93,5% Mg converti | Temps de réaction : 2 heures<br>Impuretés précipités: Fe, Mn, Al<br><br>Coût énergétique élevé :<br>1300 kwh/t CO <sub>2</sub>   |
| Teir <i>et al.</i> (2007a)      | Serpentine<br>Magnétite   | NaOH  | 9        | 100% CO <sub>2</sub>  | 30               | Hydromagnésite<br>80-90%  | Temps de réaction : 30 minutes<br>Besoin de 2 à 4t d'acide et 2,4t de base pour faire la carbonatation de 1t de CO <sub>2</sub><br><br>Séparation d'impureté lors pH swing: oxydes de fer purs à 88% |

**Tableau 1.3 (suite) Condition d'augmentation du pH, d'introduction du CO<sub>2</sub> et rendement de conversion lors du *pH swing***

| Auteurs                    | Matériel initial<br>Composition  | Condition d'augmentation du pH et d'introduction du CO <sub>2</sub> |     |  |             |                          |   |
|----------------------------|----------------------------------|---|-----|--|-------------|--------------------------|---|
|                            |                                  | Base  | pH  | CO <sub>2</sub>  | Température | Conversion               | Remarque  |
| Wang <i>et al.</i> (2011a) | Serpentine<br>Fraction 75-150 µm | NH <sub>4</sub> OH  | 8,5 | NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub><br>absorption<br>CO <sub>2</sub><br>dans NH <sub>3</sub> OH | 85          | Hydromagnésite<br>95,90% | Temps de réaction : 30 minutes<br>Au final, décomposition thermique<br>de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en chauffant<br>à 330°C pour générer NH <sub>3</sub> et NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub><br>Ratio massique 1:4:2 de<br>Mg/NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub> |

Lors des processus de lixiviation acide du magnésium, dans les différentes études rapportées au Tableau 1.2, les matériaux de départ utilisés étaient notamment de source naturelle, par exemple des silicates de magnésium de la famille de la serpentine (Park *et al.*, 2004, Sanna *et al.*, 2013, Teir *et al.*, 2007a, Wang *et al.*, 2011a). D'autres matériaux utilisés étaient plutôt des scories d'aciérie riche en silicate de calcium (Kodama *et al.*, 2008). Ces différentes études utilisent des silicates comme sources de métaux. En général, dans la littérature, le fer est considéré comme une impureté dans le procédé, et est éliminé sous forme d'hydroxyde. Dans le cadre de ce projet, le fer sera plutôt utilisé comme cations pouvant complexer et précipiter avec les carbonates.

Différents milieux acides ont été expérimentés lors de l'étape de lixiviation du calcium et du magnésium. Des essais de lixiviation ont été faits avec des acides tels que HCl, HNO<sub>3</sub> (Teir *et al.*, 2007a) ou bien encore des acides organiques et agents chélatants (Park *et al.*, 2004). D'autres études ont plutôt utilisé des sels d'ammonium (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl) pour abaisser le pH de la solution (Sanna *et al.*, 2013, Wang *et al.*, 2011a). L'extraction solide-solide a même été expérimentée à l'aide de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pour extraire le magnésium contenu dans la serpentine (Stasiulaitiene *et al.*, 2014). Les lixiviations menées avec les acides organiques sont celles qui ont obtenu les plus faibles rendements d'extraction. L'avantage d'utiliser des sels d'ammonium est que ces derniers peuvent être recyclés une fois l'extraction terminée (Wang *et al.*, 2011b). Teir *et al.* ont également recyclé les acides utilisés en les évaporant et en récupérant les sels de magnésium pour les dissoudre dans l'eau avant l'étape d'injection du CO<sub>2</sub>. Le temps d'extraction, la température du système et les rendements d'extractions sont énumérés dans le Tableau 1.2.

Une fois l'extraction acide effectuée, le pH de la solution peut être augmenté de façon *in situ* ou *ex situ*. La méthode la plus utilisée dans la littérature pour rendre le pH de la solution alcalin est l'ajout *ex situ* de base telle que du NaOH ou du NH<sub>4</sub>OH jusqu'à l'obtention du pH désiré, soit entre 8 et 10 afin d'avoir le CO<sub>2</sub> majoritairement sous forme de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Park *et al.*, 2004, Teir *et al.*, 2007a). Dans le cas de l'étude de Kodama *et al.*, la solution acide était faite à partir de NH<sub>4</sub>Cl aqueux. Au fur et à mesure que la réaction d'extraction de Ca<sup>2+</sup> et de formation de CaCl<sub>2</sub> avait lieu, le pH de la solution devenait de plus en plus alcalin, en générant de l'ammoniac. Ainsi le pH swing avait lieu *in situ*, sans l'ajout de base dans le milieu

Dans la littérature, la nature du CO<sub>2</sub> est également très diversifiée, lors de son intégration dans les milieux alcalins (Tableau 1.3). Le CO<sub>2</sub> peut intégrer le système sous forme de gaz pur (Park *et al.*, 2004, Teir *et al.*, 2007a) ou bien encore dans un mélange afin de reproduire les

émissions d'une industrie (Kodama *et al.*, 2008). D'autres études intègrent le CO<sub>2</sub> sous forme de NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> en absorbant, au préalable, le CO<sub>2</sub> dans l'ammoniaque (Wang *et al.*, 2011b). Aussi, le CO<sub>2</sub> gazeux peut être capturé dans du NaOH, et être intégré dans le système sous forme de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Hemmati *et al.*, 2014).

En fonction des conditions de températures et de pression du système, les carbonates vont précipiter sous différentes formes. Les principaux carbonates formés lors de ces procédés de *pH swing* sont de la nesquehonite et de l'hydromagnésite, soit des carbonates de magnésium hydratés, ainsi que de la calcite lorsque le métal d'intérêt était du calcium. Les taux de conversion des métaux lixiviés en carbonates sont relativement élevés, tel qu'observé au Tableau 1.3.



## 2 MÉTHODOLOGIE

### 2.1 Échantillonnage et sélection du matériel

Les matériaux étudiés pour ce projet de recherche sont des stériles et des résidus miniers de la compagnie minière CNR qui proviennent de la mine du lac Bloom située au nord du Québec. Initialement, la compagnie a fourni une série de matériaux présents sur leur site afin d'effectuer des analyses préalables, permettant ainsi de cibler ceux qui ont un meilleur potentiel pour ce projet. L'identification des échantillons a été faite par les géologues de la mine. Ces matériaux sont énumérés au Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Matériel de départ fourni par la compagnie minière CNR

| Type de matériel | Échantillon       | Nombre d'échantillons |
|------------------|-------------------|-----------------------|
| Résidus miniers  | Résidus fins      | 1                     |
|                  | Résidus grossiers | 1                     |
| Stériles         | Amphibolites      | 4                     |
|                  | Gneiss            | 3                     |
|                  | Quartz            | 1                     |
|                  | Micas Schiste     | 1                     |

La caractérisation préliminaire de ces matériaux a été effectuée, soit la composition chimique élémentaire, la détermination du diamètre des particules ainsi que l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX). Ces analyses ont permis de cibler les matériaux qui sembleraient avoir un meilleur potentiel de carbonatation minérale, de par leur composition élémentaire et minéralogique, soit les résidus miniers d'extraction de minerai de fer ainsi que l'échantillon d'amphibole. C'est pourquoi, par la suite, l'échantillonnage de plus grand volume de résidus miniers a été fait directement à la mine du lac Bloom par Christopher Dimet, soit un autre membre de l'équipe de recherche. Les résidus d'extraction étaient sous forme de particules grossières humides. Une masse de 100 kg de résidus fins (RF) et de résidus grossiers (RG), pour un total de 200 kg, ont été récupérés à 18 différentes positions dans les

parcs à résidus. La géolocalisation des sites d'échantillonnages est démontrée en Annexe I. L'échantillonnage des échantillons d'amphibolite n'a pas été effectué, car ces derniers ne sont pas isolés des autres stériles dans le parc à résidus, rendant cette tâche plus ardue. Ainsi, ces trois échantillons ont été caractérisés selon les méthodes présentées ci-dessous.

## 2.2 Caractérisation du matériel

Le matériel récupéré à la mine a d'abord été séché à l'étuve, à une température de 100 °C pendant 12 heures, avant d'être utilisé en laboratoire. Ensuite, l'analyse granulométrique a été effectuée sur les résidus fins, ainsi que sur les résidus grossiers sur lesquels un broyage a été effectué au préalable. La caractérisation s'est poursuivie par des analyses chimiques, et finalement par des analyses minéralogiques. Toutes les informations recueillies lors de la caractérisation permettront de mieux évaluer le potentiel de carbonatation minérale de ces résidus miniers.

### 2.2.1 Broyage et analyses granulométriques

Les résidus grossiers et l'échantillon d'amphibolite ont subi, au préalable, une étape de broyage afin de réduire la taille des particules, dans le but d'augmenter la réactivité du matériel lors des essais de carbonatation minérale, et ce en augmentant la surface de contact par unité de volume entre les particules de résidus et la phase aqueuse (Green *et al.*, 2008). L'appareil utilisé est un broyeur à disques (*Bleuler-Mill, NAEF*), dont la vitesse de broyage a été fixée à 900 tours/min, et la durée de cette étape est de 90 secondes. L'analyse granulométrique des différents matériaux a été effectuée à l'aide d'un analyseur de granulométrie à laser *Partica LA-950V2 Laser Diffraction Particle Size Distribution Analyser*, par Horiba Instrument inc. L'appareil permet de quantifier des tailles de particule allant de 0,1 à 1000 µm. Cette caractérisation a été complétée par l'analyse de la surface spécifique des échantillons, par physisorption d'azote (BET) à l'aide de l'appareil *Quantachrome Autosorb-1 surface area analyzer*. Ces mesures ont été effectuées dans les laboratoires du département des *Earth, Ocean and Atmospheric Sciences* (EOAS) à l'Université de la Colombie-Britannique (UBC), à Vancouver.

## 2.2.2 Caractérisation chimique

La concentration des différents éléments a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (ICP-AES). D'abord, une fusion alcaline au métaborate de lithium ( $\text{LiBO}_2$ ) a été réalisée sur les matériaux énumérés dans le Tableau 2.1, ainsi que sur des matériaux de référence certifiés : BHVO-2, SGR-1B, QL01-A (USGS); WPR-1a, SY-4, (PCMRC) (Tertian *et al.*, 1982). Pour ce faire, 0,1 g de matériel a été mélangé à 1 g de  $\text{LiBO}_2$  dans des creusets en platine, pour ensuite effectuer la fusion sur ces mélanges à l'aide d'un appareil à fusion (modèle : Fluxy, compagnie : Claisse). Les fusions ont été récupérées dans 100 ml d'une solution composée d'un mélange d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à 10% et d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,5%. Ces solutions ont ensuite été analysées par ICP-AES. L'appareil utilisé est un *Varian 725-ES*. La courbe d'étalonnage a été faite à partir de solutions certifiées contenant les éléments d'intérêt (Calibration Standards, SCP Science), dans la même matrice que les échantillons. Des analyses de contrôle de solutions certifiées (Multi-Element Calibration Standards, SCP Science) ont également été effectuées pour s'assurer de l'exactitude des résultats obtenus à l'aide de la méthode analytique.

Une fois que les concentrations des différents métaux contenus dans les liquides de fusion ont été déterminées, il a été possible de déterminer la teneur de chaque élément analysé dans les matériaux, et par la suite de calculer le pourcentage d'oxyde de ces éléments dans les échantillons. Les analyses de fusions faites sur les matériaux de référence certifiés ont permis de valider que les fusions se sont déroulées adéquatement.

Pour compléter la composition en oxyde des résidus et stériles, la perte au feu (*loss on ignition, LOI*) a été effectuée sur les matériaux solides. Pour ce faire, une masse précisément d'environ 10 g d'échantillon a été disposée dans un creuset en porcelaine, et ce dernier a été mis au four pendant six heures à une température de 1025 °C. Une fois la calcination complétée, l'échantillon est refroidi pendant environ 12 heures avant d'être pesé à nouveau. La variation de masse négative permet de déterminer le pourcentage massique d'eau, de matière volatile ( $\text{S}^{2-}$ , F) et de carbonate dans le matériel initial (Pansu *et al.*, 2006). Une variation de masse positive est due à l'oxydation du matériel, par exemple à l'oxydation du fer(II). De plus, la composition en carbone inorganique des résidus a été déterminée grâce à des analyses à combustion dynamique à l'aide de l'appareil CHNS Leco.

## 2.2.3 Caractérisation minéralogique

### 2.2.3.1 Analyses primaires

Les premières caractérisations minéralogiques des matériaux rapportés dans le Tableau 2.1 ont été effectuées par analyse DRX dans les laboratoires de géologie de l'Université Laval, par le technicien Jean Frenette. Ainsi, il a été possible d'identifier les différents minéraux composant les stériles et les résidus miniers. L'appareil utilisé lors de ces analyses est un diffractomètre à rayon X (modèle *D5000 Siemens*, par Bruker). La source de rayons X est une anode en cuivre (Cu) de longueur d'onde ( $\lambda$ )  $\text{CuK}\alpha$  de 1,54 Å. Les conditions d'opération du tube de Cu sont de 40 kV et 30 mA. Le monochromateur (*Curved Graphite crystal monochromator*) est couplé au compteur à scintillation (NaI). Les spectres ont été recueillis à des valeurs de  $2\theta$  entre 5-65°, à une grandeur de pas de 0,02 ° $2\theta$ , et à un temps d'acquisition de 1,2 sec/pas. Le logiciel utilisé pour l'identification des minéraux dans les diffractogrammes expérimentaux obtenus est JADE version 2.1, et la base de données utilisée est la JCPDS de l'ICDD (*International Centre for Diffraction Database*), version 2001.

### 2.2.3.2 Analyses complémentaires : Méthode Rietveld

Des analyses complémentaires ont été faites sur les résidus fins, les résidus grossiers, ainsi que l'amphibolite, afin de quantifier l'abondance massique des différents minéraux présents dans ces matériaux, selon la méthode de Rietveld. Ces caractérisations ont été effectuées dans les laboratoires du département des *Earth, Ocean and Atmospheric Sciences* (EOAS) à l'Université de la Colombie-Britannique (UBC), à Vancouver, auprès du professeur Gregory Dipple, de son étudiante au doctorat Anna Harrison ainsi que du professeur émérite Mati Raudsepp. Il a donc été possible, en plus de quantifier les différentes phases cristallines et amorphes présentes, de confirmer ou d'infirmer la composition obtenue aux premières analyses.

La méthode Rietveld est une méthode d'analyse par DRX permettant de quantifier l'abondance massique des différentes phases minéralogiques présentes dans l'échantillon analysé. Suite à l'analyse qualitative de base permettant d'identifier les minéraux présents dans l'échantillon, le programme informatique utilisé pour l'analyse Rietveld est en mesure de modéliser un patron de diffraction théorique de l'échantillon à l'aide des patrons de diffraction de chaque minéral présent. Ainsi, cette méthode s'avère plus efficace pour la quantification des minéraux, car elle tient compte de l'ensemble du diffractogramme de l'échantillon pour la quantification, et non

seulement en intégrant l'intensité des différents pics du diffractogramme individuellement (Raudsepp *et al.*, 2003).

Le modèle défini par le logiciel est ensuite raffiné, afin de rendre le patron de diffraction théorique identique à celui expérimental, selon la méthode des moindres carrés (Will, 2006). Au préalable, un standard interne, soit un minéral hautement cristallin initialement absent de l'échantillon d'origine, doit être ajouté à l'échantillon. Cela permet d'avoir un point de repère lors du raffinement du modèle. Lors de cette étape, plusieurs paramètres doivent être tenus en compte, tels que les paramètres instrumentaux, le bruit de fond et les fonctions mathématiques qui décrivent l'allure des pics dans le diffractogramme (Martin, 2012). Au final, lorsque le modèle est bien construit, la quantification des différents minéraux et la détermination du pourcentage de phase amorphe dans l'échantillon sont possibles.

Lors de la préparation des échantillons, une masse de 0,25 g de standard interne, soit de la fluorite ( $\text{CaF}_2$ ), a été ajoutée à 2,25 g de matériel afin d'obtenir un pourcentage massique de 10% de standard interne dans l'échantillon. Les analyses DRX effectuées auparavant à l'Université Laval ont permis de valider l'absence de ce minéral dans le matériel initial. Il est également important que le matériel choisi comme standard interne ait un coefficient d'absorption du rayon X semblable à l'échantillon, c'est-à-dire que les interactions de microabsorption entre le rayon X et le standard ajouté sont similaires à celles entre l'échantillon et le rayon X. Ainsi la quantification des différentes phases minérales est moins erronée, tout en minimisant les corrections de microabsorption à effectuer sur le modèle (Pederson *et al.*, 2003). Une fois la fluorite ajoutée, l'échantillon a été mélangé à de l'éthanol (EtOH) pour former une pulpe. Cette dernière a ensuite subi une étape de broyage à l'aide d'un broyeur de micronisation McCrone<sup>®</sup>, pendant 5 minutes, afin d'obtenir un échantillon homogène tout en réduisant la taille des particules à moins de 5  $\mu\text{m}$ . Cet échantillon a été séché à l'air libre pendant 24 heures, pour évaporer l'éthanol, et l'analyse quantitative DRX a été effectuée sur ces échantillons, soit les deux types de résidus ainsi qu'une amphibolite. Lors de la préparation de l'échantillon, ce dernier a été introduit dans le porte-échantillon selon la méthode de remplissage arrière (*back loaded powder mounts*) en utilisant du papier sablé afin de minimiser l'orientation des plans de façon non aléatoire. Les effets anisotropes sont ainsi limités, qui sont l'une des causes d'erreur les plus répandues lors de ce type d'analyse (Raudsepp *et al.*, 2003). C'est donc la surface initialement recouverte de papier sablé qui sera analysée, et une fois ce dernier retiré, la surface de l'échantillon est plane et légèrement texturée, de par le relief qu'à laisser le papier sablé sur l'échantillon.

L'appareil utilisé pour effectuer ces analyses est un diffractomètre à rayon X (modèle D8 Focus Bragg-Brentano, par Bruker) muni d'une anode en cobalt (Co) de longueur d'onde  $\text{CoK}\alpha$  de 1,79 Å. Les spectres ont été recueillis à des valeurs de  $2\theta$  entre 3-80°, à une grandeur de pas de 0,04 ° $2\theta$  et à un temps d'acquisition de 0,09 sec/pas. Le logiciel utilisé pour l'identification des minéraux dans les diffractogrammes obtenus est *DIFFRACplus* EVA 14 (Bruker AXS, 2008) et la base de données utilisée est la PDF-4+ de l'ICDD, version 2010. Une fois les minéraux identifiés, les diffractogrammes sont ensuite analysés une seconde fois, à l'aide du logiciel TOPAS version 3, afin de déterminer la composition massique de chaque minéral, ainsi que la phase amorphe, selon la méthode Rietveld.

Dans des conditions optimales, la limite de détection des phases minérales de cette méthode est fixée à 0,5 % de la masse totale de l'échantillon (0,5 wt%) (Raudsepp *et al.*, 2003).

#### **2.2.4 Analyse par microscope électronique à balayage (MEB-EDS)**

Suite aux analyses minéralogiques quantitatives par DRX, l'analyse de surfaces polies contenant des grains de résidus fins et grossiers a été faite par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un détecteur EDS (*Energy dispersive spectrometry*), dans les laboratoires du département EOAS à UBC.

Le montage de surfaces polies des échantillons a d'abord été effectué. Au préalable, du papier collant double face a été apposé sur une lame de microscope en verre. Puis, un anneau en plastique, dans lequel l'échantillon y sera déposé ultérieurement, a été collé sur la lame. Ensuite, l'échantillon a été mélangé à de l'éthanol pour être en mesure de bien disposer les grains de l'échantillon de façon homogène sur la lame de microscope, et ce, dans l'anneau de plastique. Une fois cette étape effectuée, et que l'EtOH est bien évaporé, l'époxy, composé d'un mélange 5 :1 en masse de résine d'époxy et d'agent durcisseur (Epoxicure 2 Resin et Epoxicure 2 Hardener, de la compagnie Buehler), est introduit dans l'anneau contenant l'échantillon. Lors de cette étape, il est important de minimiser l'introduction de bulle d'air dans le mélange d'époxy. Le montage est séché à l'air libre environ 12 heures. Finalement, la lame de microscope peut être retirée de l'anneau d'époxy à l'aide d'une lame de rasoir, et la surface plane d'époxy contenant l'échantillon est prête à être polie.

La surface de résine contenant l'échantillon a été polie à l'aide de papiers sablés de différentes granulométries, en débutant avec des particules plus grossières et en poursuivant à l'aide de papiers sablés plus fins, dans le but d'obtenir une coupe transversale des grains. Une fois les

particules bien coupées et dégagées de la résine, le polissage peut être finalisé en utilisant de la pâte de diamant de 1  $\mu\text{m}$  afin d'obtenir une surface très lisse. L'évolution du polissage est observée à l'aide d'un microscope optique. Tout au long du polissage, des grains ont été extraits de la résine. Cependant, la quantité d'échantillons restant dans la résine était tout de même suffisante pour effectuer l'acquisition d'images. Ainsi, les échantillons observés ne représentent qu'une fraction de l'échantillon initialement introduit dans la résine d'époxy.

Finalement, la surface polie est recouverte d'une fine couche de métal conducteur, soit d'iridium (Ir). L'appareil utilisé pour l'acquisition d'image est un microscope électronique à balayage Philips XL30 avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés opéré à 15.0 kV.

### 2.3 Mode opératoire des essais de carbonatation minérale directe

Les premiers essais de carbonatation minérale en phase aqueuse des résidus de CNR ont été effectués selon les conditions expérimentales proposées par Pasquier (2014). Ces conditions ont déjà montré leur efficacité en laboratoire pour la capture du  $\text{CO}_2$  par carbonatation minérale, à l'aide de résidus miniers riches en silicate de magnésium (serpentine). Il est donc intéressant d'étudier ce procédé avec d'autres résidus miniers, soit les résidus miniers de CNR riche en oxyde de fer.

La réaction de carbonatation a lieu dans un réacteur à tête fixe (*Mini bench top reactor 4560 de Parr Instrument*) muni d'une cuve de 300 ml, dans laquelle 11,25 g de résidus miniers ont été mélangés à 75 ml d'eau déminéralisée, pour obtenir une densité de pulpe de 13% en masse. Par la suite, l'agitation dans la cuve a été fixée à 600 rpm, la température du système est la température ambiante, et le gaz (18%  $\text{CO}_2$ , 4 %  $\text{O}_2$ , 78 %  $\text{N}_2$  de composition) a été introduit dans le réacteur jusqu'à l'obtention d'une pression dans la cuve de  $150 \pm 10$  PSI.

Après 15 minutes de réaction, le gaz a été récupéré dans un sac *Tedlar Bags* équipé d'une valve. La concentration de  $\text{CO}_2$  dans le gaz à la sortie du réacteur a été déterminée à l'aide d'un analyseur de  $\text{CO}_2$  *Quantek Instruments @ modèle 906*. La pulpe contenue dans le réacteur a été exposée à un second lot de gaz, selon les mêmes conditions expérimentales que le premier lot. Il est donc possible de calculer l'efficacité du traitement selon le rapport entre la masse de  $\text{CO}_2$  capturée et la masse de  $\text{CO}_2$  introduite dans le système, suite à la réaction de deux lots successifs de gaz avec la même pulpe. Cette méthodologie a été employée afin d'augmenter la quantité de  $\text{CO}_2$  dans le système, en ne modifiant pas la pression du gaz dans le réacteur. Ainsi, une plus grande quantité de  $\text{CO}_2$  peut être capturée lors de la précipitation

des carbonates. Il est ensuite possible de comparer l'efficacité des différents matériaux à capturer le CO<sub>2</sub> lors de ce procédé.

Une fois le procédé complété, la pulpe a été filtrée à l'aide de filtre dont les diamètres des pores sont de l'ordre de 1,5 µm. Les résidus récupérés dans le filtre ont été séchés à l'étuve à 60°C, tandis que le filtrat a été récupéré dans un contenant. Un échantillon de 9 ml de filtrat a été récupéré et acidifié, afin d'éviter la précipitation des métaux, avec 1 ml de HNO<sub>3</sub> 50%, pour obtenir une matrice de 5% HNO<sub>3</sub>. La composition de cet échantillon a été déterminée par ICP-AES. Finalement, l'analyse du carbone inorganique total dans la phase aqueuse a été effectuée par spectroscopie infrarouge non dispersive (NDIR) (appareil : Shimadzu TOC-VCPH, en mode IC). Le schéma du procédé de carbonatation minérale directe est illustré à la Figure 2.1.

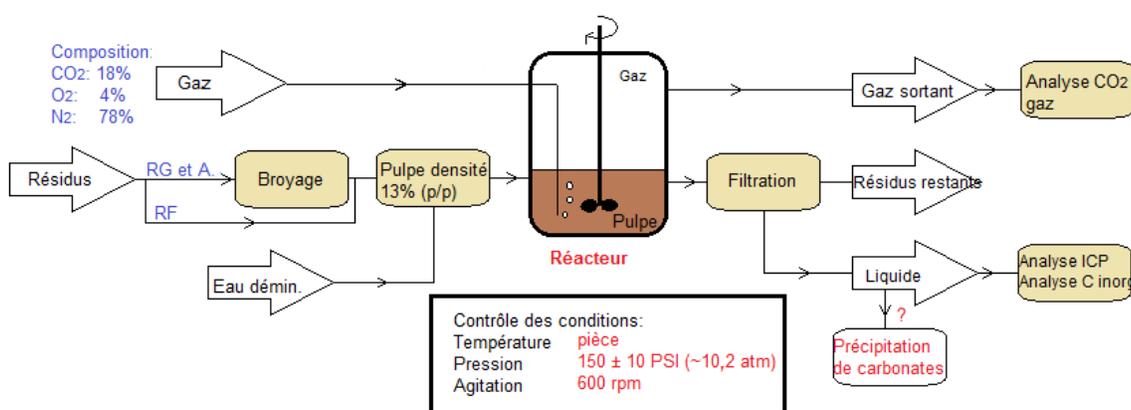


Figure 2.1 Schéma du procédé de carbonatation minérale dans le réacteur en phase aqueuse, en mode « batch », à partir de Pasquier (2014).

## 2.4 Optimisation de la réaction de carbonatation minérale : approche indirecte

Suite aux premiers essais, l'étude du potentiel de carbonatation minérale s'est poursuivie selon une approche indirecte. Dans un premier temps, la lixiviation acide des métaux contenus dans les résidus miniers a été faite. Ensuite, cette solution, contenant les métaux divalents d'intérêts, a été utilisée dans le procédé de carbonatation minérale. L'objectif principal de cette approche

est d'augmenter la disponibilité des métaux divalents à former des carbonates, et par conséquent, augmenter le taux de conversion du  $\text{CO}_2$  en carbonate dans le système.

