

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

Activation thermique de la serpentine pour la carbonatation minérale en voie aqueuse

Par

Clémence Du Breuil

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph.D.) en Sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Mario Bergeron Centre ETE Institut National Recherche Scientifique
Examinatrice externe	Erin Bobicki Department of Materials Science & Engineering University of Toronto
Examinateur externe	Robert Hausler Département du génie de la construction École de Technologie Supérieure
Directeur de recherche	Guy Mercier Centre ETE Institut National Recherche Scientifique
Codirectrice de recherche	Maria Cornelia Iliuta Département de Génie Chimique Université Laval
Codirecteurs de recherche	Greg Dipple Earth, Ocean and Atmospheric Sciences Department University of British Columbia
	Louis-César Pasquier Centre ETE Institut National Recherche Scientifique
	Jean-François Blais Centre ETE Institut National Recherche Scientifique

“Success is the ability to go from failure to failure without losing your enthusiasm”
— Winston Churchill

REMERCIEMENTS

Je profite de cette page pour remercier Guy Mercier et Louis-César Pasquier. Je vous suis reconnaissante de m'avoir fait confiance et de m'avoir donné ma chance. Merci pour votre patience et vos conseils qui m'ont permis d'arriver au bout de ces 3 ans et quelques mois. Mes remerciements vont également à mes co-directeurs: Greg, thank you for sharing your knowledge and wisdom during my visits at UBC and over Skype ; Maria et Jean-François, merci pour votre disponibilité, votre soutien et vos conseils.

Lan et Nassima, ça a été un plaisir de travailler et d'apprendre à vos côtés. Je tiens également à remercier l'équipe des laboratoires de l'INRS et spécialement Anissa et Jean-François pour leur aide sur l'ICP... Je ne serais pas parvenue à grand-chose sans vous !

Merci également à toute l'équipe de carbonatation et d'assainissement, spécialement à Ilies, Maria et Julien pour leur aide sur la carbonatation et à Gabrielle pour son soutien et ses encouragements ! Je remercie également Lucas, Célia et Sébastien, votre aide a été énorme !

Kate, Bart, Ian and Connor, thank you for your help and for making yourself available during my visits in Vancouver. I learnt a lot, in the lab as much as on the BC trails! I'd also like to thank Matti Raudsepp for sharing his tremendous knowledge on XRD and Rietveld.

Ce doctorat représente une grande étape de ma vie et je me réjouis d'avoir pu le mener en côtoyant autant de personnes aussi enrichissantes.

Les expériences ne sont rien si on ne les vit pas avec des amis ! Alors un grand merci à tous mes amis d'ici et de France, vous m'avez soutenu, conseillé et secoué les puces quand nécessaire ! Un gros merci à Marion pour tes commentaires et conseils sur la rédaction de cette thèse et surtout pour ta sagesse, décuplée en présence de bières. Jessica, merci pour ton accueil et ton soutien. Ton amour pour le Québec m'a permis de m'évader et de découvrir cette magnifique province.

Mes remerciements vont bien sûr à ma famille et à ma belle-famille. Merci d'avoir cru en moi. Merci pour votre soutien et vos encouragements.

Et bien sûr, François. Merci d'être là et d'être toi tout simplement ! Ces travaux sont presque autant les tiens que les miens tant ton soutien et ton aide m'auront permis d'aller jusqu'au bout.

AVANT-PROPOS

Ce manuscrit présente les travaux de recherche réalisés dans le cadre de l'obtention du grade de Philosophiae doctor (Ph.D.) en Sciences de la Terre. Il rassemble les résultats de l'étude menée sur l'activation thermique de la serpentine dans le but d'améliorer les rendements de dissolution du matériel au sein d'un procédé de carbonatation minérale en phase aqueuse utilisant un gaz de combustion simulant celui d'une cimenterie.

Ce manuscrit se divise en deux parties : une première partie servant de revue de littérature et une synthèse des résultats principaux, puis une seconde constituée de quatre sous-parties, chacune composée d'un article détaillant les résultats des travaux de recherche. Trois des quatre articles ont été soumis et un autre est en préparation pour une soumission dans des revues scientifiques avec comités de lecture :

Mineralogical transformations of heated serpentine and their impact on dissolution during aqueous-phase mineral carbonation reaction in flue gas conditions.

Clémence Du Breuil, Louis César Pasquier, Gregory Dipple, Maria Cornelia Iliuta, Jean-François Blais, Guy Mercier. *Soumis en Octobre 2018 à Applied Geochemistry*.

Dissolution of thermally treated serpentine under flow-through conditions.

Clémence Du Breuil, Louis César Pasquier, Gregory Dipple, Kate Caroll, Bart De Baere, Connor Turvey, Maria Cornelia Iliuta, Jean-François Blais, Guy Mercier. *En préparation pour soumission à Applied Geochemistry*.

Impact of particle size in serpentine thermal treatment: Implications for serpentine dissolution in aqueous-phase mineral carbonation reaction in flue gas conditions.

Clémence Du Breuil, Louis César Pasquier, Gregory Dipple, Maria Cornelia Iliuta, Jean-François Blais, Guy Mercier. *Soumis en Octobre 2018 à Powder Technology*.

Influence of a dynamic thermal activation on serpentine mineralogy and dissolution under direct flue gas mineral carbonation conditions.

Clémence Du Breuil, Louis César Pasquier, Gregory Dipple, Connor Turvey, Maria Cornelia Iliuta, Jean-François Blais, Guy Mercier. *Soumis en Octobre 2018 à Powder Technology*.

Par ailleurs, les travaux ont été présentés lors de conférences internationales :

Optimization of serpentinite thermal treatment for aqueous carbonation.

Clémence Du Breuil, Louis César Pasquier, Gregory Dipple, Maria Cornelia Iliuta, Jean-François Blais, Guy Mercier. Conference of Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum (2016). Affiche.

Mineralogical study of thermally activated serpentine dissolution process for direct flue gas CO₂ abatement by mineral carbonation.

Clémence Du Breuil, Louis César Pasquier, Greg Dipple, Bart De Baere, Kate Carroll, Jean-François Blais, Maria Cornelia Iliuta, Guy Mercier. 6th International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Material Engineering (2018). Présentation orale.

Amélioration de l'efficacité de la carbonatation minérale : étude des paramètres du traitement thermique des résidus miniers de Thetford Mines.

Clémence Du Breuil, Louis César Pasquier, Gregory Dipple, Maria Cornelia Iliuta, Jean-François Blais, Guy Mercier. 15^e conférence Biogaz et bioénergie (2018). Concours d'affiche (finaliste).

RÉSUMÉ

Depuis les dernières décennies, les concentrations en gaz à effet de serre (GES) n'ont cessé d'augmenter, du fait de l'accroissement des activités anthropiques. Afin d'en diminuer les concentrations dans l'atmosphère et d'en réduire les émissions, plusieurs technologies sont en cours de développement, comme la carbonatation minérale. Cette dernière repose sur la réaction naturelle se produisant entre le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'atmosphère et les roches silicatées riches en cations, présentes à la surface terrestre. Cette réaction mène ainsi à la séquestration du CO_2 sous forme de carbonates, stables et inertes. La province de Québec présente des quantités considérables de résidus miniers produits par l'extraction passée de la serpentine chrysotile ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Ainsi, la proximité de ces résidus et des industries fortement émettrices font de cette technologie une voie particulièrement prometteuse de réduction des émissions industrielles de CO_2 . Toutefois, la serpentine, riche en magnésium (entre 30 et 40 wt %) nécessite une étape d'activation afin d'améliorer les rendements de lixiviation et de ce fait de carbonatation. Cette étape peut s'avérer coûteuse pour le procédé en raison de son importante consommation énergétique. Pour le développement d'un procédé de carbonatation minérale utilisant la serpentine, il est donc indispensable de comprendre et d'appréhender au mieux cette étape d'activation. Ainsi, cette étude s'intéresse au comportement de la serpentine au cours de l'activation thermique et à l'impact de cette dernière sur la dissolution du matériel en présence d'acide carbonique.

La température, le temps de résidence, la distribution granulométrique des particules et le type de four utilisé ont été identifiés comme les facteurs primordiaux à étudier puis à contrôler lors du traitement thermique de la serpentine. Par ailleurs, sous l'effet de la température, la serpentine se déshydroxyle, menant progressivement à son amorphisation. Ces phases amorphes, intermédiaires et méta-serpentine sont responsables de l'amélioration de la lixiviation du magnésium. Ainsi, cette étude s'est concentrée à développer une méthode permettant la distinction et la quantification de ces phases amorphes. L'objectif a été de déterminer les facteurs permettant d'atteindre l'assemblage minéralogique idéal à la dissolution du matériel dans les conditions de carbonatation développée par l'équipe de recherche e-CIA (INRS). Cette étude révèle qu'un traitement thermique réalisé dans une fournaise statique à 750 °C pendant 15 minutes améliore de 39 % les proportions de lixiviation du magnésium, comparativement aux études antérieures réalisées dans des conditions de carbonatation minérale similaires.

Cette thèse se divise en deux parties. La première partie est constituée d'une revue de littérature détaillée portant sur l'activation thermique de la serpentine, sur la dissolution de cette dernière et sur la réaction de carbonatation minérale. La méthodologie employée pour la réalisation de ces travaux y est également détaillée, suivie par un résumé des principaux résultats. La seconde partie est constituée des articles 1 à 4, détaillant les résultats obtenus. Le premier article porte sur l'identification des meilleures conditions de température et de temps de résidence dans le but d'obtenir les meilleurs rendements de lixiviation dans les conditions de carbonatation employées dans ces travaux. La dissolution de la serpentine traitée thermiquement fait également l'objet du second article où la géochimie de la réaction a été explorée. Les articles 3 et 4 portent sur l'influence de la taille des particules sur la déshydroxylation du matériel et sur le rôle du brassage des particules lors de l'emploi d'un four de type rotatif.

Mots clés : Activation thermique, Carbonatation, Déshydroxylation, Lixiviation, Magnésium, Serpentine.

ABSTRACT

Over the past decades, greenhouse gases concentrations in the atmosphere have been constantly increasing from anthropogenic activities. Several remediation technologies have been developed such as mineral carbonation. This technology is based on the naturally occurring reaction between atmospheric carbon dioxide (CO_2) and cation-rich silicate rocks found on the earth's surface such as serpentinite, to form stable and inert carbonates. The province of Québec offers great amounts of mining residues resulting of the asbestos (chrysotile - $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) extraction over the past decades. Their availability and proximity from emitting industries offers a great development potential for such technology in the Province. Serpentine minerals (up to 40 wt % of magnesium) require to be activated in order to improve leaching yield and by extension, carbonation yield. Thermal activation is one of the promising way to achieve that. However, this step can generate high costs for the process due to its high energy consumption. Consequently, it is critical for the developing process of mineral carbonation using serpentine to understand and apprehend at best the implications of serpentine thermal activation.

Therefore, this work focused on studying the serpentine behavior during thermal activation and its impact on serpentine dissolution using carbonic acid under mineral carbonation conditions optimised by the e-CIA research team (INRS).

Temperature, residence time, particle size distribution and type of furnace have been identified as the essential factors to be studied and controlled during serpentine thermal activation. Furthermore, under high temperature, serpentine undergoes dehydroxylation leading to its amorphization. These resulting amorphous phases (intermediate amorphous phases and meta-serpentine) are responsible for promoting Mg^{2+} leaching. Therefore, this study concentrated on developing a differentiation and quantification method of those phases. The objective was to determine the best thermal activation conditions to achieve the highest yield of dissolution during carbonation, using the reaction conditions developed by the e-CIA research team (INRS).

This study reveals that a thermal activation performed at 750 °C during 15 minutes in a conventional static furnace, increases of 39 % the proportion of Mg^{2+} leached during mineral carbonation at room temperature and mild pressure compared to previous studies recommendations at 650 °C during 30 minutes.

This thesis consists of two parts. First, a detailed literature review is given on serpentine thermal activation, serpentine dissolution and mineral carbonation. The approach and methodology is outlined, followed by a summary of the major results. The second part is composed of four scientific papers, detailing the results. The first paper deals with the determination of the influence of temperature and residence time on serpentine thermal activation to obtain the highest Mg²⁺ leaching yield during carbonation. The method developed for the differentiation of the amorphous phases is exposed in this paper. Dissolution of Thermally treated serpentine is investigated in the second paper. The third and fourth papers explore the influence of particles size distribution the impact of a dynamic thermal treatment.

Key words: Carbonation, Dehydroxylation, Leaching, Magnesium, Serpentine, Thermal activation.

TABLE DES MATIÈRES

PARTIE 1. SYNTHÈSE.....	1
1 CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL	3
1.1 Gaz à effet de serre	3
1.1.1 Dioxyde de carbone	4
1.2 Enjeux mondiaux	6
2 PROCÉDÉ DE CARBONATATION MINÉRALE.....	11
2.1 Carbonatation minérale.....	11
2.2 Procédé INRS de carbonatation minérale	12
2.3 Serpentine	13
2.3.1 Contexte géologique et minier	13
2.3.2 Minéralogie de la serpentine	17
2.4 Activation de la serpentine	20
2.4.1 Principes réactionnels de la déshydroxylation.....	20
2.4.2 Activation thermique et carbonatation	24
2.4.3 Méthodes alternatives d'activation	26
2.5 Carbonatation minérale en voie aqueuse.....	27
2.5.1 Mise en solution du CO ₂	27
2.5.2 Dissolution de la serpentine	29
2.5.3 Précipitation des carbonates.....	32
3 HYPOTHÈSES ET ORIGINALITÉ	33
4 MÉTHODOLOGIE.....	35
4.1 Préparation	35
4.1.1 Élimination des fibres.....	35
4.1.2 Séparation gravimétrique	35
4.1.3 Broyage	36
4.2 Caractérisation.....	36
4.2.1 Distinction des polymorphes	36
4.2.2 Identifications et quantifications des phases minérales	37
4.2.3 Chimie	39
4.3 Dispositifs expérimentaux	39
4.3.1 Traitement thermique.....	39
4.3.2 Dissolution du matériel.....	42
4.3.3 Facteur d'évaluation de l'efficacité du traitement thermique	45

5 PRINCIPAUX RÉSULTATS	47
5.1 Caractérisation du matériel initial	47
5.1.1 Préparation du matériel.....	47
5.1.2 Identification des polymorphes de la serpentine.....	49
5.2 Différenciation et quantification des phases amorphes	50
5.3 Traitement thermique et dissolution de la serpentine	52
5.3.1 Dissolution et traitement thermique.....	52
5.4 Influence de la taille des particules	58
6 CONCLUSIONS & RECOMMANDATIONS.....	63
RÉFÉRENCES	65
 PARTIE 2. ARTICLES	73
ARTICLE 1	75
Résumé.....	79
Abstract.....	81
Graphical abstract	81
1 INTRODUCTION	83
2 MATERIALS AND METHODS	87
2.1 Sample preparation, characterization and analytical methods.....	87
2.2 Experimental apparatus and conditions	89
2.2.1 Thermal activation	89
2.2.2 Dissolution in aqueous carbonation conditions.....	89
3 RESULTS AND DISCUSSION.....	91
3.1 Mass loss.....	91
3.2 Mineralogical transformations along with activation temperatures.....	91
3.3 Impact of mineralogy on dissolution	95
3.3.1 Two batches dissolution.....	95
3.3.2 Successive batches dissolution	96
3.4 Mineralogical assemblage and carbonation	97
4 CONCLUSION	98
REFERENCES	99

ARTICLE 2	103
Résumé.....	107
Abstract.....	109
1 INTRODUCTION	111
2 MATERIAL AND METHODS.....	113
3 RESULTS & DISCUSSION.....	117
3.1 Mg ²⁺ leaching and pH	117
3.2 Proportion of Mg ²⁺ extracted	119
3.3 Stoichiometry of the dissolution.....	121
4 CONCLUSIONS.....	123
REFERENCES	124
 ARTICLE 3	129
Résumé.....	133
Abstract.....	135
Graphical abstract	137
1 INTRODUCTION	137
2 MATERIAL AND METHODS.....	141
2.1 Material.....	141
2.2 Physical characterization	141
2.3 Phases identification and quantification	142
2.4 Thermal treatment.....	143
2.4.1 Prograde tests	143
2.4.2 Isothermal tests	144
2.5 Successive batches dissolution.....	144
2.6 Approach	145
3 RESULTS	146
3.1 Heat diffusion during prograde heating	146
3.2 Thermal activation.....	147
3.2.1 Mass loss.....	147
3.2.2 Mineralogical transformations	148
3.3 Dissolution of thermally-treated serpentine	150
4 DISCUSSION	151
5 CONCLUSIONS.....	153
REFERENCES	154

ARTICLE 4	159
Résumé.....	163
Abstract.....	165
Graphical abstract	167
1 INTRODUCTION	167
2 MATERIAL AND METHODS.....	170
3 RESULTS & DISCUSSION.....	173
3.1 Mineralogical transformations	173
3.2 Dissolution of dynamically treated serpentine	174
4 CONCLUSIONS.....	178
REFERENCES	179
 ANNEXES	 183
ANNEXE 1 : Spectres RAMAN	185
ANNEXE 2 : Diffractogrammes	189
ANNEXE 3 : Fichier INP – Quantifications Rietveld (TOPAS ®).....	199
ANNEXE 4 : Quantification des phases amorphes – Exemple de calcul	207

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE 1. SYNTHÈSE

Table 1.1	Composition de l'atmosphère et caractéristiques des gaz (World Ressources Institute, 2015).....	3
Table 2.1	Synthèse des études antérieures portant sur le traitement thermique de la serpentine et son impact sur les résultats de la carbonatation.....	25
Table 4.1	Paramètres des essais de traitements thermiques en fonction de la granulométrie du matériel (F – Broyé, G – Non broyé)	41
Table 5.1	Élimination des fibres.....	47
Table 5.2	Séparation densimétrique par table de Wifley.....	47
Table 5.3	Composition chimique du matériel initial.....	47
Table 5.4	Quantification des phases par la méthode Rietveld couplée à la DRX.....	48
Table 5.5	Identification des polymorphes basée sur le protocole de Rinaudo et al. (2003)	49
Table 5.6	Proportion de Mg ²⁺ lixivié depuis le matériel au cours au cours d'essais de dissolution « FT-TRA ».....	54
Table 5.7	Minéralogie calculée à partir des quantifications Rietveld des échantillons traités à des températures de 550 à 750 °C pour des temps de résidence de 15 à 60 min, au sein d'une fournaise statique.....	58
Table 5.8	Minéralogie calculée à partir des quantifications Rietveld des échantillons traités à des températures de 650 et 750 °C pour des temps de résidence de respectivement 30 et 15 min, au sein d'un four rotatif.....	60
Table 5.9	Minéralogie calculée à partir des quantifications Rietveld des échantillons traités à des températures de 650 °C pour un temps de résidence de 15 min, au sein d'un four rotatif.....	61

PARTIE 2. ARTICLES

ARTICLE 1

Table 2.1	Grain size distribution of the sample.....	87
Table 2.2	Chemical composition of the raw solid feedstock ¹	88
Table 2.3	Thermal treatment conditions.....	89

Table 3.1	Proportion of mass lost during each thermal treatment, expressed as percent of initial mass of sample	91
Table 3.2	Measured mineral composition using Rietveld refinements on XRD patterns, given in wt %.....	92
Table 3.3	Calculated mineralogical compositions based on Rietveld refinements, expressed in grams per 100 grams of starting material) at given temperature and residence times.....	94

ARTICLE 2

Table 2.1	Chemical composition of the untreated and thermally treated samples1.....	114
Table 2.2	BET measurements of specific surface areas of untreated and thermally treated samples.....	114
Table 2.3	Mineral composition of each thermally treated sample expressed in grams per 100 grams of untreated material.....	115
Table 3.1	Meta-serpentine and Mg-bearing phases ratio.....	121
Table 3.2	Mean Mg/Si ratios between 0 and 1000 minutes and 1 000 and 4 000 minutes for thermally treated samples.....	122

ARTICLE 3

Table 2.1	Chemical composition of starting material.....	141
Table 2.2	Specific surface area of untreated samples.....	142
Table 3.1	Mineralogical characterization of starting material: Ground and unground particles	148
Table 3.2	Mineral composition of each thermally-treated sample: ground and unground. Expressed in grams per 100 grams of starting material.....	149
Table 3.3	Specific surface area ($m^2.g^{-1}$) measured on thermally-treated samples.....	151

ARTICLE 4

Table 2.1	Chemical composition of starting material.....	171
Table 3.1	Mineralogical transformations occurring during thermal treatments.....	173
Table 3.2	Mean surface area (SSA) of thermally-treated samples measured by BET.....	176

LISTE DES FIGURES

PARTIE 1. SYNTHÈSE

Figure 1.1	Diagramme pression et température du dioxyde de carbone (Span & Wagner, 1996).....	4
Figure 1.2	Cycle du carbone, modifié d'après (Bourque, 2004).....	5
Figure 1.3	Évolution des émissions globales de GES du Monde depuis 1990 exprimées en Mt CO ₂ éq (World Ressources Institute, 2015).....	6
Figure 1.4	Évolution des émissions de GES par secteur au Québec depuis 1990 exprimées en Mt CO ₂ éq (MDDELCC, 2015a).....	8
Figure 1.5	Émissions de GES dans le sous-secteur industriel de la combustion au Québec exprimées en Mt CO ₂ éq (MDDELCC, 2015a).....	9
Figure 2.1	Schéma du procédé INRS (Pasquier et al., 2014a).....	12
Figure 2.2	Carte géologique de la région des Appalaches, Québec (Laurent, 1974).....	15
Figure 2.3	Structure moléculaire des couches octaédrique et tétraédrique de la serpentine, modifié d'après (Tucker, 2009).....	18
Figure 2.4	Structure des polymorphes de la serpentine (Thomas & Midgley, 2004).....	19
Figure 2.5	Schéma de réaction de la déshydroxylation d'après (Ball & Taylor, 1963) et (Brindley & Hayami, 1965b).....	21
Figure 2.6	(A) Diffractogramme de lizardite montrant la formation des phases amorphes au cours du traitement thermique (modifié d'après McKelvy et al. (2004). (B) Effet de la déshydroxylation sur la structure de la lizardite (modifié d'après McKelvy et al. 2002).....	23
Figure 2.7	Représentation schématique de la structure d'un chrysotile avec la superposition de couche tétraédrique (Si-O) par des couches octaédrique (Mg-OH) modifié d'après (Jolicoeur & Duchesne, 1981).....	24
Figure 2.8	Diagramme d'équilibre des espèces carbonatées (Pironin, 2004), pK1 = 6,4 et pK2 = 10,3.....	29
Figure 2.9	Logarithme du taux de dissolution r des serpentines en fonction du pH (Marini, 2007).....	31
Figure 4.1	Fournaise M-525 et poêlon utilisés pour les essais de traitements progrades.....	39
Figure 4.2	Courbes de calibration des sondes thermocouples (gauche) et montage expérimental (droite).....	40

Figure 4.3	Fournaise statique conventionnelle Furnatrol 133 [®] et le poêlon utilisés pour les essais isothermaux.....	41
Figure 4.4	Four rotatif avec le tube en verre de 2,5 cm de diamètre.....	42
Figure 4.5	Schéma du montage expérimental des essais en batch.....	43
Figure 4.6	Diagramme de procédé des essais réalisés en 2, 6 et 12 batches.....	44
Figure 4.7	Schéma du montage expérimental des essais de dissolution en continu (FT-TRA)	45
Figure 5.1	Distribution granulométrique des échantillons broyés et non broyés.....	48
Figure 5.2	Concentration en Mg ²⁺ et pH dans l'effluent en fonction du temps au cours d'essais de dissolution « FT-TRA » sur matériel traité thermiquement.....	54
Figure 5.3	Évolution des ratios molaire Mg/Si au cours d'essais de dissolution « FT-TRA » sur matériel traité thermiquement.....	55
Figure 5.4	Proportion de magnésium lixivié au cours d'essais de dissolution de deux batches de CO ₂ en fonction de la quantité de phases amorphes formées au cours du traitement thermique.....	57
Figure 5.5	Empilement schématique de particules fines (gauche) et grossières (droite) où les particules sont considérées comme des sphères parfaites.....	59

PARTIE 2. ARTICLES

ARTICLE 1

Figure 2.1	Carbonation Parr reactor experimental set up.....	90
Figure 2.2	Successive batches dissolution experiments.....	91
Figure 3.1	Mg ²⁺ extracted plotted against the quantity of amorphous phases, being the sum of the intermediate amorphous components and meta-serpentine.....	95
Figure 3.2	Proportion of Mg ²⁺ leached (expressed in percent of initial Mg ²⁺ concentration in the solid) for samples treated at 650 °C for 30 minutes (blue) and at 750 °C for 15 minutes (green).....	96

ARTICLE 2

Figure 2.1	Schematic of the flow-through dissolution module as designed by De Baere (2015)	116
Figure 2.2	Measured pH of the eluent for the 3 series of experiments.....	117
Figure 3.1	Concentration of Mg ²⁺ into the effluent vs time of experiment (marked line - left axis) and pH values vs time (dotted lines - Right axis) for untreated and thermally treated samples.....	118
Figure 3.2	Proportion of Mg ²⁺ leached from thermally treated samples over 80 hours of dissolution.....	120
Figure 3.3	Mg:Si molar ratio evolution with time for thermally treated samples.....	122

ARTICLE 3

Figure 2.1	Particle size distribution of unground and ground samples.....	142
Figure 2.2	Prograde heating: calibration curve of the thermocouples.....	143
Figure 2.3	Dissolution experimental set-up.....	145
Figure 2.4	Flow sheet of experiments.....	146
Figure 3.1	Evolution of temperatures in ground and unground samples compared to inside the furnace.....	146
Figure 3.2	Heat diffusion expressed as the heating speed between the particles in ground and unground samples.....	147
Figure 3.3	Comparison of mass lost during thermal treatment by ground and unground particles.....	148
Figure 3.4	Proportion of Mg ²⁺ extracted from 2 to 12 batches of gas carbonation.....	150

ARTICLE 4

Figure 2.1	Experimental set-up of the rotary kiln.....	171
Figure 2.2	Experimental process.....	172
Figure 3.1	Proportion of Mg ²⁺ extracted from thermally-treated samples using a rotary kiln during 2 to 6 batches of gas under aqueous carbonation conditions.....	175
Figure 3.2	Proportion of Mg ²⁺ extracted from samples (depending on the conditions of thermal treatment (residence time and temperature) static: filled symbols and dynamic: hollow symbols).....	177

LISTE DES ÉQUATIONS

PARTIE 1. SYNTHÈSE

Équation 2.1	Réaction générale de carbonatation	11
Équation 2.2	Forstérite + eau → Serpentine + brucite	14
Équation 2.3	Formule générale de la serpentine	17
Équation 2.4	Déshydroxylation de la serpentine	20
Équation 2.5	Carbonatation de la serpentine	27
Équation 2.6	Loi de Henry	27
Équation 2.7	Dissolution de $[H_2CO_3^*]$	28
Équation 2.8	Mise en solution du CO ₂	28
Équation 2.9	Dissolution de la serpentine	29
Équation 2.10	Taux de dissolution de la serpentine	30
Équation 4.1	Quantification des phases selon Rietveld	38
Équation 4.2	Proportion de magnésium lixivié (Batch)	45
Équation 4.3	Proportion de magnésium lixivié (FT-TRA)	46
Équation 5.1	Quantification des amorphes : Facteur massique	51
Équation 5.2	Quantification des amorphes : Expression des proportions en masse	51
Équation 5.3	Quantification des amorphes : Proportion de serpentine déshydroxylée	51
Équation 5.4	Quantification des amorphes : Masse de phases initiales	51
Équation 5.5	Quantification des amorphes : Masse de phases amorphes intermédiaires	51
Équation 5.6	Quantification des amorphes : Masse de méta-serpentine	52

PARTIE 2. ARTICLES

ARTICLE 1

Equation 1.1 Carbonation reaction.....	85
Equation 1.2 Serpentine dehydroxylation.....	86
Equation 2.1 Proportion of Mg ²⁺ leached.....	90
Equation 3.1 Proportion of phases expressed in mass.....	93
Equation 3.2 Proportion of dehydroxylated serpentine.....	93
Equation 3.3 Mass of initial phases.....	93
Equation 3.4 Mass of intermediate amorphous phases.....	93
Equation 3.5 Mass of meta-serpentine.....	94

ARTICLE 2

Equation 1.1 Serpentine dehydroxylation.....	111
Equation 1.2 Serpentine dissolution.....	112

ARTICLE 3

Equation 2.1 Proportion of Mg ²⁺ leached.....	144
--	-----

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Å :	Angstrom
BET :	Brunauer, Emmett and Teller
CFC :	Chlorofluorocarbures
CO ₂ :	Dioxyde de carbone
DRX/XRD :	Diffraction des rayons- X / X-ray diffraction
FT-TRA :	Flow-throught time resolved analysis
GES / GHG :	Gaz à effet de serre / Greenhouse gases
g/100g :	Gramme de matériel pour 100 grammes de matériel initial
gt :	Gigatonnes
gt ou mt CO ₂ éq/an :	Gigatonnes ou mégatonnes d'équivalent CO ₂ annuelles
ICP AES :	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
IPCC :	Intergovernmental Panel on Climate Change
MDDELCC :	Ministère du développement durable et de la lutte contre les changements climatiques
Mg ₂ SiO ₄ :	Fostérite
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ :	Serpentine
MgSiO ₃ :	Enstatite
N ₂ O :	Protoxyde d'azote
O ₂ :	Dioxygène
O ₃ :	Ozone
PIB :	Produit intérieur brut
pH :	Potentiel hydrogène
ppm :	Partie par millions
ppbv :	Partie par milliard sur une base volumique
ppmv :	Partie par million sur une base volumique
pptv :	Partie par trillion sur une base volumique
RPM :	Rotation par minute
SEM :	Scanning electron microscopy
SSA :	Specific surface area
wt % :	Pourcentage massique

PARTIE 1. SYNTHÈSE

1 CONTEXTE ENVIRONNEMENTAL

1.1 Gaz à effet de serre

L'atmosphère terrestre est majoritairement composée d'azote (78 %) et d'oxygène (21 %), le reste étant constitué d'autres gaz comme les gaz à effet de serre (GES) (Table 1.1).

Table 1.1 Composition de l'atmosphère et caractéristiques des gaz (World Ressources Institute, 2015)

Gaz	Nom	Formule	Importance relative	% émissions anthropiques
Principaux	Azote	N ₂	78 %	-
	Oxygène	O ₂	21 %	
GES	Vapeur d'eau	H ₂ O	3 à 4 %	
	Dioxyde de carbone	CO ₂	365 ppmv	76 %
	Méthane	CH ₄	1,73 ppmv	16 %
	Protoxyde d'azote	N ₂ O	500 ppbv	6,2 %
	Ozone	O ₃	100 ppbv	-
	Chlorofluorocarbures	CFC-11	274 pptv	
		CFC-12	488 pptv	2 %
Autres	-	-	-	0,9 %

Ces derniers, d'origine naturelle ou anthropique, participent à maintenir la chaleur à la surface de la Terre (MDDELCC, 2015b). En effet, ils absorbent le rayonnement solaire infrarouge et le renvoient vers la surface terrestre (Bourque, 2004). Sans ces gaz, la température terrestre serait proche de -18 °C et la vie y serait de ce fait impossible (MDDELCC, 2015b). Cependant, l'augmentation de la concentration de ces gaz dans l'atmosphère contribue également à l'élévation des températures à la surface de la Terre.

Les principaux GES sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O), l'ozone (O₃) (MDDELCC, 2015b), et les chlorofluorocarbures (CFC) (Bourque, 2004), ces derniers étant exclusivement d'origine anthropique. Comme le montre la Table 1.1, la vapeur d'eau est le GES le plus présent dans l'atmosphère (3 à 4 %). Le dioxyde de carbone occupe le deuxième rang, mais représente la grande majorité des émissions anthropiques de GES à hauteur de 76 %.

1.1.1 Dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est un composé inorganique constitué d'un atome de carbone et de deux atomes d'oxygène, de formule CO_2 . Il est présent à l'état gazeux aux conditions standards de pression et température. Le point triple du dioxyde de carbone correspond à une température de -57 °C et à une pression de 0,2 MPa. Son point critique se situe à une température de 31,1 °C et une pression de 7,3 MPa (Figure 1.1).