La première étape de cette optimisation est d'effectuer une séparation magnétique sur les résidus miniers (section 2.4.1). Par la suite, des essais de lixiviation acide sont effectués sur la fraction dite « magnétique », en étudiant différents paramètres expérimentaux (section 2.4.2). Puis, le pH de la solution est augmenté jusqu'à l'obtention d'un pH neutre (section 2.4.3). Cette étape est essentielle, car, comme discuté dans la section 1.3.3.2.1, la précipitation des carbonates en solution s'effectue dans la gamme de pH entre 8 et 10. Finalement, le  $\text{CO}_2$  est ajouté au système sous forme de sel soluble, soit le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , MAT). En solution, ce sel basique augmente le pH de la solution à une valeur supérieure à 10, et le  $\text{CO}_2$  sera sous forme d'anions carbonates et bicarbonates. Ces anions seront en mesure de précipiter sous forme de carbonate ( $\text{MCO}_{3(s)}$ ) avec les métaux divalents ( $\text{M}^{2+}$ ) encore présents en solution.

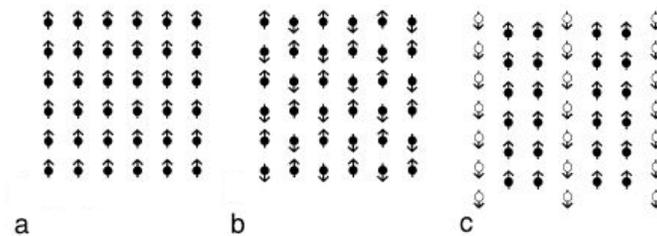
#### **2.4.1 Séparation magnétique**

L'objectif principal de cette étape de séparation physique est de concentrer les minéraux contenant du fer, en autres sous forme d'oxydes de fer, dans une fraction appelée « magnétique », et d'éliminer une fraction des résidus, dite « non magnétique », et ce à moindre coût. Cette seconde fraction contiendrait principalement des oxydes de silicium, et permettrait d'éliminer des minéraux inertes dans le processus de carbonatation minérale. La séparation magnétique a été faite sur les résidus fins, ainsi que sur les résidus grossiers après tamisage, ayant permis d'éliminer la fraction supérieure à 1 mm (représentant moins de 5 % en masse de l'échantillon). Pour que la séparation magnétique soit possible, les particules de minéraux d'intérêt doivent être libérées de la gangue (Bouchard, 2001). La bonne libération des oxydes de fer a été déterminée par analyse au MEB, telle que décrite à la section 2.2.4.

Pour être attirés dans un champ magnétique, et ainsi être retenus dans la fraction magnétique, les minéraux doivent avoir des propriétés paramagnétiques, c'est-à-dire avoir des atomes ayant des électrons célibataires (*unpaired*) dans la structure des minéraux (Atkins, 2010). Ces électrons créeront un moment magnétique autour de ces composés par le spin de l'électron, par le mouvement des électrons dans les orbitales et par les interactions entre le nuage électronique et le champ magnétique. Lorsqu'exposé à un champ magnétique, les spins des électrons célibataires s'alignent avec le champ et le matériel agit comme un aimant. Le moment

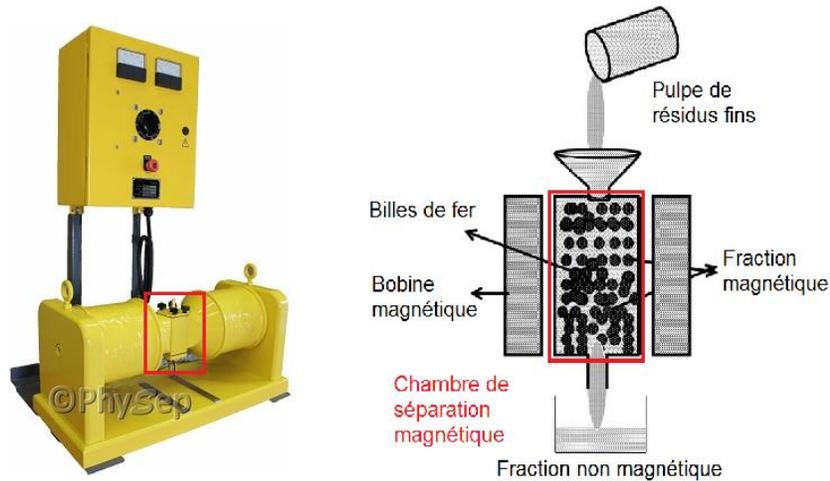
magnétique des composés paramagnétiques est donc non-nul. La facilité d'un matériel à aligner ses électrons avec le champ magnétique, la susceptibilité magnétique ( $\chi_m$ ), est mesurable et dépendante de la température (Atkins, 2010).

Les oxydes de fer, tels que l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), sont des minéraux potentiellement présents dans les résidus miniers de CNR. L'hématite, à température pièce, est un composé faiblement ferromagnétique tandis que la magnétite, quant à elle, est un composé ferrimagnétique (Cornell *et al.*, 2003). Dans un matériel ferromagnétique, tous les spins des électrons sont parallèles et dans la même direction, tandis que dans un matériel ferrimagnétique, les spins sont aussi parallèles mais ne sont pas tous orientés dans la même direction. Cependant, la somme des champs créés par ces spins est non-nul. Ainsi, lorsqu'exposé à un champ magnétique, ce matériel sera tout de même attiré par le champ. La schématisation de ces spins est illustrée à la Figure 2.2.



**Figure 2.2 Schématisation des spins des électrons dans un matériel (à partir de Cornell et al. (2003)) : a) ferromagnétique, b) antiferromagnétique, c) ferrimagnétique**

L'appareil qui a été utilisé est un séparateur magnétique par voie humide à haute intensité (WHIMS-CARPCO model serial no. 221-02), schématisé à la Figure 2.3. Le WHIMS est composé de deux électroaimants, constitués de bobine magnétique, positionnés de part et d'autre de la chambre de séparation magnétique. Cette dernière est remplie d'une matrice ferromagnétique.



**Figure 2.3** Droite : Photo de l'appareil (Source :Physep (2016))  
Gauche : Schéma du procédé de séparation magnétique par voie humide, modifié de Veetil et al. (2015)

Lorsque la bobine est alimentée par un courant électrique, un champ magnétique est créé, et le champ magnétique à l'extérieur de la bobine est similaire à celui d'un barreau aimanté. La force du champ est proportionnelle au courant électrique introduit dans la bobine (Benson *et al.*, 2004). Les billes ferromagnétiques dans la chambre de séparation ont plusieurs fonctions, notamment elles permettent d'augmenter le gradient de champ, d'augmenter la densité de flux dans la chambre de séparation, et de créer des sites de récupération et de concentration du matériel magnétique (Bouchard, 2001). Le Tableau 2.2 indique le champ magnétique dans la chambre de séparation en fonction du courant électrique introduit dans la bobine magnétique.

**Tableau 2.2** Champ magnétique (Telsa) dans la chambre de séparation magnétique en fonction de l'intensité du courant (A) appliquée dans l'électroaimant, par Philippe Jobin

| Intensité du courant (Ampère) | Champ magnétique (Telsa) |
|-------------------------------|--------------------------|
| 0,2                           | 0,04                     |
| 0,5                           | 0,08                     |
| 1,0                           | 0,15                     |
| 2,0                           | 0,30                     |
| 4,0                           | 0,50                     |

Une fois l'appareil en fonction, l'échantillon a été introduit dans la chambre de séparation selon une densité de pulpe initiale de 20%, soit une valeur de pourcentage solide recommandée pour ce type d'appareil (Bouchard, 2001). Une partie des particules magnétiques a été retenue dans la chambre selon leur susceptibilité magnétique tandis que les particules non magnétiques ont été récupérées dans le rejet à l'extrémité de la chambre de séparation. Une fois la totalité de la pulpe introduite, de l'eau a été ajoutée au système pour bien rincer les billes de fer et s'assurer que les particules non magnétiques sont bien entraînées par l'eau hors de la chambre de séparation. Une fois la fraction non magnétique recueillie, l'appareil est éteint, et la fraction magnétique est ensuite récupérée. Les deux fractions sont séchées à l'étuve, à 60°C, et un bilan massique peut être effectué.

La densité des fractions obtenues aux différents essais a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre (Accu. Pyc. 1330, Folio instrument Inc). Cette analyse permet d'évaluer rapidement l'effet de la variation du champ magnétique sur la composition du matériel récupéré. Une boule d'acier, de densité de 0.0196 g/cm<sup>3</sup>, a été utilisée comme étalon.

La caractérisation chimique des fractions magnétiques et non magnétiques obtenues à différentes intensités de courant a été effectuée par analyse ICP-AES, une fois la fusion alcaline des fractions effectuées selon la méthode décrite à la section 2.2.2. La caractérisation minéralogique des différentes fractions magnétiques a été effectuée dans les laboratoires des EOAS à UBC selon la méthode décrite à la section 2.2.3.2.

La caractérisation minéralogique quantitative (DRX) selon la méthode Rietveld permet de quantifier l'enrichissement des éléments et des minéraux d'intérêts de la fraction magnétique en fonction du champ magnétique appliqué. L'étalon interne utilisé pour la quantification des minéraux est du corindon, à un pourcentage massique de 20% de l'échantillon.

## **2.4.2 Mode opératoire des essais de lixiviation du fer et suivi cinétique**

### ***2.4.2.1 Méthode des plans d'expériences***

Des essais de lixiviation en milieu acide du fer contenu dans la fraction magnétique obtenue en 2.4.1 ont été effectués. Les paramètres étudiés lors de cette lixiviation sont la température, la concentration d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dans la phase aqueuse et la densité de pulpe dans le système. Le volume d'acide utilisé pour la lixiviation a été fixé à 100 ml, ainsi seule la masse de résidus dans le système varie lors de l'étude de la densité. Le temps de lixiviation, lors des essais du plan d'expérience, a été fixé à 60 minutes. Un suivi cinétique sera effectué, selon les

conditions optimales déterminées par le plan d'expérience, dont la méthodologie est décrite à la section suivante.

Pour déterminer les conditions expérimentales optimales de lixiviation, différents essais ont été effectués selon un plan d'expérience en surface de réponse de type Box-Behnken, à l'aide du logiciel *Design Expert 8.0*® (Stat-Ease Inc., USA). Ce logiciel est en mesure de calculer les effets de chaque facteur indépendant (température, concentration d'acide et densité de pulpe) sur la réponse (concentration de fer en solution) dans le domaine expérimental à trois niveaux (-1, 0, +1). Suite aux essais effectués en laboratoire, un modèle de surface de réponse est créé, sous forme d'un polynôme, selon la méthode de régression des moindres carrés. Il est donc possible d'identifier les conditions optimales à l'intérieur du domaine d'étude (Goupy, 2006). Les conditions expérimentales étudiées sont énumérées dans le Tableau 2.3.

**Tableau 2.3 Facteurs expérimentaux de lixiviation du fer selon le plan d'expérience**

| Facteurs                         | Facteur codé | Unité | Minimum (-1) | Médiane (0) | Maximum (+1) |
|----------------------------------|--------------|-------|--------------|-------------|--------------|
| Densité de pulpe (masse)         | A            | %     | 5            | 12,5        | 20           |
| Concentration d'acide sulfurique | B            | mol/L | 0,05         | 0,275       | 0,5          |
| Température                      | C            | °C    | 20           | 44          | 68           |
| Réponse : Concentration de fer   | Y            | mol/L | -            | -           | -            |

L'un des principaux avantages d'utiliser le plan Box-Behnken pour l'analyse des trois paramètres, en comparaison avec un plan factoriel à trois facteurs à trois niveaux, est le nombre d'essais moindre à effectuer, qui est défini selon l'équation 20 (Bezerra *et al.*, 2008):

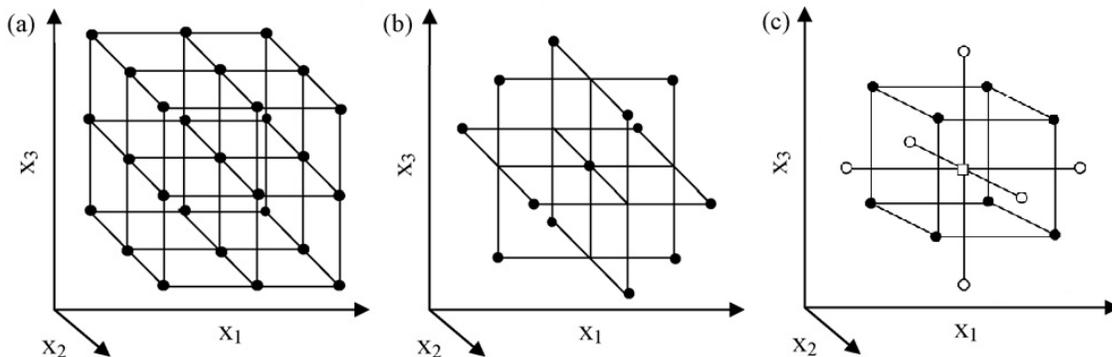
$$N = 2k(k - 1) + C_o \quad (20)$$

où  $k$  est le nombre de facteurs à l'étude ( $k = 3$ ), et  $C_o$  est le nombre d'essais à effectuer au point central.

Dans le cadre de ce projet, 12 essais ont été effectués à différentes conditions, ainsi que cinq essais au point central, pour un total de 17 essais. Le nombre d'essais aurait été de 27, pour un plan factoriel, selon l'équation 21 (Bezerra *et al.*, 2008) .

$$N = 3^k \quad (21)$$

Les cinq essais effectués au point central permettent de calculer l'erreur expérimentale. La liste des conditions expérimentales à chaque essai, en facteurs codés, est à l'Annexe II. Un second avantage d'utiliser ce type de plan d'expérience est que les conditions définies par le logiciel, lors des différents essais à effectuer, sont situées à l'intérieur du domaine d'étude. Par exemple, lors d'un plan central composite, quelques essais à effectuer ont des conditions expérimentales situées à l'extérieur du domaine d'étude. Ces dernières peuvent être difficiles à réaliser, suite à des contraintes pratiques. La Figure 2.4 illustre les différents plans d'expérience discutés. Les points blancs, à la Figure 2.4-c, représentent les essais dont les conditions expérimentales sont à l'extérieur du domaine d'expérience (points noirs).



**Figure 2.4** Plans d'expériences à trois facteurs et trois niveaux, modifié de Bezerra *et al.*, (2008)  
a) Plan factoriel à trois facteurs à trois niveaux, b) Plan Box-Behnken, c) Plan central composite.

Les maximums des domaines d'expérience de chaque facteur étudié ont été déterminés selon un point de vue économique. Advenant que le procédé soit appliqué à l'échelle industrielle, les coûts pour atteindre ces conditions expérimentales ne doivent pas être trop dispendieux.

Une fois le modèle construit, différentes analyses statistiques permettent d'évaluer l'exactitude du modèle prédit par le logiciel selon l'étude ANOVA, et ce en évaluant le manque d'ajustement entre le modèle prédit et les réponses expérimentales obtenues. Finalement, la validation du modèle est effectuée. Cette étape consiste à compléter des essais expérimentaux en triplicata selon des conditions dictées par le modèle mathématique, et à obtenir la même réponse expérimentale que celle prédite par le modèle.

#### **2.4.2.2 Essais de lixiviation acide et suivi cinétique**

Les essais de lixiviation acide ont été réalisés dans des erlenmeyers à chicane de 500 ml, munis de bouchon en acier inoxydable, contenant 100 ml d'acide sulfurique. Ces derniers ont été déposés dans un bain-marie muni d'une table oscillante et ont été chauffés jusqu'à la température désirée, selon les conditions expérimentales dictées par le plan d'expérience. Une fois la température d'acide atteinte, le matériel provenant de la fraction magnétique, obtenu selon la méthode décrite en 2.4.1, a été ajouté dans les erlenmeyers, l'agitation a été activée à une vitesse de 250 rpm et la lixiviation a été effectuée pendant une heure. En ce qui concerne la quantité de matériel ajouté au système, en ayant fixé le volume d'acide à 100 ml, les masses de résidus ont été calculées à 5,26 g, 14,29 g et 25 g pour obtenir les densités de pulpe de 5 %, 12,5 % et 25 % en masse, telles que proposées par le plan d'expérience (Tableau 2.3). Tout au long de la lixiviation, le suivi de la température a été fait. Finalement, une fois le temps de réaction écoulé, la pulpe a été filtrée sous vide. Le volume de filtrat récupéré a été mesuré. Une fois que la température du filtrat a atteint la température ambiante, le pH de la solution a été mesuré. Pour analyser la solution à l'ICP-AES et déterminer la concentration de fer lixivié, 9 ml de filtrat a été mélangé à 1 ml d' $\text{HNO}_3$  50%, pour obtenir une concentration finale d' $\text{HNO}_3$  de 5%. Le résidu a été séché à l'étuve à 100°C et la masse sèche a pu ensuite être mesurée.

Une fois les essais de lixiviation complétés, et que les conditions optimales ont été déterminées à l'aide du logiciel *Design Expert 8.0*®, le plan d'expérience a été validé en effectuant des lixiviations en triplicata selon les conditions expérimentales optimales. De plus, des essais complémentaires de lixiviation acide ont été effectués, selon ces mêmes conditions, en utilisant comme matériel réactif les résidus miniers fins bruts. Ces essais ont permis d'évaluer l'efficacité de l'étape de séparation magnétique sur la concentration de fer lixivié.

Finalement, un suivi cinétique a été effectué dans les conditions optimales de lixiviation en variant le temps de réaction de 5, 10, 20, 40, 60, 90 et 120 minutes afin de vérifier l'effet du temps de réaction sur la concentration des métaux d'intérêt lixiviés en solution, soit l'effet sur la concentration du fer, du magnésium et du calcium principalement.

Un modèle de spéciation chimique du système post lixiviation a été effectué à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.6, *Environmental Research Software*). Les données thermodynamiques utilisées proviennent de la base de données *NIST Standard Reference Database 46* (version 4.0 (1997)) ainsi que de la *IUPAC Stability Constants Database* (version 5 (2001)).

#### **2.4.2.3 Détermination du ratio $Fe(II)/Fe_{Total}$ dans le lixiviat**

Pour former des carbonates, il est nécessaire que le fer ait un degré d'oxydation de +II, tel que décrit à l'équation 10 (section 1.3). La quantité de fer(II) dans la solution post lixiviation a donc été déterminée par spectrométrie d'absorption UV-visible, en utilisant comme agent complexant le 1,10-phénanthroline. La méthode utilisée est la *Standard Test Method for Iron in Trace Quantities Using the 1,10-Phenanthroline Method*, provenant de l'*ASTM International* (ASTM, 2015).

La solution de fer(II) utilisée pour l'étalonnage de l'appareil a été fabriquée à partir de sulfate d'ammonium ferreux hexahydraté ( $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , MAT). Une masse de 0,7022 g de ce sel a été dissous dans 1 litre de solution à 2% v/v d'acide sulfurique afin d'obtenir une solution mère de concentration de fer à 0,1 g/L. Une solution fille a ensuite été faite à partir de la première solution, en diluant d'un facteur 10 la solution mère, pour obtenir une concentration finale de fer de 0,01 g/L dans 0,2% v/v  $H_2SO_4$ . Une courbe d'étalonnage a été faite avec la seconde solution, et les concentrations de fer de la courbe se situaient entre 0 et 1  $\mu g/ml$ . La teneur en fer des solutions mères et filles a été vérifiée par analyse ICP-AES, ce qui a permis d'apporter une légère correction à la courbe. La solution tampon qui a été utilisée pour ajuster le pH est une solution de 100g/L d'acétate d'ammonium ( $CH_3COONH_4$ ) dans 1 litre d'acide acétique 20% v/v.

Les étalons de la courbe, ainsi que les échantillons d'inconnu (solution post lixiviation) ont été préparés comme suit. Pour la préparation des étalons, la première étape du protocole de l'ASTM (2015) est de mélanger un volume de solution fille, variant entre 0 et 10 ml, à 80 ml d'eau déminéralisée. En ce qui concerne l'inconnu, deux échantillons ont été préparés pour l'analyse avec des facteurs de dilution différents, s'assurant ainsi que la concentration de fer dans l'échantillon d'inconnu soit comprise dans la courbe d'étalonnage. Un premier échantillon a été préparé en mélangeant 80 ml d'eau déminéralisée à un volume de 0,1 ml de lixiviat, tandis que le second échantillon a été fait avec 0,05 ml de lixiviat dans 80 ml d'eau déminéralisée. Le blanc de la courbe d'étalonnage a été préparé avec 80 ml d'eau déminéralisée, auquel un volume de 0,05 ml d'acide sulfurique 2% v/v a été ajouté afin d'acidifier le blanc de la même façon que les échantillons.

La seconde étape du protocole de l'ASTM consiste à réduire le fer en solution à l'aide d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ). Cette étape a été omise. Ainsi, seule la fraction de fer dans l'échantillon ayant un degré d'oxydation de +II complexera avec l'orthophénanthroline. L'objectif de cette analyse est de déterminer la portion de fer(II) déjà présente dans le lixiviat, et non la concentration totale de fer.

La prochaine étape de préparation des étalons et échantillons consiste à l'ajout de l'agent complexant. Le volume ajouté de solution de 1,10-phénanthroline est de 5 ml. Le pH de la solution est ensuite ajusté à l'aide de la solution tampon d'acétate d'ammonium. Cette solution est ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention d'un pH entre 3 et 4. Finalement, le volume est complété à 100 ml, dans une fiole jaugée, avec de l'eau déminéralisée. Les étalons et échantillons doivent reposer 15 minutes avant d'être analysés.

Une fois le complexe formé entre le fer(II) et l'orthophénanthroline, une coloration rouge s'en suit. Il est ainsi possible de mesurer l'absorbance de la solution par spectrométrie d'absorption. En sachant la quantité de fer totale dans la solution, mesurée par ICP-AES, il sera possible de déterminer le ratio de  $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{Total}}$  dans la solution. L'appareil utilisé lors de ces analyses est un Cary 100 UV-Visible spectrophotomètre (Varian). Une cellule de 5 cm a été utilisée lors de l'acquisition des mesures d'absorbance à une longueur d'onde de 510 nm.

### **2.4.3 Mode opératoire des essais de *pH swing***

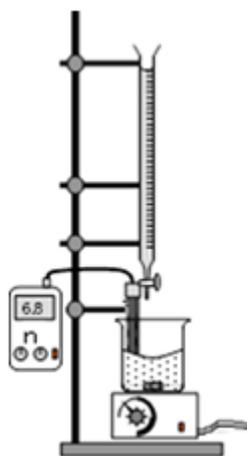
Pour être en mesure d'utiliser, dans un procédé de carbonatation minérale, les solutions obtenues suite à la lixiviation acide des résidus miniers, il est nécessaire d'augmenter le pH des solutions jusqu'à environ 10, soit le pH optimal pour la précipitation des carbonates (Park, 2005). Dans la littérature, lors d'un procédé de carbonatation minérale en phase aqueuse indirecte, cette étape est communément appelée « *pH swing* ». En milieu basique, le  $\text{CO}_2$  présent en solution sera sous forme d'ions bicarbonates et carbonates, tel que décrit par les équations 13 à 16 (section 1.3.3.1). Ces derniers seront en mesure de former des complexes avec les métaux divalents en solution, pour ensuite précipiter et ainsi capturer le  $\text{CO}_2$  sous forme de carbonate solide. Cependant, lors de l'augmentation du pH, certains cations, dont le fer, peuvent précipiter avec les anions d'hydroxydes selon la constante du produit de solubilité ( $\text{pK}_s$ ) des espèces  $\text{M(OH)}_z$ . Ces derniers seront ainsi éliminés de la solution par filtration, rendant indisponibles ces cations à la carbonatation minérale.

L'étude du *pH swing* a été faite en deux étapes. Une première série d'expériences de *pH swing* a été effectuée sur des solutions de lixiviation acide, sans atteindre l'état d'équilibre dans le système, afin de déterminer les valeurs de pH auxquelles les précipités se forment (volet I). Ces expériences ont été exécutées sur deux types de solutions, soit sur des solutions dont la lixiviation acide a été effectuée la journée même, ainsi que sur des solutions datant de 45 jours. Au cours de ces 45 jours, une quantité importante de calcium précipite sous forme de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), diminuant la concentration initiale de calcium en solution. En utilisant les solutions rapidement, l'équilibre dans le système n'a pas le temps d'être atteint, et la quantité de calcium précipité est réduite. Ainsi, les essais effectués sur ces deux types de solutions ont permis d'évaluer si la concentration initiale de calcium en solution a un effet sur les pH auxquels les précipités se forment lors du *pH swing*. Les valeurs de pH déterminées lors de cette première étape seront utilisées lors des essais de la deuxième étape.

La deuxième série d'expériences a été effectuée en parallèle. Pour ce faire, les pH de cinq différentes fractions provenant de la même lixiviation acide ont été augmentés aux valeurs de pH déterminées lors du premier volet, et ces solutions ont réagi toute la nuit. Suite à la filtration des précipités formés, l'analyse des solutions a été effectuée et l'étude de la concentration des métaux d'intérêt en solution en fonction du pH a pu être complétée (volet II), pour un temps de réaction de 20 heures. Les différents métaux n'ont pas la même réactivité lors de l'augmentation du pH. Ainsi, la composition finale de la solution obtenue au pH supérieur à 8 aura un impact direct sur le potentiel de carbonatation minérale de la solution.

#### **2.4.3.1 Protocole expérimental des essais de *pH swing* (volet I)**

Lors de ces expériences, un volume de  $75 \pm 2$  ml de solution post lixiviation, effectuée la journée même ou datant de 45 jours, a été introduit dans un bécher de 250 ml, contenant un barreau magnétique. Pour les solutions datant de 45 jours, une filtration a été effectuée avant de prélever le volume désiré, afin d'éliminer le précipité formé. Le bécher est ensuite déposé sur une plaque agitatrice. Pour suivre le pH en continu, l'électrode (Orion Standard Ag/AgCl pH electrode, Thermo Scientific) du pH-mètre (Oakton) est introduite dans le bécher. La Figure 2.5 illustre le montage utilisé lors de ces expériences.



**Figure 2.5** Montage expérimental utilisé lors des essais de pH swing

La base utilisée lors de cette expérimentation est une solution de NaOH 5M. Une fois l'agitation activée à environ 250 rpm, l'ajout de NaOH se fait par coup de 0,5 ml à l'aide d'une burette, aux deux minutes. Le pH de la solution, une fois le temps écoulé, est noté. S'il y a formation de particules en suspension et qu'elles se dissolvent à l'intérieur du temps de réaction fixé, le *pH swing* est poursuivi jusqu'à ce que les ces dernières soient insolubles. La filtration est ensuite effectuée, et les mesures de pH et de volume de filtrat récupéré sont prises.

Avant de remettre le lixiviat dans le bécher et poursuivre le *pH swing*, un volume de 0,5 ml est prélevé et acidifié avec 2,5 ml de HNO<sub>3</sub> 6%, pour obtenir une matrice finale de 5% HNO<sub>3</sub> et éviter la précipitation des métaux. Le volume d'échantillon extrait est très petit, pour ainsi renvoyer dans le procédé une plus grande quantité de filtrat. La composition du prélèvement est déterminée par analyse ICP-AES, ce qui permet d'effectuer un suivi des différents métaux en solution en fonction du pH. Le *pH swing* est poursuivi de cette façon jusqu'à un pH final variant entre 8 et 10.

### **2.4.3.2 Protocole expérimental des essais de pH swing en parallèle**

Lors de ces essais, les quantités de résidus miniers et d'acide sulfurique utilisées lors de la lixiviation ont été ajustées, afin d'obtenir un volume de solution post lixiviation suffisant pour les cinq fractions de 30 ml nécessaires à ces essais en parallèle. Cependant, la densité de pulpe de la lixiviation acide est restée la même que celle définie par le plan d'expérience (section 2.4.2.2.). Ainsi, la lixiviation s'est effectuée en introduisant 44,7 g de résidus miniers dans 250 ml d'une solution d'acide sulfurique d'une concentration de 0,49M. Le volume de solution post lixiviation est donc suffisant pour obtenir cinq fractions de 30 ml, en plus de deux fractions supplémentaires advenant un accident lors des manipulations.

Le montage expérimental défini à la Figure 2.5 a également été utilisé pour ces essais. Un volume de 30 ml de solution post lixiviation acide a été introduit dans un bécher de 150 ml contenant un barreau magnétique, et le pH initial de la solution est mesuré. L'ajout de NaOH 5M est effectué, jusqu'à l'obtention du pH désiré, soit l'une des valeurs ciblées au premier volet, située entre 1,5 et 8. Le volume de base nécessaire pour atteindre le pH visé lors de cette étape est inférieur au volume de base des essais, car le volume d'acide initial dans le bécher est moindre. Une fois le pH de la solution stable, le bécher est disposé sur une seconde plaque agitatrice et le montage est ainsi disponible pour effectuer le *pH swing* des fractions suivantes.

Cette même méthodologie est employée pour les quatre autres fractions. Une fois les cinq différents pH atteints, les cinq béchers resteront sous agitation toute la nuit (environ 20 heures) couverts d'un verre de montre. Le lendemain, le pH de la solution est mesuré à nouveau. Ensuite, la même méthodologie décrite en 0 a été effectuée pour la filtration des cinq fractions. Un échantillon de 9 ml de chaque fraction est prélevé et acidifié avec 1 ml d'acide nitrique 50% pour obtenir une matrice finale de 5% HNO<sub>3</sub>. Ces prélèvements sont analysés par ICP-AES, pour ensuite faire l'étude de la concentration totale en solution des trois éléments d'intérêt à la carbonatation minérale (calcium, magnésium et fer) en fonction du pH de la solution.

#### 2.4.4 Introduction du CO<sub>2</sub> aux solutions post *pH swing*

À la suite de l'étude du *pH swing* en parallèle, le CO<sub>2</sub> a été introduit à la solution alcaline obtenue afin d'étudier la précipitation des carbonates dans ce système aqueux.

Pour ce faire, la lixiviation acide, ainsi que l'analyse de la composition de la solution post lixiviation, se sont effectuées selon la même méthodologie décrite à la section 2.4.3.2. Ensuite, la solution obtenue a été divisée en trois fractions de 70 ml chacune dans des béchers de 250 ml. Le pH de ces trois fractions a été augmenté jusqu'à précisément environ 8, à l'aide du même montage expérimental schématisé à la Figure 2.5. Pour une fraction de 70 ml d'acide, un volume d'environ 12 ml de NaOH 5M est nécessaire pour atteindre un pH de 8. Une fois le pH stabilisé, ces béchers ont été sous agitation pendant 20 heures, couverts d'un verre de montre.

La filtration a été effectuée, et les mesures de volume et pH ont été faites sur les filtrats. Les solutions ont été entreposées dans des contenants stériles. Des analyses ICP-AES de la phase aqueuse post *pH swing* ont été faites en prélevant 0,5 ml de solution et en l'acidifiant avec 2,5 ml de HNO<sub>3</sub> 6%. Le volume extrait pour cette analyse est très petit, afin de garder le plus grand volume de solution dans laquelle le CO<sub>2</sub> sera ajouté, et ainsi avoir une plus grande quantité de métaux disponibles à précipiter avec les ions carbonates.

Le CO<sub>2</sub> a été ajouté aux trois solutions alcalines post filtration, sous forme de carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MAT), tel que proposé par Hemmati *et al.* (2014). La masse de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ajouté a été calculée afin d'avoir une concentration molaire d'ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en solution équivalente à 130% de la somme des concentrations de calcium, de magnésium et de fer, en supposant que la totalité du fer est sous forme de fer(II). Une concentration molaire d'ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> supérieure de 30% a été introduite au système, afin d'avoir une quantité suffisante en solution, advenant une légère variation de la composition de la solution post *pH swing*, lors de la précipitation des carbonates selon un ratio stœchiométrique de 1 :1 (métal : carbonate). Une fois cet ajout effectué, les solutions sont restées au repos, à une température et pression ambiante, pendant une semaine. La composition de la phase liquide, a ensuite été déterminée par analyse ICP-AES afin de quantifier les métaux qui ont précipités dans le contenant.

Un modèle de spéciation chimique du système post ajout Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a été fait, à l'aide du logiciel MINEQL+ pour identifier sous quelle forme les métaux auraient précipité. Les précipités formés ont finalement été analysés par MEB (ZEISS EVO 50, Oberkochen) en électrons rétrodiffusés,

couplé à un détecteur EDS opéré à 8,0 kV. La surface des précipités a été couverte, au préalable, d'un placage à l'or.

## 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 3.1 Caractérisation du matériel

Le premier objectif de ce projet de maîtrise est d'effectuer la caractérisation complète des résidus miniers étudiés, ainsi que de l'échantillon d'amphibolite, selon la méthodologie décrite à la section 2.2. Les résultats de caractérisations obtenus sont rapportés dans les sections suivantes.

#### 3.1.1 Analyses granulométriques

Les résultats obtenus suite aux analyses granulométriques au laser et aux analyses de la surface spécifique par BET sont énumérés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Analyse granulométrique des différents matériaux

| Échantillon                          | Taille moyenne ( $\mu\text{m}$ ) | Taille médiane ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0,9) <sup>a</sup> ( $\mu\text{m}$ ) | Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{kg}$ ) |
|--------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--|---|
| Résidus fins (017-018)               | 56 $\pm$ 3                       | 32 $\pm$ 2                       | 144 $\pm$ 9                              | 2654  |
| Résidus grossiers (009) <sup>b</sup> | 31 $\pm$ 1                       | 14 $\pm$ 0                       | 87 $\pm$ 4                               | 324   |
| Amphibolites <sup>b</sup>            | 34 $\pm$ 6                       | 15 $\pm$ 1                       | 101 $\pm$ 20                             | 1634  |

a) *Volume passant : taille de particule pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension*

b) *Résultats post broyage*

La taille des particules des résidus grossiers et de l'échantillon d'amphibolite a été réduite afin d'augmenter la réactivité de ces deux échantillons lors des essais de carbonatation minérale. La taille moyenne et la taille médiane des résidus fins, n'ayant pas été broyés, sont supérieures d'environ 20  $\mu\text{m}$  à celles des échantillons broyés. Les tailles des particules rapportées au Tableau 3.1 sont dans le même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature, ainsi que celles identifiées dans le Tableau 3.1 pour un procédé de carbonatation minérale (Bobicki *et al.*, 2012). D'après les analyses au BET, l'échantillon avec la plus grande surface

spécifique est celui de résidus fins, qui est de 2,65 m<sup>2</sup>/g. Malgré la granulométrie fine, la surface spécifique des trois échantillons est cependant relativement faible, en comparaison avec les valeurs rapportées dans la littérature pour d'autres matériaux utilisés. La surface spécifique de l'échantillon de serpentine, utilisé par Pasquier (2014) lors de procédé de carbonatation minérale direct en phase aqueuse, était évaluée à 21,6 m<sup>2</sup>/g, tandis que celle des résidus industriels de *red gypsum*, lors des travaux de carbonatation minérale indirecte de Azdarpour *et al.* (2015b), était de 7,01 m<sup>2</sup>/g, pour ne nommer que ces deux exemples. Ainsi, une surface spécifique peu élevée des échantillons, malgré leur faible diamètre de particules, pourrait réduire la réactivité du matériel, et donc diminuer le potentiel de ces matériaux à capturer du CO<sub>2</sub> efficacement lors du procédé de carbonatation minérale.

### 3.1.2 Analyses chimiques élémentaires des matériaux

La composition en éléments majeurs des résidus fins et grossiers, ainsi que l'amphibolite, est présentée au Tableau 3.2. La concentration des éléments dans les différents matériaux est exprimée en pourcentage d'oxyde. La teneur en carbone inorganique est également rapportée.

Tableau 3.2 Caractérisation chimique des résidus miniers et de l'amphibolite (% massique d'oxyde)

| Élément                        | Matériaux    |                   |             |
|--------------------------------|--------------|-------------------|-------------|
|                                | Résidus fins | Résidus grossiers | Amphibolite |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,6          | 0,4               | 14,6        |
| CaO                            | 3,7          | 1,7               | 7,5         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21,9         | 21,1              | 16,4        |
| K <sub>2</sub> O               | 0,4          | 0,1               | 1,1         |
| MgO                            | 3,6          | 2,2               | 6,5         |
| MnO                            | 0,2          | 0,1               | 0,2         |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,1          | 0,1               | 3,1         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,1          | 0                 | 0,8         |
| SiO <sub>2</sub>               | 66,2         | 73,5              | 49,2        |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,1          | 0,1               | 2,8         |
| Cinorg                         | 0,8          | 0,3               | 0,1         |
| LOI                            | 2,7          | 1,1               | 0,9         |
| <b>Total</b>                   | 101,2        | 100,6             | 103,2       |

Les analyses chimiques ont permis de déterminer que l'élément le plus abondant dans les résidus miniers est le silicium, rapporté dans le Tableau 3.2 sous forme de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Le métal le plus abondant dans les trois matériaux est le fer, avec une abondance massique de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 16% pour l'amphibole et d'environ 20% pour les deux types de résidus. Ceci n'est pas surprenant, compte tenu de la provenance des trois matériaux, soit une mine dont l'activité principale est l'extraction et la concentration de minerai de fer. Ces analyses ont également permis d'identifier la présence de calcium et de magnésium dans les trois échantillons, deux métaux ayant un potentiel de carbonatation minérale. Leur concentration est deux fois plus élevée dans l'échantillon d'amphibolite que dans les résidus miniers. Les valeurs de concentration relative de ces deux métaux sont toutefois faibles, en comparaison à celles rapportées dans la littérature pour d'autres matériaux ayant démontré leur efficacité lors de procédé de carbonatation minérale. La concentration en carbone inorganique est très faible pour les trois échantillons, soit de moins de 1% de la teneur des échantillons. D'après ces résultats, il semble y avoir peu de carbonate dans les échantillons. Ainsi, les métaux présents dans l'échantillon sont disponibles pour effectuer la carbonatation minérale. Lors de la perte au feu, la masse des trois échantillons a été réduite de moins de 3%. D'après ces résultats, il y a peu d'espèces volatiles dans les échantillons, ce qui appuie les résultats de carbone inorganique obtenus.

### **3.1.3 Caractérisation minéralogique qualitative par DRX, et quantitative selon la méthode Rietveld**

Les diffractogrammes obtenus à la suite des analyses DRX des résidus miniers, ainsi que de l'amphibolite, sont présentés aux Annexes III à V. La composition minéralogique des différents matériaux, ainsi que l'abondance massique des minéraux obtenus selon la méthode Rietveld, est présentée dans les Tableaux 3.3 à 3.5. Les échantillons ont été préparés tels que décrits à la section 2.2.3.1. Cependant, pour les résidus fins, l'étalon interne utilisé était plutôt du corindon, à un pourcentage massique de 20% de l'échantillon. Le niveau d'absorption des rayons X de l'échantillon est plus semblable à celui du corindon que celui de la fluorite, initialement utilisée. Ainsi, le corindon est un meilleur étalon interne pour les analyses DRX des résidus fins selon la méthode Rietveld.

**Tableau 3.3** Caractérisation minéralogique de l'échantillon de résidus fins

| Minéraux             | Formule chimique   | Abondance (%)<br>Analyse Rietveld |
|----------------------|--|-----------------------------------|
| Quartz               | SiO <sub>2</sub>   | 53,6                              |
| Actinolite           | Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe) <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>         | 11,1                              |
| Hématite             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 10,3                              |
| Magnétite            | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 3,8                               |
| Albite               | NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   | 3,6                               |
| Calcite              | CaCO <sub>3</sub>  | 3,1                               |
| Biotite              | K(Mg,Fe) <sub>3</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>2</sub> | 2,9                               |
| Talc                 | Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                              | 2,2                               |
| Muscovite/illite (?) |  | 1,7                               |
| Clinocllore (?)      | (Mg,Fe) <sub>5</sub> Al(Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>                   | 1,2                               |
| Dolomite             | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  | 1,0                               |
| Goethite             | FeO(OH)  | 0,9                               |
| Sidérite             | FeCO <sub>3</sub>  | 0,2                               |
| Phase amorphe        |  | 4,4                               |

**Tableau 3.4** Caractérisation minéralogique de l'échantillon de résidus grossiers

| Minéraux  | Formule chimique   | Abondance (%)<br>Analyse Rietveld |
|-----------|--|-----------------------------------|
| Quartz    | SiO <sub>2</sub>   | 70,6                              |
| Hématite  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 17,3                              |
| Pargasite | NaCa <sub>2</sub> (Mg,Fe(II)) <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> Al <sub>3</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> | 7,8                               |
| Magnétite | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | 3,4                               |
| Calcite   | CaCO <sub>3</sub>  | 0,8                               |

**Tableau 3.5 Caractérisation minéralogique de l'échantillon d'amphibolite**

| <b>Minéraux</b>        | <b>Formule chimique</b>   | <b>Abondance (%)<br/>Analyse Rietveld</b> |
|------------------------|---|---|
| <b>Pargasite</b>       | $\text{NaCa}_2(\text{Mg,Fe(II)})_4\text{Si}_6\text{Al}_3\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ | 51,1                                      |
| <b>Albite</b>          | $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$   | 18,4                                      |
| <b>Quartz</b>          | $\text{SiO}_2$  | 7,1                                       |
| <b>Marialite</b>       | $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$                           | 5,7                                       |
| <b>Biotite</b>         | $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Al,Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH,F})_2$   | 5,6                                       |
| <b>Ilménite</b>        | $\text{Fe(II)TiO}_3$  | 4,9                                       |
| <b>Almandin</b>        | $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  | 3,0                                       |
| <b>Cummingtonite</b>   | $\text{Fe}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$                       | 2,8                                       |
| <b>Hydroxylapatite</b> | $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$   | 1,5                                       |

Selon les analyses minéralogiques, les résidus miniers (Tableau 3.3, Tableau 3.4) sont composés à plus de 75% de silicates. La phase minéralogique la plus abondante dans ces échantillons est le quartz, présent à plus de 50 % dans les résidus fins et à 70% dans les résidus grossiers. Le fer contenu dans les résidus miniers est majoritairement sous forme d'oxyde. Ces résidus sont composés d'hématite et de magnétite, respectivement à environ 10% et 4% d'abondance massique pour les résidus fins, et à environ 17% et 4% dans les résidus grossiers. La présence de carbonate dans les résidus miniers est évaluée à moins de 5% de l'échantillon. Au Tableau 3.5, les phyllosilicates identifiés d'un point d'interrogation sont des phases minéralogiques difficiles à identifier lors d'analyses DRX. Des analyses supplémentaires peuvent être effectuées pour valider la nature de ces minéraux. Cependant, dans le cadre de ce projet, ces informations ne sont pas nécessaires, d'autant plus que l'abondance de chacun de ces minéraux est inférieure à 2%, et donc leur réactivité n'aura pas un grand impact sur le procédé de carbonatation minérale.

En ce qui concerne l'échantillon d'amphibolite, plus de 90% de ce matériel est constitué de silicates, dont plus de 50% d'amphibole sous forme de pargasite (amphibole). Près de 30% de l'échantillon est composés de tectosilicates (18% albite, 7% quartz et 6% marialite). Des traces de phosphates, sous forme d'hydroxylapatite, ont également été identifiées. Le fer contenu dans l'échantillon d'amphibole est distribué dans divers minéraux, tel qu'observé au Tableau 3.5 en comparaison avec les résidus miniers où le fer est principalement sous forme d'oxyde.

Les résultats des analyses minéralogiques démontrent que les trois matériaux ne sont pas homogènes. Ainsi, la composition des échantillons utilisés lors des essais de carbonatation minérale peut différer légèrement de celle présentée. Malgré ce constat, les caractérisations

élémentaires rapportées à la section précédente, ainsi que les caractérisations minéralogiques définies à cette section, sont les compositions utilisées lors des calculs de rendement.

D'après ces résultats, les résidus miniers sont composés à plus de 50% de matériel inerte à la carbonatation minérale. En effet, le quartz, en milieu aqueux, ne permet pas la libération en solution de métaux divalents propices à former des carbonates, tels que le fer(II), le calcium ou le magnésium. Le métal le plus abondant, selon les analyses chimiques, est le fer. Ce dernier est contenu dans des minéraux de la classe des oxydes, sous forme de fer(II) et majoritairement sous forme de fer(III).

Dans la littérature, les matériaux qui ont démontré leur efficacité lors de procédé de carbonatation minérale en phase aqueuse sont plutôt des silicates, tels que rapportés à la section 1.3.1. Les études de carbonatation minérale à partir d'oxydes, rapportées à la section 1.3.1.2, ont été effectuées dans des conditions expérimentales énergivores (Tableau 1.1). Ainsi, il sera intéressant de vérifier la réactivité des résidus miniers, riches en oxyde de fer, lors d'un procédé de carbonatation minérale direct en phase aqueuse dans des conditions opératoires de basse pression du gaz et à température ambiante, afin d'appliquer cette technologie dans un procédé industriel. Les résultats de ces expérimentations sont discutés dans la section suivante.

## **3.2 Premiers essais de carbonatation minérale : procédé direct**

Les premiers essais de carbonatation minérale ont été effectués selon la méthodologie décrite à la section 2.3. Les résultats quant au taux d'enlèvement du CO<sub>2</sub> dans le gaz seront présentés dans un premier temps, et suivront les résultats concernant le taux de dissolution des métaux pouvant capturer le CO<sub>2</sub> sous forme de carbonate.

### **3.2.1 Taux d'enlèvement du CO<sub>2</sub> dans le gaz**

Une fois les essais de carbonatation minérale complétés, la concentration de CO<sub>2</sub> dans le gaz à la sortie du réacteur a été mesurée. Il a donc été possible de calculer l'efficacité du traitement du gaz, tel que décrit à la section 2.3. Les résultats présentés sont ceux de l'essai dont le taux de confiance était le plus élevé. La concentration initiale de CO<sub>2</sub> dans le gaz était de 18,2 %. Les concentrations de CO<sub>2</sub> dans le gaz après réaction, ainsi que les efficacités de traitement calculées, sont énumérées au Tableau 3.6.

**Tableau 3.6 Concentration de CO<sub>2</sub> dans le gaz à la sortie du réacteur et efficacité de traitement en fonction du matériel réactif**

| Essai | Matériel réactif  | Concentration (%) CO <sub>2</sub> dans phase gazeuse<br>(efficacité d'enlèvement du CO <sub>2</sub> , %) |      |         |      | Efficacité<br>du traitement (%) |
|-------|-------------------|--|------|---------|------|---------------------------------|
|       |                   | Batch 1  |      | Batch 2 |      |                                 |
| 1     | Résidus fins      | 13,2   | (40) | 15,9    | (26) | 33                              |
| 2     | Résidus grossiers | 8,0  | (72) | 11,5    | (58) | 65                              |
| 3     | Amphibolites      | 11,7   | (41) | 15,5    | (22) | 32                              |
| 4     | Blanc             | 11,6   | (44) | 17,9    | (11) | 28                              |

D'après les résultats rapportés au Tableau 3.6, il est possible d'observer que les efficacités de traitement des essais effectués avec les résidus fins et l'échantillon d'amphibolites (essais 1 et 3) ne sont pas significativement différentes de l'essai à blanc (essai 4), tandis que les résidus grossiers semblent être les plus réactifs avec une efficacité de 65%.

Cependant, lors de l'analyse des bilans massiques du système, soit le bilan du carbone à l'entrée et à la sortie du système dans les trois phases, il s'est avéré que les bilans ne fermaient pas, et ce pour les quatre essais. En effet, d'après les valeurs rapportées à l'Annexe VI, des pertes de masse de carbone dans le système ont été évaluées à 29%, 57%, 31% et 28% respectivement pour les essais 1 à 4. Les résidus grossiers semblaient être plus efficaces pour capturer le CO<sub>2</sub>, mais c'est plutôt l'essai dans lequel il y a eu une plus grande perte de CO<sub>2</sub> dans le système. Aucune anomalie expérimentale n'a été observée lors de ces quatre essais.

Cette perte de carbone dans le système serait due au relargage du CO<sub>2</sub> dissous dans la pulpe lors des manipulations de filtration (section 2.3), une fois l'expérience complétée. Lors des essais de carbonatation, la pression du mélange gazeux dans le réacteur était fixée à 150 ± 10 PSI (environ 10 atm) pour une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 27 ± 2 PSI (environ 2 atm). Le CO<sub>2</sub> contenu dans le gaz est donc en mesure de se dissoudre dans la phase aqueuse, et de former du CO<sub>2(aq)</sub> ainsi que de l'acide carbonique, tel que décrit aux équations 13 et 14. Cependant, la concentration de CO<sub>2</sub> aqueux est nettement supérieure à la concentration d'acide carbonique dans la phase aqueuse, car l'équilibre de l'équation 14 est poussé vers les réactifs (Stumm *et al.*, 1996). Une fois les manipulations complétées, la cuve est enlevée du réacteur, et est désormais ouverte à l'air ambiant. La pression partielle du CO<sub>2</sub> dans l'air est inférieure à celle dans le réacteur lors des essais, et donc le dégazage de la pulpe est favorisé. Ainsi, la valeur mesurée de carbone inorganique dans la phase aqueuse post réaction n'est pas représentative de la concentration réelle du CO<sub>2</sub> contenu dans la phase aqueuse une fois la réaction de

carbonatation minérale immédiatement terminée. Le CO<sub>2</sub> qui a été rejeté dans l'atmosphère n'est pas comptabilisé dans le bilan, d'où les grandes pertes calculées à l'Annexe VI.

D'après ces résultats, les pulpes utilisées lors des essais de carbonatation minérale dans le réacteur, constituées de résidus miniers et de stériles d'amphibolite, ne sont pas en mesure d'absorber davantage de CO<sub>2</sub> que l'essai à blanc, avec seulement de l'eau déminéralisée. L'analyse de la composition de la phase aqueuse, récupérée par filtration une fois le procédé terminé, permettra de déterminer la quantité de métaux lixiviés dans la solution, et d'évaluer si les conditions expérimentales testées ont permis la lixiviation des métaux pouvant former des complexes avec les ions bicarbonates en solution, et précipiter ultérieurement en carbonates. Cette absence de métaux pourrait ainsi expliquer les pertes de CO<sub>2</sub> dans le bilan carbone attribuable au relargage du CO<sub>2</sub> aqueux dans l'air ambiant.

### 3.2.2 Dissolution des métaux dans la phase aqueuse

La concentration de fer, calcium et magnésium en solution après réaction est rapportée dans le Tableau 3.7, ainsi que le pourcentage de lixiviation des métaux. La réactivité des différents matériaux testés dans les mêmes conditions expérimentales peut ainsi être comparée. Le pH de la solution, avant et après réaction de carbonatation minérale, est également mentionné.

**Tableau 3.7 Composition de la phase aqueuse après réaction (post filtration)**

| Essai                                 |         | 1            | 2                   | 3             | 4     |
|---------------------------------------|---------|--------------|---------------------|---------------|-------|
| Matériel réactif                      |         | Résidus fins | Résidus grossiers * | Amphibolites* | Blanc |
| pH de la solution                     | Initial | 9,19         | 9,23                | 9,02          | 8,14  |
|                                       | Final   | 5,75         | 5,72                | 5,27          | 4,92  |
| Composition phase liquide (mg/L)      |         |              |                     |               |       |
| Métaux<br>(% lixiviation des résidus) | Fe      | -            | 9 (0.03)            | 1 (0.01)      | -     |
|                                       | Mg      | 11 (0.32)    | 19 (0.91)           | 13 (0.21)     | -     |
|                                       | Ca      | 256 (6.07)   | 179 (9.03)          | 40 (0.46)     | -     |

Les résultats rapportés au Tableau 3.7 démontrent que l'ajout de matériel dans l'eau augmente légèrement le pH initial de la solution en comparaison avec celui de l'essai à blanc composé d'eau déminéralisée. Cette augmentation peut être expliquée par la présence de groupements hydroxydes (HO<sup>-</sup>) dans la structure des minéraux composant les échantillons, tels que de

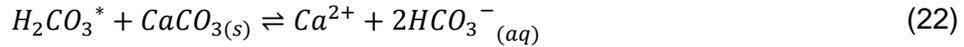
l'actinolite dans les résidus fins, ou bien de la pargasite dans les résidus grossiers et l'amphibolite. La dissolution des hydroxydes augmente donc la basicité de la pulpe.

Ce pH initial plus élevé est favorable à la dissolution du  $\text{CO}_2$  gazeux dans l'eau, et favorise la formation d'ions bicarbonates. Cependant, tel qu'illustré à l'équation 14, plus le  $\text{CO}_2$  est introduit dans le système, plus la formation d'acide carbonique est favorisée, ce qui entraîne une diminution du pH, tel qu'observé au Tableau 3.7 (pH de la solution finale). Les pH finaux des quatre essais sont inférieurs à la valeur du  $\text{pK}_{a1}$  de l'acide carbonique (équation 15). Ainsi, le  $\text{CO}_2$  dissous dans la phase aqueuse serait majoritairement sous forme de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ , le rendant moins accessible pour précipiter sous forme de carbonate avec les métaux en solution. La concentration de carbone inorganique dissous dans les quatre solutions n'est pas rapportée au Tableau 3.7, car comme discuté dans la section précédente, les bilans carbonés du système n'étaient pas complets. Ainsi, les valeurs mesurées ne sont pas représentatives de la concentration réelle de carbone dissous lors du procédé.

D'après les concentrations des métaux d'intérêt rapportées au Tableau 3.7, le calcium est le métal le plus abondant dans les solutions post réactions des trois essais. La concentration la plus élevée a été obtenue avec l'essai effectué sur les résidus fins. Les concentrations de magnésium mesurées dans les trois solutions sont du même ordre de grandeur. En ce qui concerne le fer, les concentrations mesurées dans les solutions sont les moins élevées. La concentration de fer dans la solution de l'essai 1 était trop faible pour être quantifiée, tandis que les concentrations de fer dans les solutions des essais 2 et 3 étaient de 9 et 1 ppm respectivement.