Il s'agit d'un composé essentiel au développement et au maintien de la vie sur la Terre. En effet, il est utilisé par l'anabolisme des végétaux dans le but de créer la biomasse, via le phénomène de photosynthèse.

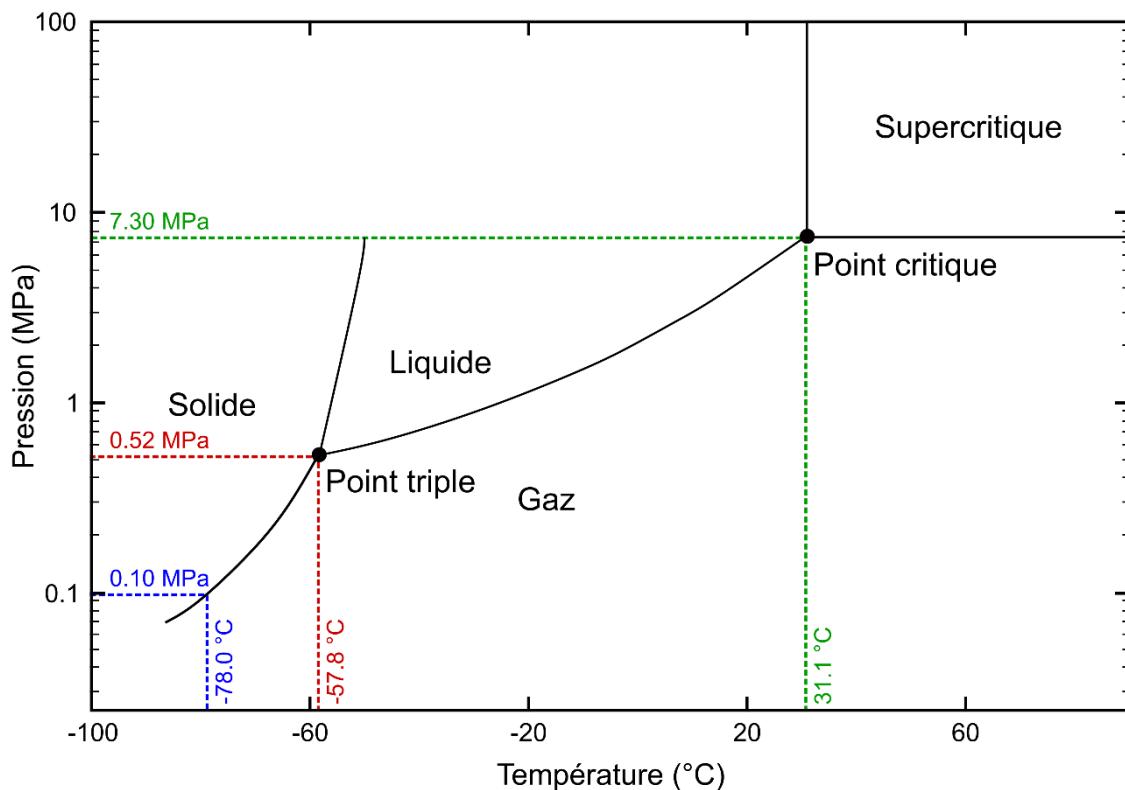


Figure 1.1 Diagramme de phase du dioxyde de carbone (Span et Wagner, 1996)

Par conséquent, il joue un rôle majeur dans le cycle du carbone (Figure 1.2). Ce dernier est constitué de quatre réservoirs majeurs : l'atmosphère, la biosphère, l'hydrosphère et la lithosphère (Bourque, 2004). Le carbone circule entre ces réservoirs selon différents flux, déterminant le temps de résidence de ce dernier au sein de chacun des réservoirs. Ainsi, un atome de carbone peut résider jusqu'à 4 ans dans l'atmosphère, puis être transféré vers la biosphère, via la photosynthèse par exemple, ou son temps de résidence s'élève à 11 ans, ou

Partie 1. Synthèse

encore dans l'hydrosphère, par absorption (Bourque, 2004). Au sein de l'hydrosphère, un atome de carbone peut résider de 385 ans dans la zone superficielle des océans, jusqu'à plus de 100 000 ans dans les zones les plus profondes. Quant à la lithosphère, elle représente le plus important réservoir de carbone, où le temps de résidence est de près de 200 millions d'années (Bourque, 2004).

Les émissions anthropiques de dioxyde de carbone sont venues s'ajouter aux flux naturellement en place au sein du cycle du carbone, bouleversant ainsi l'équilibre de ce dernier et impactant la capacité de stockage de chacun de ces réservoirs.

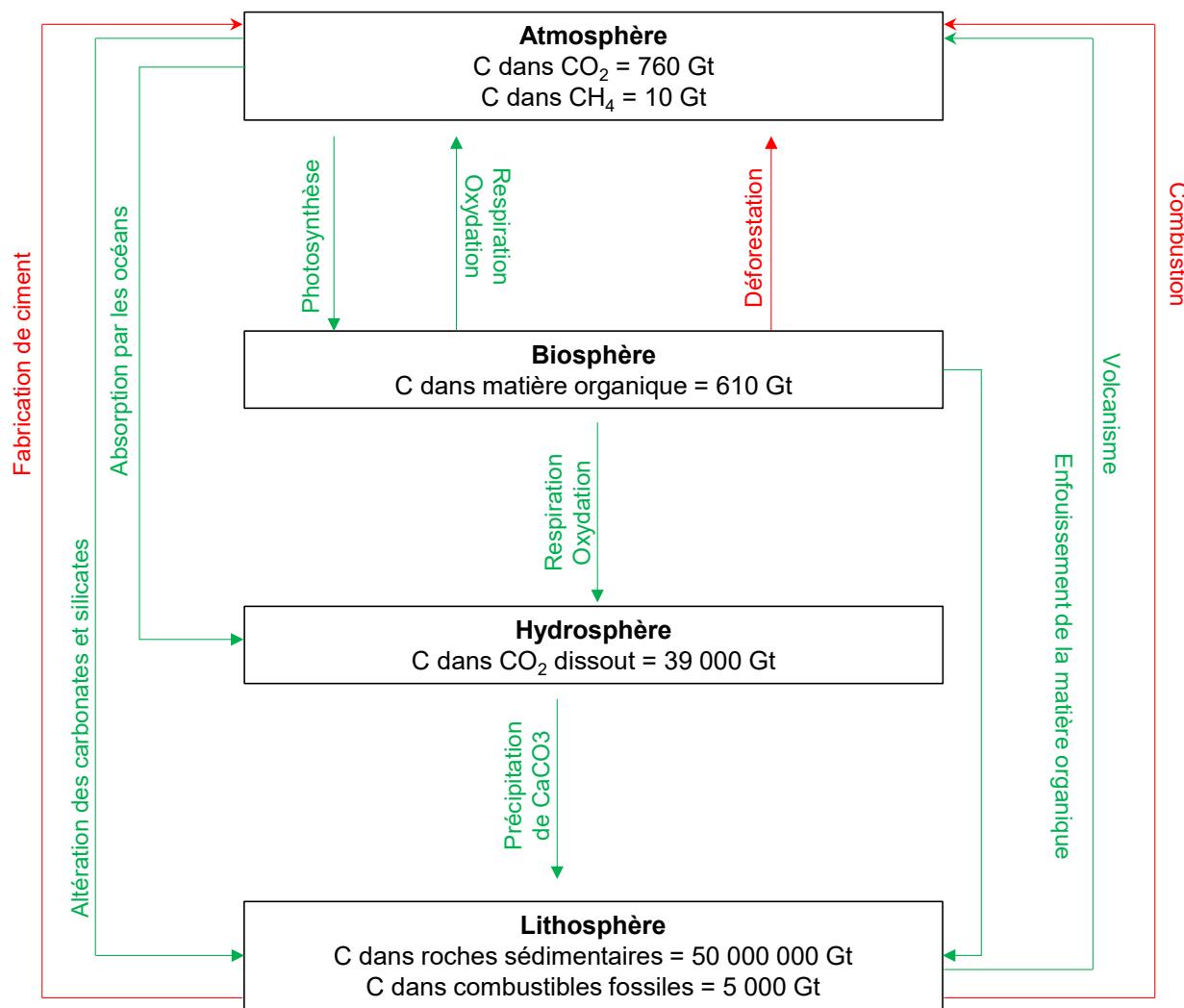


Figure 1.2 Cycle du carbone, modifié d'après (Bourque, 2004)

1.2 Enjeux mondiaux

En 1992, les Nations Unies ont ratifié la convention cadre sur les changements climatiques dans le but de traiter de manière collaborative les questions relatives aux changements climatiques. L'objectif fixé par cette convention est de stabiliser les concentrations atmosphériques des GES à un niveau qui limiterait les changements drastiques du système climatique (Canada, 2014a). Depuis, la Conférence des Parties réunit chaque année l'ensemble des pays signataires et tend à fixer des objectifs concrets de réduction des émissions de GES.

En effet, depuis le début de l'ère industrielle (1750), la concentration des GES n'a cessé d'augmenter. L'utilisation intensive des combustibles fossiles, la déforestation mais aussi le développement des procédés industriels y ont fortement contribués (MDDELCC, 2015b). Depuis 1750, les concentrations en dioxyde de carbone, en méthane et en protoxyde d'azote sont en constantes hausses respectivement de 40 %, 150 % et 20 % (IPCC, 2014). L'augmentation des concentrations en GES s'est intensifiée depuis les années 1970 (+0,4 Gt CO₂ éq/an) et encore plus depuis 2000 (+1 Gt CO₂ éq/an) (IPCC, 2014). Les pays asiatiques, essentiellement l'Inde et la Chine (Figure 1.3) (World Ressources Institute, 2015), représentent les plus forts émetteurs. En effet, en 2005, la Chine a dépassé les États-Unis au premier rang des émetteurs avec 25 % des émissions mondiales (Figure 1.3).

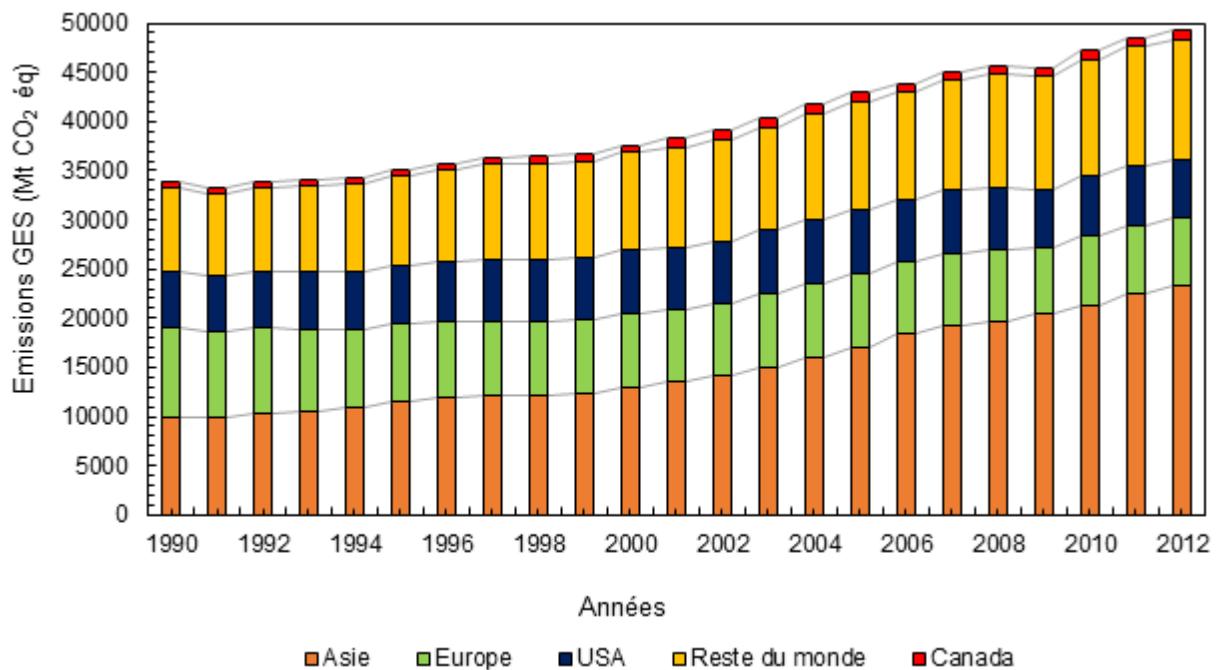


Figure 1.3 Évolution des émissions globales de GES du Monde depuis 1990 exprimées en Mt CO₂ éq (World Ressources Institute, 2015)

Partie 1. Synthèse

Lors de la 15^{ème} Conférence des Parties, tenue en 2009, le Canada a signé l'accord de Copenhague, s'engageant ainsi à réduire ses émissions de GES de 17 % d'ici 2020, par rapport aux émissions de 2005 (Canada, 2014a). En 2013, le Canada émettait 726 Mt CO₂ éq, dont 81 % étaient issus du secteur de l'énergie. Ce dernier comprend la combustion de sources fossiles, le transport et les sources fugitives. L'agriculture, les procédés industriels et les déchets représentaient respectivement 8 %, 7 % et 3 % des émissions canadiennes en 2013 (Canada, 2014a).

Bien que les émissions de GES canadiennes aient augmenté de 18 % depuis 1990, il semble que l'économie du pays ait connu une croissance bien plus rapide avec une hausse du PIB de 71 %. Ainsi l'intensité des émissions, c'est-à-dire le rapport des émissions selon le PIB, tend à diminuer, suggérant alors une nette amélioration dans la gestion des émissions de GES (Canada, 2014b).

Le Canada n'a contribué qu'à hauteur de 2 % aux émissions mondiales de GES en 2013, mais reste l'un des plus gros émetteurs par habitant avec près de 21 t par habitant en moyenne (Canada, 2014b).

Quant au Québec, il émettait près de 78 Mt CO₂ éq en 2012, se plaçant ainsi au 3^{ème} rang au Canada derrière l'Alberta et l'Ontario (respectivement 249 et 167 Mt CO₂ éq d'émissions la même année). Toutefois, la province se place au dernier rang en termes d'émissions par habitant. En effet, en 2012, le Québec comptait 8 100 000 habitants, soit la deuxième province la plus peuplée derrière l'Ontario, ce qui ne représente que 9,6 t CO₂ éq par habitant, contre 64,1 t CO₂ éq en Alberta (Canada, 2014b).

Le premier secteur émetteur de GES au Québec est le transport (Figure 1.4). Ce secteur inclut le transport routier, aérien intérieur, maritime intérieur, ferroviaire et hors route ainsi que le transport par pipeline du gaz naturel (MDDELCC, 2015a). Depuis 1990, les émissions n'ont cessé d'augmenter en lien notamment avec l'élargissement du parc automobile. Ces émissions sont majoritairement causées par la combustion de carburants fossiles (MDDELCC, 2015a). En effet, le transport routier seul a émis près de 27,3 Mt CO₂ éq en 2012.

Partie 1. Synthèse

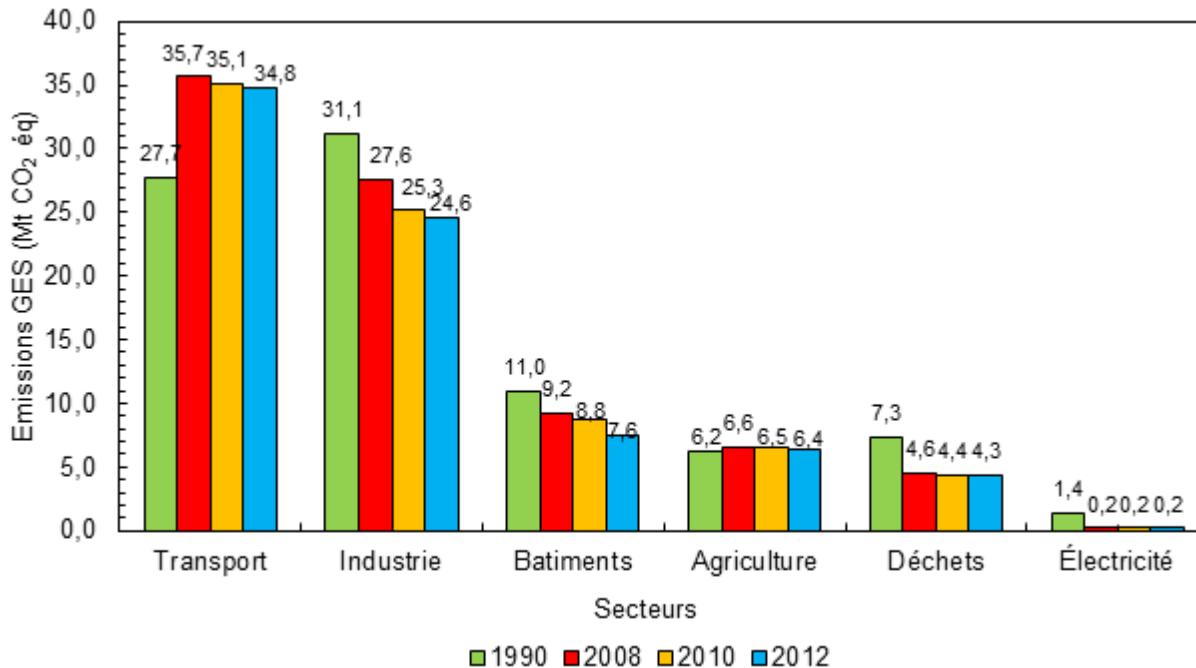


Figure 1.4 Évolution des émissions de GES par secteur au Québec depuis 1990 exprimées en Mt CO₂ éq (MDDELCC, 2015a)

Les émissions issues du secteur du bâtiment sont essentiellement dues à l'utilisation de combustibles fossiles pour chauffer les édifices. Les émissions liées à l'utilisation de la biomasse ne sont pas comptabilisées dans cet inventaire (MDDELCC, 2015a). Pour le secteur agricole, les émissions sont principalement causées par la digestion animale, la gestion du fumier et des sols agricoles. Le secteur des déchets a vu ses émissions fortement baissées entre 1990 et 2008 du fait de la « meilleure gestion des déchets ». Pour ce secteur, les émissions sont produites par la décomposition des déchets après leur enfouissement, le traitement des eaux usées et l'incinération des déchets eux-mêmes. Les émissions induites par le secteur de l'électricité sont très faibles, du fait de l'origine hydraulique de près de 93 % de l'électricité au Québec (MDDELCC, 2015a).

L'industrie occupe le second rang des secteurs les plus émetteurs au Québec. Ce dernier regroupe les émissions issues de la combustion de divers combustibles fossiles ainsi que des procédés industriels (MDDELCC, 2015a).

La combustion industrielle représente 51 % des émissions issues de l'industrie. Il s'agit des émissions provenant de l'usage de combustibles fossiles pour la production. Les émissions des centrales thermiques y sont également comptabilisées (MDDELCC, 2015a). Ainsi, les raffineries de pétrole émettent près de 2,5 Mt CO₂ éq, en 2012 (Figure 1.5).

Partie 1. Synthèse

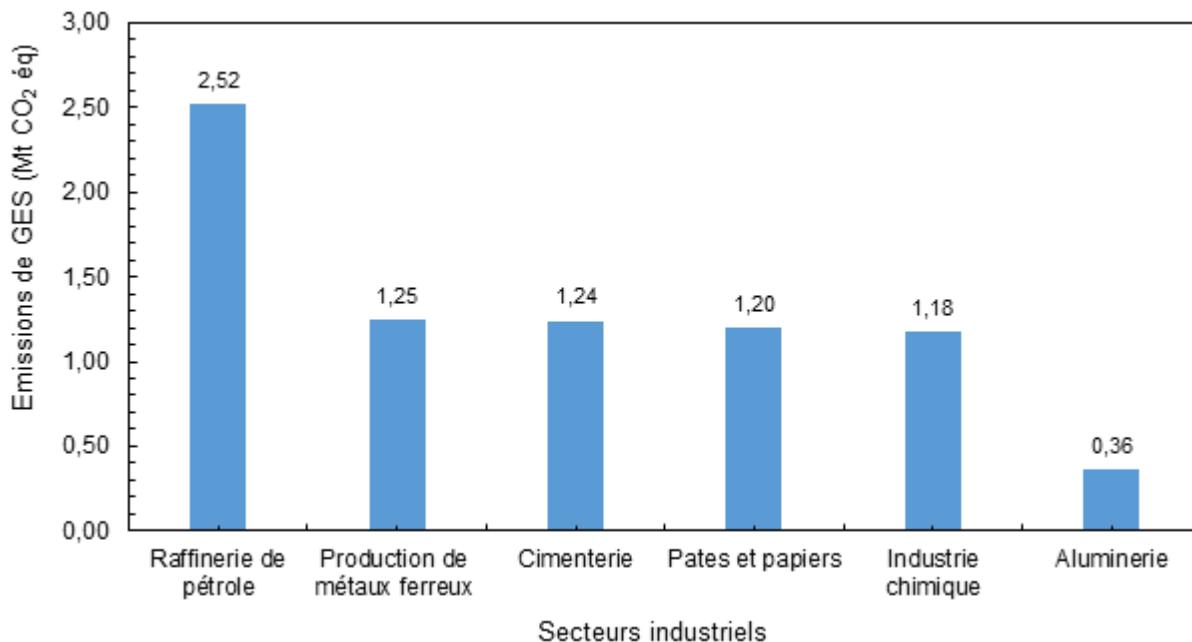


Figure 1.5 Émissions de GES dans le sous-secteur industriel de la combustion au Québec exprimées en Mt CO₂ éq (MDDELCC, 2015a)

Le sous-secteur des procédés industriels, qui représente 48 % du secteur industriel, correspond aux procédés au sein desquels les émissions de GES sont un produit. Ainsi, les cimenteries, dont le procédé implique la production de dioxyde de carbone sont catégorisées dans la production de métaux non métalliques (MDDELCC, 2015a). Ces dernières ont augmenté leur production de CO₂ de 22 % entre 1990 et 2012.

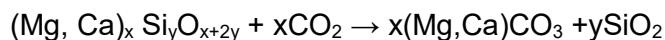
2 PROCÉDÉ DE CARBONATATION MINÉRALE

2.1 Carbonatation minérale

Les travaux de Seifritz (1990) sont les premiers à mentionner l'idée de séquestrer le CO₂ par réaction de carbonatation avec un minéral. Près de 100 mt de carbone sont séquestrées naturellement chaque année par l'altération des silicates en carbonates (Seifritz, 1990). Toutefois, ce phénomène présente une cinétique très lente. Plus de 7 000 ans seraient en effet nécessaires pour consommer, par cette voie, le CO₂ déjà présent dans l'atmosphère (Seifritz, 1990).

La carbonatation est une réaction entre le CO₂ dissous ou non dans l'eau et une phase minérale, essentiellement les phases silicatées, constituées de cations bivalents conduisant ainsi la formation de carbonates (Bodénan et al., 2006). Il s'agit d'une réaction spontanée, naturelle et exothermique, selon l'Équation 2.1 (Maroto-Valer et al., 2005) :

Équation 2.1 Réaction générale de carbonatation



La carbonatation minérale peut se faire à partir de tout minéral riche en ions bivalents comme le magnésium, le calcium ou encore le fer. Ces éléments sont disponibles au sein de nombreux silicates comme l'olivine (forstérite Mg₂SiO₄ et fayalite Fe₂SiO₄), la wollastonite (CaSiO₃) ou encore les serpentines (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) (Goff et al., 2000). Barnes et Cunningham (1950) puis Lackner et al. (1995) soulignent l'intérêt de la serpentine pour la carbonatation minérale du fait des liaisons entre les atomes de magnésium et les groupes hydroxyles au sein de sa structure. Ces dernières peuvent être brisées par une étape d'activation (thermique, mécanique ou chimique) afin d'accéder aux atomes de magnésium, nécessaires à la formation de carbonates.

Le produit de cette réaction est un carbonate magnésien (magnésite MgCO₃, hydromagnésite Mg₅(CO₃)₄(OH)₂.4H₂O ou nesquehonite MgCO₃.3H₂O), calcique (calcite CaCO₃) ou encore ferrique (sidérite FeCO₃) (Huot et al., 2003).

2.2 Procédé INRS de carbonatation minérale

Les présents travaux s'inscrivent dans les recherches menées par le groupe e-CIA (Carbonatation Industrielle Appliquée) de l'INRS. Ces dernières ont mené au développement du procédé de carbonatation minérale en voie aqueuse (Brevet US 9.440,189 B2) utilisé dans les présents travaux.

Le procédé développé par l'INRS (Figure 2.1) vise à utiliser les gaz issus de la combustion industrielle de cimenteries à l'aide de résidus miniers de serpentine disponibles dans la province de Québec, tels que les résidus miniers de Thetford Mines et Asbestos. La réaction se fait par contact direct entre la phase gazeuse (contenant le CO₂ dilué) et la phase liquide formée par le matériel et l'eau.

Par ailleurs, d'autres projets de recherche en carbonatation sont menés à partir de différents matériaux disponibles dans la province de Québec, tels que les résidus miniers (fayalite – (Beaulieu, 2017; Dimet, 2016), les déchets de béton de construction, les scories et l'anorthosite (Ben Ghacham, 2016).

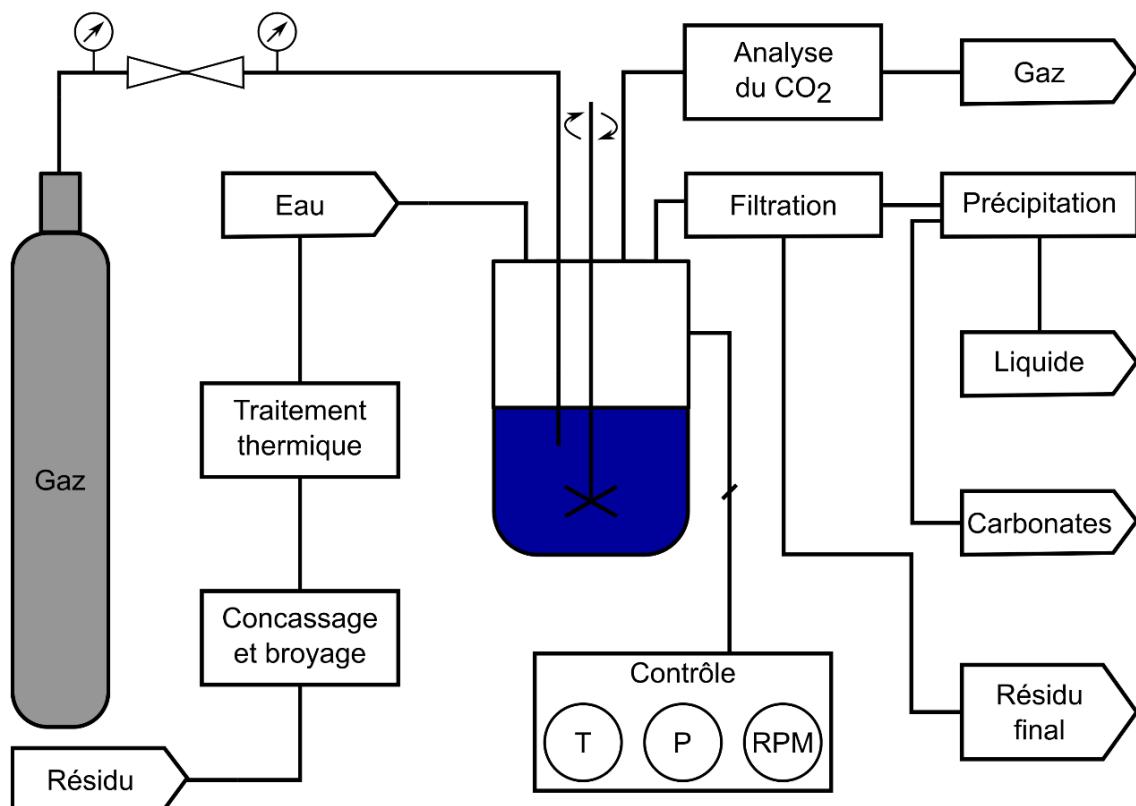


Figure 2.1 Schéma du procédé INRS (Pasquier et al., 2014a)

Partie 1. Synthèse

Une campagne de pilotage a été menée au cours de laquelle les paramètres optimisés comme la densité de pulpe, la pression dans le réacteur, le temps de rétention (Pasquier et al., 2014a) ont pu être testé à plus grande échelle dans un réacteur de 20 L contre 300 mL en laboratoire. Le pilotage a été mené sur site (cimenterie de Joliette) permettant l'utilisation d'un gaz de composition réel au lieu d'un gaz simulé comme cela est le cas au laboratoire. Les résultats ont été très concluants pour la partie réactionnelle, faisabilité et rendement de la réaction de carbonatation mais décevants pour l'étape de traitement thermique (Kemache et al., 2017; Kemache et al., 2016). La perte massique produite par le traitement thermique n'a été que de 9 % contre les 14 % attendus. En effet, il est apparu que la maîtrise et la compréhension du traitement thermique joue un rôle clé dans l'efficacité de la réaction de carbonatation utilisant les résidus de serpentines. Ces conclusions ont mené à la conduite des présents travaux.

Par ailleurs, une étude technico-économique établissant la faisabilité et la validité du procédé dans la province de Québec a été conduite (Pasquier et al., 2016). Cette dernière a démontré que la disponibilité et la proximité des résidus et des industries fortement émettrices représentent un fort avantage pour le développement du procédé de carbonatation minérale par voie aqueuse dans la province. De plus, le faible coût de l'énergie issue de la production hydroélectrique et l'utilisation de la biomasse profitent au procédé et permettent de réduire le coût énergétique induit par l'étape de traitement thermique.

2.3 Serpentine

2.3.1 Contexte géologique et minier

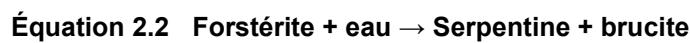
La serpentinite, roche essentiellement constituée de serpentine, est exploitée depuis près de 150 ans dans les Canton-de-l'Est au Québec sur le territoire des municipalités d'Asbestos et de Thetford Mines (Riordon, 1975) (Figure 2.2). Les gisements sont localisés dans le massif ultramafique de la chaîne des Monts Notre-Dame issue de l'orogène des Appalaches (Riordon, 1975). Les roches de cette région d'âge cambro-ordovicien se distinguent en trois zones. Du nord-ouest au sud-est, se trouvent la plateforme du Saint Laurent et le socle cristallin, la zone externe puis la zone interne, constituée de la nappe de charriage de Notre Dame (Laurent, 1974).

Partie 1. Synthèse

Le socle cristallin, d'âge précambrien, est chevauché par la couverture sédimentaire constituant la plateforme du fleuve Saint-Laurent. La plaine du Saint-Laurent, à proximité de la ville de Québec est majoritairement constituée de calcaires fossilières et des shales d'Utica (Laurent, 1974). La zone externe, constituant le domaine allochtone de l'orogène de la chaîne Appalaches qui s'est mise en place à l'Ordovicien supérieur, est constituée des unités flyschoides du Cambrien à l'Ordovicien inférieur. Il s'agit de shales à graptolites, de grès ou encore de conglomérats (Laurent, 1974). Enfin, la zone externe est constituée des formations les plus épaisses avec des faciès de type marins profonds de prisme sédimentaire et des ophiolites. L'essentiel des roches formant la zone externe ne présente pas de fossiles ou a subi un métamorphisme fort jusqu'au faciès schiste vert (Laurent, 1974).

Les complexes ophiolitiques du sud-est du Québec sont localisés dans la zone externe. Ils sont majoritairement constitués de dunites, de péridotites (de type harzburgite et lherzolite), de pyroxénites (de type clinopyroxénite et websterite), gabbro et ensembles de basaltes coussinés (Riordon, 1975). Plusieurs ensembles intrusifs de roches granitiques, sous forme de dyke et de sills, se trouvent au sein des complexes ophiolites (Riordon, 1975). Ainsi, la datation des complexes a pu être réalisée sur les muscovites de ces roches granitiques. Il a été établi qu'ils sont d'âge Ordovicien inférieur (480 millions d'années). Cet âge est applicable à la mise en place des ophiolites (c'est-à-dire le charriage de la croûte océanique sur la croûte continentale par un phénomène d'obduction) du fait de la proximité spatiale et temporelle de ces dernières avec les ensembles granitiques (Poole et al., 1963).