Malgré que le fer soit le métal le plus abondant dans les résidus miniers et l'échantillon d'amphibolite, la lixiviation de ce métal est pratiquement nulle pour les trois matériaux testés, tandis que le calcium, dont l'abondance massique dans les résidus est la plus faible, est le métal ayant des pourcentages de lixiviation les plus élevés (Tableau 3.7). En ce qui concerne la lixiviation du magnésium, cette dernière est de moins de 1% pour les trois essais.

La concentration plus élevée de calcium en solution provient de la dissolution de la calcite contenue dans les résidus miniers. Dans le système fermé qu'est la cuve du réacteur, le  $\text{CO}_2$  dissous dans la phase aqueuse ( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ ) réagit avec la calcite selon l'équation 22 (Stumm *et al.*, 1996):



Plus la concentration de CO<sub>2</sub> dissous (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup>) augmente, plus l'équilibre de l'équation 22 a tendance à se déplacer vers la droite. Ainsi, la libération des cations Ca<sup>2+</sup> en solution par la dissolution de la calcite a pu être observée.

La faible concentration de magnésium en solution est liée à la faible abondance massique de ce métal dans les matériaux testés. Les différents minéraux contenant le magnésium semblent peu solubles dans les conditions expérimentées, de par le faible pourcentage de lixiviation du magnésium rapporté au Tableau 3.7. Ainsi, la faible lixiviation du magnésium réduit le potentiel de la solution à former des complexes métal-bicarbonate avec le CO<sub>2</sub> en solution.

Le fer n'a pas été en mesure d'être lixivié par la phase aqueuse du système. Les oxydes de fer sont des minéraux ayant des constantes de produit de solubilité (K<sub>sp</sub>) extrêmement faibles (Schwertmann, 1991). Les liaisons métal-oxyde dans la structure de ces minéraux sont donc très stables. De plus, l'hématite est l'oxyde de fer(III) le plus stable selon ses données thermodynamiques (Jang *et al.*, 2007). Selon les données du Tableau 3.7, le pH de la solution, une fois le CO<sub>2</sub> intégré au système, variait entre 5,27 et 5,75 pour les trois essais. Les pH de ces solutions sont donc trop élevés pour solubiliser le fer(III), qui est insoluble à des valeurs de pH supérieures à 3 (Couillard *et al.*, 1992). La phase aqueuse, dans ces conditions expérimentales, n'était donc pas en mesure de briser les liaisons fer-oxygène afin de solubiliser ce métal, et le rendre ainsi disponible lors du procédé de carbonatation minérale.

Ainsi, d'après ces résultats, les concentrations des métaux en solution pour les trois matériaux testés sont très faibles. Les solutions obtenues suite aux essais 1 et 2 seraient en mesure de capturer sous forme de carbonate à peine 1% du CO<sub>2</sub> introduit dans le système par le gaz, tandis que la solution de l'essai 3 pourrait capturer au plus 0,3% du CO<sub>2</sub> (calculs Annexe VII).

### 3.2.3 Conclusion des premiers essais de carbonatation minérale

Les essais de carbonatation minérale, effectués selon les conditions expérimentales proposées par Pasquier (2014) à l'aide des résidus de CNR comme matériel réactif, ont démontré que les trois systèmes testés (essais 1 à 3) n'étaient pas en mesure de capturer le CO<sub>2</sub> contenu dans la phase gazeuse. Il n'a donc pas été possible d'observer de précipitation de carbonate. La concentration finale de CO<sub>2</sub> dans le gaz après réaction était la même pour les systèmes

contenant une pulpe de résidus miniers que lors de l'essai à blanc contenant seulement de l'eau. Ainsi, la diminution du  $\text{CO}_2$  dans la phase gazeuse est attribuée à l'absorption du  $\text{CO}_2$  par l'eau, et en la formation de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  observée par une diminution du pH de la solution.

Les pH finaux des trois essais effectués avec une pulpe sont tout de même trop élevés pour permettre la dissolution du fer contenu dans les résidus majoritairement sous forme d'oxyde. Les concentrations des autres métaux d'intérêt lixiviés sont également très faibles. Ainsi, les systèmes n'ont pas été en mesure de former des complexes  $[\text{MHCO}_3]^+$ , et de capturer le  $\text{CO}_2$  contenu dans le gaz sous forme de carbonates solides.

Les résultats obtenus aux essais effectués avec une pulpe de résidus (ou de stériles miniers) sont semblables à ceux de l'essai à blanc, mettant ainsi l'accent sur le caractère inerte des matériaux lors de la carbonatation minérale. Dans ces conditions expérimentales, les trois matériaux testés provenant tous de la compagnie CNR, n'ont pas de bon potentiel de carbonatation minérale.

### **3.3 Optimisation des essais de carbonatation minérale : procédé indirect**

À la suite des premiers essais non concluants de carbonatation minérale, le dernier volet de ce projet est de vérifier le potentiel de carbonatation minérale en phase aqueuse selon un procédé indirect, d'après la méthodologie décrite à la section 2.4. Cette expérimentation a été effectuée seulement sur les résidus miniers. L'échantillon d'amphibole a été exclu de cette étape, car la réactivité de ce matériel lors des premiers essais de carbonatation minérale était aussi faible que celle des résidus miniers. De plus, les analyses chimiques (Tableau 3.2) ont démontré que ce matériel a une abondance massique d'oxyde de fer plus faible que celle des résidus miniers.

#### **3.3.1 Séparation magnétique des résidus miniers**

Comme discuté dans la section 2.4.1, la séparation magnétique est proposée dans l'optique de concentrer les oxydes de fer dans une première fraction et d'éliminer du matériel inerte à la carbonatation minérale, soit majoritairement du quartz d'après les résultats obtenus lors de la caractérisation minéralogique (Tableaux 3.3 et 3.4).

### 3.3.1.1 Caractérisation des résidus miniers par MEB-EDS

Les Figures 3.1 et 3.2 présentent les images obtenues au MEB de surfaces polies d'un échantillon de résidus grossiers et de résidus fins. L'acquisition de ces images a permis de valider la bonne libération des oxydes de fer de la matrice de quartz.

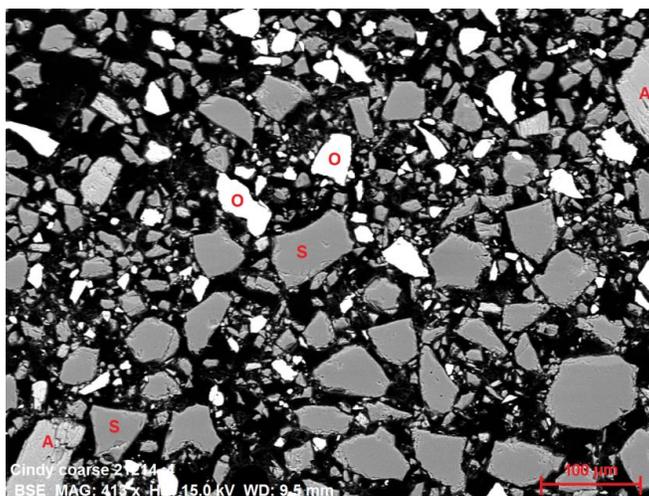


Figure 3.1 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une surface polie de résidus grossiers (x413)

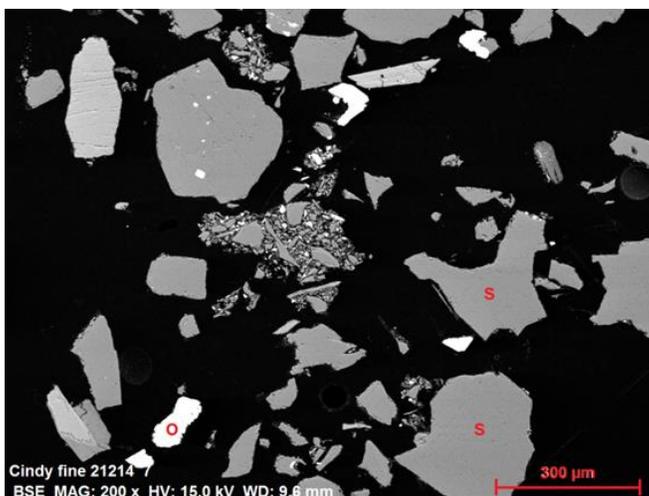


Figure 3.2 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'une surface polie de résidus fins (x200)

Aux figures précédentes, il est possible d'observer des particules blanches claires, identifiées d'un « O », bien libérées de la matrice de résidus. L'analyse de la composition chimique de ces grains blancs, obtenue par analyse qualitative EDS, a permis d'identifier qu'il s'agirait d'oxydes

de fer (magnétite ou hématite). Les grains identifiés d'un « S » seraient des particules de quartz. Finalement, les grains identifiés d'un « A » à la Figure 3.1 seraient des amphiboles. Bien que la matrice de quartz contienne encore des oxydes de fer, tel qu'observé à la Figure 3.2, la quantité de particules d'oxydes de fer libérées est supérieure à celle non-libérée.

Les images obtenues par analyse au MEB des surfaces polies des particules de résidus miniers permettent donc de valider la bonne libération des particules d'oxyde de fer, et donc de confirmer la faisabilité d'une séparation magnétique sur les résidus miniers.

### **3.3.1.2 Résultats de la séparation magnétique des résidus miniers**

La séparation magnétique a été effectuée sur les résidus fins et grossiers, telle que décrite à la section 2.4.1. Les principaux résultats de ces expérimentations sont schématisés à la Figure 3.3.

Les bilans massiques des fractions récupérées à la suite de la séparation magnétique des résidus fins, illustrés à la Figure 3.3-a, démontrent que la masse de matériel récupérée dans la fraction magnétique augmente en fonction du champ magnétique appliqué sur l'échantillon. Lorsque l'appareil est réglé à 0,5 A, pour un champ magnétique de 0,08 T dans la chambre de séparation, 28% du matériel initial est récupéré dans la fraction magnétique, et cette fraction atteint 54% pour une intensité de 4 A (champ magnétique de 0,5 T).

L'analyse chimique de ces fractions a permis de calculer les pourcentages de récupération du fer. Le bilan massique du fer démontre, à la Figure 3.3-b pour les résidus fins, la même tendance que celle observée à la Figure 3.3-a, soit que la masse de fer récupérée dans la fraction magnétique augmente en fonction du champ magnétique. Pour une intensité du courant de 0,5 A, 62% du fer contenu dans l'échantillon initial est récupéré dans la fraction magnétique, pour atteindre un maximum de 87% à une intensité de 4 A. La majorité du fer, une fois la séparation magnétique complétée, se retrouve donc dans la fraction magnétique, et ce, pour les quatre intensités de courant expérimentées.

Il n'a toutefois pas été possible de récupérer tout le fer dans la fraction magnétique. Le champ magnétique appliqué sur les particules très fines contenues dans le matériel ( $D(v, 0,1) = 6 \mu\text{m}$ ) n'est pas assez puissant pour retenir ces particules dans la chambre de séparation magnétique, et ce, même à 0,5 T. La force d'entraînement du débit d'eau est supérieure à la force magnétique que le champ crée sur ces particules, ainsi ces dernières sont récupérées à la sortie de la chambre de séparation magnétique, dans la fraction non magnétique.

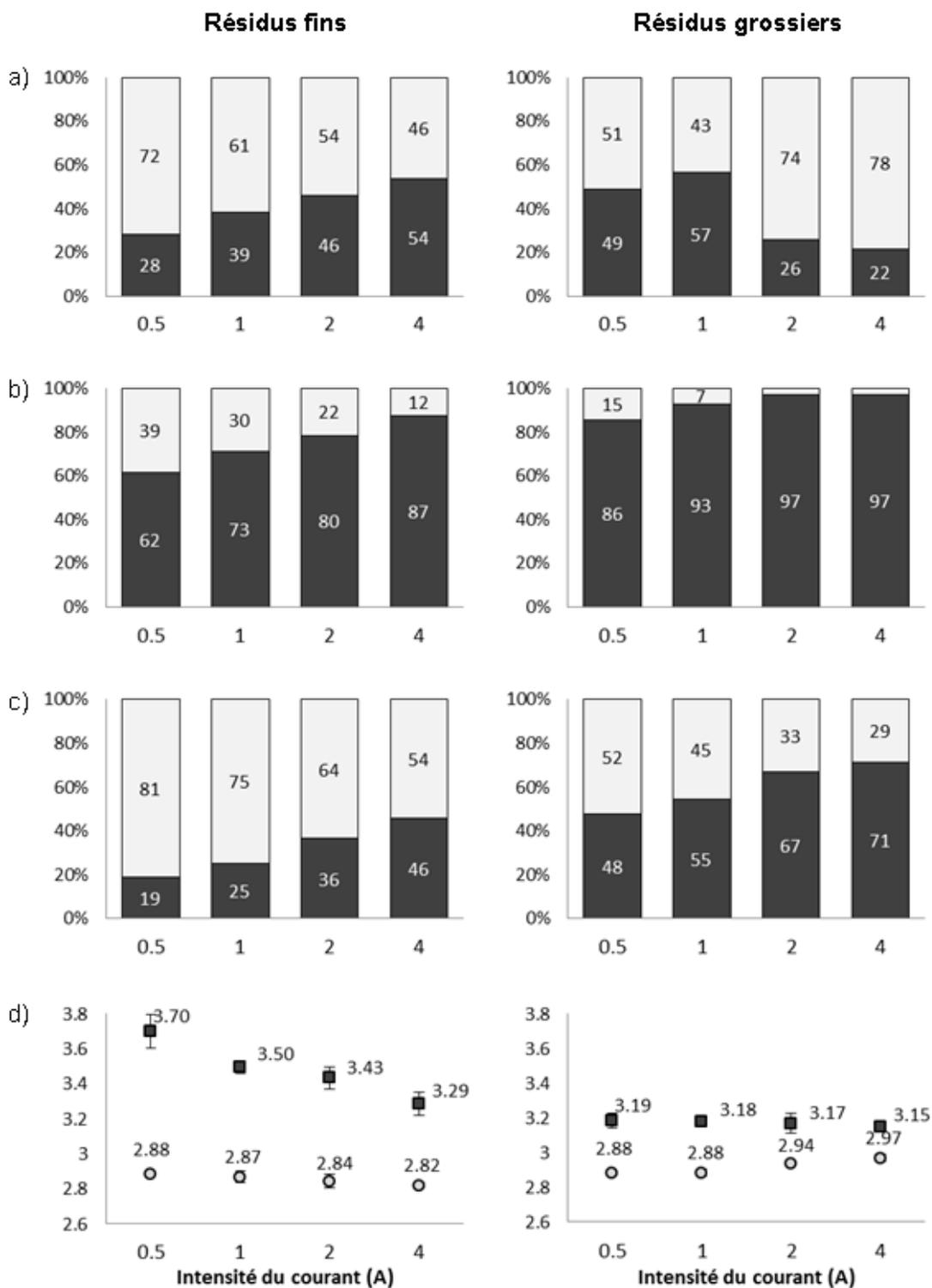


Figure 3.3 Bilan massique des fractions magnétiques (noir) et non magnétiques (gris) obtenues suite à la séparation magnétique des résidus fins (colonne de droite) et grossiers (colonne de gauche) en fonction de l'intensité du courant : a) Bilan massique de récupération des fractions, b) Bilan massique du fer contenu dans chacune des fractions, c) Bilan massique du silicium contenu dans chacune des fractions, d) Densité ( $\text{g/cm}^3$ ) des fractions

L'analyse chimique du silicium a également permis de calculer les pourcentages de récupération de silice dans chacune des fractions. Le bilan massique du silicium démontre, à la Figure 3.3-c, que la majorité des silicates se retrouve dans la fraction non magnétique, soit 81% lorsque la séparation est effectuée à une intensité de courant de 0,5 A, et cette valeur diminue à 54% lorsque l'intensité est de 4 A. Ainsi, d'après les valeurs rapportées, le pourcentage de récupération de silice dans la fraction magnétique augmente en fonction du champ magnétique. Cet effet est non désirable, car l'un des objectifs de la séparation magnétique est d'éliminer le quartz du matériel réactif à la carbonatation minérale. Cependant, la majorité de la silice est tout de même confinée dans la fraction non magnétique, réalisant cet objectif.

L'augmentation de Si dans la fraction magnétique peut être expliquée par la libération non complète des oxydes de fer dans le matériel. En augmentant le champ magnétique, le système est en mesure de récupérer dans la fraction magnétique des particules ayant des susceptibilités magnétiques moins élevées, tel que des particules d'oxydes de fer non libérées de la matrice de quartz (particules mixtes). La quantité de fer dans la fraction magnétique augmente donc en fonction du champ, ainsi que le Si provenant des particules mixtes dans lesquelles le fer est confiné.

La densité des deux différentes fractions recueillies lors de la séparation magnétique diminue lorsque le champ magnétique augmente (Figure 3.3-d). Ces valeurs reflètent bien les informations présentées aux Figures 3.3-a à 3.3-c. La densité de la fraction magnétique mesurée à 0,5 A est plus élevée, car la faible masse de matériel récupéré contient peu de silice (élément léger) et plus de fer (élément lourd), que celle de la fraction magnétique mesurée 4 A. La variation de densité des fractions non magnétiques est moins prononcée que celle des fractions magnétiques, car la composition des fractions non magnétiques récupérées est semblable pour les quatre champs magnétiques expérimentés.

En ce qui concerne les séparations magnétiques effectuées sur les résidus grossiers, l'allure du diagramme du bilan massique des fractions récupérées (Figure 3.3-a) n'est pas la même que celui pour les résidus fins. La quantité de matériel récupéré dans la fraction magnétique augmente de 49% à 57% de la masse initiale introduite dans l'appareil pour des intensités de courant de 0,5 et 1 A, et chute drastiquement à 26% et 22 % pour des intensités de 2 et 4 ampères respectivement. Il n'est pas possible d'observer une relation entre la masse de matériel récupérée dans la fraction magnétique et le champ magnétique appliqué.

Cependant, l'allure du diagramme de bilan massique du fer dans chacune des fractions (Figure 3.3-b), pour la séparation effectuée avec les résidus grossiers, est la même que celui obtenu avec les résidus fins. Plus le champ magnétique augmente dans la chambre de séparation, plus la récupération du fer dans la fraction magnétique augmente. Lorsque la séparation est effectuée à une intensité de 0,5 A, 86% du fer est confiné dans la fraction magnétique, et cette récupération atteint 97% lorsque la séparation est effectuée à 4 A. La récupération du fer dans la fraction magnétique semble donc être meilleure lors de la séparation magnétique des résidus grossiers que celle obtenue avec les résidus fins.

En ce qui concerne le bilan massique du silicium (Figure 3.3-c), qui rapporte en fait la teneur en silice dans les fractions, l'allure du diagramme obtenu avec les résidus grossiers est également semblable à celui des résidus fins. Cependant, ce n'est pas la majorité de la silice qui est récupérée dans la fraction non-magnétique. Lorsque la séparation est effectuée à la plus faible valeur de champ magnétique, le  $\text{SiO}_2$  se retrouve à part presque égal entre les deux fractions, tandis qu'à la valeur maximale de champ magnétique, 71% de la silice est récupéré dans la fraction magnétique. Il semblerait que l'élimination des silicates, majoritairement sous forme de quartz, dans les résidus miniers est donc plus difficile à effectuer avec les résidus grossiers qu'avec les résidus fins. La libération des oxydes de fer de la matrice de quartz semble être moins bonne pour ces résidus qu'avec les résidus fins.

La variation de la densité des fractions magnétiques recueillies aux différents champs magnétiques, pour les résidus grossiers, ne semble pas être significative. Les valeurs obtenues sont inférieures à celles des densités des fractions magnétiques récupérées à partir des résidus fins. Cependant, contrairement à ce qui est observé avec les résidus fins, la densité des fractions non magnétiques des résidus grossiers augmente en fonction du champ magnétique.

### 3.3.1.3 Choix du matériel et caractérisation de la fraction sélectionnée

D'après les résultats de séparation magnétique rapportés à la Figure 3.3, les essais effectués sur les résidus fins permettent une meilleure élimination des silicates de la fraction magnétique que ceux effectués avec les résidus grossiers, tout en ayant une récupération du fer considérable dans la fraction magnétique. Ainsi, les résidus grossiers ont été éliminés du processus d'optimisation du procédé de carbonatation minérale. Le choix du matériel, avec lequel l'étude de lixiviation acide sera poursuivie, est la fraction magnétique obtenue à une intensité de courant de 2 ampères, soit pour une séparation à un champ magnétique de 0,3 tesla. Lors de cette séparation, il est possible d'éliminer 64% de silice, et d'isoler 80% du fer dans la fraction magnétique. Le matériel magnétique obtenu à 4 A n'a pas été choisi, car pour le double d'énergie nécessaire, la récupération du fer n'était pas beaucoup plus élevée, tout en éliminant moins de silicate. La composition en éléments majeurs des fractions obtenues suite à cette séparation est présentée au Tableau 3.8. La concentration des éléments dans les différents matériaux est exprimée en pourcentage d'oxyde.

**Tableau 3.8** Composition chimique (% massique d'oxyde) des fractions obtenues suite à la séparation magnétique des résidus fins, à une intensité de 2 A (0,3 T)

| Élément                        | Matériaux    |                     |                         |
|--------------------------------|--------------|---------------------|-------------------------|
|                                | Résidus fins | Fraction magnétique | Fraction non magnétique |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,6          | 2,3                 | 2,4                     |
| CaO                            | 3,7          | 3,5                 | 3,8                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21,9         | 28,9                | 6,9                     |
| K <sub>2</sub> O               | 0,4          | 0,3                 | 0,3                     |
| MgO                            | 3,6          | 3,6                 | 2,3                     |
| MnO                            | 0,2          | 0,2                 | 0,1                     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,1          | 0,3                 | 0,4                     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,1          | 0,2                 | 0,3                     |
| SiO <sub>2</sub>               | 66,2         | 66,9                | 90,5                    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,1          | 0,2                 | 0,1                     |

La caractérisation minéralogique quantitative (DRX) selon la méthode Rietveld a également été effectuée sur les deux fractions. Le diffractogramme obtenu suite aux analyses DRX est rapporté à l'Annexe VIII . Les résultats de la variation de l'abondance massique des minéraux d'intérêt dans la fraction magnétique sont rapportés au Tableau 3.9, et les résultats complets sont à l'Annexe IX.

**Tableau 3.9 Composition et variation de l'abondance des minéraux d'intérêt dans la fraction magnétique (2 ampères)**

| Minéraux   | Abondance (%massique) |               | Variation d'abondance | Concentration du minéral (%) |
|------------|-----------------------|---------------|-----------------------|------------------------------|
|            | Résidus fins          | Fraction mag. |                       |                              |
| Quartz     | 53,6                  | 35,1          | -18,5                 | -34                          |
| Actinolite | 11,1                  | 15,5          | 4,4                   | 40                           |
| Hématite   | 10,3                  | 17,3          | 7                     | 68                           |
| Magnétite  | 3,8                   | 7,4           | 3,6                   | 94                           |

D'après les résultats obtenus suite à l'analyse DRX quantitative, la séparation magnétique effectuée à une intensité de courant de 2 ampères a permis d'éliminer 34% du quartz, initialement présent dans les résidus fins, de la fraction magnétique. La concentration des minéraux contenant majoritairement le fer, soit l'hématite et la magnétite, a augmenté dans la fraction magnétique. L'abondance massique de la magnétite a presque doublé en comparaison avec le matériel initial, tandis que la teneur en hématite a augmenté de 68% par rapport à la teneur dans les résidus fins.

Ainsi, l'objectif de la séparation magnétique est atteint. Cette dernière a permis d'éliminer le tiers du quartz initialement présent, tout en concentrant les oxydes de fer dans la fraction magnétique. La lixiviation acide, soit la prochaine étape de l'optimisation des essais de carbonatation minérale, sera effectuée sur la fraction magnétique isolée lors d'une séparation à 2 ampères.

### 3.3.2 Lixiviation acide des résidus miniers

La lixiviation acide a été effectuée sur la fraction magnétique récupérée lors de la séparation effectuée à 2 ampères, pour un champ magnétique de 0,3 tesla. Les paramètres étudiés, dans le but d'augmenter la concentration de fer dissous en solution, sont la température, la concentration d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) dans la phase aqueuse et la densité de pulpe dans le système. Un plan d'expérience a été mené, et la discussion portant sur les résultats obtenus est effectuée dans les sections suivantes.

#### 3.3.2.1 Évaluation du modèle surface réponse obtenu suite à la réalisation du plan d'expérience

Pour déterminer les conditions optimales dans ce domaine expérimental, un plan d'expérience a été effectué, tel que décrit à la section 2.4.2.1. Les conditions expérimentales des 17 essais effectués (12 expérimentations et 5 duplicatas au point central) sont rapportées à l'Annexe II. La concentration de fer mesurée en solution à chaque expérimentation y est également rapportée. Cette dernière varie entre  $1 \times 10^{-3}$  et  $2,1 \times 10^{-2}$  mol/L. Le logiciel a été en mesure de créer un modèle mathématique, sous forme d'une fonction polynomiale quadratique, représentant toutes les réponses du domaine d'étude. L'équation 23 représente ainsi, en facteurs codés, la concentration du fer en solution, dans le domaine expérimental, provenant de la lixiviation de la fraction magnétique obtenue lors de la séparation magnétique des résidus fins à 2 ampères.

$$Y = (57 + 24A + 42B + 45C + 24AB + 18AC + 41BC + 13C^2) \times 10^4 \quad (23)$$

Les termes A, B, C représentent respectivement la densité de pulpe, la concentration d'acide sulfurique, la température et la réponse Y est la concentration de fer en solution. Ces informations, ainsi que les unités de ces paramètres, sont rapportées au Tableau 2.3. Les coefficients de cette équation ont été déterminés par le logiciel selon la méthode des moindres carrées (Goupy, 2006).

Avant de déterminer les conditions optimales de lixiviation du fer à l'aide du modèle créé, il faut évaluer si ce dernier est significatif, c'est-à-dire évaluer à l'aide d'outils statistiques, si les réponses prédites par le modèle correspondent bien aux réponses expérimentales. Pour ce faire, les tests suivants ont été complétés : l'analyse de la variance (ANOVA), l'analyse de la valeur des différents coefficients de régression ( $R^2$ ,  $R^2_{\text{ajusté}}$ ), l'analyse du coefficient de variation (C.V.%) et la précision adéquate. Les données statistiques obtenues de ces tests sont rapportées au Tableau 3.10 et au Tableau 3.11.