Ainsi, les péridotites et dunites présentent divers degrés de serpentinitisation. Au sein des zones les plus massives, soit là où la roche a subi le moins de cisaillement, la serpentinitisation est uniforme et présente un taux de conversion des minéraux anhydrides de 30 à 40 % (Riordon, 1975). La serpentinitisation de l'olivine, de type forstérite, se déroule selon la réaction (Équation 2.2) (Wicks et Whittaker, 1977) :



Partie 1. Synthèse

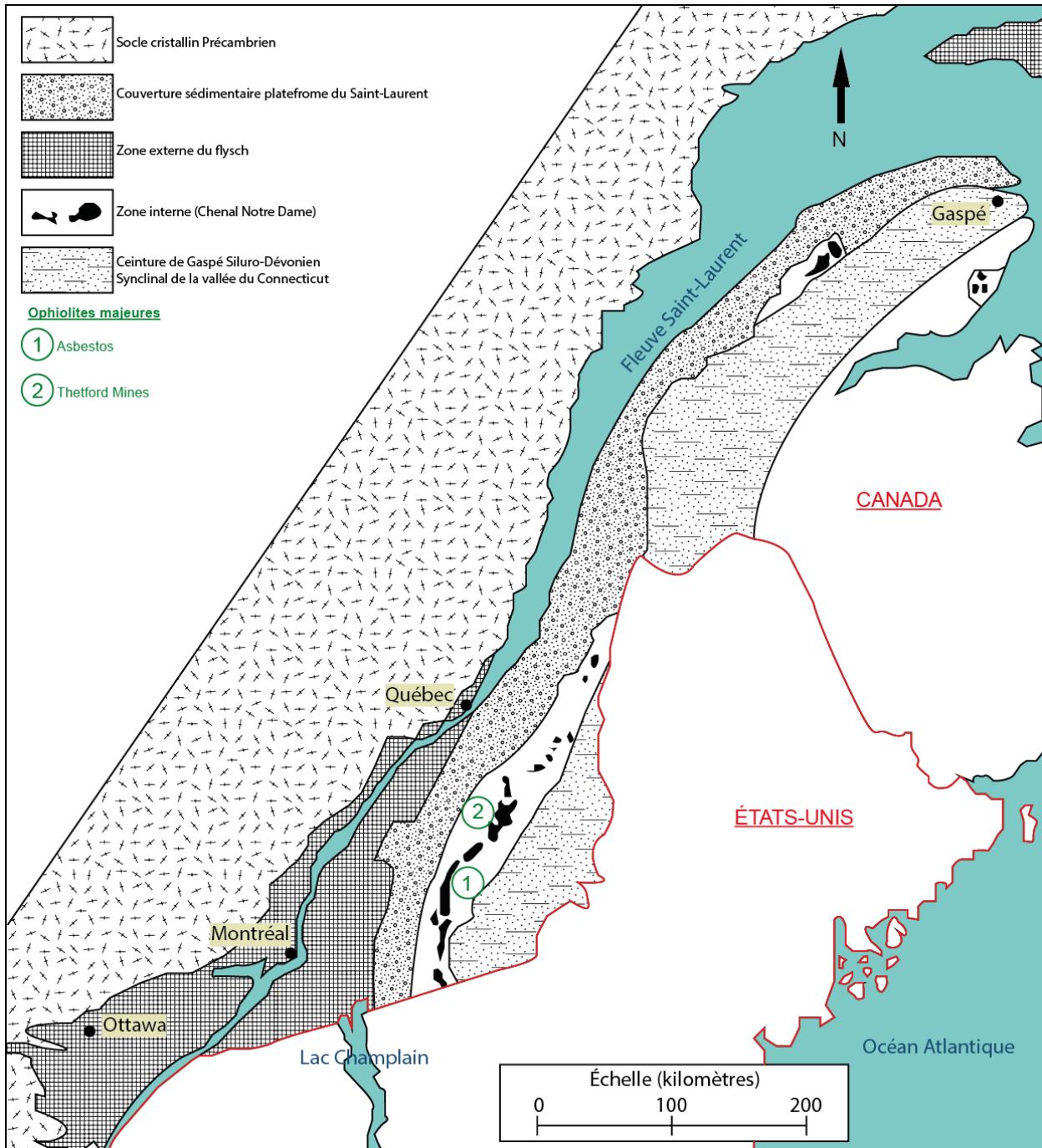


Figure 2.2 Carte géologique de la région des Appalaches, Québec (Laurent, 1974)

Partie 1. Synthèse

La magnétite (Fe_3O_4) représente une part importante des minéraux constituants la serpentinite, entre 5 et 15 % selon le lieu (Huot et al., 2003). La magnétite peut se former à partir du fer expulsé de la structure de l'olivine au cours de la serpentinisation. Elle peut également se développer au sein des veines de chrysotile (Huot et al., 2003). La magnétite se concentre préférentiellement selon les plans de fractures (Riordon, 1975).

Les trois variétés de serpentine sont présentes au sein des serpentinites concernées par l'étude, mais en quantité variables. En effet, la serpentine de type lizardite est la plus répandue, suivie par le chrysotile (majoritaire au sein des veines) (Huot et al., 2003). Lorsque la roche est riche en lizardite, elle prend une teinte vert moyen à foncé, translucide avec un touché gras (Huot et al., 2003). Le chrysotile se distingue des autres formes de serpentine par son habitus fibreux (Huot et al., 2003). La serpentine de type antigorite est plus rare, et est essentiellement présente au sein des zones à fort cisaillement. Elle montre un habitus allongé, une couleur jaune verdâtre à vert intense (Huot et al., 2003). Elle est majoritairement présente en remplacement, total ou partiel, de la lizardite (Riordon, 1975).

En 1974, la province de Québec était l'une des plus importantes sources mondiales d'amiante chrysotile, avec une production de près de 1 500 000 tonnes par an (Riordon, 1975). Les gisements principaux se trouvent au sein des ophiolites d'Asbestos et de Thetford Mines, sur le territoire des municipalités du même nom. A ce jour, l'exploitation de l'amiante dans le sud-est du Québec est interdite. Ainsi les anciens sites miniers sont pour la plupart fermés ou en cours de restauration. L'étude est réalisée sur les résidus issus de ces exploitations, prélevés sur les haldes.

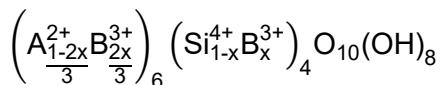
Le gisement de Jeffrey localisé dans l'ophiolite d'Asbestos a été découvert en 1879, puis exploité entre 1881 et 2002. En 1975, la mine produisait près de 600 000 tonnes d'amiante par an (Aumento, 1970). Cette dernière n'était dépassée en volume que par la mine d'Asbest, située en Russie (Aumento, 1970).

Ce gisement à ciel ouvert a exploité près de 1 500 m d'épaisseur de péridotite serpentinisée située dans une roche encaissante constituée d'harzburgite, de lentilles de dunite et de gabbros (Riordon, 1975). Il apparaît que la serpentinisation est incomplète, à l'exception des zones de cisaillement (Riordon, 1975). Par ailleurs, la forme de serpentine la plus répandue est la lizardite (Aumento, 1970).

2.3.2 Minéralogie de la serpentine

Les serpentines regroupent un ensemble de trois polymorphes appartenant à la classe des phyllosilicates, de formule générale (Équation 2.3) (Aruja, 1944) :

Équation 2.3 Formule générale de la serpentine



Ces derniers sont constitués de deux couches : la couche tétraédrique et la couche octaédrique. La première est composée de tétraèdres de silice (SiO_4) (Figure 2.3, en vert) disposés en anneaux de six membres dans une symétrie hexagonale (Figure 2.3) (Wicks, 1979). La seconde est constituée d'octaèdres de magnésium (en rouge) à symétrie trigonale. Les deux couches sont liées par les oxygènes (Figure 2.3, en blanc) apicaux de la couche tétraédrique (Wicks, 1979). Ces derniers remplacent deux tiers des groupes hydroxyles (OH) situés à la base de la couche octaédrique (Figure 2.3, en bleu) (Wicks, 1979). Le site A est occupé par un cation bivalent et correspond au site octaédrique. Il est idéalement occupé par Mg^{2+} mais peut également être occupé par Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ou Co^{2+} (Aruja, 1944). Le site Si correspond au silicium de la couche tétraédrique. Il peut être partiellement substitué par Al^{3+} ou, moins fréquemment, par Fe^{3+} . La substitution du site Si est restreinte par sa taille (Aruja, 1944). En effet, il ne peut accepter de cations dont le rayon est supérieur à celui du Fe^{3+} (0,49 Å), largement supérieur à celui de Si^{4+} (0,26 Å). Enfin, le site B correspond à la substitution par un cation trivalent, à la fois du site A et du site Si. Le groupe hydroxyle (OH) peut être substitué par les ions Cl^- ou F^- (Aruja, 1944).

La couche octaédrique idéale, c'est-à-dire occupée par le magnésium présente une dimension de 9,45 Å alors que la couche tétraédrique idéale occupée par le silicium, a une dimension de 9,15 Å. Cette différence de 0,3 Å induit une discordance entre les deux couches (Wicks, 1979). Elle est responsable du développement des trois polymorphes (Wicks, 1979) : la lizardite, le chrysotile et l'antigorite. Le terme de polymorphe désigne ainsi plusieurs espèces présentant une composition chimique identique mais dont la structure cristalline diffère.

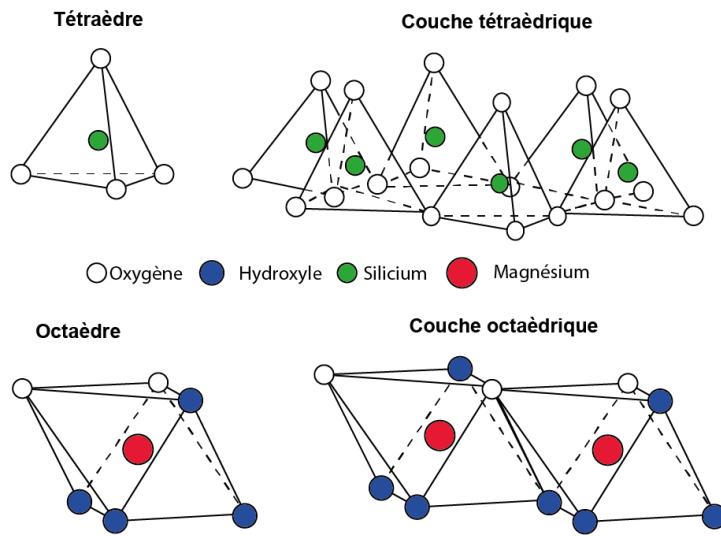


Figure 2.3 Structure moléculaire des couches octaédrique et tétraédrique de la serpentine, modifié d'après Tucker (2009)

La lizardite a une structure planaire (Figure 2.4) qui compense l'écart de 0,3 Å entre les deux couches par une compression de la couche octaédrique. Le chrysotile présente une structure tubulaire ou cylindrique recourbée (Figure 2.4) (Wicks, 1979). Cette dernière peut se traduire par une croissance en spirale ou par une croissance circulaire concentrique. Ainsi, la courbure des feuillets, correspondant à l'ensemble des deux couches, permet de corriger leur inadaptation. (Whittaker, 1957) établit que le rayon idéal de courbure d'un tube de chrysotile est de 88 Å. Toutefois, la majorité des tubes présentent un rayon supérieur au rayon idéal ; la courbure ne compense alors qu'en partie l'inadaptation entre les deux couches. L'antigorite possède une structure ondulée ou floconneuse (Figure 2.4) dans laquelle le réseau présente une périodicité de 43,3 Å en moyenne, avec un rayon de courbure moyen de 61 Å. Les oxygènes à la base de la couche tétraédrique forment un plan continu le long de la structure mais ils renversent leur polarité périodiquement. La couche octaédrique forme un plan discontinu le long de la structure, étant constamment attachée à la couche tétraédrique par les oxygènes apicaux des tétraèdres. L'inadaptation entre les deux couches est ainsi réduite à 0,14 Å. Ces arrangements entraînent l'omission systématique de trois atomes de magnésium et de six groupes hydroxyles dans chaque maille élémentaire. Par conséquent, la formule structurale de l'antigorite devient $Mg_{5.65}Si_4O_{10}(OH)_{7.29}$. Par ailleurs, Bates et Mink (1950) proposent que la forme floconneuse de l'antigorite résulte de la substitution de certains atomes de magnésium par des cations trivalents comme l'aluminium ou le fer, causant alors une diminution de la longueur de la couche octaédrique et réduisant ainsi les tensions dues à l'inadaptation entre les deux couches.

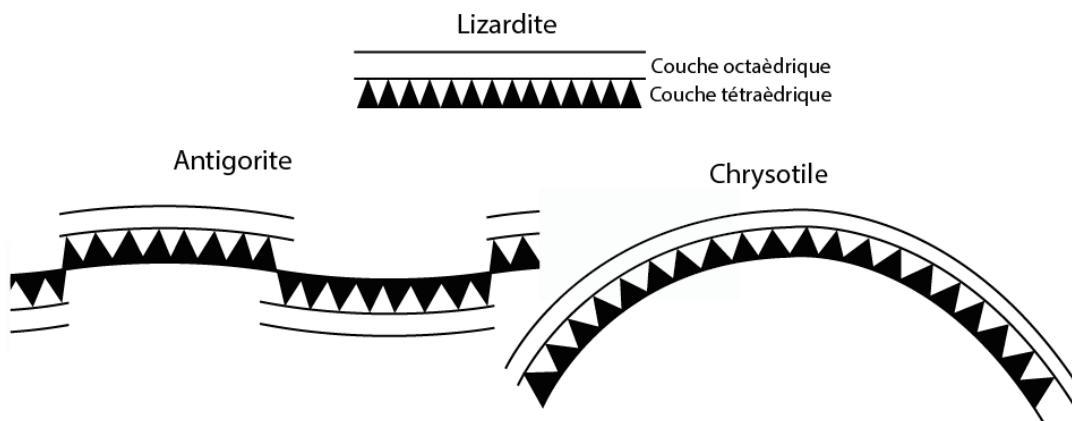


Figure 2.4 Structure des polymorphes de la serpentine (Thomas et Midgley, 2004)

Lorsque qu'un cation trivalent, dont le rayon est compris entre celui du magnésium et du silicium, se substitue à la fois aux deux cations dans les deux couches, cela entraîne un raccourcissement de la couche octaédrique et un allongement de la couche tétraédrique, effaçant ainsi en partie leur inadaptation. Le minéral amésite de formule $(\text{Mg}_4\text{Al}_2)(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ en est un exemple avec la substitution partielle du magnésium et du silicium par l'aluminium.

Par ailleurs, les variations dans les séquences d'empilement des feuillets entraînent la formation de différents polytypes de chrysotile et de lizardite. Ce phénomène ne peut se produire au sein de l'antigorite du fait de sa structure ondulée. Ainsi, un polytype est désigné par un numéro, correspondant au nombre de feuillets qui se répètent dans une maille élémentaire. Ce dernier est suivi d'une lettre qui définissant le type de symétrie du polytype. Enfin, dans le cas où deux polytypes présentent le même nombre de feuillets et la même symétrie mais sont tout de même différents, il est possible d'ajouter un indice numérique. Par exemple, une lizardite avec un feuillet en symétrie trigonal sera désignée par 1T.

En moyenne, la serpentine contient 12,1 à 13,5 wt % de H_2O , 41,0 à 42,1 wt % de SiO_2 et 38,3 à 40,9 wt % de MgO (Faust et Fahey, 1962). Toutefois, la composition chimique des serpentines peut varier d'un polymorphe à l'autre, selon la structure et les conditions de formation (Wicks, 1979). En effet, l'antigorite présente des teneurs plus élevées en SiO_2 mais de plus basses teneurs en MgO et H_2O (Page, 1968). De plus, la structure de l'antigorite lui permet d'intégrer des atomes d'aluminium et de fer. La présence de Fe^{2+} au sein de l'antigorite indique que le milieu était réducteur lors de sa formation. Les analyses tendent à montrer que l'antigorite contient systématiquement plus de Al_2O_3 que le chrysotile (Nagy et Faust, 1956). Ceci est en partie causé par le fait que la structure cylindrique du chrysotile ne peut se développer si la substitution par un

Partie 1. Synthèse

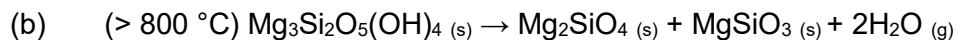
cation trivalent, comme l'aluminium et le Fer³⁺, est trop importante (Wicks, 1979). Ce dernier peut intégrer dans sa structure l'ion Fe²⁺, tout en présentant des teneurs plus faibles en fer que l'antigorite et la lizardite (Wicks, 1979). La structure de la lizardite accepte de plus faibles teneurs en fer que l'antigorite mais l'ion Fe³⁺ y est dominant, révélant ainsi des conditions oxydantes (Page, 1968). Le développement de la lizardite à plusieurs feuillets est de plus favorisé par la substitution forte des ions Al³⁺ et Fe³⁺. Enfin, le chrysotile et la lizardite montrent généralement un excès en H₂O (Page, 1968) et présentent des teneurs en SiO₂ et MgO proches de la composition idéale d'une serpentine (Wicks, 1979).

2.4 Activation de la serpentine

2.4.1 Principes réactionnels de la déshydroxylation

Auruja (1944) a déterminé que lorsqu'une fibre de chrysotile est soumise à des températures élevées dans l'air, la forstérite se forme de manière topotactique, c'est-à-dire que la recristallisation se fait selon l'orientation du cristal initial. Brindley et Zussman (1957) étendent cette observation sur la lizardite en identifiant les réactions de déshydratation et déshydroxylation de la serpentine, suivant les Équation 2.4 a et b (Duglogorski & Balucan 2014):

Équation 2.4 Déshydroxylation de la serpentine



Les auteurs s'accordent sur le fait que le mécanisme de réaction peut être divisé en quatre étapes (Ball et Taylor, 1963; Brindley et Hayami, 1965a). Toutefois, ces derniers proposent deux schémas distincts de réactions (Figure 2.5).

Pour Ball et Taylor (1963), à partir de 600 °C, (Étape 1) des régions dites « donneur » et d'autres dites « récepteur » apparaissent lorsque la migration des cations (H⁺, Mg²⁺, Si⁴⁺) se produit (Figure 2.5). Les oxygènes formant les molécules d'H₂O expulsées par la structure sont issus des régions « donneur ». Ces dernières sont détruites pour laisser des pores. Le produit de cette étape est un matériau partiellement désordonné, appelé « métaserpentine » (Lackner et al., 1995). Le maillage formé par les oxygènes est conservé grâce à l'introduction de cations (Mg²⁺ et Si⁴⁺), permettant d'équilibrer la perte des protons (Étape 2). La migration des cations se poursuit mais les cations de magnésium et de silice se déplacent en directions opposées, créant

Partie 1. Synthèse

alors des zones riches en magnésium et d'autres riches en silice. Les frontières de ces zones ne sont pas définissables et le maillage d'oxygène reste en place (Étape 3). Au-delà de 750 °C, la région riche en magnésium cristallise progressivement en forstérite (Olivine - Mg_2SiO_4), entraînant un arrangement des cations et une modification de la structure des oxygènes (Étape 4). Enfin, la zone riche en silice cristallise en enstatite (Pyroxène – $MgSiO_3$) selon le même schéma que la zone riche en magnésium.

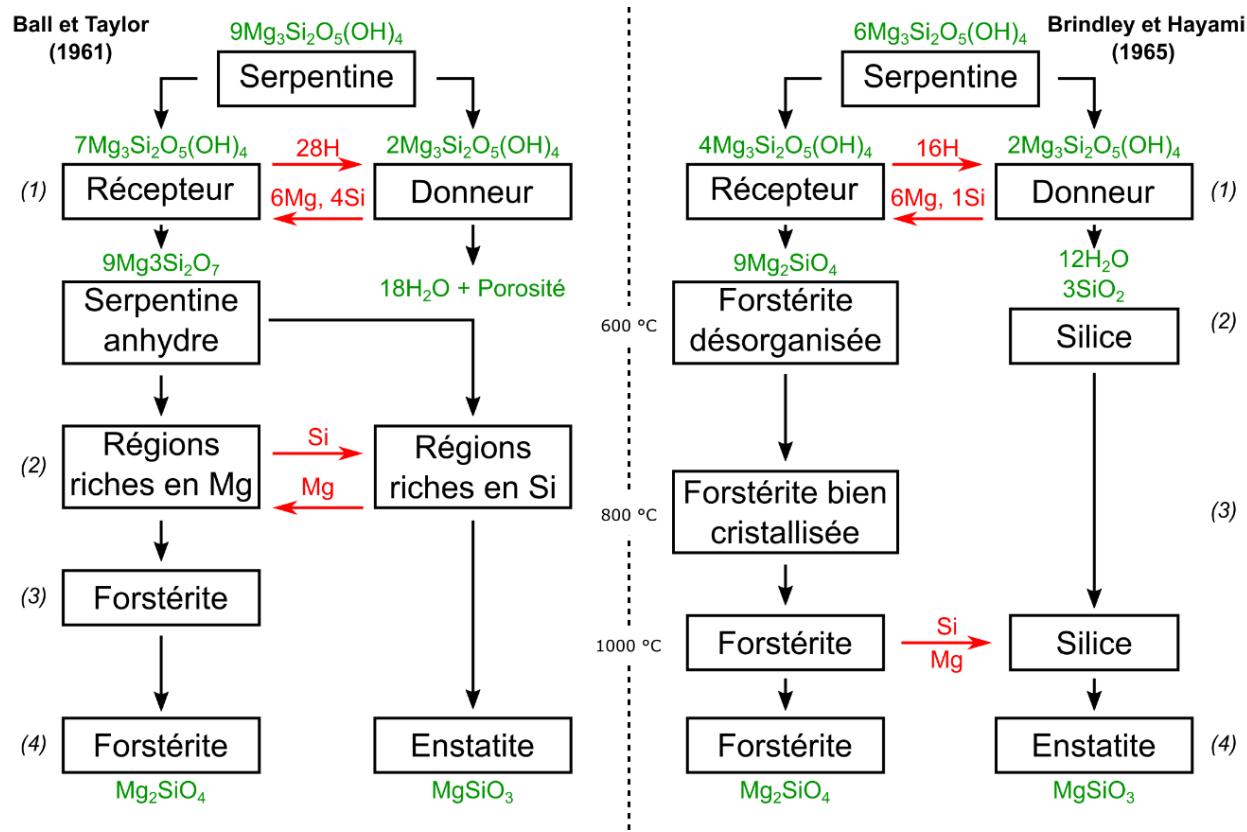


Figure 2.5 Schéma de réaction de la déshydroxylation d'après Ball et Taylor (1963) et Brindley et Hayami (1965b)

Brindley et Hayami (1965b) proposent un mécanisme alternatif à la réaction de déshydroxylation. À partir de 600 °C, les protons migrent des zones de réaction situées où les molécules d' H_2O sont libérées (Étape 1). Les cations de magnésium et de silice contre-migrent afin de conserver un ratio Mg : Si inchangé (3 : 2). Tout comme pour Ball et Taylor (1963), le maillage d'oxygènes reste intact. Le produit est également partiellement désordonné, donnant lieu à une phase amorphe (Étape 2). Les zones riches en magnésium se séparent des zones riches en silice, induisant un déplacement opposé des cations Mg^{2+} et Si^{4+} . La forstérite se forme à partir de la zone riche en magnésium entraînant une réorganisation des cations et une modification de l'empilement des

Partie 1. Synthèse

oxygènes (Étape 3). Enfin, la région riche en silice donne lieu à la formation d'enstatite, de manière très lente et difficile (Étape 4).

Bien que les mécanismes soient très proches, Brindley et Hayami (1965b) ont tenté de prouver, par leurs expériences, que la forstérite, au cours de sa cristallisation, apparaît dans un premier temps, sous forme de grains très fins, dont la quantité augmente avec le temps et la température. Ils ont montré que près de 80 % du produit de la réaction est sous forme de forstérite, suggérant alors que la majorité du magnésium est remobilisé pour la cristallisation de la forstérite.

La formation des phases amorphes entre 550 °C et 750 °C a été observée par plusieurs auteurs (McKelvy et al., 2002; McKelvy et al., 2004) sur les diffractogrammes de lizardite traitée thermiquement. En dessous de 580 °C, le diffractogramme du matériel traité ne diffère pas de celui d'un matériel brut. Au-delà de cette température, un élément se dessine dans les bas angles ($2\Theta = 6^\circ$) (Figure 2.6) et est identifié comme étant une première phase amorphe, nommée α méta-serpentine par les auteurs, associée à la serpentine résiduelle, pas entièrement déshydroxylée à cette température. À ce stade de la réaction, la serpentine a perdu près de 50 % de ses groupes hydroxyles, traduite par une perte de densité de près de 6 %. À partir de 650 °C, il ne reste que 10 % des groupes hydroxyles présents initialement dans la serpentine. La proportion de composés cristallins distinguables sur le diffractogramme diminuent avec l'apparition d'un plateau dans la ligne basale du diffractogramme ($2\Theta = 28^\circ$) (Figure 2.6). Le développement de cet élément, nommé méta-serpentine, entraîne la diminution des éléments caractérisant l' α méta-serpentine. Au-delà de 780 °C, la forstérite commence à se former, menant à la diminution des phases amorphes (McKelvy et al., 2004).

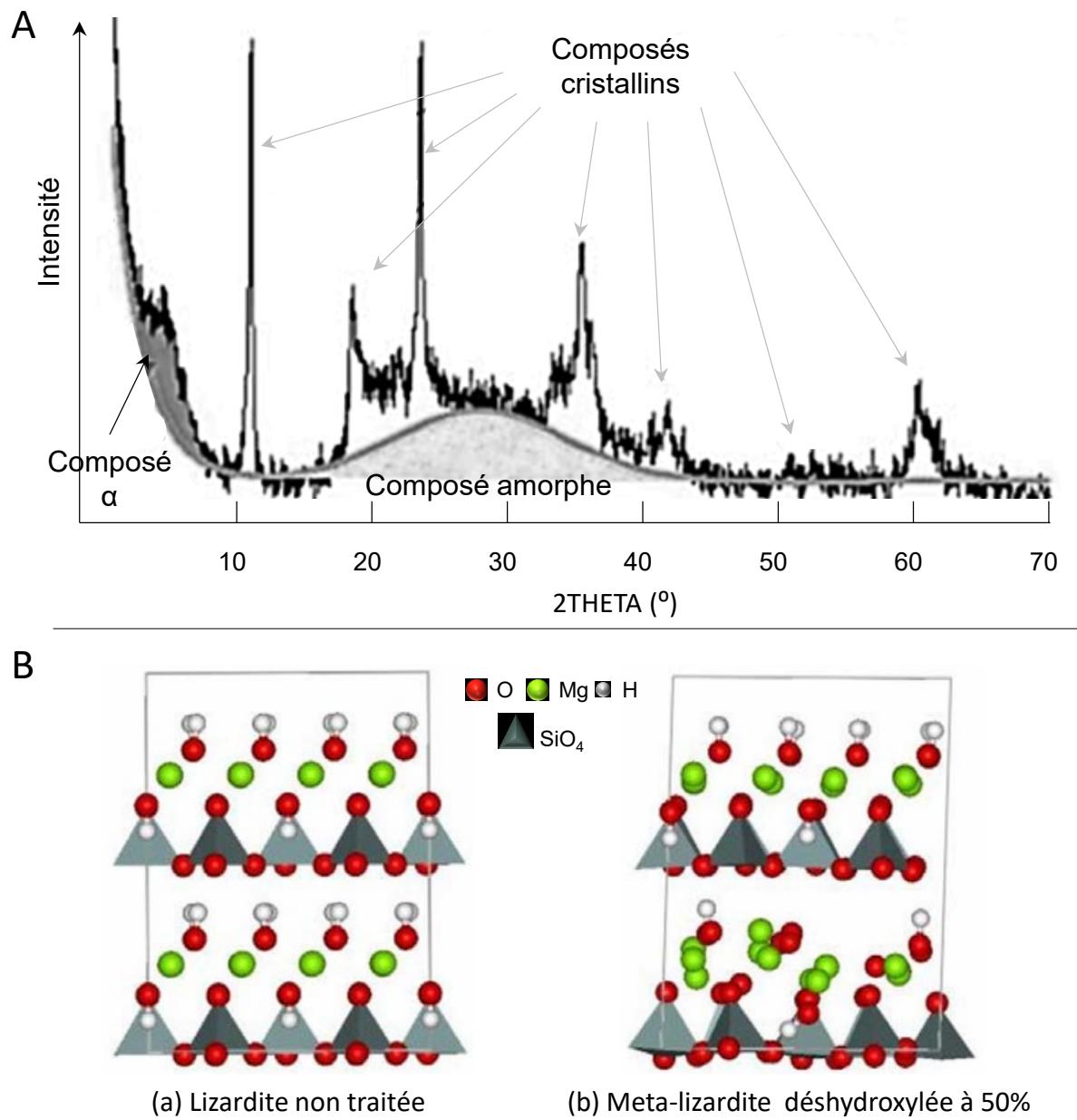


Figure 2.6 (A) Diffractogramme de lizardite montrant la formation des phases amorphes au cours du traitement thermique modifié d'après McKelvy et al. (2004). (B) Effet de la déshydroxylation sur la structure de la lizardite modifiée d'après McKelvy et al. (2002)

2.4.2 Activation thermique et carbonatation

La réaction de carbonatation présente un facteur limitant majeur : la disponibilité du Mg^{2+} lors de la dissolution de la serpentine. Le traitement thermique, par le processus de déshydroxylation, agit sur le second point. En effet, comme il a été vu auparavant (Section 2.3.2) le magnésium est situé à deux positions au sein de la structure de la serpentine, soit (i) lié aux tétraèdres de silice par les oxygènes apicaux ou (ii) lié aux groupes hydroxyles (Figure 2.7). Ainsi, la déshydroxylation permet d'augmenter la disponibilité des Mg^{2+} présents selon le deuxième cas.

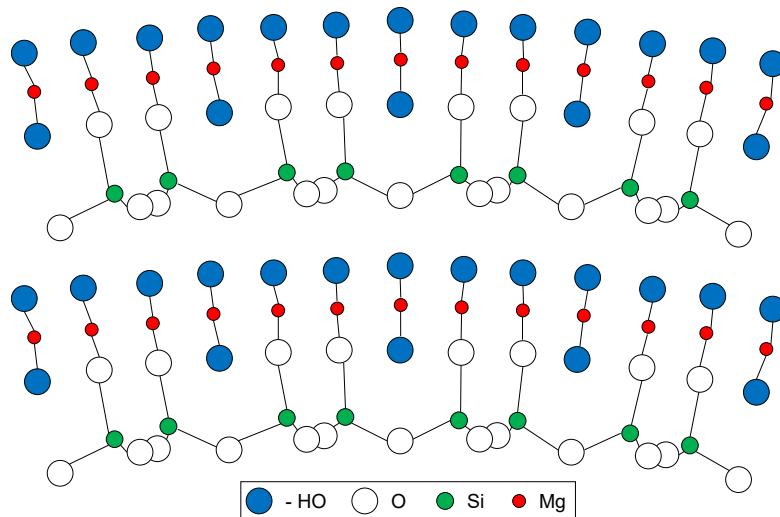


Figure 2.7 Représentation schématique de la structure d'un chrysotile avec la superposition de couche tétraédrique (Si-O) par des couches octaédrique (Mg-OH) modifié d'après Jolicoeur et Duchesne (1981)

En conséquence, plus l'activation thermique est efficace plus la proportion de Mg^{2+} lixivie sera importante au cours de la réaction de carbonatation. Par ailleurs, le taux de dissolution est variable selon le type de silicate magnésien en augmentant suivant l'ordre subséquent : enstatite, serpentine, puis forsterite (Dlugogorski et Balucan, 2014). Lorsque la serpentine est traitée thermiquement, son taux de dissolution tend à augmenter et à dépasser celui de la forstérite (Mann, 2014). Ainsi, il est recommandé de définir les conditions optimales de traitement thermique afin d'éviter la formation de ces phases, puisque cela définira l'efficacité de la carbonatation. Le lien entre l'activation thermique et la réaction de carbonatation a auparavant fait l'objet de nombreuses études, dont certains résultats sont présentés dans la Table 2.1 et détaillés dans la revue de littérature proposée par Dlugogorski et al. (2014).