**Tableau 3.10 Détermination de la significativité du modèle créé par l'analyse de la variance (ANOVA)**

| Source                      | Degré de liberté | Somme des carrés | Carré moyen | Valeur de F | Prob > F(p) | Conclusion   |
|-----------------------------|------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| <b>Modèle de régression</b> | 7                | 4,58E-04         | 6,54E-05    | 24          | < 0,0001    | significatif |
| Résidus                     | 9                | 2,41E-05         | 2,68E-06    |             |             |              |
| Manque d'ajustement         | 5                | 2,33E-05         | 4,66E-06    | 22          | 0,005       | significatif |
| Erreur pure                 | 4                | 8,30E-07         | 2,07E-07    |             |             |              |

**Tableau 3.11 Données statistiques du modèle, provenant de l'analyse de la variance**

| Source             | Modèle |
|--------------------|--------|
| C.V.%              | 25,73  |
| $R^2$              | 0,95   |
| $R^2$ ajusté       | 0,911  |
| Précision adéquate | 16,38  |

L'analyse de la variance permet de déterminer si le modèle créé est significatif. D'après la valeur rapportée au Tableau 3.10 du « prob > F(p) » du modèle de régression, il est possible d'affirmer que le modèle est significatif, car cette valeur est inférieure à 0,05. Ainsi, le modèle mathématique à l'équation 23 est adéquat pour décrire la concentration de fer en solution, après lixiviation, à l'intérieur du domaine expérimental.

Le manque d'ajustement du modèle a également été évalué lors de l'ANOVA. Bien que le manque d'ajustement entre le modèle mathématique et les résultats expérimentaux soit significatif, pour une valeur de « prob > F(p) » égale à 0,005, il aurait été préférable que celui-ci soit non significatif. Ce manque d'ajustement peut être expliqué par la bonne répétabilité des

cinq essais effectués aux conditions centrales du domaine expérimental. Ainsi, l'erreur expérimentale obtenue suite à ces essais est inférieure à celle prédite par le modèle. Ce manque d'ajustement occasionne un coefficient de variation élevé. Ce dernier est évalué à près de 26% (Tableau 3.11).

Le choix d'un modèle quadratique est approprié pour décrire les réponses obtenues dans le plan d'expérience, car c'est avec ce type de modèle qu'il a été possible d'obtenir des valeurs de  $R^2$  et  $R^2$  ajusté les plus près de 1. Finalement, la précision adéquate du modèle, qui mesure le rapport signal/bruit de fond, est acceptable, car la valeur obtenue est supérieure à 4.

En plus des analyses statistiques, l'analyse du graphique des réponses prédites par le modèle en fonction des réponses obtenues a été effectuée (

Tableau 3.4). Ainsi, il est possible d'évaluer visuellement si les concentrations de fer en solution après lixiviation sont distribuées autour de la droite représentant les valeurs prédites par le modèle.

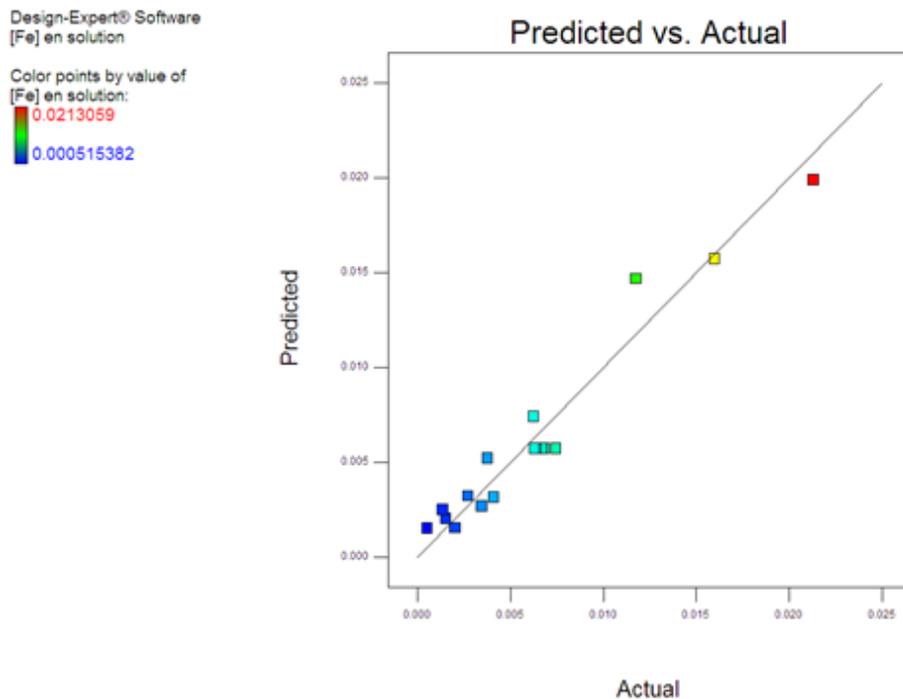


Figure 3.4 Variation entre les concentrations expérimentales (mol/L) du fer en solution et celles prédites par le modèle lors des essais du plan d'expérience

À la Figure 3.4, les points sur le graphique représentent les concentrations obtenues lors des essais du plan d'expérience. Ces derniers sont distribués de part et d'autre de la droite représentant le modèle parfait. Ainsi, il y a bien une corrélation entre le modèle et les essais en laboratoire. Lorsque les réponses sont situées au-dessus de la droite, la solubilisation du fer de ces essais est inférieure à celle prédite par le modèle mathématique, tandis que les réponses situées en dessous de la courbe sont les essais dont la solubilisation est plus élevée que prédit.

Les analyses statistiques et l'analyse graphique ont permis de confirmer que le modèle créé est significatif. D'après l'équation du modèle rapporté à l'équation 23, les trois paramètres testés influencent la concentration du fer en solution, donc influencent la lixiviation du fer contenu dans le matériel formant la pulpe. D'après l'ANOVA, les valeurs du « prob > F(p) » pour ces trois facteurs sont inférieures à 0,05 (Annexe X), validant l'influence significative des paramètres sur la réponse. Les coefficients de l'équation polynomiale du second ordre permettent d'évaluer les effets de chacun des facteurs étudiés sur la réponse dans le domaine expérimental. Ces derniers sont tous positifs, ainsi les trois paramètres testés influencent de façon positive la lixiviation du fer. La valeur absolue de chaque coefficient permet de comparer l'impact de chaque facteur entre eux sur la réponse. Ainsi, la température du système aurait un plus grand impact sur la lixiviation du fer, tandis que la densité de la pulpe en aurait un plus faible, et ce dans le domaine expérimental.

L'analyse des graphiques en trois dimensions des surfaces de réponses permet également de voir les effets des facteurs sur la concentration du fer en solution (Annexes XI et XII). Plus les conditions expérimentales se rapprochent des maximums du domaine d'étude, plus la concentration de fer en solution augmente. L'impact des facteurs peut également être remarqué, par la pente plus importante de la surface 3D représentant la concentration de fer en solution lors de l'augmentation de la température et de la concentration d'acide sulfurique (Annexe XII). L'effet moins important de la densité de pulpe sur la concentration de fer en solution est également remarqué par la pente moins abrupte de la surface 3D dans le second graphique (Annexe XI). Suite à ces résultats, le modèle peut être validé

### **3.3.2.2 Validation du modèle et détermination des conditions optimales de lixiviation du fer**

Les conditions qui ont été utilisées pour la validation du modèle sont les conditions optimales prédites par le modèle de lixiviation du fer, lesquelles sont situées à l'intérieur du domaine expérimental. Elles ont été choisies afin de répondre à deux critères, soit obtenir la concentration de fer en solution la plus élevée, tout en portant une attention au coût

qu'entraînerait l'atteinte de ces conditions. Les conditions expérimentales de validation, ainsi que les réponses obtenues, sont énumérées au Tableau 3.12.

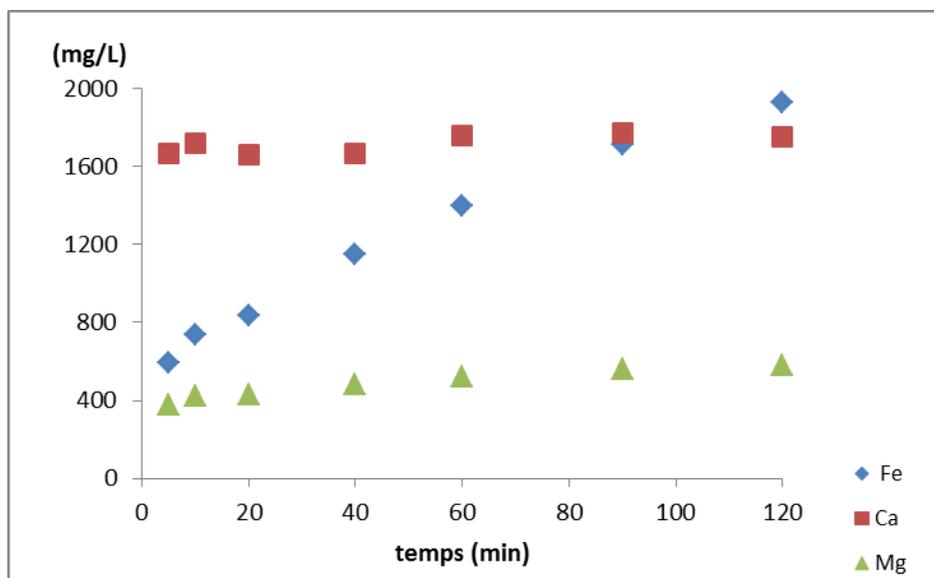
**Tableau 3.12 Conditions expérimentales de validation du modèle et réponses obtenues**

| Conditions optimales prédites par le modèle  |               |                       |        |
|--|---------------|-----------------------|--------|
| Concentration H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,49 mol/L    |                       |        |
| Température                                  | 68 °C         |                       |        |
| Densité de pulpe                             | 15,2%         | Volume d'acide (fixe) | 100 mL |
|  |               | Masse matériel        | 17,9 g |
| Concentration de fer (mol/L)                 |               |                       |        |
| Prédite par le modèle                        | 0,021         |                       |        |
| Expérimentale                                | 0,025 ± 0,002 |                       |        |

Lors de la lixiviation acide effectuée selon les conditions expérimentales optimales, le modèle prédisait une concentration de fer en solution de  $2,1 \times 10^{-2}$  mol/L. La concentration obtenue est plutôt de  $2,5 \pm 0,2 \times 10^{-2}$  mol/L ( $1390 \pm 120$  ppm), soit une concentration de fer supérieure à 19% à celle attendue. Cette valeur est tout de même acceptable, car le coefficient de variation du modèle est de presque 26% tel que défini à la section 3.3.2.1. Ainsi, le pourcentage de variation entre la concentration de fer attendue et celle obtenue est inférieur au C.V.%, alors le modèle est bien validé grâce à ces essais, et les conditions expérimentales rapportées au Tableau 3.12 peuvent être utilisées.

### **3.3.2.3 Suivi cinétique des essais de lixiviation acide**

Des lixiviations supplémentaires ont été effectuées, selon les conditions optimales prédites par le modèle, en variant le temps de lixiviation de ces essais de 5 à 120 minutes, selon la méthodologie décrite en 2.4.2.2. Les concentrations en solution des métaux d'intérêts en fonction du temps sont présentées à la Figure 3.5.



**Figure 3.5 Suivi cinétique des métaux d'intérêt lors de la lixiviation acide des résidus fins**

Tel qu'observé à la Figure 3.5, l'élément dont la concentration massique dans les solutions est la plus abondante est le calcium, à l'exception de l'essai à 120 minutes. Dans les résidus miniers, le calcium se retrouve dans l'actinolite, ainsi que sous forme de carbonates comme la calcite ainsi que la dolomite (Tableau 3.3). Dans ces conditions expérimentales, le plateau observé à la Figure 3.5 démontre que non seulement le maximum de lixiviation du calcium est atteint rapidement, mais également que le temps de réaction n'affecte pas la concentration de calcium en solution. La concentration maximale est de  $1714 \pm 49$  ppm, soit la même concentration obtenue lors de la validation du plan d'expérience, représentant une lixiviation de  $39 \pm 1$  % du calcium contenu dans la fraction magnétique. La légère variation de concentration peut provenir de l'hétérogénéité du matériel introduit dans le système lors de ces essais en parallèle.

Le magnésium est présent dans divers minéraux dans le matériel réactif, en outre dans l'actinolite, la biotite ainsi que le talc. La Figure 3.5 montre que le temps de lixiviation a un léger effet sur la concentration de magnésium. La concentration de magnésium passe de 374 à 583 ppm entre 5 et 120 minutes de réaction, atteignant un maximum de lixiviation de 15%. Cette valeur est légèrement plus élevée que celle obtenue lors de la validation du plan d'expérience, atteignant 13,8 % pour une réaction de 60 minutes.

La Figure 3-5 montre également que la concentration de fer, soit le métal le plus abondant dans le matériel, ne cesse d'augmenter en fonction du temps. Lors des précédents essais de lixiviation de validation du modèle, la concentration de fer en solution était de  $1390 \pm 120$  ppm, représentant une lixiviation de 3,8 % du fer contenu dans la fraction magnétique pour un temps de lixiviation de 60 minutes. Ce résultat a également été obtenu lors du suivi cinétique pour un essai de même durée. Cependant, même en doublant le temps de réaction, la concentration de fer en solution atteint seulement 1931 ppm, représentant un pourcentage de lixiviation du fer de 5,3%. D'après ces résultats, l'équilibre de lixiviation du fer n'est pas encore atteint à 120 minutes.

Des essais supplémentaires de lixiviation auraient pu être effectués, sur une échelle de temps plus grande, afin de déterminer le temps auquel l'équilibre de dissolution du fer et du magnésium est atteint, et par le fait même déterminer la concentration maximale de fer pouvant être dissous dans ces conditions expérimentales. D'après l'allure de la courbe de la concentration de magnésium, l'équilibre de dissolution serait possiblement atteint dans un délai raisonnable. Cependant, à l'échelle industrielle, l'augmentation du temps de réaction engendre des coûts importants liés à l'énergie nécessaire pour atteindre ces conditions expérimentales. C'est pourquoi ces essais ont été omis.

Ainsi, d'après les résultats obtenus, le temps de lixiviation n'affecte pas la concentration de calcium en solution. La cinétique de dissolution de ce métal est la plus élevée, en comparaison avec le magnésium et le fer. De plus, l'équilibre de dissolution semble être atteint dans l'intervalle de temps expérimenté. La concentration de magnésium et de fer en solution augmente en fonction du temps. Cependant, doubler le temps de lixiviation ne permet pas d'augmenter de façon significative la concentration de ces métaux en solution.

Malgré que la concentration de fer atteigne 1931 ppm après 120 minutes de réaction, le pourcentage de lixiviation est tout de même très faible. Les conditions expérimentales ne sont pas assez agressives pour libérer le fer de la structure minéralogique très stable des oxydes de fer, en plus que la cinétique de dissolution du fer est lente. Ainsi, comme l'augmentation du temps de lixiviation n'affecte peu la concentration de fer en solution, les essais de *pH swing* seront effectués sur des solutions obtenues suite à une lixiviation d'une durée de 60 minutes.

### 3.3.2.4 Évaluation de l'effet de la séparation magnétique sur la concentration de fer en solution

Une fois la détermination des conditions optimales de lixiviations à l'aide du plan d'expérience complétée, ainsi que la détermination du temps de lixiviation grâce au suivi cinétique, des essais supplémentaires ont été effectués sur les résidus fins bruts. Ces essais ont permis d'évaluer l'effet de la séparation magnétique sur la concentration de fer lixivié. Ainsi, les concentrations des métaux d'intérêt dans les solutions, immédiatement après la lixiviation acide des deux matériaux, sont rapportées au Tableau 3.13, tandis que les concentrations des éléments majeurs totaux sont en Annexe XIII.

Tableau 3.13 Concentration (mg/L) et pourcentage de lixiviation (entre parenthèses) des métaux d'intérêt en solution après lixiviation

|    | Fraction magnétique |        | Résidus fins |        |
|----|---------------------|--------|--------------|--------|
| Ca | 1747 ±62            | (39,6) | 1703 ± 67    | (37,9) |
| Fe | 1390 ± 120          | (3,8)  | 1070 ± 58    | (4)    |
| Mg | 530 ± 22            | (13,8) | 519 ± 16     | (15,5) |

D'après les résultats rapportés au Tableau 3.13, la concentration de fer en solution lors des essais effectués avec les résidus fins bruts est légèrement inférieure aux résultats obtenus avec la fraction magnétique. Le pourcentage de lixiviation du fer, lors des essais à l'aide de la fraction magnétique, se chiffre à 3,8%, tandis que celle effectuée avec les résidus fins est de 4,0 %.

D'après ces résultats, la séparation magnétique ne permet pas d'augmenter de façon significative la concentration de fer en solution. La concentration de fer en solution est seulement 30% plus élevée lors des essais effectués avec la fraction magnétique que ceux effectués avec les résidus fins. Cette augmentation concorde avec la composition élémentaire de la fraction magnétique, dont la teneur en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est de 32% plus élevée que celle des résidus fins (Tableau 3.8). À l'échelle industrielle, il aurait été plus intéressant d'utiliser lors de l'extraction du fer le matériel obtenu à la suite de la séparation magnétique pour ainsi obtenir une concentration de fer plus élevée. Cependant, la variation de concentration de fer en solution n'est pas assez importante, entre les deux matériaux testés, pour que cette étape supplémentaire de séparation magnétique soit effectuée.

En ce qui concerne la concentration en solution des autres métaux pouvant capturer du CO<sub>2</sub> sous forme de carbonate, les concentrations de calcium et de magnésium en solution sont les mêmes pour les deux matériaux testés.

Les compositions rapportées au Tableau 3.13 sont celles des solutions obtenues immédiatement après la lixiviation acide. Au fil du temps, un précipité blanc s'est formé dans les solutions post lixiviation, et ce malgré le faible pH des solutions (aux environs de 1). Alors, à partir d'une solution obtenue à la suite de la lixiviation des résidus fins bruts, datant de 45 jours, la filtration a été effectuée dans le but de récupérer le précipité formé, ainsi que le filtrat. Ce dernier a été analysé par ICP-AES afin d'identifier les éléments qui ont été éliminés de la phase liquide dans le précipité. Les résultats obtenus lors de ces analyses ont permis d'identifier que seule la concentration de calcium en solution était différente à celle obtenue 45 jours plus tôt, passant de 1672 à 631 ppm ( $4,2 \times 10^{-2}$  à  $1,6 \times 10^{-2}$  mol/L) (Annexe XV), représentant une diminution de concentration de 62% par rapport à la valeur initiale.

La spéciation chimique du système a donc été faite, afin d'identifier sous quelle forme le calcium serait précipité. Les différentes espèces de calcium dans le système, ainsi que leurs concentrations relatives, sont énumérées au Tableau 3.14.

**Tableau 3.14 Spéciation chimique du calcium dans la solution post lixiviation des résidus fins**

| Élément | Concentration en solution (mg/L) | Espèces à l'équilibre                        | Concentration relative (%) |
|---------|----------------------------------|--|----------------------------|
| Ca      | 1672                             | CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O (gypse) | 76                         |
|         |                                  | [CaSO <sub>4</sub> ]                         | 14                         |
|         |                                  | Ca <sup>2+</sup>                             | 10                         |

D'après les valeurs rapportées au Tableau 3.14, à l'état d'équilibre, 76% du calcium en solution précipiterait avec les sulfates pour former du gypse. Le reste du calcium resterait en solution, soit sous forme d'ion libre ou bien complexé avec des anions de sulfates. La spéciation chimique estime donc que la concentration relative de calcium en solution serait de 24% de la concentration initiale. Cependant, la concentration de calcium n'ayant pas précipité dans la solution datant de 45 jours était plutôt de 38%. La différence entre la valeur obtenue et celle

prédite par le modèle de spéciation chimique peut être expliquée par le fait que le logiciel détermine le système qui serait le plus stable thermodynamiquement, sans tenir compte de la cinétique à laquelle le système se stabilise. Ainsi, au cours des 45 jours, l'équilibre thermodynamique n'a probablement pas eu le temps d'être atteint, d'où la concentration plus élevée de calcium dans le système réel.

Les précipités recueillis lors de la filtration ont été analysés par MEB-EDS afin de valider leur composition. L'image obtenue est à l'Annexe XVI. L'analyse élémentaire EDS a permis de valider que les précipités isolés lors de la filtration sont composés de soufre, de calcium et d'oxygène (Annexe XVII). Ces résultats concordent avec la composition élémentaire du gypse.

Malgré que les conditions de lixiviation aient été optimisées, à l'intérieur du domaine expérimental, afin de lixivier le maximum de fer en solution provenant de la fraction magnétique, la concentration de fer en solution reste tout de même très faible, peu importe le matériel utilisé (résidus bruts ou fraction magnétique) lors de la lixiviation. L'utilisation d'acide sulfurique, permettant d'atteindre un pH inférieur à 1, et l'augmentation de la température jusqu'à 68 °C n'ont pas permis de fournir au système assez d'énergie pour briser les liaisons fer-oxygène de façon significative dans la structure des minéraux. La concentration dans la solution post lixiviation de magnésium et de calcium est la même, peu importe le matériel utilisé. De plus, au fil du temps, 68% du calcium en solution a précipité sous forme de gypse malgré le faible pH de la solution, le rendant indisponible à capturer du CO<sub>2</sub> sous forme de carbonate, réduisant alors le potentiel de carbonatation minérale des solutions.

Ainsi, puisque la séparation magnétique ne permet pas d'augmenter de façon significative la quantité de fer en solution, l'étude se poursuivra en utilisant comme matériel réactif les résidus fins bruts.

### ***3.3.2.5 Détermination du ratio fer(II)/fer total des solutions post lixiviation***

La détermination de la concentration de fer(II) a été effectuée dans la solution post lixiviation des résidus fins bruts, selon la méthodologie décrite à la section 2.4.2.3. Ces analyses ont été effectuées dans un délai d'une heure suivant la lixiviation. En sachant la concentration de fer total en solution, d'après les analyses ICP-AES, il est possible d'effectuer un ratio de Fe(II)/Fe<sub>Total</sub>. Ce ratio aura un effet direct sur le potentiel de carbonatation minérale de la solution. Les résultats obtenus sont rapportés au Tableau 3.15. Le diagramme de la courbe de l'intensité d'absorption en fonction de la concentration de fer(II) complexé est rapporté en Annexe XIV.

**Tableau 3.15** Résultat de la détermination du ratio Fe(II)/Fe<sub>Total</sub>

| Paramètres                          | unités | Valeurs moyennes |
|-------------------------------------|--------|------------------|
| Concentration Fe total <sup>a</sup> | (mg/L) | 1047 ± 17        |
| Concentration Fe(II) <sup>b</sup>   | (mg/L) | 468 ± 13         |
| Ratio Fe(II)/Fe(III)                | (%)    | 81               |
| Ratio Fe(II)/Fe <sub>Total</sub>    | (%)    | 45               |

a) Déterminé par analyses ICP-AES

b) Déterminé par spectrométrie d'absorption UV-Visible

Les solutions obtenues à la suite de la lixiviation acide des résidus miniers contenaient de faibles concentrations de fer, soit de 1047 ± 17 ppm, représentant une lixiviation de 4,0% du fer contenu dans le matériel initial. Les analyses effectuées par spectrométrie d'absorption UV-Visible ont permis de déterminer la concentration de fer(II) en solution, se chiffrant à 468 ± 13 ppm, représentant 45% du fer total en solution.

D'après ces analyses, la concentration de fer(II) en solution représente seulement 1,8% du fer initialement introduit dans le système par le matériel réactif. Il est difficile de déterminer de quelle phase minérale provient le fer(II), car les résidus miniers sont composés de plusieurs minéraux, tels que rapportés au Tableau 3.3. Ainsi, malgré la concentration élevée de fer dans le matériel, la lixiviation ne permet pas d'en dissoudre des quantités importantes, et les analyses rapportent qu'il y a moins de la moitié du fer en solution qui aurait le degré d'oxydation adéquat pour la carbonatation minérale.

### **3.3.2.6 Conclusion des essais de lixiviation acide des résidus miniers**

L'objectif d'utiliser un procédé de carbonatation minérale indirecte, en employant comme première étape une lixiviation acide, est d'augmenter la concentration de métaux en solution pouvant former des carbonates. Le plan d'expérience a permis d'identifier les conditions optimales où la plus grande quantité de fer est lixiviée, et ce à l'intérieur du domaine expérimental. Le suivi cinétique, quant à lui, a permis d'identifier que la lixiviation du calcium en solution n'est pas dépendante du temps, contrairement au magnésium et au fer.

En comparant les concentrations de fer en solution à la suite de la lixiviation acide des deux matériaux testés, soit les résidus fins bruts et la fraction magnétique, il s'est avéré que la quantité de fer lixivié était équivalente pour les deux matériaux, en plus d'être très faible (Tableau 3.13). Il ne semble donc pas très avantageux de faire une étape supplémentaire de séparation magnétique sur les résidus fins, pour obtenir une augmentation de 30% de fer en

solution d'une concentration initialement très faible. De plus, moins de la moitié du fer en solution aurait le degré d'oxydation adéquat à former des carbonates, ce qui réduit le potentiel de carbonatation minérale de la solution.

Malgré que le pourcentage de lixiviation du fer soit faible, la teneur en métaux pouvant former des carbonates, dans ces solutions, est tout de même supérieure à celle obtenue lors des expérimentations de carbonatation minérale directe au réacteur, rapportées à la section 3.2 (Tableau 3.7). Alors, l'objectif d'augmenter la concentration de métaux en solution pouvant capturer le CO<sub>2</sub> sous forme de carbonate est atteint.

Le procédé indirect de carbonatation minérale se poursuivra en expérimentant le *pH swing* sur les solutions provenant de la lixiviation des résidus fins bruts. Ainsi, l'étude de la concentration des métaux en solution en fonction du pH sera effectuée, afin de déterminer le potentiel de carbonatation minérale du système dans une gamme de pH optimale au procédé, soit entre 8 et 10.

### **3.3.3 Essais de pH swing sur les solutions post lixiviation**

Les essais de *pH swing* ont été effectués sur les solutions obtenues à la suite de la lixiviation des résidus fins. Le matériel obtenu après la séparation magnétique n'a pas été utilisé suite aux conclusions tirées des essais de lixiviation acide (section 3.3.2.6). Ainsi, les essais de *pH swing* ont été faits en deux volets, comme décrits à la section 2.4.3, et les résultats sont rapportés aux sections suivantes.

#### **3.3.3.1 Volet I : Détermination des valeurs de pH auxquelles l'apparition de précipités s'effectue**

L'objectif du premier volet est de déterminer les pH auxquels il y a formation de précipités lors du *pH swing*. L'analyse des concentrations en phase aqueuse sera seulement développée dans la section suivante, pour un système ayant réagi sur une plus longue période de temps. Les expérimentations ont été faites dans un premier temps sur des solutions post lixiviation obtenues la journée même, et ensuite sur des solutions datant de 45 jours. D'après la spéciation chimique du calcium dans le système (section 3.3.2.4), ce métal initialement présent dans la solution d'acide sulfurique précipiterait en majorité sous forme de gypse, éliminé par filtration avant d'effectuer le *pH swing*. Une grande quantité de calcium n'est donc plus disponible à capturer du CO<sub>2</sub> en solution. Les essais sur ces deux types de solutions ont permis

d'évaluer l'effet de la concentration initiale de calcium en solution sur les valeurs de pH auxquelles les précipités se forment.

Le Tableau 3.16 rapporte les intervalles de pH auxquels l'apparition de précipités a été observée lors des essais effectués avec les deux solutions. Les graphiques des concentrations des métaux d'intérêt en solution en fonction du pH sont rapportés en Annexes XVIII et XIX.

**Tableau 3.16 Intervalles de pH auxquels les précipités sont formés lors des essais effectués avec des solutions post lixiviations récentes, et datant de 45 jours**

| Ordre d'apparition | Intervalles de pH |                             |
|--------------------|-------------------|-----------------------------|
|                    | Solution récente  | Solution datant de 45 jours |
| 1                  | 1,1-1,7           | 3,3-3,6                     |
| 2                  | 3,4-3,7           | 4,4-4,5                     |
| 3                  | 4,3-4,7           | 6,1                         |
| 4                  | 6,2               | 7,4                         |
| 5                  | > 8               | > 8                         |

Lors des essais de *pH swing* effectués sur les solutions récentes, les premiers précipités sont apparus très rapidement, soit à partir de 1,1, tandis que la formation des premiers précipités s'est plutôt effectuée vers 3,3 en utilisant les vieilles solutions. L'analyse de la composition des solutions en fonction du pH des expériences effectuées avec les solutions récentes (Annexe XVIII) a démontré que le calcium serait le principal métal d'intérêt à précipiter au pH inférieur à 2. La formation de précipité n'a pas été observée à ces valeurs avec les solutions datant de 45 jours. Le calcium qui aurait dû former ces précipités était déjà éliminé du système avant même le début de l'expérimentation. Les premiers précipités observés pour les solutions de 45 jours sont aux environs de 3,3. Les intervalles suivants de pH auxquelles la précipitation est apparue sont les mêmes pour les deux types de solutions. Les expériences effectuées avec ces deux types de solutions ont permis d'identifier les valeurs de pH qui seront expérimentées lors des essais en parallèle du deuxième volet, qui sont : 1,5; 3,3; 4,5; 6,0 et 8,0.

L'utilisation de solution récente, dont le calcium n'a pas initialement précipité en gypse, a un effet sur la valeur de pH à laquelle les premiers précipités se forment. Lors de ces expérimentations, l'équilibre n'a pas été atteint dans les solutions. Il n'est donc pas possible d'évaluer l'effet de l'utilisation de solution post lixiviation récente, et donc ayant une concentration initiale plus élevée de calcium, sur la concentration finale de calcium au pH le plus alcalin. En d'autres mots, la disponibilité de ce métal une fois le *pH swing* complété ne peut pas être comparée entre les deux solutions testées. Donc, des solutions post lixiviation obtenues à journée même seront utilisées lors des expérimentations en parallèle, ayant ainsi une concentration initiale de calcium plus élevée dans le système.

### 3.3.3.2 Volet II : Détermination de la concentration en solution des métaux d'intérêt suite au pH swing

Les essais de *pH swing* ont finalement été effectués en parallèle, tel que décrit à la section 2.4.3.2. Ainsi, il a été possible d'évaluer le potentiel de carbonatation minérale des solutions suite au *pH swing*, et ce, en étudiant la concentration en solution des métaux propices à former des carbonates aux différents pH. Les essais du premier volet ont permis d'identifier les pH qui seront étudiés. Le graphique des concentrations des métaux d'intérêt en solution en fonction du pH, de deux répliquats, est rapporté à la Figure 3.6. Les concentrations initiales en solution sont identifiées par les données en noir.

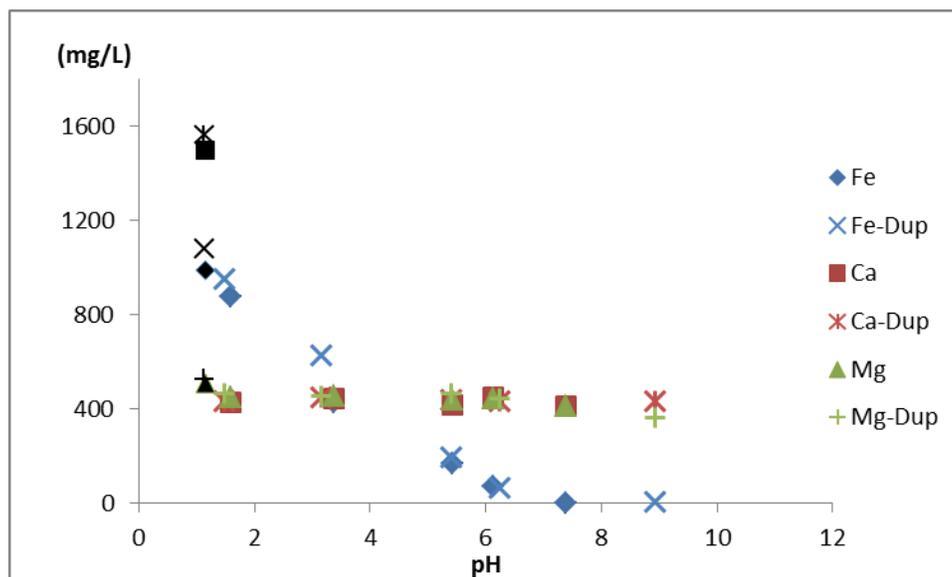


Figure 3.6 Concentration des métaux d'intérêt en fonction du pH pour deux essais de pH swing en parallèle

Lors de ces essais en parallèle, la concentration du fer en solution diminue en fonction du pH. Cette réduction de concentration est observable dès la première fraction, mais devient plus importante vers des pH de 3,1-3,3, valeurs auxquelles la précipitation des hydroxydes de fer(III) s'effectue, soit aux environs de 3,5 (Couillard *et al.*, 1992). Au pH de 3,4, la concentration de fer est réduite de 57% par rapport à la concentration initiale, ainsi le fer en solution restant à ce pH serait du fer(II). Les analyses de détermination du ratio  $Fe(II)/Fe_{Total}$ , à la section 3.3.2.5, ont déterminé que 45% du fer en solution est sous forme de fer(II), ce qui concorde avec le pourcentage de fer restant en solution obtenu au pH de 3,4, soit de 43%. Le fer en solution est finalement tout précipité au pH de 7,4.

Ces valeurs de pH de précipitation d'hydroxyde de fer(III) et de fer(II) concordent avec celles rapportées par Hemmati *et al.* (2014). Ainsi, dans les fractions les plus alcalines, et donc avec lesquelles la carbonatation minérale serait la plus propice, tout le fer est précipité et éliminé de la solution. Ces mêmes observations sont rapportées dans la littérature. Par exemple, dans l'étude de *pH swing* effectuée par Park *et al.* (2004), ainsi que plusieurs autres (Tableau 1.3), tout le fer initialement présent comme impureté dans la solution était précipité sous forme d'hydroxyde à la fin de l'expérience de *pH swing*, soit au pH de 8,6.

En ce qui concerne le calcium, la concentration en solution diminue de près de 70 % dès la première fraction aux environs de 1,5, et précipiterait en gypse, d'après les résultats obtenus à la section 3.3.2.4. Tout au long du *pH swing*, la concentration du calcium en solution reste stable, se chiffrant en moyenne à  $435 \pm 12$  ppm ( $1,09 \pm 0,04 \times 10^{-2}$  mol/L), tel que démontré à la Figure 3.6. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors des essais effectués avec la solution datant de 45 jours, lors du premier volet. La concentration relative de calcium lors de ces essais se chiffrait en moyenne à 34 %, en comparaison à 28 % lors des essais en parallèle. Ainsi, l'utilisation rapide des solutions post lixiviation ne permet pas d'augmenter la concentration de calcium en solution lors du *pH swing*, et n'augmente donc pas la disponibilité de ce métal à capturer du  $CO_2$  lors d'un procédé de carbonatation minérale, advenant l'utilisation des solutions obtenues au pH le plus alcalin.

À propos du magnésium, dès la première fraction expérimentée à 1,5, la concentration relative diminue de 22% par rapport à la concentration initiale. Tout comme le calcium, la concentration de magnésium en solution reste constante jusqu'au pH de 7,4, se chiffrant à  $448 \pm 17$  ppm ( $1,85 \pm 0,07 \times 10^{-2}$  mol/L). Cette teneur diminue légèrement dans la fraction la plus alcaline, pour atteindre une concentration de 366 ppm ( $1,51 \times 10^{-2}$  mol/L) au pH de 8,93. Ces tendances

avaient été observées lors des essais du premier volet. La concentration du magnésium en solution au pH inférieur à 8 était de  $446 \pm 22$  ppm et diminuait jusqu'à 231 ppm lorsque le pH était de 11 (Annexe XIX).

Dans la littérature, l'utilisation d'un procédé indirect de carbonatation minérale selon un *pH swing* est surtout employée en utilisant des silicates de calcium ou de magnésium, provenant de la nature ou de résidus industriels, comme matériel réactif. Ces métaux restent en solution lorsque le pH augmente, tandis que les impuretés telles que l'aluminium ou le fer sont précipitées avec les anions d'hydroxydes. Ainsi, les carbonates formés lors de la carbonatation minérale indirecte sont des carbonates de calcium ou de magnésium très purs (Azdarpour *et al.*, 2015a). Dans les solutions obtenues à la suite de la lixiviation acide des résidus miniers, il y avait également présence d'aluminium, à une concentration de  $363 \pm 11$  ppm. Les analyses de la composition des différentes fractions, lors du *pH swing*, ont démontré que tout l'aluminium était précipité au pH de 7,4.

Lors de ces expérimentations, le calcium et le magnésium sont restés en solution, en concentration massique similaire telle qu'observée à la Figure 3.6, une fois l'augmentation du pH complétée. Advenant l'utilisation de ces solutions dans un procédé de carbonatation minérale indirecte, ces deux métaux pourraient précipiter sous forme de carbonates lors de l'introduction du CO<sub>2</sub>. Malheureusement, le fer, soit le métal le plus abondant dans les résidus miniers et le métal avec lequel la formation de carbonate était souhaitée, n'est plus disponible à capturer le CO<sub>2</sub> étant éliminé du système lors du *pH swing*.

Les concentrations de calcium et de magnésium, une fois le *pH swing* complété, représentent 8,9% et 10,1% de la concentration massique initialement introduite dans le système, par les résidus miniers, lors de la lixiviation acide (section 3.3.2). Pour le calcium, plus du deux tiers du matériel dissous a été précipité, tandis qu'un peu moins du tiers de la concentration du magnésium en solution a été éliminé. Le potentiel de carbonatation minérale de la solution a donc été réduit lors du *pH swing*. Ce faisant, l'ajout du CO<sub>2</sub> a tout de même été effectué sur ces solutions, et les résultats sont rapportés à la section suivante.

### 3.3.4 Introduction du CO<sub>2</sub> aux solutions post pH swing

Le CO<sub>2</sub> a finalement été ajouté aux solutions alcalines, obtenues suite au *pH swing*, afin d'étudier la possibilité de former des carbonates avec les métaux restant en solution. Le CO<sub>2</sub> a été ajouté dans les solutions sous forme de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, tel que décrit à la section 2.4.4, et la masse ajoutée est de 310 mg. Le précipité formé suite à cet ajout a été filtré une semaine plus tard (Annexe X).

Comme discuté à la section précédente, le fer initialement présent dans la solution post lixiviation acide a déjà été éliminé du système, en précipitant lors de l'augmentation du pH. Ainsi, suite au *pH swing*, les métaux qui sont encore disponibles en solution à capturer le CO<sub>2</sub> et à former des carbonates sont le calcium et le magnésium. La Figure 3.7 rapporte la variation des concentrations de ces deux éléments en solution, après l'ajout du sel de carbonate, ainsi que la variation du pH.

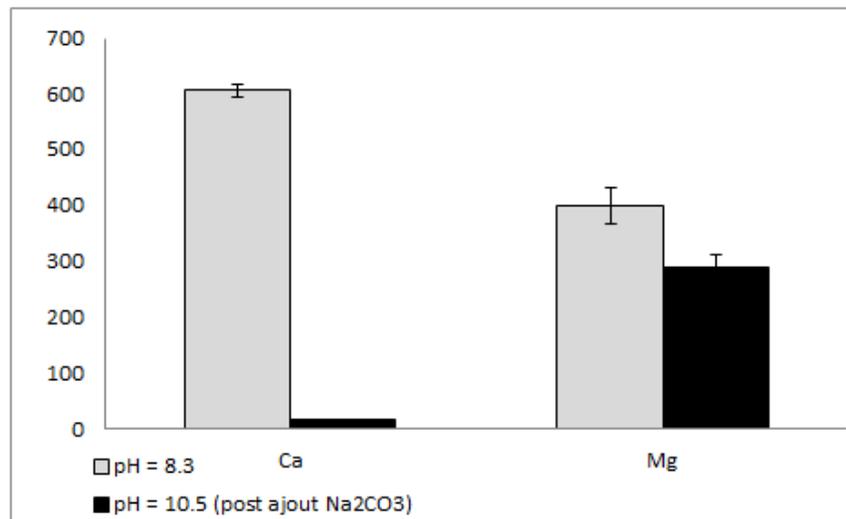


Figure 3.7 Variation du pH et de la concentration du calcium et du magnésium en solution (mg/L), à la suite de l'ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Suite à l'ajout du carbonate de sodium, le pH de la solution est passé de 8,3 à 10,5. Tel qu'illustré à la Figure 3.7, la presque totalité du calcium initialement en solution est précipitée après cet ajout. La concentration de ce métal a passé de 606 ± 10 ppm à 18 ± 1 ppm,

représentant une réduction de la concentration en solution de 97% du calcium. La concentration de magnésium en solution a également diminué, mais de façon moins prononcée que le calcium, passant de  $401 \pm 32$  ppm à  $291 \pm 7$  ppm, soit une réduction de 27%.

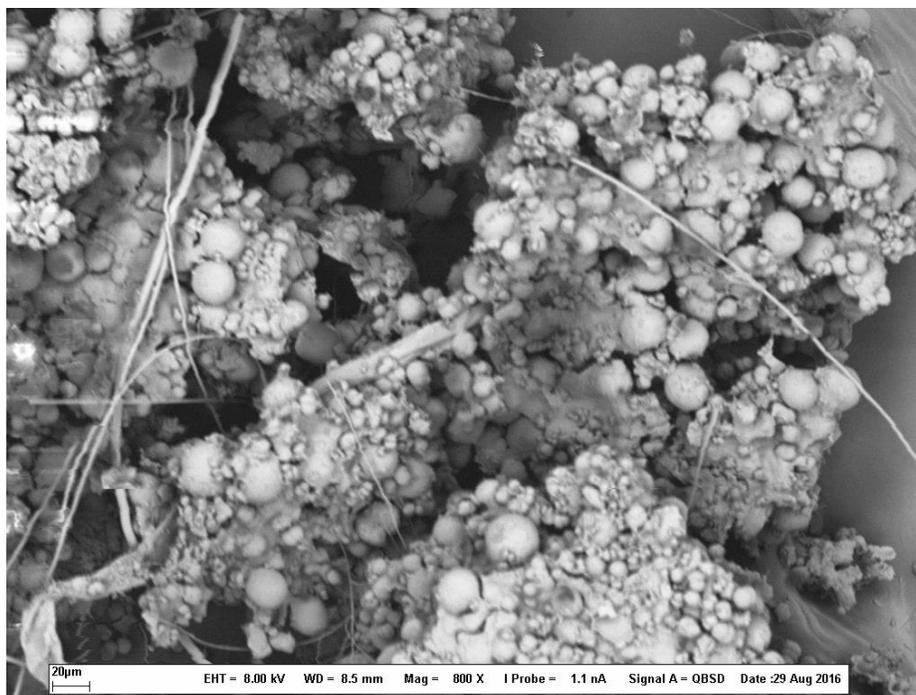
La spéciation chimique du système, après l'ajout du carbonate de sodium, a été faite à l'aide du logiciel MINEQL+ afin d'identifier sous quelles espèces le calcium et le magnésium auraient précipité, pour un système à l'équilibre. Les résultats obtenus pour ces deux métaux sont exposés au Tableau 3.17.

**Tableau 3.17 Spéciation chimique du système post ajout  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , à l'équilibre, pour les deux métaux d'intérêt**

| Éléments | Concentration en solution (mg/L) | Espèces à l'équilibre | Concentration relative (%) |
|----------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Ca       | 606                              | Dolomite              | 100                        |
| Mg       | 401                              | Dolomite              | 86                         |
|          |                                  | Magnésite             | 9,5                        |
|          |                                  | $\text{MgSO}_4$ (aq)  | 3,2                        |
|          |                                  | $\text{Mg}^{2+}$      | 1,1                        |

Selon les résultats obtenus, pour un système à l'équilibre, la totalité du calcium devrait précipiter avec le magnésium pour former de la dolomite, et le magnésium serait en majorité précipité en carbonate, soit principalement en dolomite et en magnésite. Moins de 5% du magnésium resterait en solution, soit sous forme de complexe de sulfate ou bien d'ion libre. Les espèces aqueuses de magnésium dont l'abondance relative est inférieure à 1% n'ont pas été rapportées.

D'après les résultats de la Figure 3.7, la totalité du calcium n'a pas précipité après une semaine de réaction, et la concentration relative de magnésium en solution est supérieure à celle prédite par le modèle. Ainsi, le système ne semble pas avoir atteint l'équilibre thermodynamique. Les produits formés seraient ceux obtenus selon un contrôle cinétique. Cependant, il est intéressant de savoir que les métaux, dans un système à l'équilibre, seraient précipités en carbonates, et non sous une autre forme par exemple en hydroxydes. Les précipités obtenus ont donc été analysés au microscope électronique afin d'obtenir la composition chimique par analyse qualitative EDS, et l'une des images obtenues est rapportée à la Figure 3.8.



**Figure 3.8** Image MEB en électrons rétrodiffusés du précipité obtenu lors de l'ajout du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  au système (x800)

D'après l'image rapportée, les particules formées ont une structure sphéroïdale, dont le diamètre varie approximativement entre 15 et 30  $\mu\text{m}$ . Les particules filamenteuses sont des particules résiduelles provenant du filtre utilisé lors de la récupération du matériel. La composition semi-quantitative des particules sphériques a été comparée avec la composition théorique de la dolomite, ainsi que la magnésite, soient les deux espèces solides proposées par le modèle de spéciation chimique. Les résultats sont présentés au Tableau 3.18.

**Tableau 3.18 Comparaison de la composition semi-quantitative du solide obtenu**

| Éléments  | % abondance massique |          |           |
|-----------|----------------------|----------|-----------|
|           | Échantillon          | Dolomite | Magnésite |
| <b>C</b>  | 9,96                 | 13,03    | 14,25     |
| <b>O</b>  | 62,08                | 52,06    | 56,93     |
| <b>Na</b> | 2,01                 | -        | -         |
| <b>Mg</b> | 8,17                 | 13,18    | 28,83     |
| <b>Ca</b> | 17,79                | 21,73    | -         |

En comparant la composition de l'échantillon avec ces données théoriques, en tenant compte que l'analyse est semi-quantitative, les résultats obtenus de l'analyse EDS ne correspondent pas avec la dolomite, ni avec la magnésite. L'abondance relative des éléments, ainsi que la faible présence d'impureté de sodium, ne permettent pas d'identifier l'une de ces deux phases dans l'échantillon. En poursuivant la recherche dans la littérature, il semblerait que les précipités formés soient plutôt des précurseurs de la dolomite (protodolomite), soit une phase métastable obtenue selon un procédé cinétique et non thermodynamique (Kelleher *et al.*, 2002). L'allure sphéroïdale et non structurée du matériel est semblable à ce que rapporte Schmidt *et al.* (2005), en plus d'avoir une composition se rapprochant de la dolomite. Ainsi, dans ces conditions expérimentales, le produit sphéroïdal peu ordonné obtenu serait un carbonate de calcium et riche en magnésium, en plus d'avoir des impuretés de sodium.

Des analyses supplémentaires de caractérisation du matériel auraient pu être effectuées, afin d'obtenir davantage d'information sur ce produit. Cependant, la masse négligeable de précipité récupéré (140 mg), ainsi que le faible potentiel des résidus miniers à être utilisés lors d'un procédé industriel de carbonatation minérale indirecte (*pH swing*) limitent l'intérêt de poursuivre les analyses sur les solides obtenus.

### **3.3.5 Conclusion des essais de carbonatation minérale indirecte**

L'objectif de la réaction de carbonatation minérale en phase aqueuse selon un procédé indirect est d'augmenter la disponibilité des métaux divalents à former des carbonates, et par conséquent, augmenter le taux de conversion du CO<sub>2</sub> en carbonate dans le système.

Avant d'effectuer l'étude de la lixiviation acide des résidus miniers, la séparation magnétique a été effectuée dans le but de concentrer les oxydes de fer dans une première fraction et

d'éliminer du quartz dans la fraction non-magnétique. À partir des résidus fins, il a été possible d'éliminer 64% de silice dans la fraction non-magnétique, et de concentrer 80% du fer dans la fraction magnétique. Cette dernière a été utilisée lors des essais de lixiviation acide.

La lixiviation acide de la fraction magnétique a été expérimentée. Pour ce faire, un plan d'expérience a été réalisé et validé afin d'identifier les conditions expérimentales permettant de lixivier la plus grande quantité de fer en solution. Malgré l'optimisation des conditions de lixiviation à l'intérieur du domaine expérimentale, le pourcentage de lixiviation du fer en solution se chiffrait à 4%, dont seulement près de la moitié de ce fer aurait le degré d'oxydation adéquat pour la carbonatation minérale. Les pourcentages de lixiviation du calcium et du magnésium étaient de 40% et 14%. En expérimentant la lixiviation avec les résidus bruts, le pourcentage de lixiviation du fer avec ce matériel était le même qu'avec la fraction magnétique. Ainsi, le projet s'est poursuivi en utilisant les résidus bruts comme matériel réactif.

Lors des essais de *pH swing*, les pH de précipitation ont été identifiés dans une première étape. Par la suite, les pH de cinq fractions d'une même solution ont été augmentés en parallèle, pour étudier la concentration des métaux d'intérêt en fonction du pH. Le fer a été tout éliminé du système aqueux à un pH de 7,4, pour ne rester que du calcium et du magnésium en solution. La concentration relative de ces métaux en solution représente 9% et 10% de la quantité initialement introduite dans le système par les résidus miniers. Une fois le *pH swing* complété (Figure 3.6), les concentrations de calcium et de magnésium en solution étaient tout de même supérieures aux concentrations retrouvées en solution lors des essais de carbonatation minérale directe au réacteur (Tableau 3.7). Finalement, une infime quantité de dolomite a été formée suite à l'ajout de  $\text{CO}_2$  dans le système sous forme de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Afin d'augmenter la quantité de fer(II) en solution, la réduction du fer lixivié avec du métabisulfite de sodium, sous atmosphère d'azote, aurait pu être effectuée. Cependant, la concentration de fer aurait été tout de même très faible, n'ayant pas été en mesure de dissoudre une quantité importante de fer lors de la lixiviation acide. De plus, à la suite des essais de *pH swing*, le fer en solution était tout éliminé vers un pH de 7,4. Cette étape supplémentaire n'aurait donc pas permis d'augmenter la concentration de fer en solution dans les pH optimaux à la carbonatation minérale.

En bref, d'après les résultats obtenus lors de ces essais d'optimisation de carbonatation minérale selon un procédé indirect de *pH* swing, les conditions expérimentales ne sont pas propices à la formation de sidérite advenant que ces solutions soient utilisées lors de procédé de carbonatation minérale.

## 4 CONCLUSION

Dans le cadre du Programme de recherche en partenariat sur le développement durable du secteur minier, des recherches ont été menées afin d'étudier l'applicabilité d'un procédé de carbonatation minérale en phase aqueuse aux cheminées de l'usine de bouletage de la compagnie minière Cliffs Natural Resources. Les matériaux réactifs étudiés pour ce procédé sont les résidus miniers de la compagnie. Ainsi, les deux problématiques de ce projet sont les émissions de GES de l'usine ainsi que la gestion des résidus entreposés dans le parc à résidus. L'objectif principal a été de vérifier le potentiel de carbonatation minérale en phase aqueuse des résidus, ce qui permettrait de capturer les émissions de CO<sub>2</sub> atmosphérique sous forme de carbonates solides, tout en ayant une meilleure gestion des parcs à résidus. La possibilité de former des carbonates de fer (sidérite), à partir de résidus miniers provenant de l'activité minière du fer, a donc été étudiée.

Suite à la caractérisation des résidus miniers, qui a permis d'identifier les principales phases minéralogiques du matériel, l'étude de la réactivité des résidus miniers s'est effectuée selon un procédé direct dans un réacteur. La faible lixiviation des métaux contenus dans le matériel réactif, dans les conditions expérimentales de température ambiante et de pression peu élevée, n'a pas permis la capture de CO<sub>2</sub> sous forme de carbonates. Les recherches se sont donc poursuivies selon un procédé de carbonatation minérale indirecte, soit en effectuant la lixiviation acide des résidus miniers dans un premier temps, et ensuite en augmentant le pH de la solution avant d'y introduire le CO<sub>2</sub>.

Malgré que la lixiviation ait permis de dissoudre une plus grande quantité de métaux en solution, en comparaison avec les résultats des premiers essais, le pourcentage de lixiviation du fer était tout de même très faible. Du calcium et du magnésium ont également été dissous lors de cette étape. Lors de l'augmentation du pH, tout le fer a été éliminé du système aqueux, ne le rendant plus disponible à capturer du CO<sub>2</sub> sous forme de carbonate. Le calcium et le magnésium restant ont permis de former une minime quantité d'un précurseur de dolomite lors de l'ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à la solution post *pH swing*.

La carbonatation minérale des résidus miniers de la compagnie s'est donc avérée inefficace, selon les conditions expérimentées. La grande stabilité des résidus miniers lors de la lixiviation, ainsi que la précipitation du fer lors de l'augmentation du pH, n'ont pas permis au système d'avoir des métaux en solution nécessaire à la capture du CO<sub>2</sub> sous forme de carbonate.

Cependant, les données rapportées lors de cette étude pourront être utiles lors de l'élaboration de nouvelles solutions de gestion des résidus. Sur le site minier, les résidus grossiers sont déjà intégrés aux installations de la compagnie, et ce en les utilisant dans la construction de digues et de routes d'accès. Ainsi, d'après les résultats de cette recherche, il serait possible de revaloriser le matériel non-magnétique obtenu à la suite de la séparation physique, contenant plus de 90% de  $\text{SiO}_2$ , dans diverses options telles que les ajouts cimentaires ainsi que la formulation de géopolymères. Cette revalorisation permettrait donc de réduire de moitié la quantité de résidus fins déposés dans les parcs à résidus. Des études supplémentaires pourraient donc être menées afin d'évaluer le potentiel de la fraction non-magnétique à être intégrée dans ces matériaux.