Partie 1. Synthèse

Table 2.1 Synthèse des études antérieures portant sur le traitement thermique de la serpentine et son impact sur les résultats de la carbonatation

Auteurs	Conditions de traitement	Conditions de dissolution	Observations et Résultats
Fouda et al. (1996)	Entre 700 et 800 °C pendant 1 à 3 h	Extraction avec l'acide sulfurique	36 % d'extraction supplémentaire de Mg ²⁺
McKelvy et al. (2004)	TGA/DTA 2 °C/min jusqu'à 1 000 °C	0,64 M NaHCO ₃ + 1,0 m NaCl avec CO ₂ supercritique	Carbonatation est favorisée par la présence de métaserpentine
Gerdemann et al. (2003)	630 °C pendant 120 min en conditions oxydantes et sous atmosphère de CO ₂	Réacteur à 155 °C et 15,2 MPa pendant 1 h, dans 1M de NaCl et 0,64M de NaHCO ₃	Conversion carbonates de 40 % sous atmosphère oxydante. L'atmosphère CO ₂ n'augmente pas les rendements de carbonatation
O'Connor et al. (2005)			
Maroto-Valer et al. (2005)	Activation par vapeur à 650 °C	Carbonatation à 155 °C et 126 atm pendant 1 h	Conversion de près de 60 %
Li et al. (2009)	10 °C /min jusqu'à 950 °C	Extraction à l'acide chlorhydrique à 90 °C pendant 2 h	Le meilleur taux d'extraction est obtenu avec traitement à 650 °C 30 min, plus grande proportion de phases amorphes formées
Boerrigter (2011)	650 °C pendant 1 h en lit fluidisé	Données non disponibles	Réduit la consommation d'énergie de 63 %
Fedorockova et al. (2012)	60 min entre 640 et 700 °C	Extraction à l'acide chlorhydrique pendant 5 min	Extraction de Mg ²⁺ 30 fois supérieur lorsque réalisé sur matériel calciné
Sanna et al. (2013)	30 °C /min jusqu'à 580 °C puis 10 °C /min jusqu'à 610 °C pour 30 min	140 °C pendant 60 min avec 2,8 M NH ₄ HSO ₄	Jusqu'à 80 % d'extraction de Mg ²⁺
Ghoora et al. (2014)	720 °C	Extraction avec de l'acide formique	Jusqu'à 66 % extraction de Mg ²⁺

2.4.3 Méthodes alternatives d'activation

Des méthodes d'activation alternatives ont été étudiées dans l'objectif de se substituer au traitement thermique dit conventionnel (en fournaise, four rotatif ou lit fluidisé). Le temps de résidence du matériel au cours d'un traitement traditionnel se mesure en dizaine de min (Li et al., 2009; McKelvy et al., 2004). Dans le but de réduire ce délai de traitement, d'autres technologies de traitement thermique ont été explorées.

La calcination « flash » (Mann, 2014) représente une alternative permettant de réduire considérablement les temps de résidence à quelques secondes pour des températures entre 1 000 et 1 300 °C. Cependant, ces temps très courts ne permettent pas au matériel de s'amorphiser, menant ainsi directement à la formation de forstérite et réduisant alors la disponibilité des ions Mg²⁺ pour la réaction de carbonatation.

L'utilisation des micro-ondes est reconnue pour être efficace sur l'inertage des fibres de chrysotile (Leonelli et al., 2006). De plus, il a été démontré qu'il est possible d'obtenir un matériel présentant près de 90 % de phases amorphes, pour des délais de l'ordre de quelques min (Silsbee et al., 2003). Pour un matériel traité sur plus de 4 min, les résultats en terme d'efficacité de la réaction de carbonatation sont similaires à ceux obtenus sur un matériel traité de manière conventionnelle (Bobicki et al., 2014; Bobicki et al., 2015). Toutefois, il a été prouvé que l'utilisation des micro-ondes sur un échantillon de serpentine pure ne permet pas d'atteindre les températures nécessaires à la déshydroxylation (Forster et al., 2018). Il est admis que la présence d'oxydes de fer, minéraux suscepteurs, peuvent améliorer ces résultats. Une augmentation de l'échelle de production telle qu'une plus grande quantité de matériel traité dans un four micro-ondes plus grand, permettrait de rendre le processus rentable au regard des résultats de carbonatation.

Par ailleurs, l'activation mécanique peut également être considérée dans le but d'améliorer la réactivité du matériel nécessaire à la carbonatation. Plusieurs études ont été menées sur l'influence d'un broyage à sec sur la réactivité de résidus miniers au cours de la carbonatation, toutefois ces études se concentrent sur l'olivine (Li et Hitch, 2015). D'autres études font état de changements dans les températures de déshydroxylation de la serpentine après un broyage de plusieurs minutes (Bloise et al., 2018; Drief et Nieto, 1999; Hrsak et al., 2008; Kim et Chung, 2002; Li et Hitch, 2015; Martinez, 1961; Rigopoulos et al., 2018). Par ailleurs, lorsque les particules de serpentine sont finement broyées, la réaction de déshydroxylation peut être favorisée et se produire à des températures moins élevées. En effet, au cours du broyage, les

Partie 1. Synthèse

liaisons entre les groupes hydroxyles et les atomes de magnésium peuvent être fortement altérées, leur permettant de se briser plus aisément lors du traitement thermique. Toutefois, la compaction des particules très fines peut empêcher les groupes hydroxyles, sous forme de vapeur, de sortir de la structure, limitant dans ce cas la réaction (Brindley et al., 1967; Dlugogorski et Balucan, 2014).

Enfin, la combinaison de plusieurs méthodes d'activation, comme le broyage et le traitement thermique ou encore l'utilisation d'ultrason précédent le traitement thermique, a déjà été étudiée (McKelvy et al., 2006; Pérez-Rodríguez et al., 2005). Cependant, afin d'obtenir une baisse dans les températures de déshydroxylation, il est nécessaire de traiter aux ultrasons le matériel pendant un minimum de 20 heures.

Bien que prometteuses, la plupart de ces approches peuvent s'avérer onéreuses et difficiles à mettre en œuvre d'un point de vue industriel. D'autre part, l'accessibilité des fours de cimenterie déjà présents sur les potentiels sites d'implantation du procédé ont orienté cette étude vers l'approfondissement du traitement thermique conventionnel.

2.5 Carbonatation minérale en voie aqueuse

La réaction de carbonatation entre le CO₂ et la serpentine en phase aqueuse se fait selon l'Équation 2.5 (Maroto-Valer et al., 2005) :

Équation 2.5 Carbonatation de la serpentine



Elle se produit en trois étapes : la mise en solution du CO₂, la lixiviation du magnésium puis la précipitation des carbonates.

2.5.1 Mise en solution du CO₂

La solubilité du CO₂ dans la solution peut être déterminée selon la loi de Henry, qui stipule que la pression partielle d'un gaz est égale au produit de la constante de Henry et de la concentration du gaz dans la solution. Dans le cas du CO₂, la relation est la suivante (Équation 2.6) (Stumm et Morgan, 1996) :

Équation 2.6 Loi de Henry

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = p_{\text{CO}_2} \times k_h$$

Partie 1. Synthèse

Le terme $[H_2CO_3^*]$ correspond à la concentration totale en CO_2 dissous selon l'Équation 2.7 :

Équation 2.7 Dissolution de $[H_2CO_3^*]$

$$[H_2CO_3^*] = [CO_2] + [H_2CO_3]$$

où k_h , la constante de Henry, a pour valeur $0.035 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$. De plus, k_h est dépendante de la température, en diminuant avec l'augmentation de la température, réduisant ainsi la solubilité du CO_2 .

La mise en solution du CO_2 dans l'eau se fait selon les équations suivantes (Stumm et Morgan, 1996) (Équation 2.8) :

Équation 2.8 Mise en solution du CO_2

- (a) $CO_{2(g)} = CO_{2(aq)}$
- (b) $CO_{2(aq)} + H_2O \rightarrow H_2CO_3 (K_H)$
- (c) $H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+ (K_1)$
- (d) $HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2-} + H^+ (K_2)$

Au contact avec l'eau, le CO_2 gazeux passe sous forme aqueuse (Équation 2.8a). L'acide carbonique H_2CO_3 est ensuite formé (Équation 2.8b - Figure 2.8). Par la suite, l'acide carbonique libère un proton H^+ pour produire l'ion bicarbonate HCO_3^- (Équation 2.8c) puis carbonate CO_3^{2-} (Équation 2.8d). La mise en solution du CO_2 entraîne donc une diminution du pH, comme le montre la Figure 2.8. L'équilibre entre les espèces carbonatées dépend donc du pH. À 25°C , le dioxyde de carbone sera dominant à pH acide ($pH = 4,4$). L'ion bicarbonate (HCO_3^-) coexiste avec le CO_2 autour d'un pH neutre ($pH = 6,4$, pK_1) puis coexiste avec l'ion carbonate (CO_3^{2-}) à un pH plus basique ($pH = 10,3$, pK_2). Enfin, l'ion carbonate domine à un pH très basique ($pH = 12,3$).

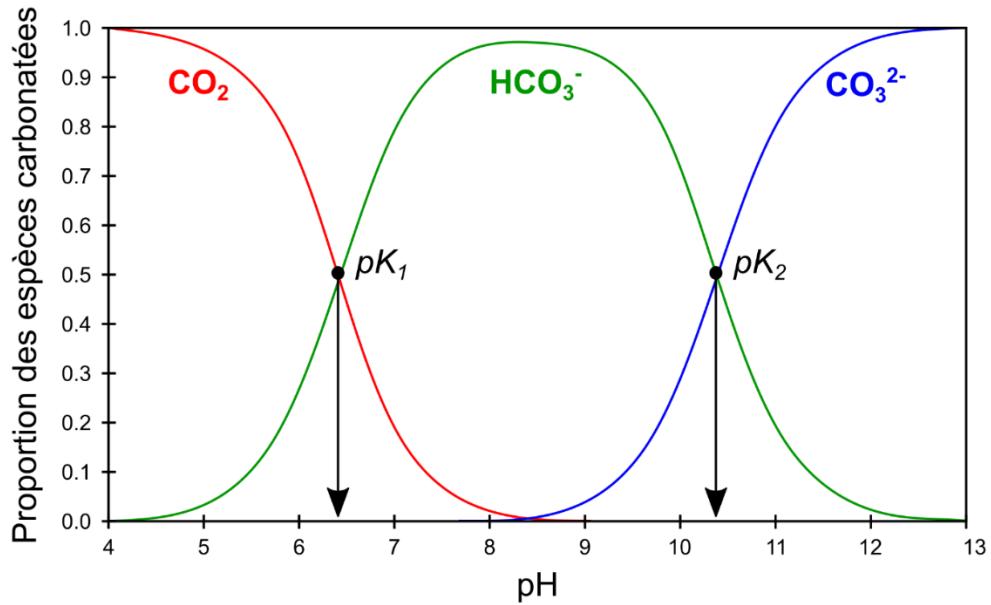


Figure 2.8 Diagramme d'équilibre des espèces carbonatées (Pironin, 2004), $pK_1 = 6,4$ et $pK_2 = 10,3$

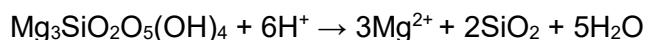
2.5.2 Dissolution de la serpentine

2.5.2.1 Serpentine brute

La cinétique de dissolution d'un minéral peut être contrôlée par (i) la diffusion des réactifs à travers la surface des particules où le taux de dissolution correspond à la vitesse de transport des réactants (ii) le taux de détachement des réactants de la surface des particules où le taux de dissolution suit une loi d'ordre zéro (iii) les deux phénomènes précédents (Stumm et al. 1996). Dans le cas de la serpentine, il a été observé que la dissolution est essentiellement contrôlée par la diffusion des réactifs (Gao et al., 2014; Teir et al., 2007). La dissolution de la serpentine tend à suivre le modèle de réduction des particules (« shrinking core model ») (Levenspiel, 1999; Teir et al., 2007). La dissolution se produit alors à la surface avant de se déplacer vers l'intérieur des particules. Les particules peuvent rester intactes, sans changement de taille ou bien se réduire jusqu'à leur disparition (Levenspiel, 1999).

La disponibilité du magnésium (Mg^{2+}) pour la réaction de carbonatation dépend de la dissolution de la serpentine. Cette dernière se fait selon l'Équation 2.9, définie par Stumm et al. (1996) :

Équation 2.9 Dissolution de la serpentine



Partie 1. Synthèse

Luce et al. (1972) établit que la dissolution de la serpentine est d'abord produite par un échange initial, relativement rapide, des ions magnésium (Mg^{2+}) de surface avec les protons (H^+), suivi par une longue période d'échange de protons accompagnée de l'extraction du magnésium et du silicium interne à la structure de la serpentine. Sur une plus longue période, les quantités de silicium et de magnésium dissous deviennent proportionnelles au temps : sur le long terme, la dissolution est alors congruente (Luce et al., 1972). De plus, Bales et al. (1985) ont déterminé que chaque groupe hydroxyle (OH) ou oxygène (O) présent à la surface de la structure sont des sites potentiels d'accroche de protons.

Toutefois, une lixiviation préférentielle des ions Mg^{2+} de la couche octaédrique se fait par rapport aux ions Si^{4+} de la couche tétraédrique (Lin et Clemency, 1981). La liaison Mg-O se brise plus facilement sous l'attaque de protons, rendant la couche octaédrique deux fois plus soluble que la couche tétraédrique (Oelkers, 2001; Rosso et Rimstidt, 2000). Par conséquent, lors de la dissolution de la serpentine, le rapport stœchiométrique Mg/Si est largement supérieur à 1,5 (Lin et Clemency, 1981; Luce et al., 1972), permettant au magnésium de sortir de la structure en laissant la silice à l'intérieur (Teir et al., 2007).

Par ailleurs, Luce et al. (1972) ont établi que plus la solution est acide, plus la dissolution sera réalisée rapidement. Comme l'ont démontré Bales et al. (1985), le pH joue un rôle important dans la dissolution de la serpentine (Figure 2.9). En effet, ces auteurs ont déterminé que le taux de dissolution, noté r , est dépendant du pH et donc de la concentration en protons H^+ , selon l'équation précédente (Équation 2.10). Par ailleurs, lorsque le pH dépasse 9, la quantité lixiviee de magnésium tend à décroître.

Équation 2.10 Taux de dissolution de la serpentine

$$r = k_1' [H^+]^n$$

où k_1' dépend du mécanisme de dissolution, de la surface spécifique et du potentiel de charge à la surface du matériel et n corresponds à l'ordre de la réaction. Bales et Morgan (1985) le définisse à 0,24, tandis que Daval et al. (2013) le donne à 0,53. Ils définissent k_1' comme étant égale à $10^{-9.63} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Ces trois paramètres sont considérés comme étant invariables pour un pH compris en 7 et 10 (Bales et Morgan, 1985).

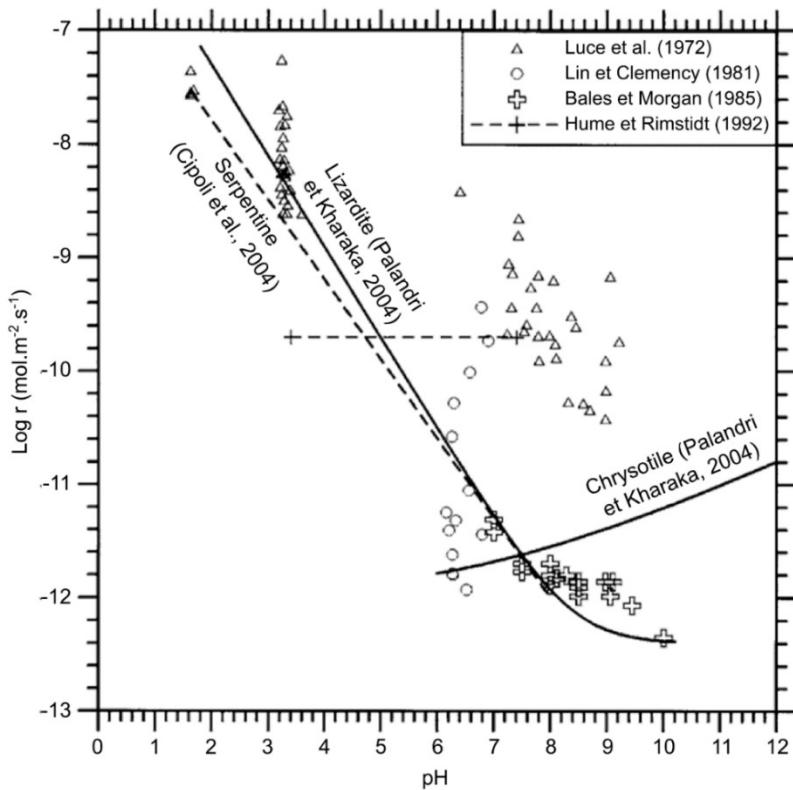


Figure 2.9 Logarithme du taux de dissolution r des serpentines en fonction du pH (Marini, 2007)

Δ : Données de Luce et al. (1972) sur la lizardite, O : Données de Lin et Clemency (1981) sur l'antigorite, + : données de Bales et Morgan (1985) sur le chrysotile.

2.5.2.2 Serpentine traitée thermiquement

Le traitement thermique produit des modifications majeures sur la structure cristalline de la serpentine avec la formation de produits amorphes, dont les ratios Mg/Si diffèrent grandement de la serpentine brute mais aussi entre eux. Ainsi, les mécanismes de dissolution observés pour la serpentine brute ne peuvent pas s'appliquer entièrement à ce type de matériel (Hariharan et al., 2014; Hariharan et al., 2013). Deux étapes ont également été observées lors de la dissolution d'une serpentine déshydroxylée : une première très rapide, suivie d'une seconde plus lente, pouvant être liées aux deux phases amorphes formées au cours de la déshydroxylation (Werner et al., 2014). La proportion de magnésium lixiviable semble être limitée à celle disponible lors de la première étape. Le modèle de réduction des particules peut être appliqué à la dissolution de la serpentine traitée thermiquement (Farhang et al., 2017). La réaction se divise en trois étapes : (i) les protons attaquent la surface des particules très fines provoquant la formation de fissures, (ii) une fraction du matériel se dissout menant à la lixiviation d'une partie du Mg^{2+} puis (iii) le front

Partie 1. Synthèse

de dissolution continue sa progression vers le centre des particules menant à la réduction des particules. Le matériel résultant présente une forte porosité.

2.5.3 Précipitation des carbonates

La dernière étape de la réaction de carbonatation correspond à la précipitation des carbonates à partir de la solution chargée en ions magnésium et en ions bicarbonates, suite à la dissolution de la serpentine. La nature du carbonate précipité dépend des conditions de température et de pression partielle durant lesquelles se produit cette précipitation (Hänchen et al., 2008).

3 HYPOTHÈSES ET ORIGINALITÉ

La déshydroxylation et le traitement thermique de la serpentine comme promoteur de la dissolution du matériel au cours de la réaction de carbonatation a fait l'objet de nombreuses études antérieures. Son importance et son rôle clé dans le procédé de carbonatation minérale ont été démontrés et des conditions de traitement sont recommandées dans le but d'augmenter les rendements. Ces études ont mis en évidence l'importance de la formation de méta-serpentine lors du traitement thermique dans le but d'améliorer la dissolution du matériel. La détermination des meilleures conditions de traitement thermique a été réalisée pour des dissolutions utilisant des acides forts (Fedoročková et al., 2012; Li et al., 2009) ou faibles (Ghoorah et al., 2014), souvent à une haute pression et haute température. Ces conditions de réaction tendent à grandement favoriser la dissolution du matériel. Or, l'originalité du procédé INRS réside dans l'utilisation de gaz industriel dilué (18,2 vol % de CO₂), à faible pression (10,5 bars) et à température ambiante (22 ± 3 °C). L'activation thermique joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la dissolution et la disponibilité du magnésium en brisant la structure de la serpentine. Plusieurs facteurs contrôlent les transformations minéralogiques du matériel au cours du traitement thermique et donc son efficacité : la température, le temps de résidence, la taille des particules et le type de four. L'originalité des présents travaux réside dans l'utilisation de résidus miniers issus de l'exploitation du chrysotile de la région de Thetford Mines pour la carbonatation minérale par voie aqueuse, utilisant un gaz industriel dilué et dans l'adaptation des conditions d'activation thermique au matériel et au procédé de carbonatation développé par l'équipe e-CIA de l'INRS.

Ainsi, l'hypothèse suivante est posée : il est possible de prédire le comportement au cours de la lixiviation, du matériel activé thermiquement en fonction de l'assemblage minéralogique de ce dernier. Ainsi, une étude approfondie des facteurs influençant l'activation thermique de la serpentine en vue de la carbonatation minérale en voie aqueuse peut permettre d'améliorer les rendements de lixiviation du magnésium au cours de la réaction et, ainsi, augmenter les rendements du procédé. Les objectifs de cette étude sont les suivants :

1. Différencier et quantifier les phases amorphes formées au cours de la déshydroxylation ;
2. Déterminer l'influence de la taille des particules, la température, le temps de résidence et le type de four sur l'activation thermique de la serpentine ;
3. Évaluer l'impact de ces facteurs sur la dissolution de la serpentine au cours de la réaction de carbonatation minérale utilisant un gaz dilué à 18.2 wt % CO₂.

4 MÉTHODOLOGIE

4.1 Préparation

Le matériel a été directement prélevé sur les haldes de résidus de la mine Jeffrey (section 2.3.1). Une série de traitements préliminaires a été requise afin de le préparer pour les essais de traitement thermique, puis de dissolution. La nécessité de ces étapes préparatoires a été validée lors de la campagne de pilotage (Kemache et al., 2014; Kemache et al., 2017a; Kemache et al., 2016a; Mouedhen, 2015). Il est donc requis d'éliminer les fibres de chrysotile restantes, puis de séparer les oxydes de fer et de chrome du matériel. La séparation de ces éléments a pu être réalisée dans les conditions similaires au pilotage en utilisant la table de Wifley. L'élimination des fibres, quant à elle, n'a pas pu être réalisée avec une spirale comme lors du projet pilote, du fait de la faible quantité de matière. Les détails de ces étapes de préparation sont donnés dans ce chapitre.

4.1.1 Élimination des fibres

Afin de réduire les risques sanitaires liés à la manutention de matériel contenant des fibres, ces dernières ont été éliminées du matériel. Pour ce faire, le matériel a été entièrement immergé dans l'eau, puis fortement agitée. En raison de leur structure tubulaire creuse, les fibres tendent à remonter à la surface. La couche chargée en fibres se formant à la surface de la pulpe a alors été écopée jusqu'à élimination « visuelle » des fibres. Le matériel restant a ensuite été filtré et séché. Une inspection visuelle a été de nouveau réalisée afin de s'assurer de l'absence quasi-complète des fibres. Cette extraction des fibres ne prétend pas être parfaite mais permet tout du moins d'éliminer une majorité des fibres restantes dans le résidu.

4.1.2 Séparation gravimétrique

Les oxydes de fer sont séparés du matériel pour des raisons commerciales. En effet, sur le marché, un concentré de magnétite peut s'afficher jusqu'à 67 US\$/tonne (Trading economics, 2018). Les oxydes de fer et de chrome présentent une densité moyenne proche de 5 g/cm³ (magnétite : 5,2, hématite : 5,2 et chromite : 4,5-4,8), alors que les minéraux du groupe serpentine affichent une densité proche de 2,6 g/cm³ (chrysotile 2,6, lizardite : 2,6 et antigorite : 2,5-2,6). Ainsi, la séparation gravimétrique semble être la méthode la plus efficace pour séparer ces deux groupes de minéraux en raison de leur importante différence de densité. La table de Wifley, de la famille des tables à secousses, a été choisie pour effectuer cette séparation. Elle

Partie 1. Synthèse

est alimentée en eau et en matériel par un débit constant ayant été optimisé par Kemache et al. (2014). Les secousses générées par la table et l'écoulement de l'eau permettent de séparer les particules en sept fractions, des particules les plus légères (fraction 1) jusqu'aux plus lourdes (fraction 7) ; les fractions 4 et 5 représentant les particules mixtes. Un premier essai sert d'étape d'ébauchage. À la suite de cet essai préliminaire, les fractions 1 à 3 subissent un second essai d'épuisement. Les densités finales de chaque fraction sont ensuite mesurées à l'aide d'un pycnomètre à hélium. Les densités des fractions 1 à 3 doivent être inférieures à 2,7, alors que les densités des fractions 4 à 7 supérieures à 4. La suite de l'étude est réalisée sur un mélange des fractions 1, 2 et 3.

4.1.3 Broyage

Le matériel a été divisé en deux parts à l'aide d'un diviseur à rifles. Une première part est conservée tel quel et représente l'échantillon grossier. L'autre part a été broyée à l'aide d'un broyeur à anneaux Retsch RS200 pendant 5 min à 1 000 RPM. La distribution granulométrique a été finalement mesurée à l'aide d'un granulomètre laser de type LA-950V2 de Horiba.

4.2 Caractérisation

4.2.1 Distinction des polymorphes

Étant polymorphes, la lizardite, le chrysotile et l'antigorite possèdent la même composition chimique et la même structure cristalline générale. Ainsi, ni l'analyse chimique, ni la diffraction des rayons-X ne peuvent permettre d'identifier le polymorphe de la serpentine constituant majoritairement l'échantillon. Or, plusieurs études (Lewis et al., 1996; Rinaudo et al., 2003) ont montré qu'il est possible de les distinguer par la spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman repose sur l'effet du même nom. Ce dernier est un phénomène de diffusion de la lumière monochromatique (de type laser) reçue par la matière qui fournit ainsi une caractérisation de la structure moléculaire du matériel. Il existe deux types de diffusion dans ce cas (Smith et Dent, 2013) :

- Une diffusion élastique sans modification de fréquence : dite de Rayleigh ;
- Une diffusion avec un changement de fréquence, appelée diffusion de Raman, considérée comme inélastique et causée par le transfert net d'énergie entre le photon incident et la molécule.

Partie 1. Synthèse

Dans le cas de la diffusion de Raman, la lumière diffusée n'a plus la même longueur d'onde que la lumière incidente. Il existe alors deux cas :

- Les bandes de Stockes : la lumière est décalée vers une plus grande longueur d'onde, accompagnée d'une excitation vibrationnelle ;
- Les bandes d'anti-Stockes : la lumière est décalée vers une plus petite longueur d'onde, accompagnée d'une désexcitation vibrationnelle.

La spectrométrie Raman se concentre sur les bandes de Stockes.

En se basant sur ses analyses ainsi que sur les études antérieures, Rinaudo et al. (2003) ont défini un protocole d'identification des trois phases. Le chrysotile peut être distingué de la lizardite par l'absence (identifiant le chrysotile) de bande de vibration du groupe OH-Mg-OH dans la région 550-500 cm⁻¹ du spectre. De plus, la lizardite et l'antigorite présentent des bandes SiO₄-AlO₄ dans la région 550-500 cm⁻¹ alors que le chrysotile n'en montre pas. La lizardite et le chrysotile arborent une bande de vibration de la liaison Si-O dans la région 1 090-1 105 cm⁻¹, alors que l'antigorite montre une bande de vibration de la liaison Si-O-Si dans la région 1 050 cm⁻¹.

4.2.2 Identifications et quantifications des phases minérales

L'identification des phases minérales présentes dans les échantillons a été faite avec la diffraction des rayons-X. Un aliquot de 1,6 g du matériel a été mélangé à 0,4 g de corindon pur (Al₂O₃), représentant un standard interne de 20 wt % de la masse. Le matériel a ensuite été broyé pendant 7 min avec des pellets d'agathe dans un microniseur McCrone dans le but de l'homogénéiser. Les diffractogrammes ont été obtenus sur une durée de 30 min entre 3 ° et 80 ° 2θ. Le pas d'analyse a été fixé à 0.3 ° 2θ pour 7 ° sec par analyse. Ces analyses ont été réalisées à l'Université de Colombie britannique (UBC) sur un diffractomètre Siemens D5000 de type Bragg-Brentano Θ-2Θ, utilisant des radiations CuKα (40 kV, 40 mA). L'identification des pics a été effectuée à l'aide du logiciel DIFFRACplus EVA de Brucker, utilisant la base de données ICDD PDF-2.

La quantification des phases est disponible grâce à l'application de la méthode établie par Rietveld (Bish et Howard, 1988; Pawley, 1981; Raudsepp et al., 1999; Rietveld, 1969). Cette dernière se base sur un facteur de calibration dérivé de la masse et du volume de la maille élémentaire de chaque phase identifié sur le diffractogramme. La quantité d'une phase au sein d'un mélange est définie par l'équation suivante (Équation 4.1) (Hill et Howard, 1987) :

Partie 1. Synthèse

Équation 4.1 Quantification des phases selon Rietveld

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_i S_i(ZMV)_i}$$

où S, Z, M et V sont respectivement le facteur d'échelle de Rietveld, le groupe d'espace, la masse d'unités de formule et le volume de l'unité cellulaire.

La méthode Rietveld seule est restreinte aux phases cristallines dont les paramètres Z, M et V sont parfaitement connus (Scarlett et Madsen, 2006). Toutefois, la méthode dite PONKCS (Partial Or No Known Crystalline Structure) développée par Scarlett et Madsen (2006), basée sur la méthode de Pawley (1981), permet de quantifier les structures partiellement connues voire inconnues. Trois cas de figure sont identifiés :

1. Les informations concernant la structure sont entièrement connues : la méthode Rietveld s'applique simplement ;
2. Les informations concernant la structure sont partiellement connues. Seules le groupe d'espace et les dimensions de l'unité cellulaire sont connus. La méthode de Scarlett et Madsen (2006) détermine que les informations manquantes peuvent être déduites en mesurant l'intensité des pics sur le diffractogramme de la phase pure (ou majoritaire au sein du mélange) concernée. Un standard dit « interne » est ajouté en concentration connue à la phase pure, dans le but d'obtenir une intensité de « référence » ;
3. Les informations concernant la structure sont toutes inconnues. La méthode de Scarlett et Madsen (2006) s'applique comme dans le cas (2).

Du fait de sa structure en feuillets, la serpentine peut présenter une structure différente de sa structure cristalline idéale, la rendant difficile à quantifier par la méthode Rietveld. Par conséquent, le point (2) peut alors être appliqué. Un échantillon standard de chrysotile pur (90 wt % mélangé à 10 wt %) de fluorite dont la composition est parfaitement connue (Wilson et al., 2006) est utilisé afin de calibrer le modèle PONKCS. La masse de la maille élémentaire est calibrée grâce aux raffinements Rietveld. Les pics de chrysotile sont ajustés selon la méthode définie par Le Bail (2005). Les paramètres de la maille élémentaire et le groupe d'espace sont extraits de Falini et al. (2004). Enfin, le modèle PONKCS généré pour la serpentine peut être utilisé dans la méthode Rietveld comme un fichier d'informations cristallographiques (CIF files) dans le logiciel TOPAS de Brucker®.

4.2.3 Chimie

Les analyses chimiques ont été effectuées à l'aide d'un ICP de type AES dans une matrice d'acide nitrique à 5 %. Les solides ont été fusionnés selon la méthode Claisse à l'aide de métaborate de lithium (Tertian et Claisse 1982). Les liquides issus de la carbonatation (obtenus après filtration de la pulpe) ont été échantillonnés pour l'analyse à l'ICP directement acidifiés avec 0,5 % d'acide nitrique.

4.3 Dispositifs expérimentaux

4.3.1 Traitement thermique

4.3.1.1 Essais progrades

Les essais de type prograde ont été réalisés dans un four à moufle M-525 Series II® de NEYO. Deux thermocouples à sondes K ont été insérés dans le four afin de mesurer à la fois la température à l'intérieur de la fournaise et la température au sein du matériel.

Pour ce faire, l'une des deux sondes a été plongée à 3 cm au cœur du matériel, placé dans un poêlon de 10 cm de diamètre et 5 cm de profondeur (Figure 4.1). Deux granulométries sont testées : fine ($d_{90} \pm 70 \mu\text{m}$) et grossière ($d_{90} \pm 700 \mu\text{m}$). Les températures sont relevées toutes les 2 min jusqu'à ce qu'elles atteignent 750 °C. Les courbes de calibration des deux sondes sont présentées à la Figure 4.2.