## RÉFÉRENCES

- ASTM (2015) *E394-15 : Standard Test Method for Iron in Trace Quantities Using the 1,10-Phenanthroline Method*. ASTM International, West Conshohocken, PA,, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- Atkins PW (2010) *Shriver & Atkins' inorganic chemistry*. W. H. Freeman and Co, New York, 5th ed. xxiv, 824 p p
- Atkins PW & De Paula J (2008) *Chimie physique*. Deboeck, Bruxelles, 3e éd. xxx, 1064 p p
- Azdarpour A, Asadullah M, Junin R, Manan M, Hamidi H & Daud ARM (2014) Carbon Dioxide Mineral Carbonation Through pH-swing Process: A Review. *Energy Procedia* 61(0):2783-2786.
- Azdarpour A, Asadullah M, Mohammadian E, Hamidi H, Junin R & Karaei MA (2015a) A review on carbon dioxide mineral carbonation through pH-swing process. *Chem. Eng. J.* 279:615-630.
- Azdarpour A, Asadullah M, Mohammadian E, Junin R, Hamidi H, Manan M & Daud ARM (2015b) Mineral carbonation of red gypsum via pH-swing process: Effect of CO<sub>2</sub> pressure on the efficiency and products characteristics. *Chem. Eng. J.* 264:425-436.
- Bearat H, McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Gormley D, Nunez R, Carpenter RW, Squires K & Wolf GH (2006) Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation. *Environmental Science & Technology* 40(15):4802-4808.
- Benson H & Séguin M (2004) *Physique*. Éditions du Renouveau pédagogique, Saint-Laurent, Québec, 3e éd
- Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS & Escalera LA (2008) Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 76(5):965-977.
- Bienvenu L (2015) *Programme de recherche en partenariat sur le développement durable du secteur minier*. Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles, <https://www.mern.gouv.qc.ca/mines/quebec-mines/2015-02/programme-recherche.asp>
- Bobicki ER, Liu QX, Xu ZH & Zeng HB (2012) Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38(2):302-320.
- Bodenan F, Bourgeois, F., Petiot, C., Auge, T., Bonfils, B., Julcour-Lebigue, C., Guyot, F., Boukary, A., Tremosa, J., Lassin, A., Gaucher, E.C., Chiquet, P. (2014) Ex situ mineral carbonation for CO<sub>2</sub> mitigation: Evaluation of mining waste resources, aqueous carbonation processability and life cycle assessment (Carmex project). *MINERALS ENGINEERING* 59(SI):52-63.
- Bouchard S (2001) *Traitement du minerai : flottation, méthodes physiques*. Griffon d'argile, Sainte-Foy, Québec. viii, 373 p. p
- Campbell PK, Beer T, Batten D, Stream TB & Flagship ET (2009) *Greenhouse gas sequestration by algae: energy and greenhouse gas life cycle studies*. CSIRO Energy Transformed Flagship,
- Cornell RM & Schwertmann U (2003) *The iron oxides structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley-VCH, Weinheim(Consulté e Date Accessed)
- Couillard D & Mercier G (1992) Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 70(5):1021-1029.

- Dlugokencky E & Tans P (2016) *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*. National Oceanic & Atmospheric Administration, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>
- Environnement Canada (2014) *Émissions de gaz à effet de serre par province et territoire*. Environnement et Changement climatique Canada, Ottawa, <https://www.ec.gc.ca/indicateurs-indicators/default.asp?lang=Fr&n=18F3BB9C-1> (Consulté le 29 mars 2016)
- Environnement Canada (2015a) *Potentiels de réchauffement planétaire*. Environnement et Changement climatique Canada, Ottawa, <https://www.ec.gc.ca/ges-ghg/default.asp?lang=Fr&n=CAD07259-> (Consulté le 29 mars 2016)
- Environnement Canada (2015b) *Rapport d'inventaire national 1990-2013: Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada*. Environnement et Changement climatique Canada, Ottawa, <https://www.ec.gc.ca/ges-ghg/default.asp?lang=Fr&n=5B59470C-1&offset=2&toc=show> (Consulté le 29 mars 2016)
- Environnement Canada (2016) *Priorités du Canada pour la CdP 21*. Environnement et Changement climatique Canada, Ottawa, <https://www.ec.gc.ca/indicateurs-indicators/default.asp?lang=Fr&n=18F3BB9C-1> (Consulté le 31 juillet 2016)
- Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H & Srivastava RD (2008) Advances in CO<sub>2</sub> capture technology - The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenh. Gas Control* 2(1):9-20.
- Garcia S, Rosenbauer RJ, Palandri J & Maroto-Valer MM (2011) Experimental and simulation studies of iron oxides for geochemical fixation of CO<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> gas mixtures. *10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies* 4:5108-5113.
- Gerdemann SJ, O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R., Rush, H. (2007) Ex situ aqueous mineral carbonation. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* 41(7):2587-2593.
- GIEC (2007) Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC, Genève, Suisse), p 103.
- GIEC (2014) Changement climatique 2014: Rapport de synthèse, Résumé à l'intention des décideurs United Kingdom and New York, NY, USA, ), p 33.
- Goldberg P, Chen Z-Y, O'Connor W, Walters R & Ziock H (2001) CO<sub>2</sub> Mineral Sequestration Studies in the U.S. in *Proceedings of the first national conference on carbon sequestration* Washington, DC.).
- Goupy J (2006) Les plans d'expériences. *Modulad* 34:74-116.
- Green D & Perry R (2008) Section 7: Reaction Kinetics. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill Publishing, Eighth Ed.
- Haynes WM & Lide DR (2015) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, Fla., 96
- Hemmati A, Shayegan J, Bu J, Yeo TY & Sharratt P (2014) Process optimization for mineral carbonation in aqueous phase. *Int. J. Miner. Process.* 130:20-27.
- Hitch M, Ballantyne SM & Hindle SR (2010) Revaluing mine waste rock for carbon capture and storage. *Int. J. Min. Reclam. Environ.* 24(1):64-79.
- Huijgen WJJ & Comans RNJ (2003) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation *Energy Research Centre of the Netherlands*.

- Huijgen WJJ & Comans RNJ (2006) Carbonation of steel slag for CO<sub>2</sub> sequestration: Leaching of products and reaction mechanisms. *Environmental Science & Technology* 40(8):2790-2796.
- Huijgen WJJ, Witkamp GJ & Comans RNJ (2005) Mineral CO<sub>2</sub> sequestration by steel slag carbonation. *Environmental Science & Technology* 39(24):9676-9682.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (2013) Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. United Kingdom and New York, NY, USA, ), p 1535.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (2014) Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. United Kingdom and New York, NY, USA, ), p 1454.
- International Energy Agency (2015) CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion-highlights. Paris, France), p 111.
- IPCC (2005) *Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change* ).
- Jang JH, Dempsey BA & Burgos WD (2007) Solubility of hematite revisited: Effects of hydration. *Environmental Science & Technology* 41(21):7303-7308.
- Kelleher IJ & Redfern SAT (2002) Hydrous calcium magnesium carbonate, a possible precursor to the formation of sedimentary dolomite. *Mol. Simul.* 28(6-7):557-572.
- Klara SM, Srivastava RD & McIlvried HG (2003) Integrated collaborative technology, development program for CO<sub>2</sub> sequestration in geologic formations - United States Department of Energy R&D. *Energy Conv. Manag.* 44(17):2699-2712.
- Kodama S, Nishimoto T, Yamamoto N, Yogo K & Yamada K (2008) Development of a new pH-swing CO<sub>2</sub> mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy* 33(5):776-784.
- Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce EL & Sharp DH (1995) CARBON-DIOXIDE DISPOSAL IN CARBONATE MINERALS. *Energy* 20(11):1153-1170.
- Lammers K, Murphy R, Riendeau A, Smirnov A, Schoonen MAA & Strongin DR (2011) CO<sub>2</sub> Sequestration through Mineral Carbonation of Iron Oxyhydroxides. *Environmental Science & Technology* 45(24):10422-10428.
- Larachi F, Daldoul I & Beaudoin G (2010) Fixation of CO<sub>2</sub> by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74(11):3051-3075.
- Larousse (s.d.) *Effet de serre*. [http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/effet\\_de\\_serre/91505](http://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/effet_de_serre/91505) (Consulté le 12 août 2014)
- Maroto-Valer MM, Fauth DJ, Kuchta ME, Zhang Y & Andresen JM (2005) Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO<sub>2</sub> sequestration. *Fuel Process. Technol.* 86(14-15):1627-1645.
- Martin J (2012) *Développement d'une méthode d'analyse quantitative du quartz dans différentes matrices par diffraction des rayons X combinée à la méthode Rietveld*. Maîtrise (Université du Québec à Montréal, Montréal (Québec, Canada)).
- MERN (2013) *Le fer – Expéditions du Québec et prix*. Québec, Canada, <https://mern.gouv.qc.ca/mines/statistiques/substance/substance-fer.jsp>

- Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques (2015a) *Les gaz à effet de serre*. Gouvernement du Québec, <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/air/halocarbuures/> (Consulté le 14 août 2014)
- Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques (2015b) *Les halocarbuures*. Gouvernement du Québec, <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/air/halocarbuures/> (Consulté le 14 août 2014)
- Ministère du Développement durable Environnement et Lutte contre les changements climatiques (2016) Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2013 et leur évolution depuis 1990. (ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction des politiques de la qualité de l'atmosphère, Quebec), p 23.
- Murphy R, Lammers K, Smirnov A, Schoonen MAA & Strongin DR (2011) Hematite reactivity with supercritical CO<sub>2</sub> and aqueous sulfide. *Chemical Geology* 283(3-4):210-217.
- Novel CO<sub>2</sub> Capture Taskforce (2011) Novel CO<sub>2</sub> Capture Taskforce report. (ANLEC R&D, BCIA, Global CCS Institute).
- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Rush GE, Walters RP & Turner PC (2001) *CO<sub>2</sub> storage in solid form: A study of direct mineral carbonation*. C S I R O, East Melbourne. 322-327 p. <Go to ISI>://WOS:000184645800052
- Palandri JL & Kharaka YK (2005) Ferric iron-bearing sediments as a mineral trap for CO<sub>2</sub> sequestration: Iron reduction using sulfur-bearing waste gas. *Chemical Geology* 217(3-4):351-364.
- Pansu M & Gautheyrou J (2006) *Handbook of soil analysis mineralogical, organic and inorganic methods*. Springer, Berlin(Consulté e Date Accessed)
- Park A-HA (2005) *Carbon dioxide sequestration: Chemical and physical activation of aqueous carbonation of Mg-bearing minerals and pH swing process*. (The Ohio State University).
- Park AHA & Fan LS (2004) CO<sub>2</sub> mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 59(22-23):5241-5247.
- Pasquier LC (2014) *Procédé de piégeage du CO<sub>2</sub> industriel par carbonatation minérale de résidus miniers silicatés (serpentinite) et valorisation des sous-produits*. Thèse (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique). 250 p
- Pasquier LC, Mercier G, Blais JF, Cecchi E & Kentish S (2014) Reaction Mechanism for the Aqueous-Phase Mineral Carbonation of Heat-Activated Serpentine at Low Temperatures and Pressures in Flue Gas Conditions. *Environmental Science & Technology* 48(9):5163-5170.
- Pederson BM, Gonzalez RM & Winburn RS (2003) Minimization of microabsorption effects in complex mixtures. in *Denver X-ray Conferences*, Édité Analysis AIX-R (International Centre for Diffraction Data), p 68-73.
- Physep (2016) *WET LABORATORY EQUIPMENT* <http://www.physep.com/wet-carpc-outokumpo-outotec-physical-separation/>
- Power IM, Dipple GM & Southam G (2010) Bioleaching of Ultramafic Tailings by Acidithiobacillus spp. for CO<sub>2</sub> Sequestration. *Environmental Science & Technology* 44(1):456-462.
- Power IM, Wilson SA & Dipple GM (2013) Serpentinite Carbonation for CO<sub>2</sub> Sequestration. *ELEMENTS* 9(2):115-121.

- Qafoku O, Kovarik L, Kukkadapu RK, Ilton ES, Arey BW, Tucek J & Felmy AR (2012) Fayalite dissolution and siderite formation in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub>. *Chemical Geology* 332:124-135.
- Raudsepp M & Pani E (2003) Application of Rietveld analysis to environmental mineralogy. *Environmental aspects of mine wastes*, Short Courses Series), Jambor JL, Blowes DW & Ritchie AI (Édit.) Mineralogical Association of Canada Ottawa, Ontario, Canada Vol 31. p 165–180.
- Sander R (2015) Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15(8):4399-4981.
- Sanna A, Dri M & Maroto-Valer M (2013) Carbon dioxide capture and storage by pH swing aqueous mineralisation using a mixture of ammonium salts and antigorite source. *Fuel* 114:153-161.
- Schmidt M, Xeflide S, Botz R & Mann S (2005) Oxygen isotope fractionation during synthesis of CaMg-carbonate and implications for sedimentary dolomite formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69(19):4665-4674.
- Schwertmann U (1991) SOLUBILITY AND DISSOLUTION OF IRON-OXIDES. *Plant Soil* 130(1-2):1-25.
- Seifritz W (1990) CO<sub>2</sub> DISPOSAL BY MEANS OF SILICATES. *Nature* 345(6275):486-486.
- Smith DW (1987) AN ACIDITY SCALE FOR BINARY OXIDES. *J. Chem. Educ.* 64(6):480-482.
- Stasiulaitiene I, Vajegaite V, Martuzevicius D, Denafas G, Sliupa S, Fagerlund J & Zevenhoven R (2014) Parameters Affecting Mg(OH)<sub>2</sub> Extraction From Serpentinites in Lithuania for the Purpose of CO<sub>2</sub> Reduction by Mineral Carbonation. *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33(2):512-518.
- Stumm W & Morgan JJ (1996) *Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters*. Wiley, New York, 3rd ed. 1022 p
- Teir S, Kuusik R, Fogelhorn CJ & Zevenhoven R (2007a) Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO<sub>2</sub>. *Int. J. Miner. Process.* 85(1-3):1-15.
- Teir S, Revitzer H, Eloneva S, Fogelholm CJ & Zevenhoven R (2007b) Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *Int. J. Miner. Process.* 83(1-2):36-46.
- Tertian R & Claisse F (1982) *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*. Heyden, London. xviii, 385 p p
- USGS (2014) *Mineral Commodities Summary*. Reston, Virginia, [http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron\\_ore/mcs-2014-feore.pdf](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/iron_ore/mcs-2014-feore.pdf)
- Veetil SP, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2015) Magnetic separation of serpentinite mining residue as a precursor to mineral carbonation. *Int. J. Miner. Process.* 140:19-25.
- Wang XL & Maroto-Valer MM (2011a) Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO<sub>2</sub> mineral carbonation. *Fuel* 90(3):1229-1237.
- Wang XL & Maroto-Valer MM (2011b) Integration of CO<sub>2</sub> Capture and Mineral Carbonation by Using Recyclable Ammonium Salts. *Chemsuschem* 4(9):1291-1300.
- Will G (2006) *Powder diffraction the Rietveld method and the two-stage method to determine and refine crystal structures from powder diffraction data*. Springer, Berlin (Consulté e Date Accessed)
- Zevenhoven R, Kohlmann J & Mukherjee A (2002) Direct dry mineral carbonation for CO<sub>2</sub> emissions reduction in Finland. in *27th international technical conference on coal utilization & fuel systems* (FL, USA).

Zingaretti D, Costa G & Baciocchi R (2014) Assessment of Accelerated Carbonation Processes for CO<sub>2</sub> Storage Using Alkaline Industrial Residues. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(22):9311-9324.

# ANNEXES

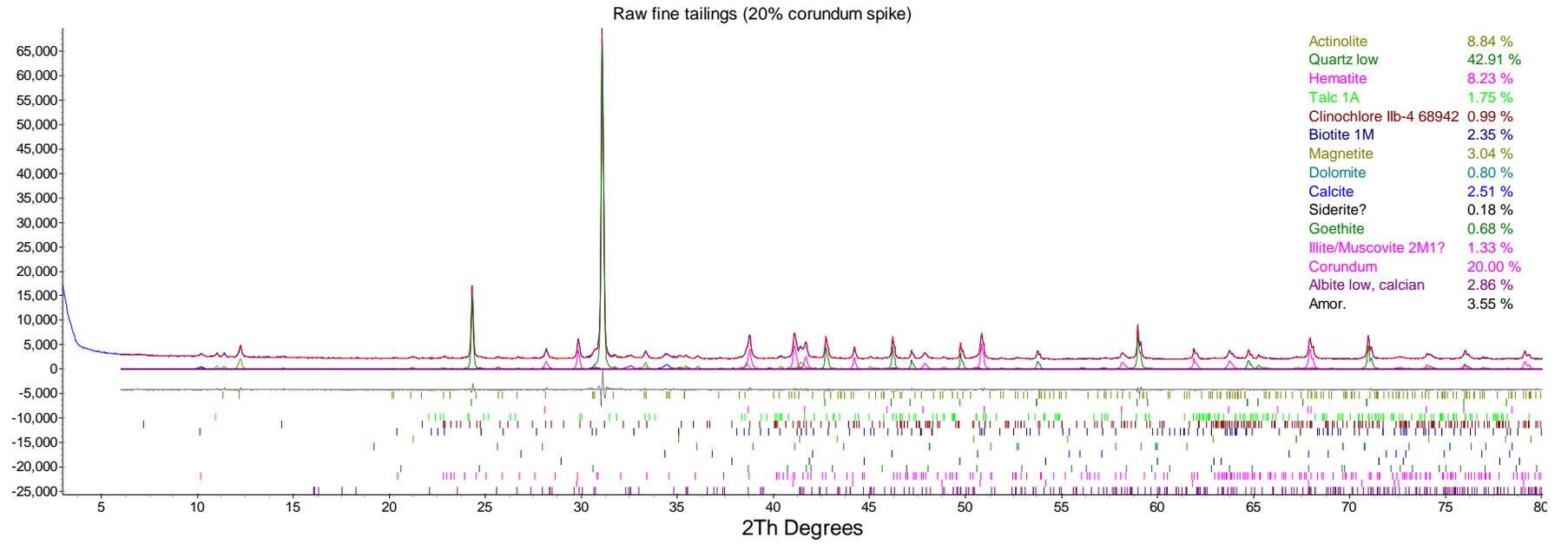
Annexe I : Géolocalisation des sites d'échantillonnage des résidus miniers (par Christopher Dimet)



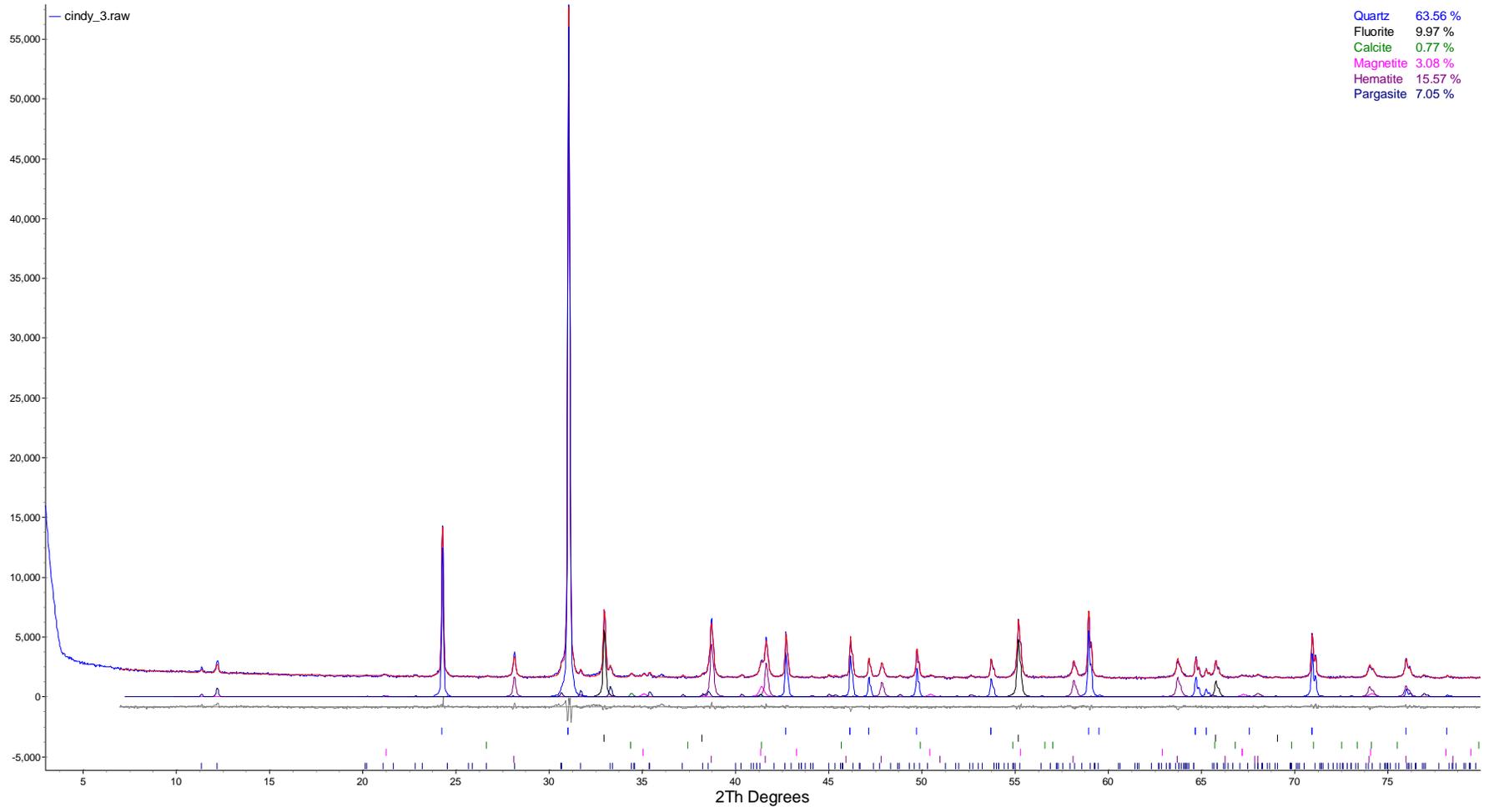
**Annexe II : Ordre de réalisation, conditions expérimentales des essais pour le plan d'expérience de lixiviation du fer, et réponses obtenues**

| <b>Ordre de réalisation</b> | <b>Densité pulpe<br/>%(w/w)</b> | <b>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<br/>mol/L</b> | <b>Température<br/>°C</b> | <b>[Fe] en solution<br/>mol/L</b> |
|-----------------------------|---------------------------------|--|---------------------------|-----------------------------------|
| 1                           | 0                               | 1  | 1                         | 0,021                             |
| 2                           | -1                              | 1  | 0                         | 0,004                             |
| 3                           | -1                              | -1   | 0                         | 0,002                             |
| 4                           | 1                               | 0  | -1                        | 0,004                             |
| 5                           | -1                              | 0  | 1                         | 0,006                             |
| 6                           | 1                               | 0  | 1                         | 0,016                             |
| 7                           | 0                               | 0  | 0                         | 0,007                             |
| 8                           | 1                               | -1   | 0                         | 0,001                             |
| 9                           | 0                               | 0  | 0                         | 0,006                             |
| 10                          | 0                               | 0  | 0                         | 0,007                             |
| 11                          | 0                               | -1   | -1                        | 0,001                             |
| 12                          | 0                               | 1  | -1                        | 0,003                             |
| 13                          | 0                               | 0  | 0                         | 0,006                             |
| 14                          | 0                               | 0  | 0                         | 0,007                             |
| 15                          | -1                              | 0  | -1                        | 0,002                             |
| 16                          | 1                               | 1  | 0                         | 0,012                             |
| 17                          | 0                               | -1   | 1                         | 0,003                             |

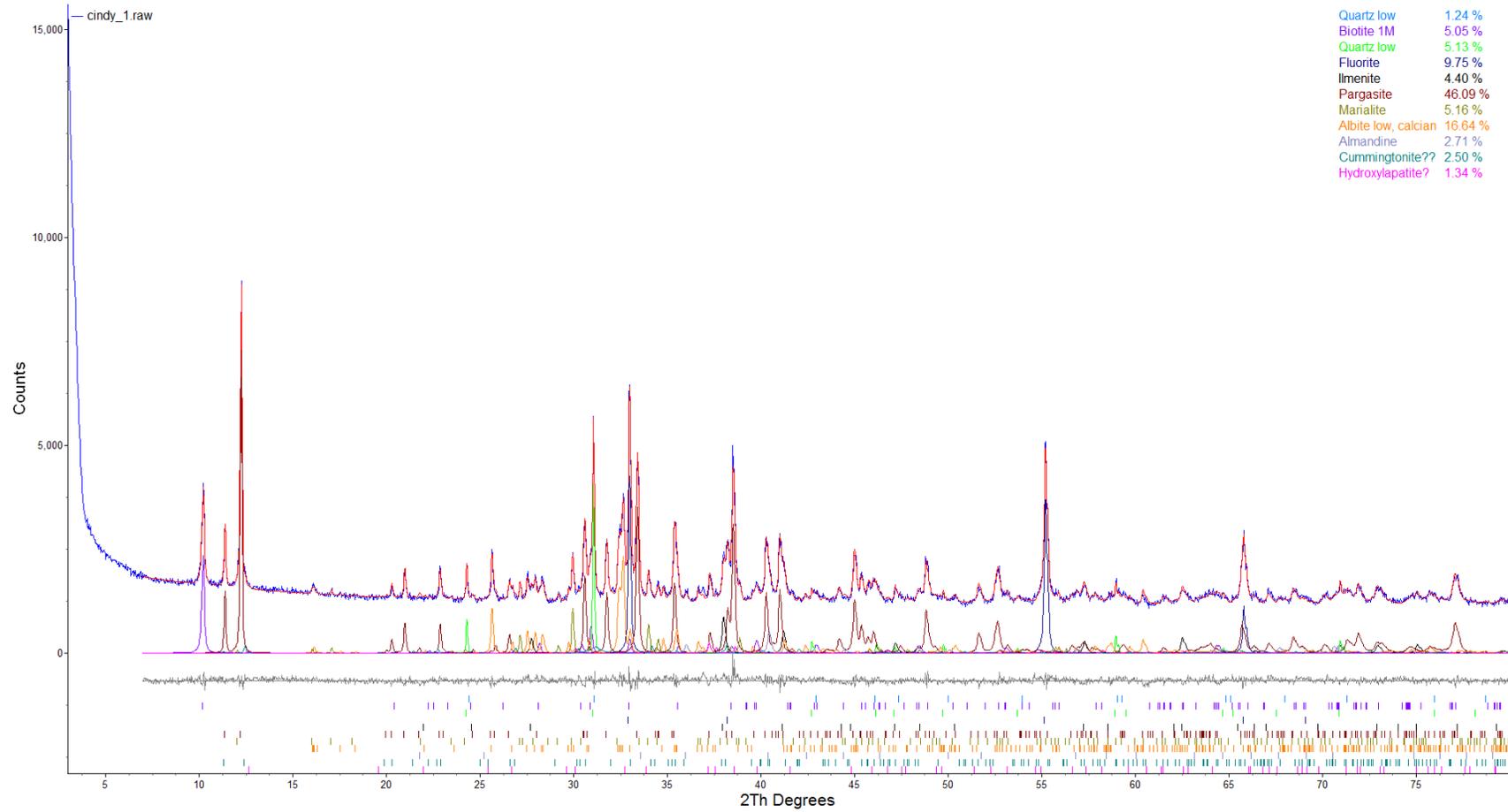
**Annexe III : Diffractogramme des résidus fins, standard interne ajouté (20 wt% Corindon)**