Figure 4.1 Fournaise M-525 et poêlon utilisés pour les essais de traitements progrades

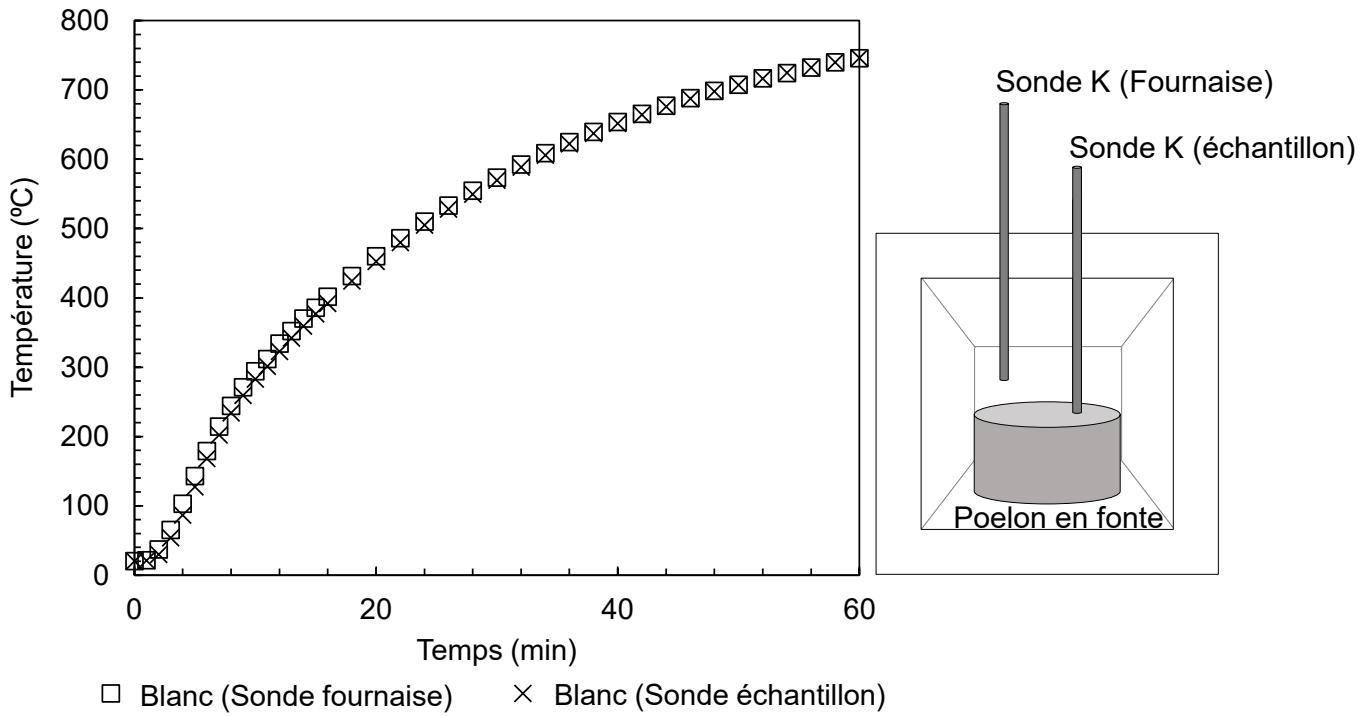


Figure 4.2 Courbes de calibration des sondes thermocouples (gauche) et montage expérimental (droite)

4.3.1.2 Essais isothermaux statiques

Les essais de traitement thermique statiques ont été réalisés dans un four à moufle de laboratoire de type Furnatrol 133® de Thermolyne Subron Corporation (Figure 4.3). Les essais ont été effectués à température constante, une phase de préchauffage de la fournaise était alors requise.

La matière a été pesée (20 g par essai) puis placée dans un poêlon en fonte de 20 cm de diamètre avant d'être introduite dans le four. Le temps de traitement était défini par l'essai. À la fin de l'essai, le poêlon était sorti de la fournaise, puis de nouveau pesé. La différence de masse est interprétée comme étant la perte de masse due à la déshydratation ou à la déshydroxylation, selon les conditions opératoires.



Figure 4.3 Fournaise statique conventionnelle Furnatrol 133® et le poêlon utilisés pour les essais isothermaux

Le temps de résidence, la température et la granulométrie de l'échantillon peuvent être ajustés selon les besoins. La Table 4.1 résume les conditions opératoires testées : trois températures (550, 650 et 750 °C), trois temps de résidence (15, 30 et 60 min) et deux granulométries (fine : $d_{90} \pm 70 \mu\text{m}$ - F et grossière : $d_{90} \pm 700 \mu\text{m}$ - G) ont été testés.

Table 4.1 Paramètres des essais de traitements thermiques en fonction de la granulométrie du matériel (F – Broyé, G – Non broyé)

Paramètres	550 °C		650 °C		750 °C	
15 min	F	G	F	-	F	G
30 min	-	-	F	G	F	-
60 min	F	G	F	G	F	G

4.3.1.3 Essais isothermaux dynamique

Les essais de traitement thermique dynamiques ont été réalisés dans un chauffe tube de type Linberg Blue M de ThermoScientific® dans lequel était inséré un tube de quartz de 2,5 cm de diamètre et 80 cm de long (Figure 4.4). L'ensemble était monté à la température souhaitée de l'essai, puis 15 g de matériel ont été insérées dans le tube. Une rotation de 360° de ce dernier était effectuée toutes les 30 sec. À la fin de l'essai, le four était arrêté et ouvert afin de laisser le tube refroidir pour 10 min avant la collecte du matériel traité. Ce dernier était pesé avant et après le traitement. Deux températures, 650 et 750 °C à des temps de résidence respectifs de 30 et 15 min ont été testées.

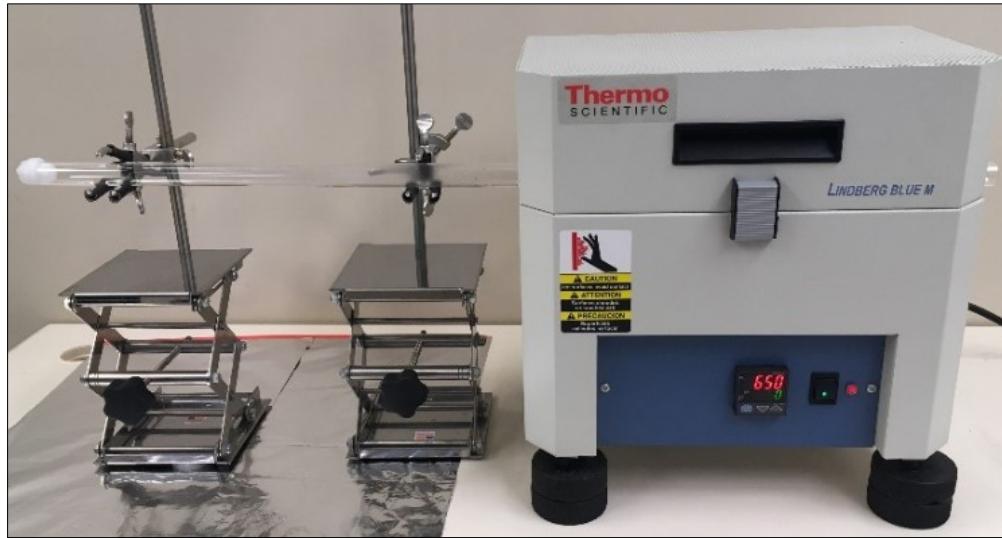


Figure 4.4 Four rotatif avec le tube en verre de 2,5 cm de diamètre

4.3.2 Dissolution du matériel

La dissolution du matériel avant et après traitement thermique a été étudiée selon deux schémas expérimentaux : (i) dans les conditions du procédé de carbonatation (moyenne pression et basse température) développé au sein de l'équipe de recherche de l'INRS en mode batch et semi-continu ; (ii) dans les conditions de dissolution en continu (FT-TRA) développées au sein de l'équipe de recherche de UBC (De Baere, 2015) à pression atmosphérique et température ambiante.

4.3.2.1 Carbonatation en mode batch

La réaction de carbonatation a été effectuée au sein d'un réacteur de 300 mL modèle 4561 de Parr Instrument Company (Figure 4.5). Les essais ont été réalisés avec un gaz synthétique de composition 4,0 vol % O₂ et 18,2 vol % CO₂ balancé avec N₂, simulant un gaz issu des cheminées de cimenteries. La pulpe a été fixée à 15 % de solides, soit 75 mL d'eau pour 11,25 g de matériel, comme défini par Pasquier et al. (2014a). Un batch de gaz de 150 PSI a été introduit dans le réacteur scellé et réagi avec la pulpe agitée à 600 RPM pendant 15 min à température ambiante 22 ± 3 °C. À la fin du premier batch, le gaz restant a été échantillonné à l'aide d'une poche d'échantillonnage de gaz, puis la proportion de CO₂ restant a été mesurée à l'aide d'un analyseur infrarouge de CO₂, modèle 906 de Quantek Instrument. Un deuxième batch de gaz a été inséré et réagi avec la pulpe pendant 15 min. À la fin de ce deuxième batch, le gaz a été de nouveau échantillonné et analysé. Le réacteur a ensuite été ouvert et la pulpe était filtrée afin d'obtenir la phase liquide, dont la composition chimique a été analysée (Figure 4.5).

4.3.2.2 Carbonatation en mode semi-continu (6 à 12 batches)

Dans un mode semi-continu, le mode batch a été répété 3 à 6 fois afin d'obtenir un total de 6 à 12 batches de gaz. Le matériel solide a été réutilisé dans chacune des batches, alors que la phase liquide a été renouvelée tous les deux batches de gaz (Figure 4.6).

Dans le cas d'une série de 12 batches, le solide était broyé pendant 1 min à 700 RPM dans un broyeur à anneaux de type Retsch RS200® à la fin du sixième dans le but d'éliminer la couche de silice se formant autour des grains puis le matériel est réutilisé pour six autres batches.

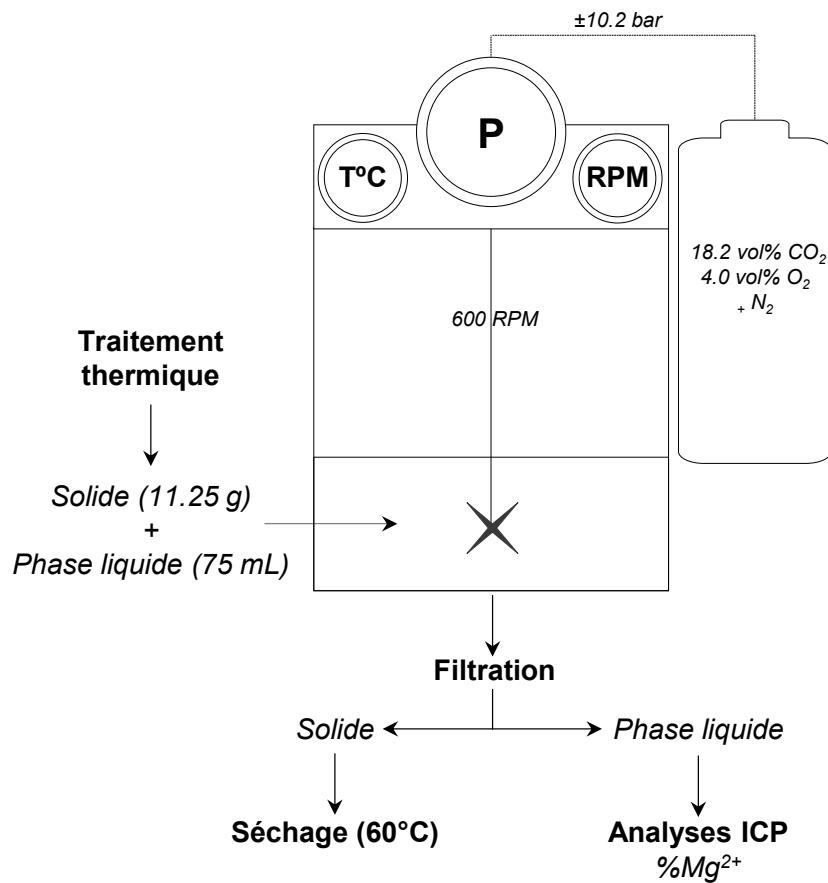


Figure 4.5 Schéma du montage expérimental des essais en batch

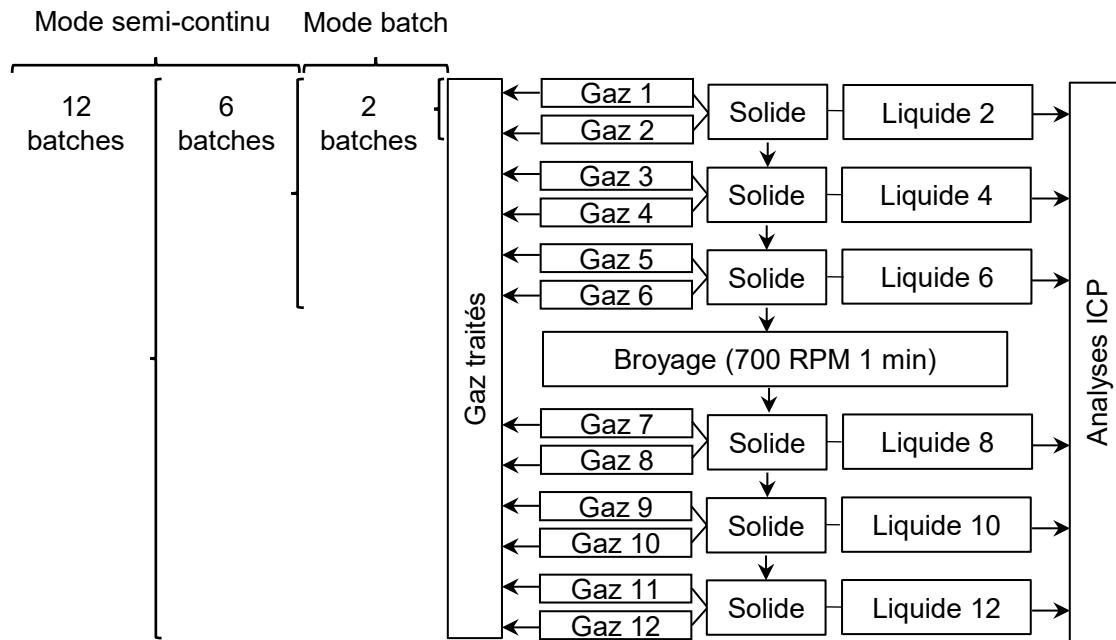


Figure 4.6 Diagramme de procédé des essais réalisés en 2, 6 et 12 batches

4.3.2.3 FT-TRA : “ Flow-throught time resolved analysis ”

La dissolution du matériel à pression atmosphérique et température ambiante a été réalisée à l'aide du dispositif expérimental développé par De Baere (2015), permettant de suivre la lixiviation du magnésium et de la silice du matériel (Figure 4.7). Une fraction représentative de l'échantillon (500 mg) était placée dans une cellule à débit continu de 13 mm de diamètre (Millipore Inc. Type SLLGC13NL), montée entre deux électrovannes (NResearch Inc. Type 225T092C) contrôlées par ordinateur. L'éluent était composé de 10 L d'eau déminéralisée où a été fait buller du dioxyde de carbone à 10,0 % jusqu'à l'équilibre. L'éluent a ensuite été pompé à l'aide de pompes à gradient jumelées de type Dionex ICS-3000 à un débit (Q) de 1 mL par minute contrôlées à l'aide du logiciel Chromeleon® Chromatography System. L'utilisation de pompes jumelées permet la réalisation de deux expériences en parallèle pouvant être des duplicitas ou deux matériaux différents. L'effluent à la sortie de la cellule a été échantillonné pour l'analyse ICP-EOS toutes les 30 min au cours des deux premières heures, puis toutes les heures pendant 40 h et enfin toutes les 2 h pendant 38 h pour une durée totale d'expérience de près de 80 h. Le terme de l'expérience a été défini par l'atteinte des conditions stationnaires d'équilibre. Toutefois, pour l'échantillon traité à 750 °C durant 15 min, le volume total d'éluent prévu, c'est-à-dire 5 L, n'a pas permis d'atteindre cet état d'équilibre.

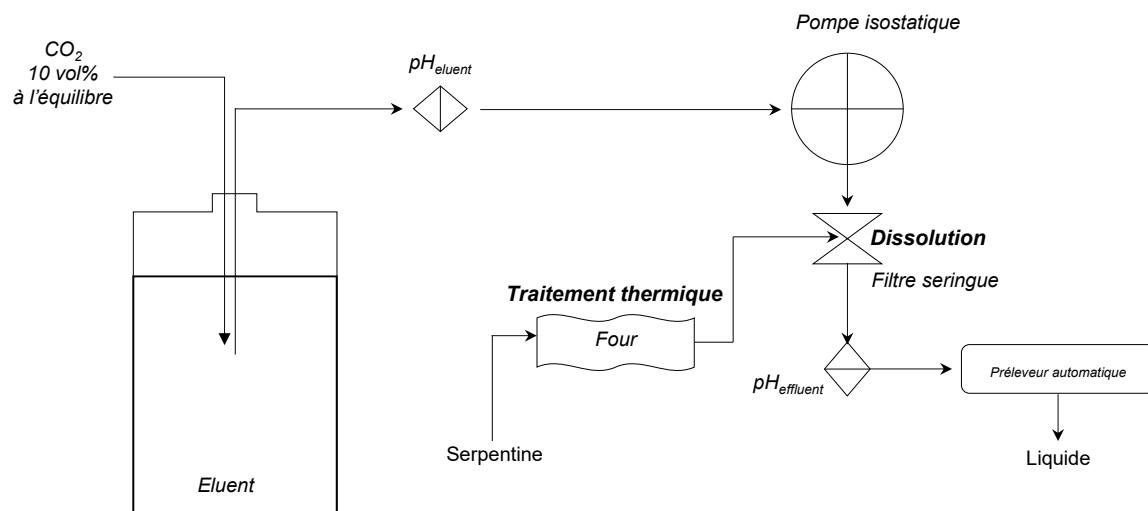


Figure 4.7 Schéma du montage expérimental des essais de dissolution en continu (FT-TRA)

4.3.3 Facteur d'évaluation de l'efficacité du traitement thermique

Afin d'évaluer les performances des traitements thermiques effectués, la proportion de magnésium lixivié au cours de la réaction de carbonatation suivant ce traitement a été calculée. En effet, l'action principale du traitement thermique s'effectue sur l'élimination des groupes hydroxyles comme précédemment expliqué (section 2.4), permettant aux atomes de magnésium d'être plus disponibles pour la lixiviation. Par ailleurs, il est admis que plus la proportion de magnésium lixivié lors de la carbonatation est importante, plus le traitement thermique est efficace pour la réaction en question.

Pour les essais de dissolution au sein du réacteur de carbonatation, la proportion de magnésium lixivée a été calculée selon l'Équation 4.2 :

Équation 4.2 Proportion de magnésium lixivié (Batch)

$$\%Mg = \frac{[Mg]_{liq} * V}{C_{Mg} * m}$$

Où $[Mg]_{liq}$ est la concentration de magnésium mesurée dans la phase liquide après carbonatation, exprimée en ppm, V est le volume de pulpe insérée dans le réacteur, exprimée en L, C_{Mg} est la concentration de magnésium initial mesurée dans le solide exprimée en ppm et m est la masse de solide utilisée pour la réaction exprimée en kg.

Partie 1. Synthèse

Au cours des essais de dissolution en continu, la proportion de magnésium lixivieré aux instants t (Équation 4.3) correspond aux concentrations cumulées de magnésium dans l'effluent total disponible aux instants t.

Équation 4.3 Proportion de magnésium lixivié (FT-TRA)

$$\%Mg_n = \frac{(\sum C_{fn} \times \sum V_n)}{[Mg_i]}$$

Par ailleurs, Pasquier et al. (2014a) ont démontré qu'il existe une relation linéaire entre la concentration de magnésium et le carbone inorganique dissous au sein du liquide post-carbonatation. Au pH de la solution, le CO₂ en solution va se dissoudre pour former des ions bicarbonate qui pourront par la suite se lier aux ions magnésium présents dans la solution. Ces derniers pourront alors précipiter sous forme de carbonates dans les conditions de température optimisées par Moreno Correia (2018), soit 80 °C pendant 30 min. Il a d'ailleurs été prouvé qu'il est possible d'atteindre 74 % de rendement de précipitation de carbonates avec un taux de lixiviation du magnésium de 14 % après deux batches de gaz (Moreno Correia, 2018).

De ce fait, il a été choisi de ne pas précipiter les carbonates à la suite de la réaction de carbonatation, mais d'utiliser la proportion de magnésium lixivié comme indicateur d'efficacité.

5 PRINCIPAUX RÉSULTATS

Dans cette section est détaillée la caractérisation du matériel brut avant traitement thermique. Les principaux résultats y sont également résumés mais les détails et discussion sont décrits en détails dans les chapitres suivants.

5.1 Caractérisation du matériel initial

5.1.1 Préparation du matériel

Les résidus d'usinage issus de l'exploitation de la mine Jeffrey, contiennent une importante proportion de fibres (près de 20 %, Table 5.1) bien que la majorité ait été éliminée par le procédé commercial. Les fibres restantes ont alors dû être éliminées au cours de la première étape de préparation de la matière.

Table 5.1 Élimination des fibres

Fraction	Initiale	Sans fibres	Fibres	Perte
Masse (g)	421	293,6	75,7	51,7
Proportion (%)	100	70	18	12

Par ailleurs, les résidus contiennent une importante teneur en oxydes de fer (magnétite) et possiblement en oxydes de chrome (chromite). Le bilan de la séparation gravimétrique avec la table de Wifley est présenté dans la Table 5.2. Après la séparation, les fractions 1, 2 et 3 sont assemblées et utilisées pour la suite de l'étude. La densité du matériel à la suite de cette étape est de 2,60, soit proche de la valeur des serpentines (Section 4.1.2). La composition chimique du matériel est donnée dans la Table 5.3.

Table 5.2 Séparation densimétrique par table de Wifley

Fraction	1	2	3	4	5, 6 et 7
Masse (g)	150,3	53,5	68,9	13,7	3,6
Densité (g/cm ³)	2,6	2,58	2,62	4,22	4,52

Table 5.3 Composition chimique du matériel initial

Éléments	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	NiO	SiO ₂	Total	PAF
Pourcentage massique (wt %)	0.72	0.17	6.80	0.18	40.98	0.10	0.26	39.95	89.16	10.84

Partie 1. Synthèse

Le matériel est ensuite divisé en deux parts, dont une est ensuite broyée. Les distributions granulométriques du matériel « broyé » et du matériel « non broyé » sont données à la Figure 5.1. La portion « broyé » présente un d_{90} proche de 44 µm, tandis que la portion « non broyé » présente un d_{90} proche de 775 µm. Le d_{90} indique que 90 % des particules constituant l'échantillon sont inférieures à ce diamètre.

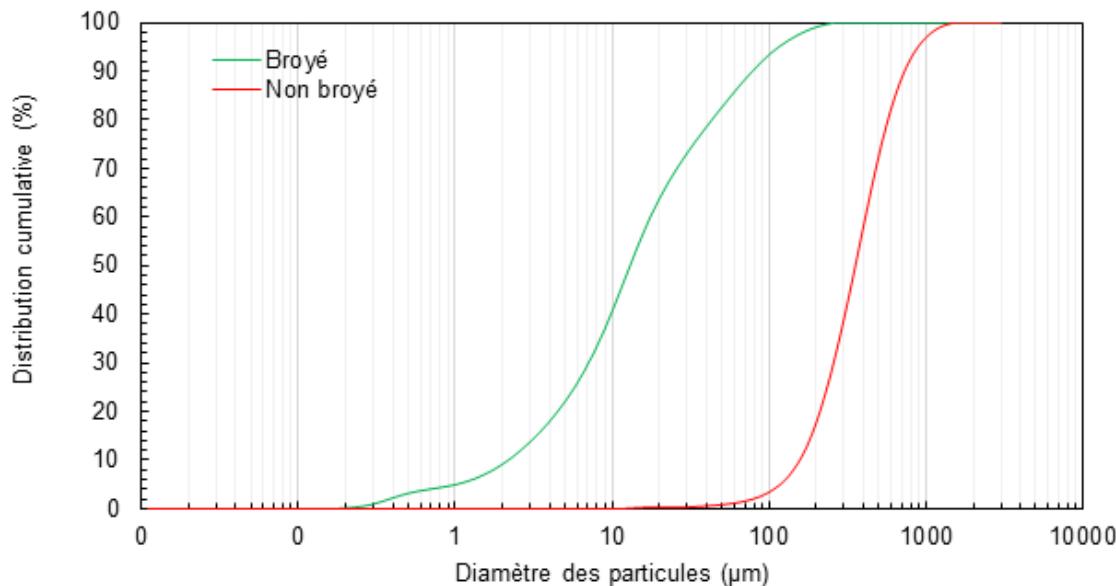


Figure 5.1 Distribution granulométrique des échantillons broyés (vert) et non broyés (rouge)

L'identification des phases par DRX, couplée à la méthode de quantification Rietveld, a montré que le matériel est majoritairement constitué de serpentine (Table 5.4). La teneur en serpentine « réelle » est obtenue par la somme des teneurs en serpentine et en amorphe. En effet, l'espacement entre les feuillets de la structure de la serpentine induit une forte proportion de phase amorphe. Ainsi, les échantillons fin et grossier présentent les mêmes teneurs en serpentine, respectivement 95,5 % et 96,0 %. Le broyage effectué pour l'obtention de l'échantillon fin a induit 6,2 % de phase amorphe ; la magnétite représentant les quelques pourcents restants. Les teneurs obtenues pour le quartz sont négligeables puisque très faibles (inférieures à 1 %). Une méthode d'estimation de l'erreur absolue en fonction de l'abondance de la phase en question a été réalisée par Wilson et al. (2006).

Table 5.4 Quantification des phases par la méthode Rietveld couplée à la DRX

Phases minérales (%)	Serpentine	Amorphe	Magnétite	Quartz
Grossier	63	32,5	3	0,1
Fin	56	40	4	0,2

Partie 1. Synthèse

5.1.2 Identification des polymorphes de la serpentine

Les points d'analyses de spectroscopie Raman ont été réalisés sur l'échantillon Jeffrey brut, c'est-à-dire avant l'élimination des fibres, la séparation gravimétrique avec la table de Wifley et le broyage. Une dizaine de points d'analyse ont été réalisés dont huit points sur des cristaux de serpentine.

Le chrysotile et la lizardite sont présents dans l'échantillon, comme le montre les spectres (annexe 1) et le tableau de déduction logique (Table 5.5). Sur la figure en annexe C, le point 10 est un spectre obtenu sur un cristal de chrysotile comme le montre l'absence de vibration à la longueur d'onde 528 cm^{-1} , correspondant à la déformation de la liaison $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$ alors que le spectre obtenu sur le point 9 est celui d'une lizardite.

Table 5.5 Identification des polymorphes basée sur le protocole de Rinaudo et al. (2003)

En gras, les bandes majeures utiles au protocole – O : Présence de la bande, N : Absence de la bande – L : Lizardite, C : Chrysotile, A : Antigorite - Trans. A. : Translation antisymétrique

Bandes (m^{-1})	J1	J2	J3	J4	J5	J8	J9	J10
Vibration du groupe O-H-O	230	227	233	227	233	231	229	230
Courbure de SiO_4	358	346	x	346	344	345	344	348
v5(e) SiO_4 symétrique	393	387	389	387	389	387	387	387
Trans. A. de Mg-OH	x	437	441	439	436	434	437	x
Translation de Mg-OH + v(e) SiO_4	461	470	470	470	470	470	470	471
Déformation $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$	x	x	528	528	530	531	537	x
Trans. A. OH-Mg-OH	x	x	x	624	622	624	624	628
Vs Si- Ob- Si	693	688	697	692	692	692	690	690
Vas Si- Onb	x	1107	1059	1106	1107	1106	1106	1106
Présence de la Courbure de SiO_4	O	O	N	O	O	O	O	O
Présence de la Déformation $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$	N	N	O	O	O	O	O	N
Présence de V _{as} Si-O _{nb}	N	O	O	O	O	O	O	O
Présence de la Courbure de SiO_4	L/C	L/C	A	L/C	L/C	L/C	L/C	L/C
Présence de la Déformation $\text{SiO}_4\text{-AlO}_4$	C	C	L/A	L/A	L/A	L/A	L/A	C
Présence de V _{as} Si-O _{nb}	A	C/L						
Polymorphe majeur identifié	C	C	L/A	L	L	L	L	C

Il est probable que les spectres indiquant la présence de chrysotile aient été obtenus sur des fibres, alors que ceux indiquant la présence de lizardite l'aient été sur des zones non fibreuses. Il est donc probable que l'échantillon utilisé pour l'étude, c'est-à-dire après élimination des fibres, soit majoritairement constitué de lizardite.

5.2 Différenciation et quantification des phases amorphes

La méthode de quantification Rietveld (détails de la méthode dans la section 4.2.2) permet d'obtenir les proportions de phases minéralogiques relatives au sein de chaque échantillon considéré. Toutefois, la quantification des phases présentes au sein d'échantillons traités thermiquement se révèle être problématique sur quelques points : les diffractogrammes sont disponibles en annexe 2 et le fichier INP utilisé pour la quantification Rietveld dans le logiciel Topas dans l'annexe 3.

- La perte massique générée lors du traitement thermique n'est pas considérée ;
- Une phase amorphe est identifiée au sein de l'échantillon non traité de serpentine inhérente à la structure en feuillets de la serpentine ;
- Un faible pic pouvant être attribué à l'illite est observé dans les petits angles sur les diffractogrammes, rendant difficile l'observation des caractéristiques des phases amorphes relatés par McKelvy (2004).

Le but de l'étude étant de quantifier les phases amorphes générées au cours du traitement thermique, un calcul a été développé, basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque échantillon traité thermiquement contient une proportion de phases amorphes supérieure ou égale à celle mesurée au sein d'échantillon brut ;
- La proportion de serpentine déshydroxylée est directement liée à la masse d'eau perdue, avec un maximum de 13,3 %, correspondant à la valeur de perte au feu ;
- La déshydroxylation de l'amorphe et de la serpentine mesurés au sein de l'échantillon brut se fait en proportion égale ;
- La méta-serpentine commence à se former au-delà d'une perte massique de 10 % de la masse initiale.

Il est toutefois nécessaire de procéder à des ajustements du fait de ces hypothèses. En effet, au sein des échantillons traités thermiquement à faible température (550 °C) ou sur des périodes courtes (650 °C à 15 min), la proportion de phases amorphes mesurées est inférieure à celle de l'échantillon brut. Par conséquent, la teneur d'amorphe est corrigée et remplacée par la teneur de l'échantillon brut. Par ailleurs, pour certains échantillons, la mesure de perte massique au cours du traitement thermique dépasse la valeur de perte massique maximale (PM^{max}) en raison de l'imprécision de la mesure. Dans ce cas, la proportion de serpentine déshydroxylée doit être fixée à 100 %.

Partie 1. Synthèse

Le facteur massique (%FM) calculé à partir de la perte massique mesurée (%PM mesurée, en %) au cours des essais est donné par l'Équation 5.1.

Équation 5.1 Quantification des amorphes : Facteur massique

$$FM=100 \times (1+ \%PM \text{ mesurée})$$

À partir de ce facteur, il est possible d'exprimer l'abondance de chaque phase minérale en grammes par 100 g de matériel brut (Équation 5.2).

Équation 5.2 Quantification des amorphes : Expression des proportions en masse

$$m_{\text{phase}} = \% \text{phase} \times \left(\frac{100}{100+FM} \right) = \% \text{phase} \times FM$$

La proportion de serpentine déshydroxylée est donnée par l'Équation 5.3 et est dérivée de la perte massique maximale (PM^{\max}) fixée à 13,3 % (mesure obtenue par perte au feu sur l'échantillon brut).

Équation 5.3 Quantification des amorphes : Proportion de serpentine déshydroxylée

$$\% \text{ serpentine déshydroxylée} = \frac{FM / \sum (m_{\text{amorphe}} + m_{\text{serpentine}})}{\% PM^{\max}} = \frac{m_{H2O \text{ perdue}}}{\% PM^{\max}}$$

La masse de serpentine et d'amorphe initiale est calculée par l'Équation 5.4 à partir de la proportion de serpentine déshydroxylée (Équation 5.3).

Équation 5.4 Quantification des amorphes : Masse de phases initiales

$$m_{\text{phase}_{(i)}} = (m_{\text{phase}}) - (m_{\text{phase}} \times \% \text{ serpentine déshydroxylée})$$

La masse de serpentine et d'amorphe initiale déshydroxylée (Équation 5.5) est quant à elle calculée par la différence de la masse de la phase initiale mesurée et de la masse initiale calculée par l'Équation 5.4.

Équation 5.5 Quantification des amorphes : Masse de phases amorphes intermédiaires

$$m_{\text{phase}_{(d)}} = m_{\text{phase}} - m_{\text{phase}_{(i)}}$$

Partie 1. Synthèse

Enfin, la masse de méta-serpentine est obtenue par le produit de la masse d'amorphe mesurée et de la masse d'eau perdue par l'échantillon dont est soustraite la masse calculée de phases amorphes par l'Équation 5.6.

Équation 5.6 Quantification des amorphes : Masse de méta-serpentine

$$m_{\text{meta-serpentine}} = (m_{\text{amorphe}} \times m_{\text{H}_2\text{O perdue}}) - m_{\text{amorphe(i)}}$$

Trois phases émergent de ces calculs : la serpentine initiale représentant la somme des valeurs calculées de "amorphe(i)" et de "serpentine(i)" (Équation 5.4), une phase amorphe intermédiaire, résultant de la somme de "amorphe(d)" et "serpentine(d)" (Équation 5.5) et enfin la méta-serpentine (Équation 5.6). Les masses de forstérite et d'oxydes de fer (hématite et magnétite) mesurées par la méthode Rietveld ne sont pas altérées. Elles sont uniquement converties en grammes par 100 g de matériel brut. Un exemple du calcul est fourni en annexe 4.

5.3 Traitement thermique et dissolution de la serpentine

5.3.1 Dissolution et traitement thermique

La dissolution du matériel finement broyé et traité thermiquement entre 650 °C et 750 °C pendant 15, 30 et 60 min a été investiguée suivant le protocole défini plus haut (section 4.3.2.3). Il a été observé (Dipple et al., 2017) qu'une dissolution continue de phases minérales, comme celle mise en œuvre dans ces essais, est constitué de deux étapes : une première phase où le relargage des cations se fait à un taux élevé correspondant au potentiel de labilité des cations du matériel, suivie par une seconde phase durant laquelle le taux de relargage des cations est grandement ralenti. Cette dernière correspond au potentiel de récalcitrante du matériel, témoignant d'une dissolution en masse du minéral. En d'autres termes, sont définis d'une part les cations aisément lixiviables (labiles) et donc disponibles et, d'autre part, les cations réticents à la lixiviation (récalcitrants).

Les valeurs lues à la Figure 5.2 correspondent à la concentration de l'effluent en Mg²⁺ aux instants « t », entre 0 et 4 200 min. Par conséquent, plus la concentration en Mg²⁺ est élevée dans l'effluent, plus la lixiviation du Mg²⁺ est importante. Les valeurs de pH mesurées en continu sont également données à la Figure 5.2. Comme attendu (section 2.5.2), le pH et la lixiviation de Mg²⁺ suivent une même tendance. En effet, le pH initial se situe dans des valeurs entre 9 et 11, puis diminue jusqu'à atteindre des valeurs proches de 4 en régime permanent.

Partie 1. Synthèse

L'essai de dissolution réalisé sur le matériel non traité (noir sur Figure 5.2) sert de ligne de base dans le but d'évaluer l'effet du traitement thermique sur la dissolution du matériel. Ainsi, il est possible d'y définir la transition entre les phases une et deux de la dissolution. Entre 0 et 1500 min, une importante quantité de Mg^{2+} est lixivieée depuis le matériel non traité, correspondant à l'aire sous la courbe de l'échantillon non traité. Cette période peut être identifiée comme la phase dite « labile ». Au-delà de 1 500 min de dissolution, cela correspond au Mg récalcitrant. Le régime permanent est estimé être atteint après 2 500 min.

Les concentrations initiales en Mg^{2+} dans l'effluent (entre 0 et 1 000 min) tendent à augmenter avec le traitement thermique. Plus la température et le temps de résidence augmente, plus cette dernière augmente. Il est par ailleurs possible de définir ces étapes sur les échantillons traités thermiquement. Deux groupes semblent se distinguer : les échantillons dont la dissolution a atteint un régime permanent et les échantillons qui n'ont pas atteint cet état après 80 h.

Le premier groupe est constitué des échantillons traités à 650 °C (Figure 5.2 – 15 min - bleu, 30 min - vert et 60 min – jaune). Ces échantillons semblent atteindre le régime à proximité des 2 500 min d'essai comme pour l'échantillon non traité. Toutefois, les aires sous les courbes des échantillons traités à 650 °C est considérablement plus importante que pour le premier. Cela témoigne d'une plus grande lixiviation du Mg^{2+} pour les échantillons traités thermiquement.

Le second groupe d'échantillons correspond à ceux traités à 750 °C (Figure 5.2 – 15 min – orange et 30 min – rouge). Il apparaît que le régime permanent n'est pas atteint après 8 h pour ces deux échantillons bien que les deux échantillons y tendent. Il apparait que ces deux échantillons n'entrent pas dans la phase dite « récalcitrante » au cours de 80 h de dissolution. Ainsi, la part de cations Mg^{2+} dits « labiles » augmente lorsque le matériel est traité thermiquement.

Partie 1. Synthèse

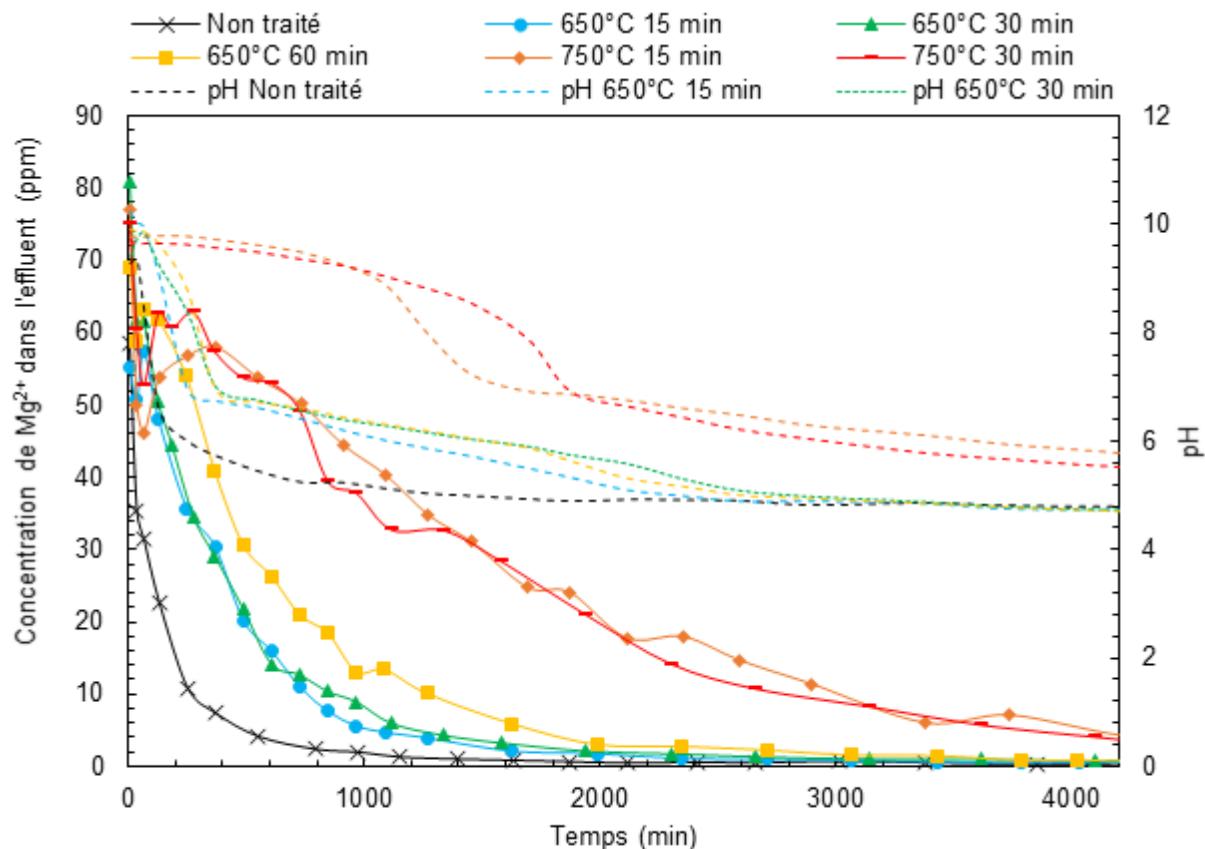


Figure 5.2 Concentration en Mg²⁺ et pH dans l'effluent en fonction du temps au cours d'essais de dissolution « FT-TRA » sur matériel traité thermiquement

Les proportions de Mg²⁺ lixivierées depuis chaque échantillon non traité ou traité thermiquement peuvent être calculées à partir de l'Équation 4.3. Les deux groupes distingués précédemment se retrouvent également dans ces valeurs (Table 5.6). Alors que seul 0,9 % de Mg²⁺ sont lixivierés du matériel non traité, près de 7,7 et 7,1 % sont lixivierés des échantillons traités à 750 °C. L'échantillon traité pendant 15 min représente la plus grande proportion de Mg²⁺ lixivieré sur une période de 80 h.

Table 5.6 Proportion de Mg²⁺ lixivieré depuis le matériel au cours au cours d'essais de dissolution « FT-TRA »

Échantillons	Non traité	650 °C		750 °C	
		15 min	30 min	60 min	15 min
Proportion Mg ²⁺ lixivieré (%)	0,9	1,9	2,3	3,4	7,7
					7,1

Partie 1. Synthèse

Par ailleurs, comme il est énoncé dans la littérature (section 2.5.2), la dissolution de la serpentine se fait de manière incongruente dans un premier temps, c'est-à-dire que le magnésium est préférentiellement lixivié comparativement au silicium, puis sur une seconde période, la réaction se rapproche d'être congruente. Le rapport stœchiométrique (ratio Mg/Si) entre ces deux éléments est théoriquement de 1,5. Les valeurs du ratio Mg/Si au cours des essais de dissolution (Figure 5.3) varient grandement d'un échantillon à l'autre et au cours du temps. Une tendance générale à la diminution est cependant observée. En effet, au cours des 80 h de dissolution, les valeurs de ratio pour l'ensemble des échantillons tendent à diminuer mais restent éloignées de la valeur théorique de 1,5. Toutefois, les échantillons traités à 750 °C présente des valeurs de ratio Mg/Si proche de 2 dès le début de la réaction pour se rapprocher grandement de la valeur théorique. Ainsi, le traitement thermique augmente la proportion de Mg^{2+} disponible pour la lixiviation (Figure 5.2) mais aussi celle de Si^{4+} . Lors d'une dissolution fortement non stœchiométrique comme c'est le cas pour les échantillons traités à 650 °C, le solide laissé peut s'apparenter à une couche de silice très instable tandis que si les cations Mg^{2+} et la Si^{4+} sont lixiés à un taux similaire comme cela se produit pour les échantillons traités à 750 °C alors le solide laissé est plus stable, évitant ainsi la formation d'une couche de passivation de silice.

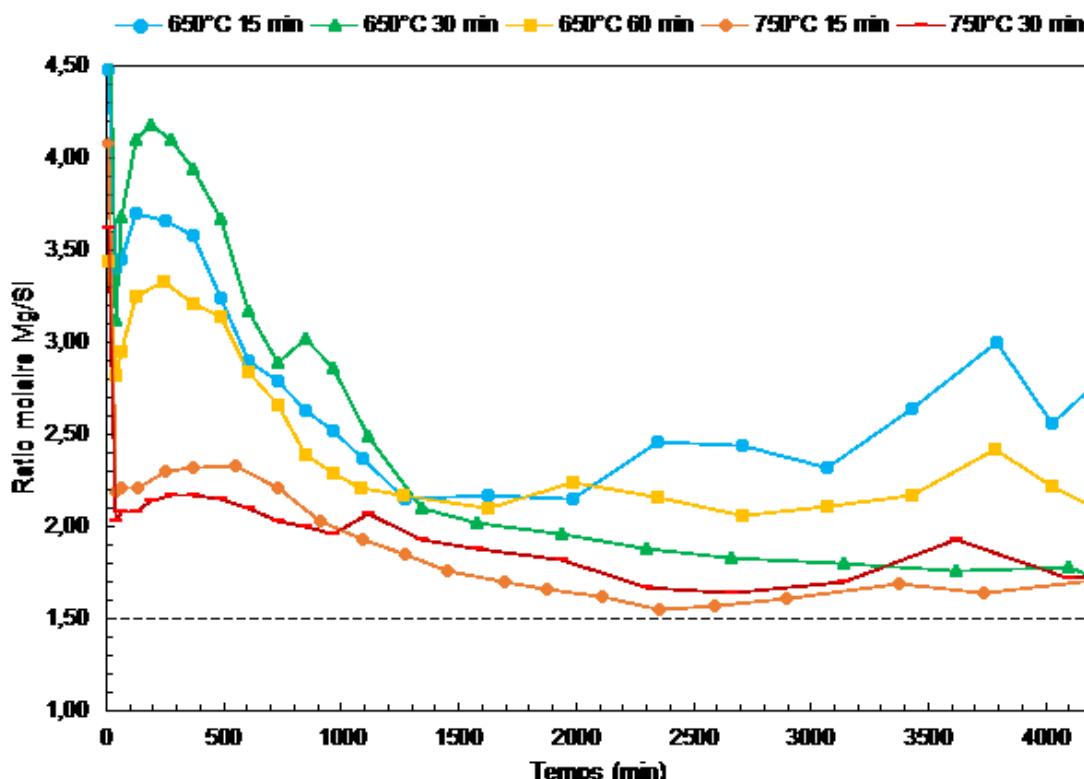


Figure 5.3 Évolution des ratios molaire Mg/Si au cours d'essais de dissolution « FT-TRA » sur matériel traité thermiquement

5.3.1.1 Dissolution et phases amorphes

Il a été vu que la proportion de Mg^{2+} lixivié au cours de la dissolution de la serpentine contrôle la quantité de carbonates pouvant être précipitée depuis la solution, influençant alors l'efficacité de la réaction de carbonatation. Par ailleurs, il a été démontré que la dissolution de la serpentine est directement liée au traitement thermique et donc à la formation de phases amorphes.

La Figure 5.4 présente la masse de phases amorphes, correspondant à la somme des masses de phases amorphes intermédiaires et de méta-serpentine (obtenues à partir des calculs détaillées dans la section 5.2) en fonction de la proportion de Mg^{2+} lixivié (Équation 4.2) pour chaque échantillon traité thermiquement. Ainsi, l'augmentation de la masse des phases amorphes se traduit par une hausse de la proportion de Mg^{2+} lixivié. Pour un échantillon non traité, seul 4,1 % de Mg^{2+} sont lixiviés alors qu'il est possible d'atteindre jusqu'à 13,1 % à 750 °C et pendant 15 minutes de traitement thermique, dans les conditions de carbonatation détaillées dans la section 4.3.2.1. Par ailleurs, les échantillons traités à 650 °C en 30 minutes et à 750 °C durant 30 et 60 minutes présentent des résultats similaires en termes de masse totale d'amorphes et de proportion de Mg^{2+} lixiviée. Toutefois, l'échantillon traité à 650 °C pendant 30 minutes est constitué d'un tiers de serpentine initiale alors que la forstérite est présente dans les deux autres. Il semble donc que la serpentine initiale et la forstérite se comportent de manière similaire au cours de la dissolution et présentent une plus faible proportion de Mg^{2+} disponible pour la lixiviation que les phases amorphes.

L'échantillon ayant donné les plus fortes proportions de Mg^{2+} à la lixiviation a été traité à 750 °C pour 15 minutes et est uniquement constitué de phases amorphes, avec 49,9 % d'amorphes intermédiaires et 27,2 % de méta-serpentine. L'échantillon traité à 650 °C pendant 60 minutes présente une minéralogie similaire à celle de l'échantillon traité à 750 °C durant 15 minutes, et est constitué de phases amorphes (70,3 % d'amorphes intermédiaires et 7,2 % de méta-serpentine). Toutefois, la proportion de Mg^{2+} lixivié depuis cet échantillon (9,6 %) est bien inférieure à celle lixiviée depuis l'échantillon traité à 750 °C en 15 minutes (13,1 %), le second échantillon contenant proportionnellement plus de méta-serpentine que le premier associé à la présence de forstérite (2,1 %) dans l'échantillon traité à 650 °C pendant 60 minutes. Les résultats suggèrent qu'un traitement thermique à 750 °C pendant 15 minutes permet d'obtenir l'assemblage minéralogique le plus adéquat pour optimiser la proportion de Mg^{2+} lixivié au cours de la dissolution.

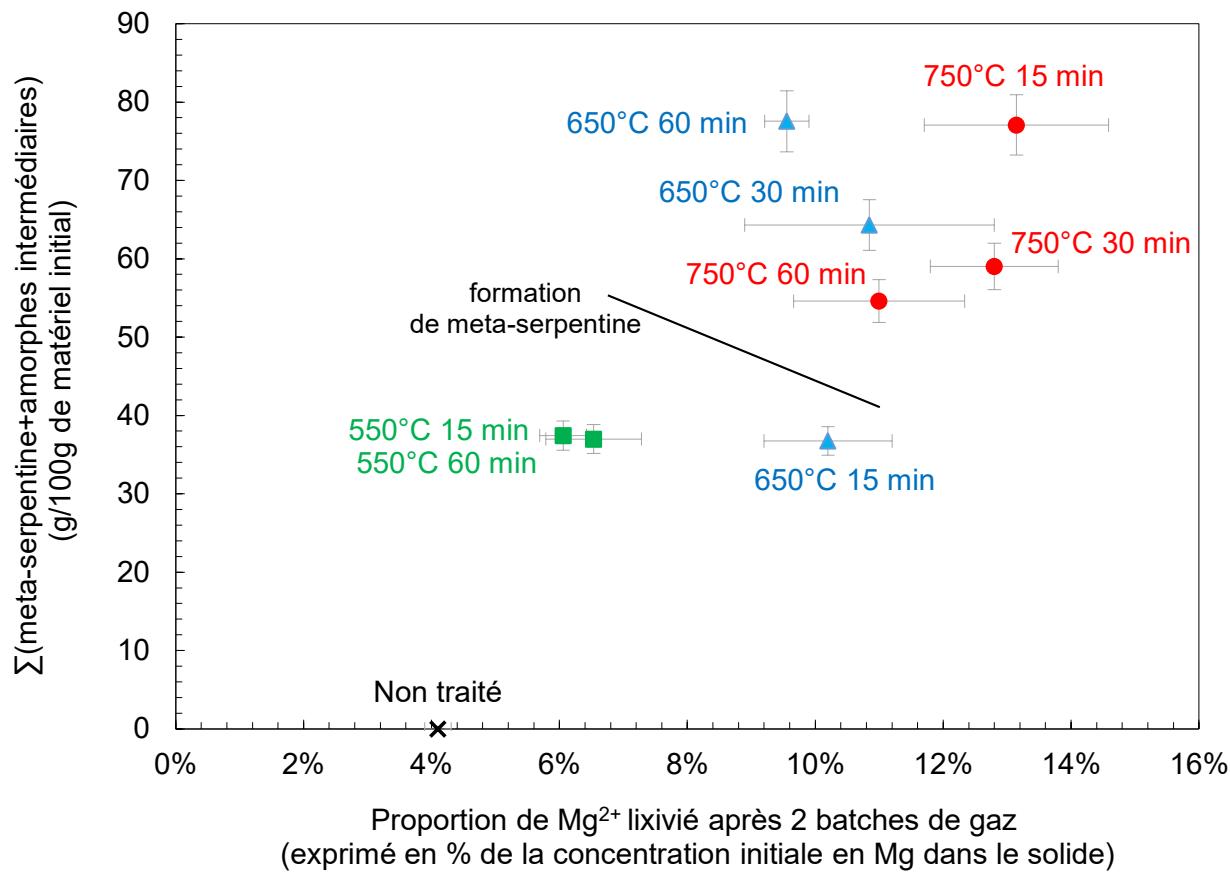


Figure 5.4 Proportion de magnésium lixivié au cours d'essais de dissolution de deux batches de CO_2 en fonction de la quantité de phases amorphes formées au cours du traitement thermique

En effet, cet échantillon est exclusivement constitué de phases amorphes et se situe avant la formation de forstérite, qui commence à se former pour un traitement de 30 minutes. Les écarts-types sur les proportions de Mg^{2+} lixivierés ont été calculés à partir de répétitions des essais de lixiviation sur chaque échantillon traité thermiquement : trois répétitions pour les échantillons traités à 550 °C, 650 °C 15 et 60 minutes et 750 °C 30 et 60 minutes et six répétitions pour les échantillons traités à 650 °C 30 minutes et 750 °C 15 minutes. Il est à noter que les écarts-types des essais de lixiviation obtenus sur les échantillons traités à 650 °C et 750 °C sont proches et se recoupent pour certains. Toutefois, la corrélation observée entre la quantité de phases amorphes dans l'échantillon et la proportion de Mg^{2+} demeure. Ainsi, afin d'obtenir le maximum de disponibilité des Mg^{2+} pour la lixiviation, il est nécessaire d'obtenir la plus grande part de métaserpentine en évitant la cristallisation de la forstérite. Ainsi, au regard de ces résultats, il est possible d'établir une suite de dissolution, du moins au plus propice à la lixiviation telle que serpentine, forstérite, amorphe intermédiaire et enfin métaserpentine.

5.4 Influence de la taille des particules

Au cours d'un traitement statique, il apparaît que la quantité de serpentine initialement présente dans le matériel diminue et est entièrement transformée dès 650 °C après 60 minutes de traitement thermique quel que soit la granulométrie du matériel lors d'un traitement statique (Table 5.7). L'amorphisation du matériel commence dès 550 °C pendant 15 minutes avec la formation de phases amorphes intermédiaires. Au sein du matériel broyé, les proportions de ces phases amorphes intermédiaires augmentent jusqu'à 650 °C pour 60 minutes puis diminuent avec la formation de méta-serpentine. Au-delà d'un traitement de 750 °C pendant 15 minutes, la forstérite commence à se former au sein du matériel broyé. Dans le matériel non broyé, la méta-serpentine se forme dès 550 °C en 15 minutes et la forstérite dès 650 °C pour 60 minutes.

À partir de ces observations, deux aspects importants du rôle de la taille des particules peuvent être soulevés : (i) le rôle du broyage sur l'affaiblissement des liaisons au sein de la structure de la serpentine et (ii) l'influence de la taille des particules sur la diffusion de la chaleur au cours du traitement.

Table 5.7 Minéralogie calculée à partir des quantifications Rietveld des échantillons traités à des températures de 550 à 750 °C pour des temps de résidence de 15 à 60 min, au sein d'une fournaise statique

Serp. : serpentine, Inter.Am. : amorphes intermédiaires, Méta. : méta-serpentine, Forst : forstérite, Mag. : magnétite, Hem. : hématite et P.M : perte massique

Matériel	Température (°C)	Temps (min)	Serp.	Inter. Am.	Méta.	Forst.	Mag.	Hem.	P.M
(g/100g de matériel initial)									
Fin	550	15	52,8	36,8	1,0	0,0	3,9	0,4	5,5
		60	53,5	37,0	0,0	0,0	3,3	0,8	5,5
	650	15	54,0	31,9	4,8	0,0	3,4	0,9	5,0
		30	21,6	60,3	4,0	0,0	3,0	1,2	9,8
		60	4,2	70,3	7,2	2,1	2,1	1,6	12,5
	750	15	0,0	49,9	27,2	0,0	5,2	3,5	14,2
		30	0,0	33,6	25,5	24,8	0,0	3,1	13,1
		60	0,0	34,3	20,3	30,5	0,0	3,2	11,7
Grossier	550	15	74,4	14,4	4,5	0,0	4,8	0,0	2,0
		60	62,4	19,9	11,4	0,0	3,4	0,0	3,0
	650	30	25,6	38,6	23,4	0,0	4,8	0,1	7,4
		60	22,8	34,7	23,1	5,0	5,5	1,4	7,5
	750	15	5,5	42,6	5,5	34,0	0,0	1,4	10,9
		60	0,0	43,8	3,4	38,0	0,0	2,1	12,7

Partie 1. Synthèse

Le broyage, par son action de réduction des particules, participe à augmenter leur surface spécifique, offrant ainsi une plus grande surface aux groupes hydroxyles lors de leur sortie de la structure. De plus, les observations suggèrent que le broyage favorise l'amorphisation de la matière en brisant une partie des liaisons et des interactions au sein de la structure. Toutefois, contrairement aux observations faites par des recherches antérieures (Martinez, 1961), il semble que les échantillons non broyés atteignent les étapes de déshydroxylation à des températures plus basses que les échantillons finement broyés.

Par ailleurs, selon Duglogoski et Balucan (2014), les particules fines représenteraient un échantillon plus densément compact que les particules grossières, laissant moins d'espace entre elles (Figure 5.5). Ainsi, lorsque les groupes hydroxyles, libérés sous forme de vapeur d'eau, tentent d'échapper la structure de la serpentine, ils se retrouvent alors piégés au sein des pores. La vapeur s'accumule ainsi au sein de ces porosités et empêche la libération des groupes hydroxyles restants au sein de la structure. De plus, d'après Seipold (2003), la chaleur se diffuse au sein des particules selon deux modes de transport : soit (i) par conduction ou (ii) par advection grâce à la vapeur d'eau. Ainsi, si le matériel est très fin et les espaces entre ses particules ne permettent pas à la vapeur d'eau de circuler et donc de diffuser une partie de la chaleur, une plus haute température et un temps plus étendu seront nécessaire pour que le matériel fin atteigne les conditions nécessaires à la déshydroxylation.

Toutefois, si le matériel peut être fluidisé au cours du traitement, comme dans un four rotatif ou à l'aide d'un lit fluidisé, la chaleur se déplacera de manière similaire ou plus rapidement au sein des échantillons, qu'ils soient fins ou grossiers.

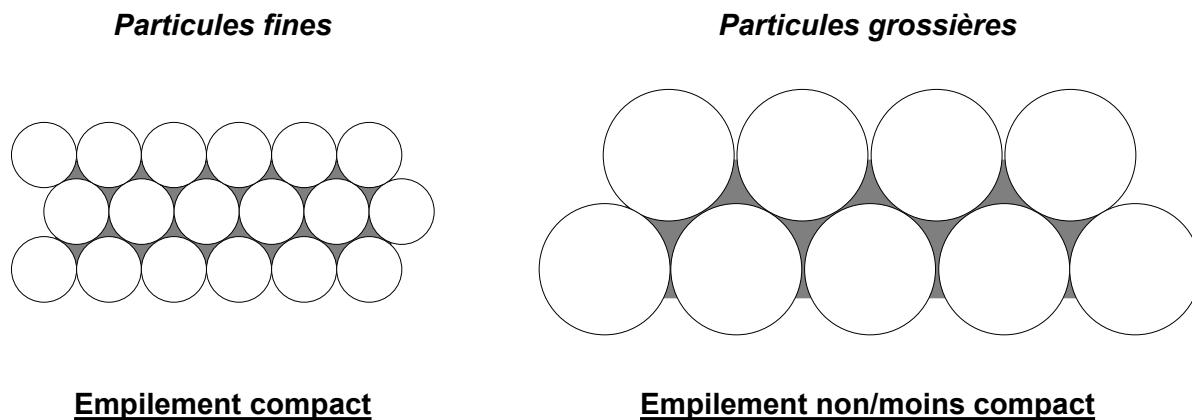


Figure 5.5 Empilement schématique de particules fines (gauche) et grossières (droite) où les particules sont considérées comme des sphères parfaites

Partie 1. Synthèse

Ainsi, les traitements à 650 °C et 750 °C pendant respectivement 30 et 15 minutes ont été testées au sein d'un four rotatif (Table 5.8). Il semble qu'à ces températures, dans un four rotatif, la forstérite se forme quel que soit la granulométrie du matériel. La serpentine initiale n'est présente que dans l'échantillon grossier traité à 650 °C pour 30 minutes et les phases amorphes sont largement formées au sein des quatre échantillons.

Par conséquence, pour des températures et temps de résidence identiques, le matériel a atteint les conditions nécessaires à sa déshydroxylation et à la formation de forstérite au cours des traitements dynamiques. Ces observations tendent à prouver les hypothèses formulées à partir des résultats observés lors des traitements statiques. En effet, pendant les traitements dynamiques, les particules étaient régulièrement brassées, permettant donc à la vapeur d'eau de s'échapper du matériel, prévenant alors son piégeage entre les particules.

Afin de rencontrer l'assemblage minéralogique favorisant la dissolution du matériel, il est par conséquent nécessaire de diminuer le temps de résidence du matériel à moins de 15 minutes à une température inférieure ou égale à 650 °C.

Table 5.8 Minéralogie calculée à partir des quantifications Rietveld des échantillons traités à des températures de 650 et 750 °C pour des temps de résidence de respectivement 30 et 15 min, au sein d'un four rotatif

Serp. : serpentine, Inter.Am. : amorphes intermédiaires, Méta. : méta-serpentine, Forst : forstérite, Mag. : magnétite, Hem. : hématite et P.M : perte massique

	Température (°C)	Temps (min)	Serp.	Inter. Am.	Méta.	Forst.	Mag.	Hem.	P.M
			(g/100g de matériel initial)						
Fin	650	30	0,00	51,2	16,8	14,7	3,6	1,2	12,5
	750	15	0,00	42,7	11,2	29,0	3,4	1,5	12,3
Grossier	650	30	6,6	47,5	13,8	17,8	4,6	0,7	9,0
	750	15	0,00	46,1	11,9	25,8	3,5	0,7	12,0

Un traitement réalisé à 650 °C pendant 15 minutes sur un échantillon fin (Table 5.9) produit un matériel constitué de 4,6 g/100 g de serpentine, 67,3 g/100g de phases amorphes intermédiaires, de 1,3 g/100g de méta-serpentine et 9,4 g/100g de forstérite avec une perte massique de 10,6 g/100 g de matériel initial. Ainsi, même dans ces conditions, la dissolution ne serait pas optimale du fait de la cristallisation de la forstérite et de la trop faible présence de méta-serpentine. Toutefois, le même traitement réalisé sur un échantillon grossier permet de se rapprocher de la minéralogie recommandée pour une dissolution optimale dans les conditions de carbonatation.

Partie 1. Synthèse

Table 5.9 Minéralogie calculée à partir des quantifications Rietveld des échantillons traités à des températures de 650 °C pour un temps de résidence de 15 min, au sein d'un four rotatif

Serp. : serpentine, Inter.Am. : amorphes intermédiaires, Méta. : méta-serpentine, Forst : forstérite, Mag. : magnétite, Hem. : hématite et P.M : perte massique

Température (°C)	Temps (min)	Granulométrie	Serp.	Inter. Am.	Méta.	Forst.	Mag.	Hem.	P.M
			(g/100 g)						
650	15	Fin	4,6	67,3	1,3	9,4	4,7	2,0	10,6
		Grossier	14,2	47,6	22,6	5,5	3,0	0,3	6,8

En effet, bien que 5,5 g/100g de forstérite soit présent dans l'échantillon, une importante quantité de méta-serpentine s'est également formée (22,6 g/100g). Ainsi, réduire la taille des particules grossières pourrait permettre d'atteindre une minéralogie intermédiaire entre les deux présentées dans la table 5.9.

6 CONCLUSIONS & RECOMMANDATIONS

L'étude avait pour but d'approfondir la compréhension de la déshydroxylation de la serpentine. L'objectif principal était d'améliorer les rendements de dissolution du matériel dans les conditions de carbonatation minérale en phase aqueuse à l'aide d'un gaz dilué simulant les rejets gazeux d'une cimenterie. Ces travaux ont permis d'évaluer l'impact de la température, du temps de résidence, de la taille des particules et du type de four sur les transformations minéralogiques du matériel, puis de relier ces observations aux résultats de carbonatation.

Il a donc été nécessaire de quantifier les phases amorphes résultantes de la déshydroxylation du matériel. En effet, bien que ces deux phases aient été mises en évidence par des études antérieures, aucune de ces études ne propose de méthodes pour les quantifier ou de les distinguer. Une méthode de calcul a alors été mise au point à partir des teneurs de chacune des phases obtenues par la méthode Rietveld. Cette méthode de calcul innovante, utilisant la perte massique mesurée au cours de l'activation pour déterminer le degré de déshydroxylation du matériel, permet de distinguer les phases amorphes intermédiaires de la méta-serpentine. Toutefois, cette méthode présente certaines limitations comme l'impossibilité de confirmer les teneurs calculées avec de « réelles » observations. En effet, les teneurs calculées ne sont pas physiquement observables mais reposent sur une série de calculs définis sur la base d'hypothèses, (détaillées dans la section 5.2 et dans l'annexe 4). Néanmoins, il a été démontré qu'il existe des moyens indirects de valider les résultats du calcul. La proportion de magnésium extraite constitue un indicateur valide de la présence de phases amorphes dans le matériel. En effet, il a été largement démontré, au cours de cette étude et lors d'études antérieures, que la disponibilité du magnésium est corrélée à la présence de phases amorphes.