Annexe IV : Diffractogramme des résidus grossiers, standard interne ajouté (10 wt% Fluorite)



Annexe V : Diffractogramme des résidus amphibolites, standard interne ajouté (10 wt% Fluorite)



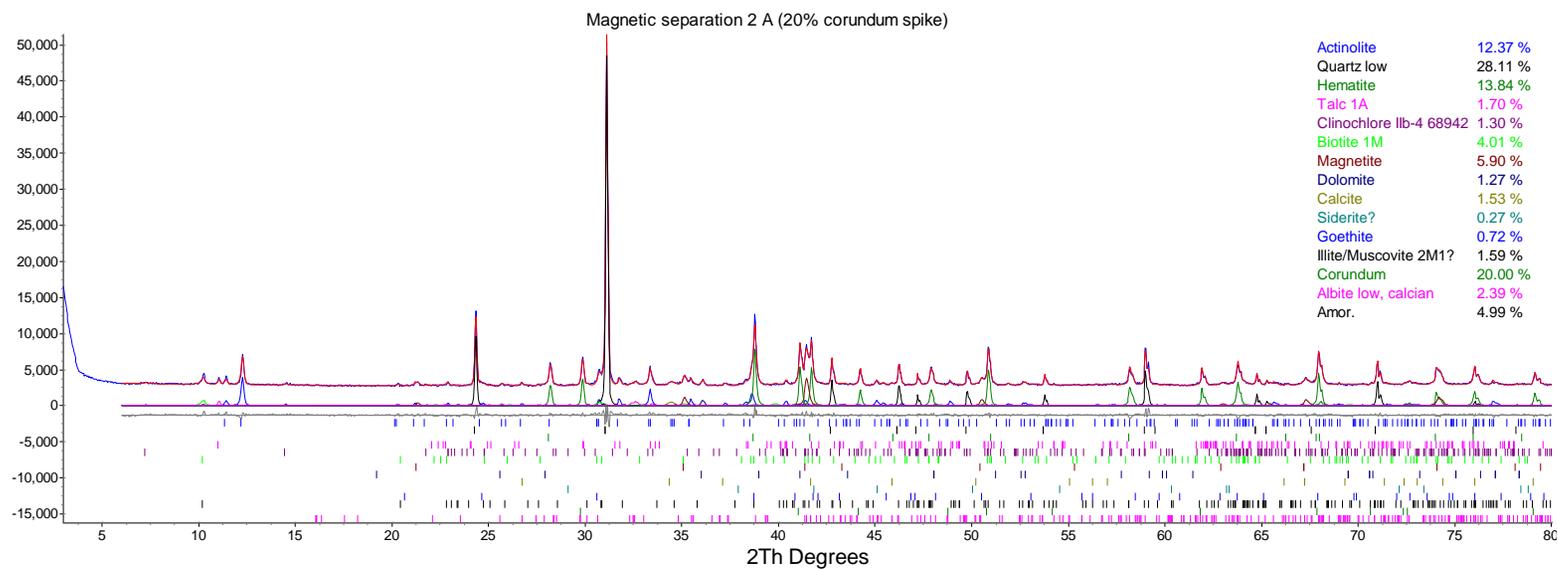
**Annexe VI : Bilan massique du carbone des premiers essais de carbonatation minérale en phase aqueuse (section 3.2)**

| Essai | Matériel réactif  | Entrée  |         | Sortie  |         | Différence<br>Sortie/Entrée | Taux de<br>récupération | Pertes     |
|-------|-------------------|---------|---------|---------|---------|-----------------------------|-------------------------|------------|
| 1     | Résidus fins      | Entrant | 0,54 g  | Sortant | 0,382 g | -0.158                      | 71%                     | <b>29%</b> |
|       |                   | Gaz     | 84%     | Gaz     | 79%     | -5%                         | 94%                     | 6%         |
|       |                   | Liquide | 0%      | Liquide | 4%      | 4%                          | -                       | -          |
|       |                   | Solide  | 16%     | Solide  | 16%     | 1%                          | 104%                    | -4%        |
|       |                   |         | 100%    |         | 100%    |                             |                         |            |
| 2     | Résidus grossiers | Entrant | 0,456 g | Sortant | 0,195 g | -0.26                       | 43%                     | <b>57%</b> |
|       |                   | Gaz     | 93%     | Gaz     | 75%     | -18%                        | 81%                     | 19%        |
|       |                   | Liquide | 0%      | Liquide | 6%      | 6%                          | -                       | -          |
|       |                   | Solide  | 7%      | Solide  | 19%     | 12%                         | 284%                    | -184%      |
|       |                   |         | 100%    |         | 100%    |                             |                         |            |
| 3     | Amphibolites      | Entrant | 0,428 g | Sortant | 0,293 g | -0.135                      | 69%                     | <b>31%</b> |
|       |                   | Gaz     | 99%     | Gaz     | 99%     | 0%                          | 100%                    | 0%         |
|       |                   | Liquide | 0%      | Liquide | 1%      | 1%                          | -                       | -          |
|       |                   | Solide  | 1%      | Solide  | 0%      | -1%                         | 0%                      | 100%       |
|       |                   |         | 100%    |         | 100%    |                             |                         |            |
| 4     | Blanc             | Entrant | 0,471 g | Sortant | 0,34 g  | -0.131                      | 72%                     | <b>28%</b> |
|       |                   | Gaz     | 100%    | Gaz     | 99%     | -1%                         | 99%                     | 1%         |
|       |                   | Liquide | 0%      | Liquide | 1%      | 1%                          | -                       | -          |
|       |                   | Solide  | 0%      | Solide  | 0%      | 0%                          | -                       | -          |
|       |                   |         | 100%    |         | 100%    |                             |                         |            |

**Annexe VII: Calcul du CO<sub>2</sub> potentiellement capturé par les métaux contenus dans la phase aqueuse par carbonatation minérale (section 3.2.3)**

| Essai  | 1            | 2                   | 3             |
|--|--------------|---------------------|---------------|
| Matériel réactif   | Résidus fins | Résidus grossiers * | Amphibolites* |
| <b>Volume liquide récupéré (L)</b>   | 0,071        | 0,07                | 0,071         |
| <b>Concentration métaux (mol/L)</b>  |              |                     |               |
| Fe   | -            | 1,61E-04            | 1,79E-05      |
| Mg   | 4,53E-04     | 7,82E-04            | 5,35E-04      |
| Ca   | 6,39E-03     | 4,47E-03            | 9,98E-04      |
| Somme des concentrations des métaux (mol/L)  | 6,84E-03     | 5,41E-03            | 1,55E-03      |
| Quantité (mol) de métaux dans la solution  | 4,86E-04     | 3,79E-04            | 1,10E-04      |
| Quantité (mol) CO <sub>2</sub> introduit dans système  | 3,79E-02     | 3,54E-02            | 3,52E-02      |
| <b>% CO<sub>2</sub> potentiellement capturé en fonction de la quantité de métaux en solution</b> | <b>1,28</b>  | <b>1,07</b>         | <b>0,31</b>   |

**Annexe VIII : Diffractogramme de la fraction magnétique obtenue à 2 ampères (0,3 T), standard interne ajouté (20 wt% Corindon)  
(section 3.3.1.3)**



**Annexe IX : Composition et variation de l'abondance des minéraux dans la fraction magnétique, après séparation magnétique à 2 ampères (section 3.3.1.3)**

| Minéraux             | Abondance (% massique) |                     | Variation d'abondance | Concentration du minéral (%) |
|----------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|------------------------------|
|                      | Résidus fins initiaux  | Fraction magnétique |                       |                              |
| Quartz               | 53,64                  | 35,14               | -18,50                | -34                          |
| Actinolite           | 11,05                  | 15,46               | 4,41                  | 40                           |
| Hématite             | 10,28                  | 17,30               | 7,02                  | 68                           |
| Magnétite            | 3,80                   | 7,38                | 3,58                  | 94                           |
| Albite               | 3,57                   | 2,98                | -0,59                 | -17                          |
| Calcite              | 3,13                   | 1,92                | -1,21                 | -39                          |
| Biotite              | 2,93                   | 5,02                | 2,09                  | 71                           |
| Talc                 | 2,19                   | 2,13                | -0,06                 | -3                           |
| Muscovite/illite (?) | 1,66                   | 1,99                | 0,33                  | 20                           |
| Clinochlore(?)       | 1,24                   | 1,63                | 0,39                  | 31                           |
| Dolomite             | 1,00                   | 1,58                | 0,58                  | 58                           |
| Goethite             | 0,85                   | 0,91                | 0,06                  | 7                            |
| Siderite             | 0,22                   | 0,34                | 0,12                  | 55                           |
| Amourhous            | 4,44                   | 6,23                | 1,79                  | 40                           |

**Annexe X : L'analyse de la variance (ANOVA) du modèle et des facteurs du plan d'expérience**

| Source                              | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F   | Conclusion  |
|-------------------------------------|----------------|----|-------------|---------|--------------------|-------------|
| Model                               | 4.58E-04       | 7  | 6.54E-05    | 24.403  | < 0.0001           | significant |
| A-Densité Pulpe                     | 4.44E-05       | 1  | 4.44E-05    | 16.544  | <b>0.0028</b>      |             |
| B-[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] | 1.42E-04       | 1  | 1.42E-04    | 52.930  | <b>&lt; 0.0001</b> |             |
| C-Temperature                       | 1.61E-04       | 1  | 1.61E-04    | 59.869  | <b>&lt; 0.0001</b> |             |
| AB                                  | 2.25E-05       | 1  | 2.25E-05    | 8.401   | 0.0176             |             |
| AC                                  | 1.29E-05       | 1  | 1.29E-05    | 4.813   | 0.0559             |             |
| BC                                  | 6.81E-05       | 1  | 6.81E-05    | 25.395  | 0.0007             |             |
| C^2                                 | 7.69E-06       | 1  | 7.69E-06    | 2.869   | 0.1246             |             |
| Residual                            | 2.41E-05       | 9  | 2.68E-06    |         |                    |             |
| Lack of Fit                         | 2.33E-05       | 5  | 4.66E-06    | 22.475  | 0.0050             | significant |
| Pure Error                          | 8.30E-07       | 4  | 2.07E-07    |         |                    |             |
| Cor Total                           | 4.82E-04       | 16 |             |         |                    |             |

**Annexe XI : Surface de réponse de la concentration de fer en solution en fonction de la densité de pulpe ainsi que de la température du système (concentration d'acide sulfurique fixée à 0,28 mol/L)**

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

[Fe] en solution

● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

0.0213059

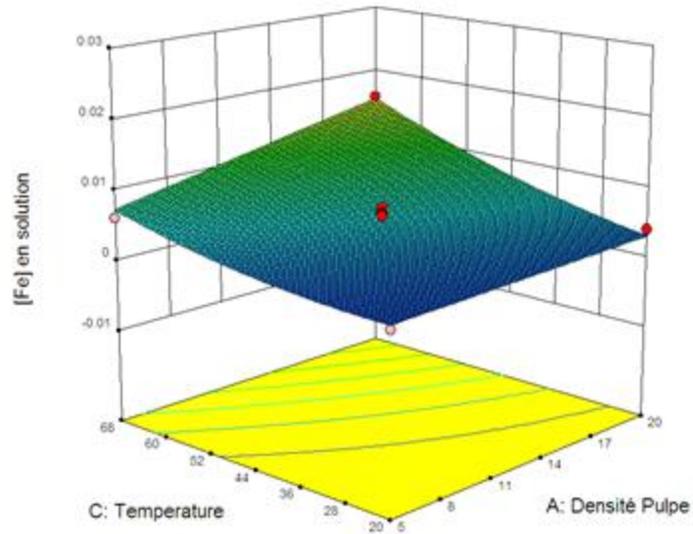
0.000515382

X1 = A: Densité Pulpe

X2 = C: Temperature

Actual Factor

B: [H2SO4] = 0.28



**Annexe XII: Surface de réponse de la concentration de fer en solution en fonction de la concentration d'acide sulfurique ainsi que de la température du système (densité de pulpe fixée à 12,5%)**

Design-Expert® Software

Factor Coding: Actual

[Fe] en solution

● Design points above predicted value

○ Design points below predicted value

0.0213059

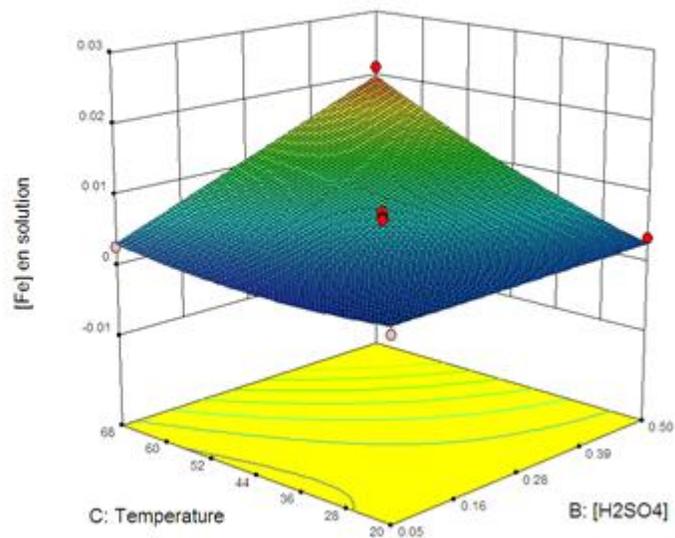
0.000515382

X1 = B: [H2SO4]

X2 = C: Temperature

Actual Factor

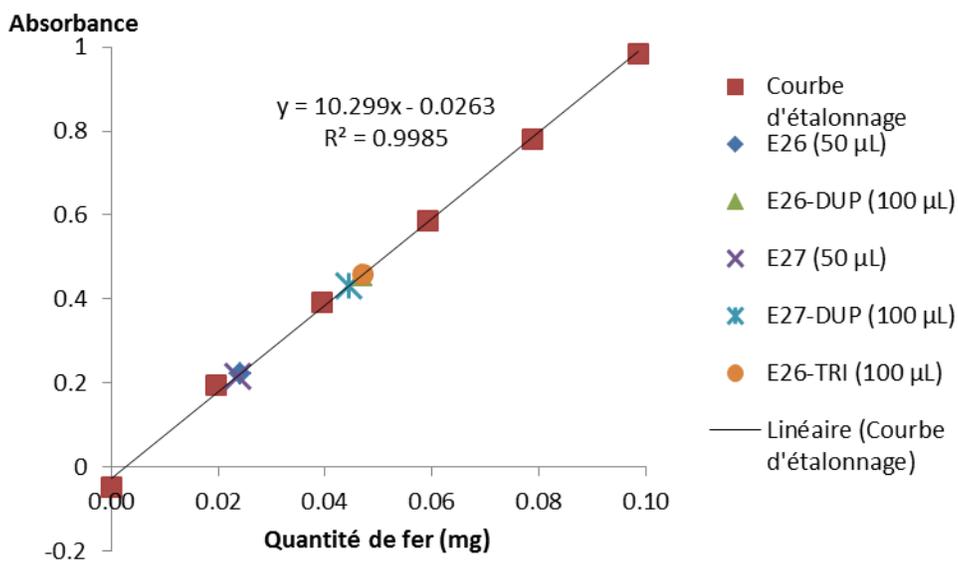
A: Densité Pulpe = 12.50



**Annexe XIII : Concentration (mg/L) et pourcentage de lixiviation (entre parenthèses) des éléments majeurs en solution après lixiviation aux conditions optimales, pour les deux matériaux testés**

|           | Fraction magnétique (2A) |                | Résidus fins     |                |
|-----------|--------------------------|----------------|------------------|----------------|
| Al        | 383 ± 19                 | (17.40)        | 373 ± 11         | (16.70)        |
| <b>Ca</b> | <b>1747 ± 62</b>         | <b>(39.60)</b> | <b>1703 ± 67</b> | <b>(37.90)</b> |
| <b>Fe</b> | <b>1390 ± 120</b>        | <b>(3.80)</b>  | <b>1070 ± 58</b> | <b>(4.00)</b>  |
| K         | 189 ± 8                  | (39.50)        | 173 ± 5          | (43.50)        |
| <b>Mg</b> | <b>530 ± 22</b>          | <b>(13.80)</b> | <b>519 ± 16</b>  | <b>(15.50)</b> |
| Mn        | 115 ± 1                  | (44.50)        | 122 ± 2          | (53.60)        |
| Na        | 8 ± 1                    | (2.00)         | 7 ± 0            | (1.70)         |
| Si        | 462 ± 22                 | (0.90)         | 446 ± 18         | (0.70)         |
| Ti        | 24 ± 1                   | (11.10)        | 21 ± 1           | (10.90)        |

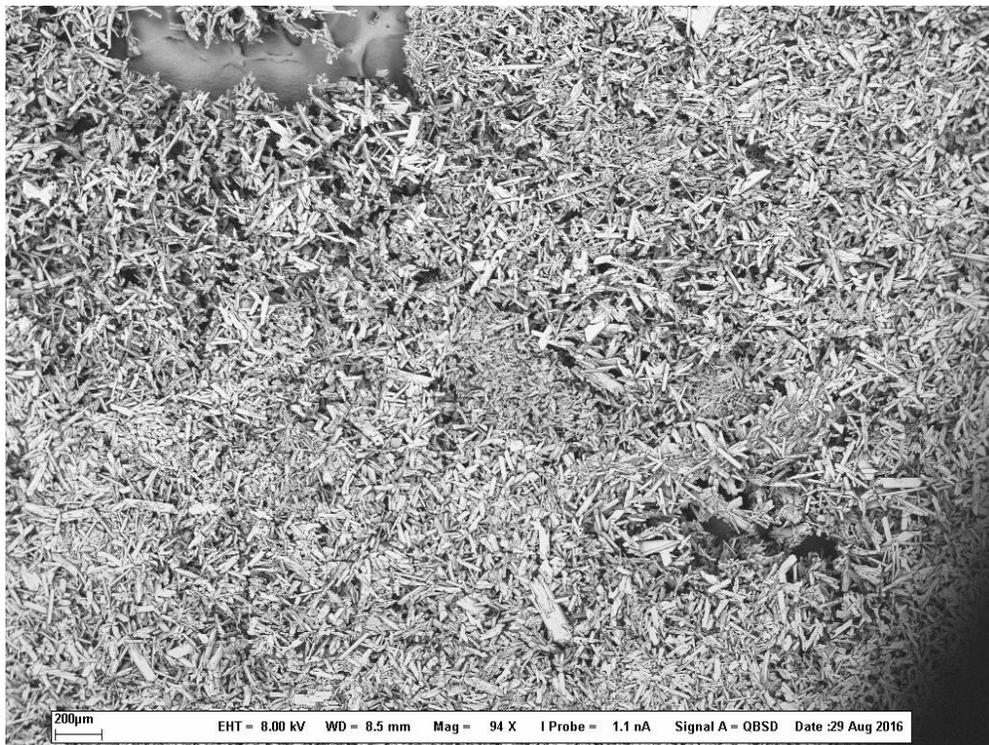
**Annexe XIV : Détermination de la quantité de fer(II) : Absorbance de la solution en fonction de la quantité de fer (mg) complexé**



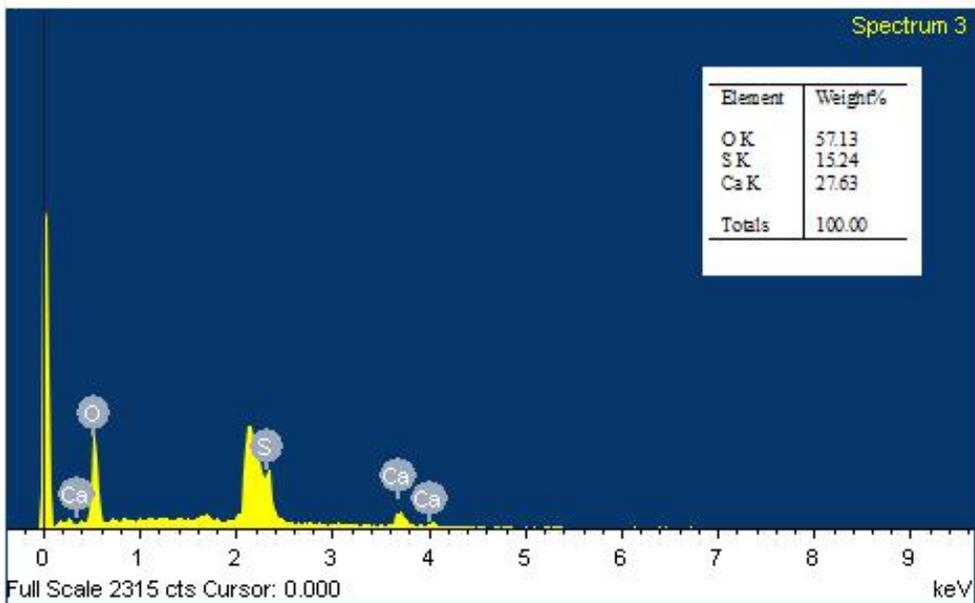
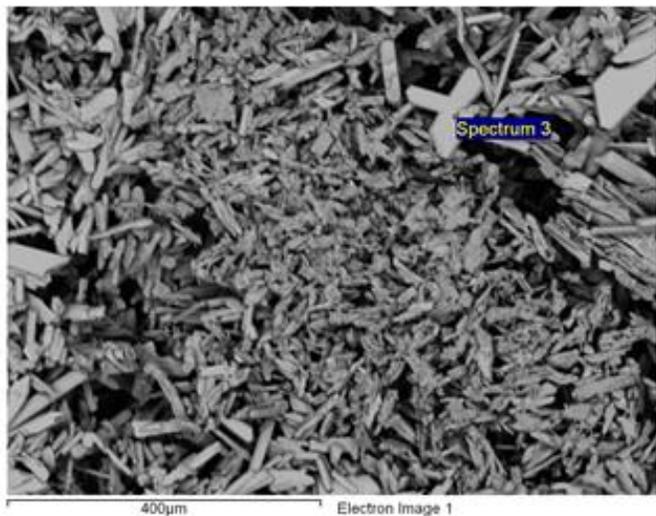
**Annexe XV: Variation de la concentration des éléments en solution en fonction du temps pour une solution post lixiviation de résidus fins**

|    | Concentration<br>(mg/L) |            |
|----|-------------------------|------------|
|    | initiale                | t=45 jours |
| Al | 359                     | 354        |
| Ca | 1672                    | 631        |
| Fe | 1028                    | 1045       |
| Mg | 522                     | 522        |
| Na | 8                       | 4          |

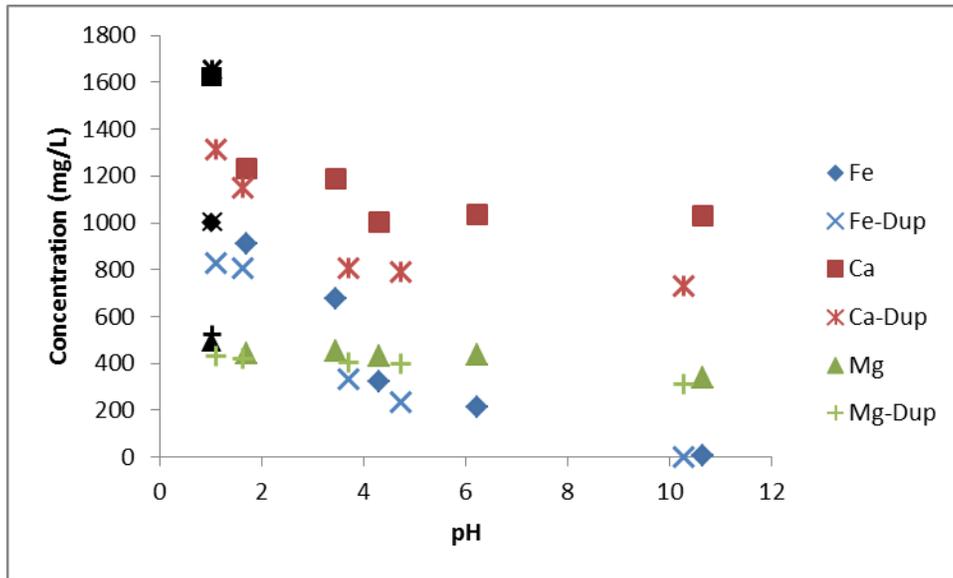
**Annexe XVI : Image MEB en électron rétrodiffusés des précipités de sulfate de calcium (x94)**



Annexe XVII : Analyse élémentaire EDS des précipités formés dans la solution post lixiviation datant de 45 jours

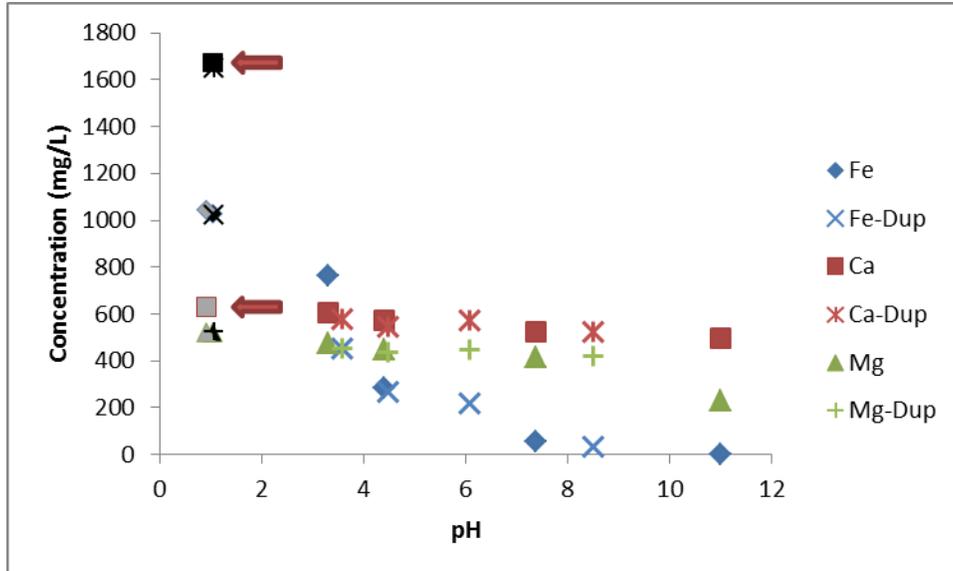


Annexe XVIII : Concentration des métaux d'intérêt en fonction du pH pour deux essais de *pH swing* (volet I) <sup>a</sup>



a) Concentration initiale dans les solutions : données noires

Annexe XIX : Concentration des métaux d'intérêt en fonction du pH pour deux essais de *pH swing* effectués avec des solutions datant de 45 jours (volet I) <sup>a, b</sup>



a) Concentration initiale dans les solutions, immédiatement après la filtration : données noires

b) Concentration en solution après 45 jours : données grises

➡ Variation de la concentration de calcium en solution, lors de la précipitation en gypse, au cours des 45 jours

Annexe XX : Image du précipité recueilli suite à la filtration de la solution post ajout  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