Ces calculs ont ainsi permis d'évaluer la contribution de chaque phase minérale présente dans le système (serpentine, phases amorphes et forstérite) lors de la dissolution du matériel en présence d'acide carbonique. Il a alors été démontré que la serpentine présente initialement constitue la phase la moins prompte à la dissolution, suivie par la forstérite, puis par les phases amorphes intermédiaires et, enfin, par la méta-serpentine. Cette dernière constitue l'état où la matière est la plus désorganisée, menant ainsi aux meilleurs rendements de dissolution. Suite aux observations et conclusions effectuées au cours de cette étude, il est possible d'établir un modèle de prédiction du comportement de lixiviation des résidus traités thermiquement de la mine Jeffrey. Ainsi, lors de l'activation thermique, il est essentiel d'atteindre l'assemblage minéralogique identifié comme idéal (amorphisation complète) dans le but d'obtenir des

Partie 1. Synthèse

rendements de lixiviation élevés. Une amorphisation totale du matériel (correspondant à 100% du magnésium contenu dans les phases amorphes selon la méthode de calcul développée) engendre les plus forts taux de lixiviation du matériel. Il est donc essentiel que l'activation du matériel atteigne ce stade, tout en évitant la formation de forstérite. Il a pu être démontré que la formation de cette dernière entraîne une baisse d'efficacité de la lixiviation du magnésium. Toutefois, son apparition se faisant suite à l'amorphisation du matériel, il semble préférable d'obtenir une faible proportion de forstérite plutôt qu'une trop faible amorphisation. La présence de forstérite signifiant que le matériel est majoritairement amorphisé. Par ailleurs, il a été démontré que la température et la durée de l'activation permettant d'atteindre ce dernier varient avec la granulométrie du matériel et le type de traitement utilisé (dynamique ou statique). Ainsi, il est important d'ajuster ces paramètres dans le but d'obtenir une amorphisation totale du matériel. Les travaux indiquent également que la réaction de déshydroxylation peut être limitée par la diffusion des groupes hydroxyles libérés de la structure sous forme de vapeur d'eau. Les observations suggèrent que la vapeur d'eau tend à s'accumuler entre les particules statiques et augmentant alors la température nécessaire au matériel pour atteindre les étapes de déshydroxylation désirées.

Suite à cette étude, il apparaît essentiel de réaliser une phase d'optimisation des paramètres du traitement thermique au sein du four choisi pour la phase de pilotage. Il est recommandé de réaliser cette étape du procédé au sein d'un four assurant un important brassage des particules (four rotatif, lit fluidisé) afin de travailler à la température et au temps de résidence le plus bas possible. Enfin, évaluer l'influence de la variabilité minéralogique des résidus disponibles pour le développement du procédé permettra d'anticiper les résultats du traitement thermique réalisé sur ces résidus. Il sera donc possible de maîtriser les fluctuations du procédé de carbonatation face à ces variations minéralogiques.

Cette étude apporte une pierre de plus aux recherches menées sur le traitement thermique de la serpentine dans le cadre du développement d'un procédé de carbonatation minérale. La meilleure compréhension de la réaction fournie par ce travail permettra d'en adapter les paramètres dans le but d'améliorer les rendements accessibles pour le procédé INRS, permettant ainsi de réduire indirectement l'impact économique et énergétique de l'étape du traitement thermique. Enfin, en participant à l'amélioration du procédé de carbonatation minérale développé à l'INRS, cette étude s'inscrit dans la lutte contre les changements climatiques.

RÉFÉRENCES

- Aruja E (1944) An X-ray study of crystal-structure of antigorite. *Mineralogy magazine* 27:11.
- Aumento F (1970) Serpentine Mineralogy of ultrabasic intrusion in Canada and on the Mid-Atlantic ridge.
- Bales RC & Morgan JJ (1985) Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 49(11):2281-2288.
- Ball MC & Taylor HFW (1963) The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions. *Mineralogical Magazine* 33.
- Barnes VE & Cunningham W (1950) Utilization of Texas serpentine.
- Bates TF, Sand LB & Mink JF (1950) Tubular crystals of chrysotile asbestos. *Science* 111(2889):512-513.
- Beaulieu C (2017) Réaction de séquestration du CO₂ à la cheminée dans l'industrie du fer par carbonatation minérale de résidus miniers avec utilisation d'acide pour amorcer la dissolution du fer. MSc Thesis (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique). 133 p.
- Ben Ghacham A (2016) Séquestration minérale directe du CO₂ par des matériaux calciques. PhD Thesis (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique). 214 p.
- Bish DL & Howard S (1988) Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography* 21(2):86-91.
- Bloise A, Catalano M & Gualtieri AF (2018) Effect of Grinding on Chrysotile, Amosite and Crocidolite and Implications for Thermal Treatment. *Minerals* 8(4):135.
- Bobicki ER, Liu Q & Xu Z (2014) Microwave heating of ultramafic nickel ores and mineralogical effects. *Minerals Engineering* 58:22-25.
- Bobicki ER, Liu Q & Xu Z (2015) Mineral carbon storage in pre-treated ultramafic ores. *Minerals Engineering* 70:43-54.
- Bodénan F, Bailly L, Piantone P, Seron A & Touzé S (2006) Carbonation minérale - Potentiels in et ex-situ, analyse bilantielle et expérimentations en laboratoire. Édit Brgm/Rp-54781-Fr (BRGM), p 45.
- Boerrigter H (2011) Process for preparing an activated mineral. US Patent 12/864,366, 2011.
- Bourque PA (2004) Planète Terre. <https://tinyurl.com/399akun> (Consulté le 10/21/2015).
- Brindley GW & Hayami R (1965a) Mechanism of formation of forsterite and enstatite from serpentine. *Mineralogical Magazine* 35.
- Brindley GW & Hayami R (1965b) Kinetics and mechanisms of dehydration and recrystallization of serpentine. *Clays and Clay Minerals* 12.

Partie 1. Synthèse

Brindley GW, Narahari Achar BN & Sharp JH (1967) Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes: II. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of serpentine. *The American Mineralogist* 52:1697-1705.

Brindley GW & Zussman J (1957) A structural study of the thermal transformation of serpentine minerals to forsterite. *The American Mineralogist* 42:461.

Canada E (2014a) Rapport d'inventaire National 1990-2013, Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada.

Canada E (2014b) Tendances en matière d'émissions.

Carroll KJ (2015) Towards a testing protocol to assess CO₂ sequestration potential in mine waste. BSc Thesis (University of British Columbia) 50 p.

Daval D, Hellmann R, Martinez I, Gangloff S & Guyot F (2013) Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO₂. *Chemical Geology* 351:245-256.

De Baere B (2015) Investigating mineral dissolution kinetics by Flow-Through Time-Resolved Analysis (FT-TRA). PhD Thesis (University of British Columbia) 294 p.

Dimet C (2016) Séquestration du CO₂ issu de l'industrie du fer par carbonatation minérale de résidus miniers et de roches mafiques: le cas de l'hématite et de la fayalite. MSc Thesis (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique). 157 p.

Dipple GM, Power I, Carroll K & De Baere B (2017) Pathways to Accelerated Carbon Mineralization in Mine Tailings. CO₂ SUMMIT III Calabria, Italy.

Dlugogorski BZ & Balucan RD (2014) Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31:353-367.

Drief A & Nieto F (1999) The effect of dry grinding on antigorite from Mulhacen, Spain. *Clays and Clay Minerals* 47:417–424.

Falini G, Foresti E, Gazzano M, Gualtieri AF, Leoni M, Lesci IG & Roveri N (2004) Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals. *Chemistry-A European Journal* 10(12):3043-3049.

Farhang F, Rayson M, Brent G, Hodgins T, Stockenhuber M & Kennedy E (2017) Insights into the dissolution kinetics of thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. . *Chemical Engineering Journal* 330:1174-1186.

Faust GT & Fahey JJ (1962) The Serpentine-group minerals. U.S Geological Survey 384-A:92.

Fedorová A, Hreus M, Raschman P & Sučík G (2012) Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid. *Minerals Engineering* 32:1-4.

Forster J, Maham Y & Bobicki E (2018) Microwave heating of magnesium silicate minerals. *Powder Technology*, 339, 1-7.

Partie 1. Synthèse

Fouda MFR, Amin RE-S & Abd-Elzaher MM (1996) Extraction of magnesia from Egyptian serpentine ore via reaction with different acids. II. Reaction with nitric and acetic acids. Bulletin of the chemical society of Japan 69(7):1913-1916.

Gao W, Wen J & Li Z (2014) Dissolution kinetics of magnesium from calcined serpentine in NH₄Cl solution. Industrial & Engineering Chemistry Research 53(19):7947-7955.

Gerdemann SJ, Dahlin DC, O'Connor WK & Penner LR (2003) Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals. in Greenhouse gas technologies (Albany Research Center (ARC), Albany, OR, US), p 8.

Ghoorah M, Dlugogorski BZ, Oskierski HC & Kennedy EM (2014) Study of thermally conditioned and weak acid-treated serpentinites for mineralisation of carbon dioxide. Minerals Engineering 59:17-30.

Goff F, Guthrie GD, Lipin B, Fite M, Chipera S, Counce DA, Kluk E & Ziolk H (2000) Evaluation of Ultramafic Deposits in the Eastern United States and Puerto Rico as Sources of Magnesium for Carbon Sequestration. (Los Alamos National Laboratory), p 30.

Hänenchen M, Prigobbe V, Baciocchi R & Mazzotti M (2008) Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO₂ pressure. Chemical Engineering Science 63(4):1012-1028.

Hariharan SB, Werner M, Hänenchen M, Zingaretti D, Baciocchi R & Mazzotti M (2014) Dissolution kinetics of thermally activated serpentine for mineralization at flue gas conditions. Energy Procedia 63:5887-5891.

Hariharan SB, Werner M, Zingaretti D, Baciocchi R & Mazzotti M (2013) Dissolution of activated serpentine for direct flue-gas mineralization. Energy Procedia 37:5938-5944.

Hariharan S, Werner M, Hänenchen M, Zingaretti D, Baciocchi R & Mazzotti M (2014) Dissolution kinetics of thermally activated serpentine for mineralization at flue gas conditions. Energy Procedia 63:5887 – 5891.

Hey MH & Bannister FA (1948) A note on the thermal decomposition of chrysotile. Mineralogical Magazine 28(201):333-337.

Hill RJ & Howard CJ (1987) Quantitative Phase Analysis from Neutron Powder Diffraction Data Using the Rietveld Method. Journal of Applied Crystallography 20:467-474.

Hrsak D, Sucik G & Lazić L (2008) The thermophysical properties of serpentinite. Metalurgija 47:29–31.

Huot F, Beaudoin G, Hébert R, Constantin M, Dipple GM & Raudsepp M (2003) Le piégeage du CO₂ anthropique dans les parcs à résidus d'amiante du sud du Québec: concept et valorisation.

IPCC (2014) Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. Édit IpccGeneva, Switzerland), p 151.

Partie 1. Synthèse

Jolicoeur C & Duchenes D (1981) Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibers : evidence for matrix effects. Canadian Journal of Chemistry 59.

Kemache N, Mouedhen I, Cecchi E, Veetil SP, Pasquier L-C, Blais JF & Mercier G (2014) Préparation du matériel pour la carbonatation minérale : séparation physique des oxydes métalliques. Édit Confidentiel INRS).

Kemache N, Pasquier L-C, Cecchi E, Mouedhen I, Blais J-F & Mercier G (2017) Aqueous mineral carbonation for CO₂ sequestration: From laboratory to pilot scale. Fuel processing technology 166:209-216.

Kemache N, Pasquier L-C, Mouedhen I, Cecchi E, Blais J-F & Mercier G (2016) Aqueous mineral carbonation of serpentinite on a pilot scale: The effect of liquid recirculation on CO₂ sequestration and carbonate precipitation. Applied Geochemistry 67:21-29.

Kim DJ & Chung HS (2002) Effect of grinding on the structure and chemical extraction of metals from serpentine. Particulate science and technology 20(2):159-168.

Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce BL & Sharp DH (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. Energy 20(11):1153-1170.

Laurent R (1974) Occurrences and origin of the ophiolites of Southern Quebec, Northern Appalachians. Canadian Journal of Earth Sciences 12(3):443-455.

Le Bail A (2005) Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. Powder Diffraction 20(4):316-326.

Leonelli C, Veronesi P, Boccaccini DN, Rivasi MR, Barbieri L, Andreola F, Lancellotti I, Rabitti D & Pellacani GC (2006) Microwave thermal inertisation of asbestos containing waste and its recycling in traditional ceramics. Journal of hazardous materials 135(1-3):149-155.

Levenspiel O (1999) Fluid-Particle Reactions: Kinetics. Chemical reaction engineering, John Wiley & Sons, 3rd edition Ed.

Lewis IR, Chaffin NC, Gunter ME & Griffiths PR (1996) Vibrational spectroscopic studies of asbestos and comparison of suitability for remote analysis. Spectrochim. Acta A 52:315-328.

Li JJ & Hitch M (2015) Ultra-fine grinding and mechanical activation of mine waste rock using a high-speed stirred mill for mineral carbonation. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials 22(10):1005-1016.

Li W, Li W, Li B & Bai Z (2009) Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. Chemical Engineering Research and Design 87(2):210-215.

Lin F & Clemency C (1981) The dissolution kinetics of brucite, antigorite, talc, and phlogopite at room temperature and pressure. American Mineralogist 66(7-8):801-806.

Luce RW, Bartlett RW & Parks GA (1972) Dissolution kinetics of magnesium silicates. Geochimica Et Cosmochimica Acta 36(1):35-50.

Partie 1. Synthèse

Mann J (2014) Serpentine activation for CO₂ sequestration. Ph.D Thesis (University of Sydney). 274 p.

Marini L (2007) Geological Sequestration of Carbon Dioxide: Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling. 470 p.

Maroto-Valer MM, Fauth DJ, Kuchta ME, Zhang Y & Andrésen JM (2005) Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. Fuel Processing Technology 86(14-15):1627-1645.

Martinez E (1961) The effect of particle size on the thermal properties of serpentine minerals. The American Mineralogist 46(7-8):900-912.

McKelvy MJ, Chizmeshya AV, Bearat H, Sharma R & Carpenter R (2002) Developing an atomic-level understanding to enhance CO₂ mineral sequestration reaction processes via materials and reaction engineering. Fuel and Energy Abstracts. Elsevier Science, p 287-288.

McKelvy MJ, Chizmeshya AV, Diefenbacher J, Béarat H & Wolf G (2004) Exploration of the role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions. Environmental science & technology 38(24):6897-6903.

McKelvy MJ, Chizmeshya AV, Squires K, Carpenter RW & Béarat H (2006) A novel approach to mineral carbonation: Enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost. (Arizona State Univ., Tempe, AZ, United States).

MDDELCC (2015a) Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2012 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), p 21.

MDDELCC (2015b) Les gaz à effet de serre. Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatique, <https://tinyurl.com/znwj8yz> (Consulté le 09/21/2016).

Mercier G, Blais J-F, Cecchi E, Veetil SP, Pasquier L-C & Kentish S (2016) Carbon dioxide chemical sequestration from industrial emissions by carbonation. 9,440,189 B2 US Patents.

Moreno Correia MJ (2018) Optimisation de la précipitation des carbonates de magnésium pour l'application dans un procédé de séquestration de CO₂ par carbonatation minérale de la serpentinite. MSc Thesis (Université du Québec). 125 p.

Mouedhen I (2015) Piègeage industriel du CO₂ via le processus de carbonatation minérale indirecte en phase aqueuse des résidus miniers ultrabasiques : cas de la serpentinite. M.Sc Thesis (Institut National de la Recherche Scientifique). 173 p.

Nagy B & Faust G (1956) Serpentines : Natural mixtures of Chrysotile and antigorite. The American Mineralogist 41(11 & 12).

O'Connor WK, Dahlin DC, Rush GE, Gedermann SJ, Penner LR & Nilsen DN (2005) Aqueous mineral carbonation. Final Report. DOE/ARC-TR-04, 2.

Partie 1. Synthèse

Oelkers EH (2001) An experimental study of forsterite dissolution rates as a function of temperature and aqueous Mg and Si concentrations. *Chemical Geology* 175(3-4):485-494.

Page NJ (1968) Chemical differences among the serpentine polymorphs. *The American mineralogist* 53.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied geochemistry* 50:66-73.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) 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.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50:147-157.

Pawley GS (1981) Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography* 14:357-361.

Pérez-Rodríguez JL, Franco F, Ramírez-Valle V & Pérez-Maqueda LA (2005) Modification of the thermal dehydroxylation of antigorite by ultrasound treatment. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 82:769-774.

Pironin B (2004) Aquatech' : L'eau et le gaz carbonique. <https://tinyurl.com/y7m2yq4t> (Consulté le 10/18/2015).

Poole WH, Beland J & Wanless RK (1963) Minimum age of Middle Ordovician rocks in southern Quebec. *Geological Society of America Bulletin* 74(8):1063-1066.

Raudsepp M, Pani E & Dipple G (1999) Measuring mineral abundance in skarn; I, The Rietveld method using X-ray powder-diffraction data. *The Canadian Mineralogist* 37(1):1-15.

Rietveld HM (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography* 2(65).

Rigopoulos I, Delimitis A, Ioannou I, Efstatiou AM & Kyratsi T (2018) Effect of ball milling on the carbon sequestration efficiency of serpentized peridotites. *Minerals Engineering* 120:66-74.

Rinaudo C, Gastaldi D & Belluso E (2003) Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy. *The Canadian Mineralogist* 41(4):883-890.

Riordon PH (1975) Géologie des gîtes d'amiante du sud-est québécois. Édit Naturelles MDR.

Rosso JJ & Rimstidt JD (2000) A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(5):797-811.

Partie 1. Synthèse

- Sanna A, Wang X, Lacinska A, Styles M, Paulson T & Maroto-Valer MM (2013) Enhancing Mg extraction from lizardite-rich serpentine for CO₂ mineral sequestration. *Minerals Engineering* 49:135-144.
- Scarlett NVY & Madsen IC (2006) Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffraction* 21(4).
- Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345:486.
- Seipold U & Schilling FR (2003) Heat transport in serpentinites. *Tectonophysics* 370(1-4):147-162.
- Silsbee MR, Kearns BJ & White WB (2003) Microwave Enhancement of Reaction Kinetics in Serpentine Dehydroxylation Reactions. in Second Annual Conference on Carbon Sequestration.
- Smith E & Dent G (2013) Modern Raman spectroscopy: a practical approach. John Wiley & Sons. 217 p.
- Span R & Wagner W (1996) A new equation of state for carbon dioxide covering the fluid region from the triple-point temperature to 1100 K at pressures up to 800 MPa. *Journal of physical and chemical reference data* 25(6):1509-1596.
- Stumm W & Morgan JJ (1996) Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley: New York.
- Teir S, Revitzer H, Eloneva S, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2007) Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing* 83(1-2):36-46.
- Thomas JM & Midgley PA (2004) High-resolution transmission electron microscopy: the ultimate nanoanalytical technique. *Chemical Communications* (11):1253-1267.
- Trading economics Iron Ore. <https://tinyurl.com/y7xo7vtp> (Consulté le 08/24/2018).
- Tucker ME (2009) Sedimentary petrology: an introduction to the origin of sedimentary rocks. John Wiley & Sons.
- Werner M, Hariharan S, Zingaretti D, Baciocchi R & Mazzotti M (2014) Dissolution of dehydroxylated lizardite at flue gas conditions: I. Experimental study. *Chemical Engineering Journal* 241:301-313.
- Whittaker EJW (1957) The structure of chrysotile. V. Diffuse reflexions and fibre texture. *Acta Cryst.* 10:149-156.
- Wicks FJ (1979) Minéralogie, chimie et cristallographie de l'amiante chrysotile. Association Minéralogique du Canada.
- Wicks FJ & Whittaker EJW (1977) Serpentine textures and serpentinization. *The Canadian Mineralogist* 15(4):459-488.

Partie 1. Synthèse

Wilson SA, Raudsepp M & Dipple GM (2006) Verifying and quantifying carbon fixation in minerals from serpentine-rich mine tailings using the Rietveld method with X-ray powder diffraction data. American Mineralogist 91(8-9):1331-1341.

World Resources Institute (2015) CAIT Climate Data Explorer: Historical Emissions. <http://cait.wri.org/> (Consulté le 22/10).

PARTIE 2. ARTICLES

ARTICLE 1

MINERALOGICAL TRANSFORMATIONS OF HEATED SERPENTINE AND THEIR IMPACT ON DISSOLUTION DURING AQUEOUS-PHASE MINERAL CARBONATION REACTION IN FLUE GAS CONDITIONS

Mineralogical transformations of heated serpentine and their impact on dissolution during aqueous-phase mineral carbonation reaction in flue gas conditions

Clémence Du Breuil ^a, Louis César Pasquier ^{b,*}, Gregory Dipple ^c, Jean-François Blais ^d, Maria Cornelia Iliuta ^e, Guy Mercier ^f

- ^a Ph.D. Student, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600,
email: clemence.jouveau_du_breuil@inrs.ca
- ^b Professor, Institut National de la Recherche Scientifique scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2606,
email: louis-cesar.pasquier@ete.inrs.ca
- ^c Professor, University of British Columbia, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, 2020 – 2207 Main Mall, Vancouver, BC Canada, V6T 1Z4, Phone: (604) 827-0653,
email: gdipple@eoas.ubc.ca
- ^d Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600,
email: jean-francois.blais@ete.inrs.ca
- ^e Professor, Université Laval, Chemical Engineering Department, Québec, QC, Canada, G1V 0A6, Phone: (418) 656-2204, Fax: (418) 656-5993,
email: maria-cornelia.iliuta@gch.ulaval.ca
- ^f Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600,
email: guy.mercier@ete.inrs.ca

* Corresponding Author

Résumé

La carbonatation minérale est reconnue comme étant une des voies efficaces pour la réduction des émissions anthropiques de dioxyde de carbone. Les minéraux du groupe des serpentines ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) présentent un fort potentiel pour la carbonatation du fait de leur forte teneur en magnésium. Toutefois, il est nécessaire de procéder à une activation thermique, dans le but d'augmenter les rendements de la réaction de carbonatation. Cette étape représente un enjeu majeur car elle contrôle la lixiviation des Mg^{2+} , un des facteurs limitant de la réaction.

Des études antérieures se sont concentrées sur l'identification de la température de traitement idéale pour l'activation de la serpentine. À date, aucun travail n'a été mené sur l'impact du traitement thermique sur la dissolution de la serpentine en condition de carbonatation minérale en voie aqueuse, utilisant un gaz industriel dilué, à température ambiante et pression modérée.

Ainsi, plusieurs temps de résidence et températures ont été testés dans le but d'évaluer leur influence sur la dissolution de la serpentine dans ces conditions. La composition minéralogique de solides traités thermiquement a été déterminée avec la diffraction des rayons-X, couplée à la méthode de quantification Rietveld. Une nouvelle approche permettant de distinguer et quantifier les phases amorphes résultant de la déshydroxylation a été développée.

L'étude a montré que matériel constitué uniquement de phases amorphes présente les meilleurs rendements de dissolution.

Cette étude souligne l'importance de la composition minéralogique résultant du traitement thermique du matériel et son rôle dans la disponibilité du magnésium au cours de la dissolution dans les conditions de carbonatation minérale en voie aqueuse.

Mots clés

Serpentine, Diffraction des Rayons-X, Rietveld, Lixiviation, Magnésium, Activation Thermique, Méta-Serpentine, Carbonation

Abstract

Mineral carbonation is known to be among the most efficient ways to reduce the anthropogenic emissions of carbon dioxide. Serpentine minerals ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$), have shown great potential for carbonation. A way to improve yield is to thermally activate serpentine minerals prior to the carbonation reaction. This step is of great importance as it controls Mg^{2+} leaching, one of the carbonation reaction limiting factors. Previous studies have focused on the optimization of the thermal activation by determining the ideal activation temperature. However, to date, none of these studies have considered the impacts of the thermal activation on the efficiency of the aqueous-phase mineral carbonation at ambient temperature and moderate pressure in flue gas conditions.

Several residence times and temperatures of activation have been tested to evaluate their impact on serpentine dissolution in conditions similar to mineral carbonation. The mineralogical composition of the treated solids have been studied using X-ray diffraction coupled with a quantification using the Rietveld refinement method. A novel approach in order to quantify the meta-serpentine formed during dehydroxylation is introduced.

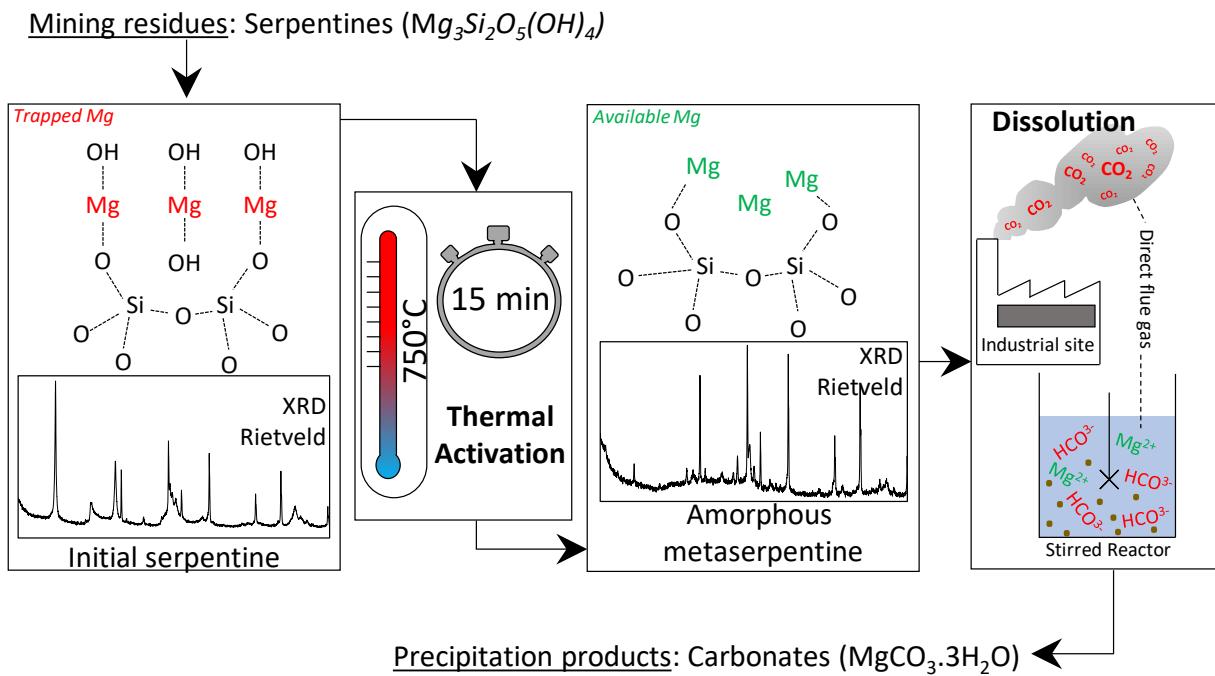
The best suitable mineral assemblage for carbonation is found to be a mixture of the different amorphous phases identified.

This study highlights the importance of the mineralogical assemblage obtained during dehydroxylation process and its impact on the magnesium availability during dissolution in the carbonation reaction.

Keywords

Serpentinite, X-Ray Diffraction, Rietveld Refinement, Magnesium Leaching, Thermal Activation, Meta-Serpentine, Carbonation

Graphical abstract



1 INTRODUCTION

The increasing greenhouse gas emissions and particularly anthropogenic carbon dioxide (CO_2) in the atmosphere are known to take part in the climate change (IPCC, 2014). Among the research on mitigation solutions, mineral carbonation appears to be one of the most sustainable (Lackner et al., 1995; Seifritz, 1990). This natural and spontaneous phenomenon involves the reaction between CO_2 (aqueous or gas) and divalent cations bearing minerals (Seifritz, 1990):

Equation 1.1 Carbonation reaction



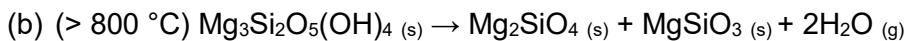
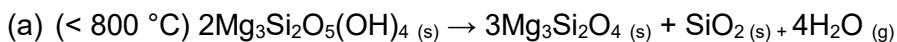
The reaction produces stable carbonates solids where CO_2 is sequestered. The composition of the resulting carbonates depends on the major cations present in the reactant mineral (Hänchen et al., 2008). Carbonation reaction can be divided in three main steps: (i) the CO_2 dissolution in water (ii) the material dissolution and (iii) the precipitation of carbonates as final products. The process is essentially controlled by the first two steps. Serpentine minerals, due to their high amount of Mg^{2+} (Page, 1968) are considered for carbonation (Goff et al., 2000). Thermal treatment acts on serpentine dissolution by enhancing Mg^{2+} availability , making it a key step for the process (Pasquier et al., 2014a; Pasquier et al., 2014b). Serpentine dissolution first result in a rapid exchange of surfacing Mg^{2+} with protons (H^+) before they are being extracted from the structure into the solution, during a much slower phase (Luce et al., 1972; Stumm & Morgan, 1981). The dissociation of CO_2 added to the solution will generate protons and HCO_3^- ions, therefore enhancing Mg^{2+} availability (Pasquier et al., 2014b).

Lizardite, antigorite and chrysotile are the main minerals of the serpentine group ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), belonging to the phyllosilicate class (Aruja, 1944; Nagy & Faust, 1956; Page, 1968; Wicks & Whittaker, 1977). Serpentine structure is made of stacked layers composed of two sheets: the tetrahedral layer composed of silicon tetrahedral (SiO_4), linked to the lateral Mg of the octahedral layer by its apical oxygen atoms, forming a covalent bond (Larachi et al., 2010; Wicks & Whittaker, 1977). Outer hydroxyl groups contribute to Van der Waals interactions between the two layers whereas inner hydroxyl groups contribute to intrafoliar Van der Waals interactions (Larachi et al., 2010; Mellini, 1982; Turci et al., 2008).

Under high temperatures, hydroxyl groups, linked to Mg atoms, escape the structure. During this dehydroxylation process serpentine transformed into amorphous phases (between 550 and

750 °C - Equation 1.2 a), and then recrystallizes into forsterite (Mg_2SiO_4 - > 750 °C), associated with enstatite (MgSiO_3 - > 800 °C) as the temperature increases (Equation 1.2 b) (Ball & Taylor, 1963; Brindley & Hayami, 1965a; Brindley & Hayami, 1965b; Duglogorski & Balucan, 2014). Two types of amorphous phases have been described (McKelvy et al., 2004): pseudo-amorphous phases, named α -meta-serpentine, appearing at 50 % of the total dehydroxylation reaction and amorphous meta-serpentine, appearing at 90 % of the total dehydroxylation. The formation of a meta-serpentine component can be observed at a temperature close to 580 °C visualized on a diffractogram by a feature in the lower angle domain ($2\Theta = \pm 6^\circ$) (McKelvy et al., 2004).

Equation 1.2 Serpentine dehydroxylation



It has been observed that meta serpentine tends to promote Mg^{2+} leaching and thus carbonation (Li et al., 2009; McKelvy et al., 2004; Farhang et al., 2017). Therefore, optimized conditions for carbonations have been prescribed to be between 630 °C and 650 °C for 30 to 120 minutes (Gerdemann et al., 2003; Gerdemann et al., 2007; O'Connor et al., 2005; Li et al., 2009). However, in the previous studies, carbonation reactions have essentially been performed using pure CO_2 gas at high temperature and high pressure (Gerdemann et al., 2003; Mann, 2014; McKelvy et al., 2004; O'Connor et al., 2005), strong acids or salts to promote dissolution (Li et al., 2009; Sanna et al., 2013). To date no studies have been conducted on optimizing thermal activation for direct aqueous mineral carbonation using diluted gas where serpentine dissolution is only promoted by carbonic acid at room temperature and mild pressure conditions.

This study is part of the follow-up work on direct flue gas carbonation process initiated by Mercier et al. at INRS, Québec (Mercier et al., 2016). Using mining residues available in the Province of Québec, the process uses a simulated cement plant flue gas to perform direct flue gas aqueous carbonation (Pasquier et al., 2014b). Carbonation reaction parameters have been optimized by Pasquier (2014a), optimized conditions for the precipitation of carbonates have been determined by Moreno (2018) whereas a technical and economical evaluation of the process have shown its feasibility and sustainability in the Province of Québec (Pasquier et al., 2016). However a pilot scale test revealed that thermal treatment conditions needed to be optimized for the INRS process as well (Kemache et al., 2017; Kemache et al., 2016).

In the present paper, only the proportion of magnesium prior to precipitation will be studied and considered as an intermediate product of the carbonation, as thermal activation can only acts on enhancing serpentine dissolution. Therefore, post-carbonation solids were not considered in the present study for the given reasons. Furthermore, it serves to give a novel approach of evaluating the influence of amorphous phases on serpentine dissolution and thus Mg²⁺ leaching during direct flue gas aqueous mineral carbonation by introducing a new quantifying method of those phases. Those new mineralogical data will provide a further understanding of the relation between thermal activation and serpentine dissolution and therefore, improve this step in the INRS carbonation process.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 Sample preparation, characterization and analytical methods

Serpentinite residues were sampled on stockpiles from Jeffrey Mine, near the town of Asbestos, southern of the Province of Québec. Lizardite is identified to be the major serpentine polymorph (Aumento, 1970). Fibres, representing 20 wt % of the residue, were removed based on their buoyancy. Iron oxides were also removed by gravimetric separation using the Wifley table, due to their potential commercial value for the process.

The sample was ground using a ring mill (Retsch RS200). The grain size distribution is given in Table 2.1. Values were obtained and measured using a particle size distribution analyzer (LA-950V2 Horiba).

Table 2.1 Grain size distribution of the sample

Mean size µm	d ₉₀ µm	d ₅₀ µm	d ₁₀ µm
16.00	1.99	8.16	43.28

The chemical composition of the starting material is given in Table 2.2. The chemical composition of liquid and solid samples were obtained using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) analysis. Solid samples were first fused using lithium metaborate, based on the Claisse Method (Tertian & Claisse, 1982). Loss on ignition (LOI) was obtained from mass difference after placing the sample into a ceramic crucible inside a muffle furnace for 6 hours at 1 025 °C.

Table 2.2 Chemical composition of the raw solid feedstock¹

Elements	unit	values
CaO	wt %	0.7
Cr ₂ O ₃	wt %	0.2
Fe ₂ O ₃	wt %	6.8
K ₂ O	wt %	0.2
MgO	wt %	41.0
MnO	wt %	0.1
NiO	wt %	0.3
SiO ₂	wt %	39.9
LOI	wt %	10.8

¹ Major compounds only

Phases were identified using XRPD analysis, performed at the University of British Columbia. To prepare the sample, 1.6 g were mixed with 0.4 g of pure corundum (Al₂O₃) (Wilson et al., 2006), used as an internal standard, representing a 20.0 wt % spike. Samples were ground in ethanol using agate grinding pellets for seven minutes, in a McCrone micronizing mill to ensure homogenization. Scans were acquired for 30 minutes with 2 Θ ranging from 3 ° to 80 ° with scanning step size of 2 Θ = 0.3 ° with a counting time of 7 seconds per step, on a Siemens D5000 Bragg-Brentano Θ -2 Θ diffractometer with radiation CuK α (40kV, 40mA). Matches were obtained using Bruker identification software DIFFRACplus EVA and the ICDD PDF-2 database.

Quantification of phases was performed using the Rietveld method (Bish & Howard, 1988; Pawley, 1981; Raudsepp et al., 1999; Rietveld, 1969) based on a calibration factor obtained from the mass and volume of each phase's unit cell. However, this method requires that all of the phases show high degrees of crystallinity with well-defined crystal structures (Rietveld, 1969). Serpentine minerals are known to show discrepancies from their ideal crystal structures (Turvey et al., 2017; Wilson et al., 2006). Therefore, when the crystalline structure of a phase is unknown or partially known, it can be quantified through the use of the Partial Or No Known Crystalline Structure method (PONKCS), combined with the Rietveld method (Scarlett & Madsen, 2006). A standard sample of pure chrysotile (90.0 wt %) and fluorite (10.0 wt %), provided by The University of British Columbia, whom composition is well known (Wilson et al., 2006) was used in order to calibrate the PONKCS model. A calibrated mass value for the unit cell of both phases was acquired by Rietveld refinements and the chrysotile peaks were fitted using the Le Bail method (Le Bail, 2005). The unit cell parameters and the space group were extracted from Falini et al. (2004). The generated PONKCS model was then used in the Rietveld refinements as a crystallographic information files in the software TOPAS (Bruker) (Scarlett & Madsen, 2006).

2.2 Experimental apparatus and conditions

2.2.1 Thermal activation

Heat treatments were performed in a muffle furnace, Furnatrol I33 (Thermolyne Subron Corporation). Twenty grams of samples were placed in a cast-iron skillet in a thin surface, then introduced into the furnace. Cast iron was chosen for its resistance to drastic temperature changes. No major iron contaminations were observed after thermal treatments. Tests were performed under isothermal conditions, meaning that the furnace was set to the targeted temperature priorly to the test. At the end of the treatment, the furnace was open to help the skillet cooling down, for five minutes. The skillet and the sample were weighted and the difference between initial and final masses corresponded to the mass lost induced by heat treatment. A series of seven tests were conducted at different residence time and temperature as shown in Table 2.3.

Table 2.3 Thermal treatment conditions

Residence time (min)	Temperature (°C)		
	550	650	750
15	A	C	F
30	-	D	G
60	B	E	H

2.2.2 Dissolution in aqueous carbonation conditions

Dissolution reactions were performed using carbonation conditions in order to evaluate thermal treatment effects on the developing process. Carbonation reactions were conducted in a 300 ml stirred reactor, model 4561 of Parr Instrument Company (Mercier et al., 2016; Pasquier et al., 2014a). The tests were performed using a certified composition gas of 4.0 vol % O₂ and 18.2 vol % CO₂, balanced with N₂, simulating cement plant flue gas. The pulp density was set to 15 % (150 g.L⁻¹), with a volume of 75 ml of water, 11.25 g of solid and a gas phase volume of 225 ml, as optimized by Mercier et al. (2016). A batch of 10.2 bar of gas was introduced into the stirred reactor, and was allowed to react with the pulp for 15 minutes at room temperature 22 °C ± 3 °C with the agitation sets to 600 RPM (Figure 2.1). As the reaction happens, the pressure decreased between 0.1 and 3.5 bar, depending on the amount of gas initially inserted. At the end of each batch, the pulp was filtered to obtain the liquid for chemical composition analyses. The reactivity of the eight thermally treated samples were tested along with an untreated sample (U) and only observed throughout the proportion of magnesium leached from the solid during the reaction,

using Equation 2.1, where $[Mg]_{liq}$ corresponds to the measured concentration of Mg^{2+} at the end of the reaction, V and m are the volum of solution and the mass of solid and C_{Mg} is the measured concentration of Mg in the post-thermal treatment solid. Carbonates were not precipitated from the solution as thermal treatment acts on the liberation of Mg^{2+} for lixiviation. Mg analysis was performed on liquid sample after reaction. The liquid fraction was obtained after filtration of the resulting pulp. Consistency in the procedure was validated by performing mass balance to highlight any precipitation occurring during manipulation or during the pressure release of the vessel.

Equation 2.1 Proportion of Mg^{2+} leached

$$\%Mg = \frac{([Mg]_{liq} * V)}{(C_{Mg} * m)}$$

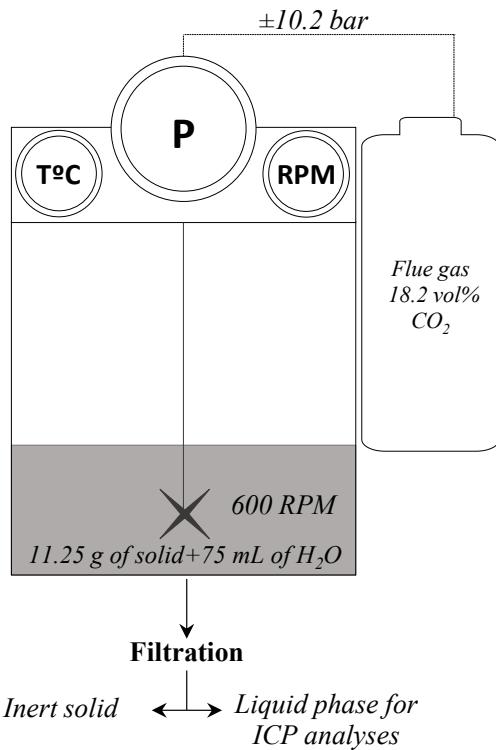


Figure 2.1 Carbonation Parr reactor experimental set up

In a successive batches test, the solid was used for 12 batches of gas. Every two batches, the solid was filtered and dried at 60 °C and ground for 1 minutes at 700 RPM in a ring mill, to partially remove the silica layer formed around the grains and then re used for another series of 6 batches as described by Figure 2.2. The liquid phase was sampled and renewed every two batches to

prevent saturation. Long term reactivity of samples D and F, treated at 650 °C for 30 minutes and 750 °C for 15 minutes respectively were tested in a successive batches experiment.

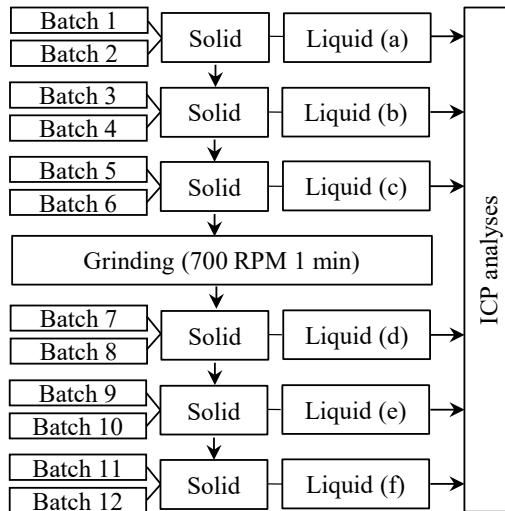


Figure 2.2 Successive batches dissolution experiments

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Mass loss

The proportion of mass lost by each sample during thermal treatments has been registered and is presented in Table 3.1. As expected, the proportion of mass lost during treatment increase with temperature. It reaches a peak at 14.5 % for sample F, treated at 750 °C for 15 minutes. This value is in agreement with the expected one, between 12.0 % and 14.0 % (Jolicoeur & Duchenes, 1981; Viti, 2010).

Table 3.1 Proportion of mass lost during each thermal treatment, expressed as percent of initial mass of sample

Temperature (°C)	550		650			750			LOI
	15	60	15	30	60	15	30	60	
%Mass lost	5.5	5.5	5.0	9.9	12.5	14.2	13.1	11.7	10.8

3.2 Mineralogical transformations along with activation temperatures

The evolution in the mineral composition at different temperatures and residence times has been studied using XRPD. Serpentine shows high crystallinity in samples U, A and B respectively untreated, treated at 550 °C for 15 minutes and 60 minutes. It is then decreasing in samples C,

Partie 2. Articles – Article 1

D, E and F, respectively treated at 650 °C for 15 minutes, 30 minutes and 60 minutes and at 750 °C for 15 minutes. Crystalline features disappear in samples F and G, respectively 750 °C for 30 and 60 minutes. Amorphous contents can be identified in all of the treated samples as the crystallinity decreases. Forsterite is observed in samples E, G and H, shown by highly crystalline peaks.

Remaining magnetite (small proportion not removed during gravimetric separation) shows peaks in all samples whereas hematite (Fe_2O_3) appears as the duration and temperature of test are increasing. Due to the tests being performed in atmospheric conditions, the iron in the ferrous form (Fe^{2+}) contained in the serpentine structure is being oxidized into ferric iron (Fe^{3+}) (Balucan & Dlugogorski, 2013). As iron rich olivine (fayalite – Fe_2SiO_4) can essentially incorporate Fe^{2+} in its structure (Hora Z.D., 1997), hematite (Fe_2O_3) is preferentially formed.

Table 3.2 presents phases quantification as measured using the Rietveld refinement. Three issues are faced: (i) these values do not consider the mass loss occurring during thermal treatment (ii) amorphous components are identified in the untreated sample, due to the stacking disorder of serpentine, making the identification of thermally induced amorphous components difficult and finally (iii) a small peak is observed in the low angle that can be attributed to illite thus undermining the observation of the formation of meta-serpentine as described by McKelvy et al. (2004). Wilson et al. (2006) determine that absolute quantification errors (wt %) for serpentine (chrysotile) and non-serpentine phases, regardless of their abundance in a sample, to be under 5.0 wt %. Consequently, illite is not considered in the Rietveld refinement as their peaks are too low and would fall under the estimation limit.

Table 3.2 Measured mineral composition using Rietveld refinements on XRD patterns, given in wt %

		Amorphous	Serpentine	Forsterite	Magnetite	Hematite
Untreated	U	39.6	55.8	0.0	4.4	0.0
550 °C	A (15min)	40.4	54.9	0.0	4.1	0.4
	B (60min)	39.2	56.3	0.0	3.5	0.8
650 °C	C (15 min)	44.5	50.8	0.0	3.6	0.9
	D (30min)	43.5	51.6	0.0	3.4	1.3
	E (60min)	46.9	46.3	2.4	2.4	1.8
750 °C	F (15min)	70.1	19.8	0.0	6.0	4.1
	G (30min)	67.9	0.0	28.5	0.0	3.6
	H (60min)	61.8	0.0	34.6	0.0	3.7

Partie 2. Articles – Article 1

In an attempt to overcome these issues, a mass factor (MF in Equation 3.1) is computed based on the mass loss of each sample (Table 3.1). Using this factor, the abundance of each phase can be expressed as grams per 100 grams of starting material as given in Equation 3.1.

Equation 3.1 Proportion of phases expressed in mass

$$m_{\text{phase}} = \% \text{phase} \times \left(\frac{100}{100 + \% \text{mass loss}} \right) = \% \text{phase} \times \text{MF}$$

As dehydroxylation is considered to be the loss of H₂O from the structure, the mass of H₂O lost per gram of serpentine is computed in order to obtain the proportion of dehydroxylated serpentine (Equation 3.2). The value used as maximum mass loss “%mass loss^{max}” was obtained experimentally and found to be 14.2 % for this material.

Equation 3.2 Proportion of dehydroxylated serpentine

$$\% \text{ dehydroxylated serpentine} = \frac{\% \text{mass loss}}{\sum (m_{\text{amorphous}} + m_{\text{serpentine}})} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O lost}}}{\% \text{mass loss}^{\text{max}}}$$

The initial remaining material is decomposed into a non-reacted serpentine (serpentine_(i)) associated with a non-reacted amorphous phase (amorphous_(i)) induced by the layered structure of the serpentine. Their masses are calculated according to Equation 3.3, assuming that amorphous phase and crystalline initial serpentine both dehydroxylated in the same proportion:

Equation 3.3 Mass of initial phases

$$m_{\text{phase}_{(i)}} = (m_{\text{phase}}) - (m_{\text{phase}} \times \% \text{ dehydroxylated serpentine})$$

The amount of dehydroxylated serpentine and amorphous phase corresponding to the first amorphous observed, (respectively named serpentine_(d) and amorphous_(d)) are given by Equation 3.4.

Equation 3.4 Mass of intermediate amorphous phases

$$m_{\text{phase(d)}} = m_{\text{phase}} - m_{\text{phase}(i)}$$

Further dehydroxylation leads to the formation of meta-serpentine, whom mass is obtained by Equation 3.5. This formation is marked by the total loss of the hydroxyls groups, close to 10 wt % of the starting material mass.

Equation 3.5 Mass of meta-serpentine

$$m_{\text{meta-serpentine}} = (m_{\text{amorphous}} \times m_{\text{H}_2\text{O lost}}) - m_{\text{amorphous}_{(i)}}$$

As a result, three phases emerge from this calculation: first an initial serpentine, resulting of the sum of “amorphous_(i)” and “serpentine_(i)”, then an intermediate amorphous components which is the sum of “amorphous_(d)” and “serpentine_(d)”, corresponding to the first stage of amorphization and finally meta-serpentine. Forsterite and iron oxides (magnetite and hematite) remain unaltered by the calculation (Table 3.3).

Table 3.3 Calculated mineralogical compositions based on Rietveld refinements, expressed in grams per 100 grams of starting material) at given temperature and residence times

In. Serp: Initial serpentine, Inter.Am.: Intermediate amorphous components, For.: forsterite, Mag: magnetite, Hem: hematite and ML: Mass loss.

		In. Serp.	Inter. Am.	Meta-serp.	For.	Mag.	Hem.	ML
Untreated	U	95.6	0.0	0.0	0.0	4.4	0.0	0.0
550 °C	A (15min)	52.8	36.5	1.0	0.0	3.9	0.4	5.5
	B (60min)	53.5	37.0	0.0	0.0	3.3	0.8	5.5
650 °C	C (15 min)	54.0	31.9	4.8	0.0	3.4	0.9	5.0
	D (30min)	21.6	60.3	4.0	0.0	3.0	1.2	9.8
	E (60min)	4.2	70.3	7.2	2.1	2.1	1.6	12.5
750 °C	F (15min)	0.0	49.9	27.2	0.0	5.2	3.5	14.2
	G (30min)	0.0	33.6	25.5	24.8	0.0	3.1	13.1
	H (60min)	0.0	34.3	20.3	30.5	0.0	3.2	11.7

Serpentine is gradually replaced by intermediate amorphous phases in samples treated at temperatures lower than 650 °C and peaks for 60 minutes treatment at 70.3 g/100 g of starting material. Meta-serpentine is first found in samples treated at 650 °C for 15 minutes. Its proportion increases with the temperature and peaks at 27.2 g/100 g of starting material in the sample treated at 750 °C for 15 minutes. The increase of meta-serpentine is combined with a decrease of intermediate amorphous components contents. As seen previously (Table 3.2), forsterite is observed in samples E, G and H, respectively treated at 650 °C for 60 minutes and at 750 °C for 30 and 60 minutes. A treatment at 750 °C for 15 minutes produced a sample with no initial serpentine and no forsterite but only amorphous phases, associated with iron oxides. These observations are in agreement with previous studies which observed the formation of an intermediate amorphous component, α meta-serpentine, progressively replacing serpentine below 580 °C. It is then followed by the appearance of an amorphous meta-serpentine material by 650 °C prevailing by 750 °C (McKelvy et al., 2004).

3.3 Impact of mineralogy on dissolution

3.3.1 Two batches dissolution

It is known that the amount of Mg^{2+} available for leaching will directly control, along with the amount of CO_2 treated, the amount of carbonates being precipitated from the liquid phase after carbonation (Pasquier et al., 2014a; Pasquier et al., 2014b). This study focuses of the proportion of Mg^{2+} leached from thermally treated serpentine samples. Figure 3.1 shows the mass of intermediate amorphous components and of meta-serpentine added up and plotted against the proportion of Mg^{2+} leached into the liquid phase during the carbonation reaction. As the amount of amorphous components increases from none (U- untreated sample) to 77 g/ 100 g of starting material (F – 750 °C 15 minutes), the proportion of Mg^{2+} leached during two batches of gas increases too, respectively from 3.3 wt % to 13.5 wt % of initial Mg^{2+} concentration in solid. Samples D, G and H show similar proportions of Mg^{2+} leached and close amount of amorphous components. However, initial serpentine constitutes a third of the former composition, whereas forsterite is formed in the two latter. As observed in previous studies at 650 °C, solubility of Mg^{2+} ions is first increased by thermal treatment until it is reduced with the decreasing content of amorphous phases and the formation of forsterite. The amount of Mg^{2+} leached appears to be linearly dependent on the amount of amorphous phases composing the leached material.

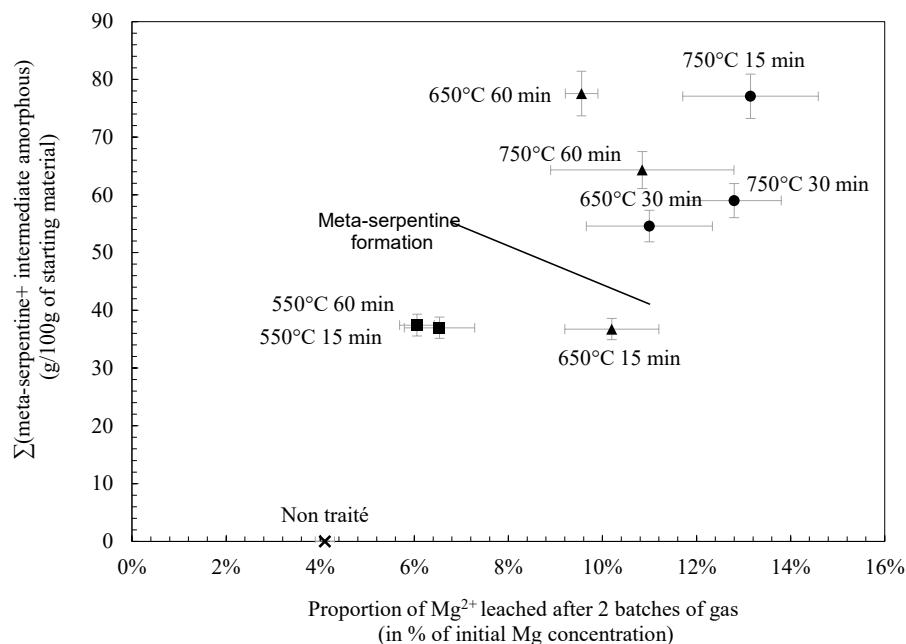


Figure 3.1 Mg^{2+} extracted plotted against the quantity of amorphous phases, being the sum of the intermediate amorphous components and meta-serpentine

3.3.2 Successive batches dissolution

Thermal treatment conditions of samples D and F ($650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes and $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 minutes) are chosen to be tested on successive batches as they respectively are the recommended conditions in literature (Li et al., 2009) and the conditions giving the highest proportion of Mg^{2+} leached after two batches of gas in our conditions. Figure 3.2 shows the cumulative proportion of Mg^{2+} leached after twelve batches of gas. After two batches of gas, the proportion of Mg^{2+} leached demonstrates a significant discrepancy from the previous results and the present one. Indeed, the sample treated at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes shows similar proportion of Mg^{2+} leached as the one treated at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 minutes. After 4 batches, the sample treated at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 minutes is catching up with a proportion of Mg^{2+} leached higher by 5 wt % compared to the other sample. At the end of the 12 batches, 44.6 wt % of Mg^{2+} has been leached from the sample treated at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 minutes against 32.4 wt % for the one treated at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes. For the sample treated at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes, proportions of Mg^{2+} leached reach a plateau close to 0.5 wt % during the tenth batch, suggesting that almost all of the Mg^{2+} available in the present dissolution conditions might have been leached. As against to the slope of the curve for $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 15 minutes which indicates that the plateau is not reached yet, suggesting that more batches of CO_2 could allow a higher proportion of Mg^{2+} leached. As the solution is refreshed every two batches of gas, the limiting factor is the availability of the Mg^{2+} and not the saturation of the solution.

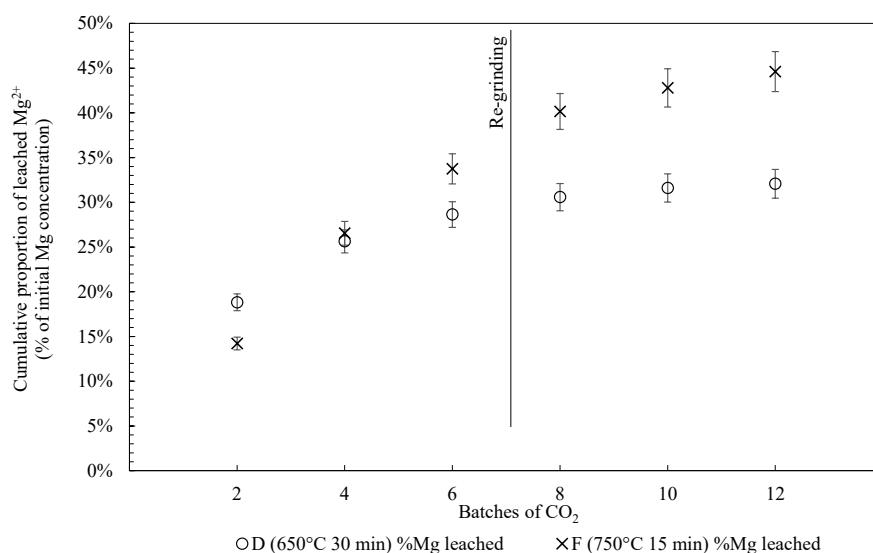


Figure 3.2 Proportion of Mg^{2+} leached (expressed in percent of initial Mg^{2+} concentration in the solid) for samples treated at $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 minutes (blue) and at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 minutes (green)

The increase in the slope of the curves between the batches 6 and 8 demonstrate the slight effect of the grinding on the material after the batch 6. Pasquier et al. (2014b) demonstrated that the effect of the passive silica layer, formed during dissolution, can be reduced by a grinding and so revive the leaching of Mg²⁺. Nevertheless, studies from the Carmex project (Bodénan et al., 2014; Julcour et al., 2015) show that a continuous mechanical exfoliation of the passivation layer as it forms on the grains would be a promising way to avoid the need of regrinding after six batches of gas.

3.4 Mineralogical assemblage and carbonation

As the hydroxyl groups escape the serpentine octahedral sheets, the remaining atoms of Mg and Si are reorganized through the amorphous components. As the temperature increases, serpentine is transformed into amorphous phases, until the crystallization of forsterite immobilizes the atoms.

The best mineralogical assemblage is shown to be a mixture of amorphous phases, as observed in sample F with the highest proportion of Mg²⁺ leached after both two batches and successive batches carbonation tests. McKelvy et al. (2004) observed significantly higher carbonation reaction rates in presence of amorphous meta-serpentine, formed above 610 °C than in presence of α-meta-serpentine formed below 580 °C and identified as intermediate amorphous components here. When structurally stable Mg-bearing phases are present in the assemblage, such as serpentine or forsterite, material reactivity decreases. In serpentine, Mg atoms are bonded to the hydroxyls groups whereas in forsterite, they are ionically bonded to silica tetrahedron (Birle et al., 1968). The differentiation of the two amorphous phases based on the proposed calculation in this paper revealed to be accurate as the sample showing the highest value of metaserpentine appeared to be the one demonstrating the highest proportion of Mg²⁺ leached, in accordance with observations proposed in the literature.

Moreover, reactivity appears to be affected more by mineralogy than by surface area. Larachi et al. (2010) provide surface area measurements on calcined samples, from 300 °C to 1 200 °C, showing that it tends to decrease with increasing temperature as dehydroxylation occurs.

Furthermore, observations made here are similar to the one made by other authors regarding the mineralogical transformations occurring during thermal activation and dehydroxylation, but differ in the observed temperatures (Li et al., 2009; McKelvy et al., 2004). Indeed, observations made by others at 650 °C were more likely to occur at 750 °C in the present study. TGA analysis

performed on serpentinite residues originating from the Asbestos area. shows that thermal decomposition of this material is similar to those observed by other authors (Larachi et al., 2012). Thereupon, the geometry and set up of thermal treatment in the present study induced this shift in dehydroxylation temperatures. Therefore, when optimizing thermal activation in order to obtain the most efficient carbonation, it is of most importance to consider the mineralogical assemblage alongside the thermal treatment parameters (temperature and residence time).

4 CONCLUSION

In this study, a novel approach of amorphous phase quantification, resulting of serpentine thermal activation, is introduced. It enables a better understanding of their implications in serpentine dissolution using carbonic acid as lixiviant, in similar conditions used in the direct flue gas mineral carbonation process developed at INRS. The following conclusions can be made from this study:

- (i) It is possible to differentiate and quantify intermediate amorphous phases and metaserpentine formed during dehydroxylation of serpentine and correlate these values to the efficiency of carbonation reaction. In a static furnace, a treatment at 750 °C for 15 minutes leads to the formation of 27.2 g/100 g of starting material of metaserpentine;
- (ii) Thermally produced amorphous phases enhance Mg²⁺ solubility during carbonation reaction. Furthermore, the formation of meta-serpentine, resulting in a complete dehydroxylation, significantly upgrades Mg²⁺ leaching yield;
- (iii) The crystallization of forsterite decreases the sample dissolution potential by limiting the amount of Mg²⁺ accessible for leaching in the present dissolution conditions;
- (iv) Adjusting thermal activations parameters (temperature and residence time) led to an increase of 39 % of Mg²⁺ leached during carbonation reaction;

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by ‘projet de recherche en équipe’ grant from FRQNT. The authors would like to thank Matti Raudsepp. Kate Carroll. Ian Power from the University of British Columbia (Vancouver. Canada) and Connor Turvey from Monash University (Melbourne. Australia) for their advice and help on the XRD and Rietveld refinement application to the serpentine minerals.

REFERENCES

- Aruja E (1944) An X-ray study of crystal-structure of antigorite. *Mineralogy magazine* 27:11.
- Aumento F (1970) Serpentine Mineralogy of ultrabasic intrusion in Canada and on the Mid-Atlantic ridge.
- Ball MC & Taylor HFW (1963) The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions. *Mineralogical Magazine* 33.
- Balucan RD & Dlugogorski BZ (2013) Thermal activation of antigorite for mineralization of CO₂. *Environmental Science & Technology* 47:182-190.
- Birle J, Gibbs G, Moore P & Smith J (1968) Crystal structures of natural olivines. *American Mineralogist* 53(5-6):807.
- Bish DL & Howard S (1988) Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography* 21(2):86-91.
- Bodénan F, Bourgeois F, Petiot C, Augé T, Bonfils B, Julcour-Lebigue C, Guyot F, Boukary A, Tremosa J & Lassin A (2014) Ex situ mineral carbonation for CO₂ mitigation: Evaluation of mining waste resources, aqueous carbonation processability and life cycle assessment (Carmex project). *Minerals Engineering* 59:52-63.
- Brindley GW & Hayami R (1965a) Mechanism of formation of forsterite and enstatite from serpentine. *Mineralogical Magazine* 35.
- Brindley GW & Hayami R (1965b) Kinetics and mechanisms of dehydration and recrystallization of serpentine. *Clays and Clay Minerals* 12.
- Falini G, Foresti E, Gazzano M, Gualtieri AF, Leoni M, Lesci IG & Roveri N (2004) Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals. *Chemistry-A European Journal* 10(12):3043-3049.
- Farhang F, Rayson M, Brent G, Hodgins T, Stockenhuber M & Kennedy E (2017) Insights into the dissolution kinetics of thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal* 330:1174-1186.
- Gerdemann SJ, Dahlin DC, O'Connor WK & Penner LR (2003) Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals. in *Greenhouse gas technologies* (Albany Research Center (ARC), Albany, OR, US), p 8.
- Gerdemann SJ, O'Connor WK, Dahlin DC, Penner LR & Rush H (2007) Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science and Technology* 41(7):2587-2593.
- Goff F, Guthrie GD, Lipin B, Fite M, Chipera S, Counce DA, Kluk E & Ziolk H (2000) Evaluation of Ultramafic Deposits in the Eastern United States and Puerto Rico as Sources of Magnesium for Carbon Sequestration. (Los Alamos National Laboratory), p 30.
- Hänenchen M, Prigobbe V, Baciocchi R & Mazzotti M (2008) Precipitation in the Mg-carbonate system : effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science* 63(4):1012-1028.

Partie 2. Articles – Article 1

Hora Z (1997) Ultramafic hosted chrysotile asbestos. in Fieldwork (British Columbia Geological Survey, Victoria, BC, Canada), p 4.

IPCC (2014) Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. Édit IpccGeneva, Switzerland), p 151.

Jolicoeur C & Duchenes D (1981) Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibers : evidence for matrix effects. Canadian Journal of Chemistry 59.

Julcour C, Bourgeois F, Bonfils B, Benhamed I, Guyot F, Bodéan F, Petiot C & Gaucher ÉC (2015) Development of an attrition-leaching hybrid process for direct aqueous mineral carbonation. Chemical Engineering Journal 262:716-726.

Kemache N, Pasquier L-C, Cecchi E, Mouedhen I, Blais J-F & Mercier G (2017) Aqueous mineral carbonation for CO₂ sequestration: From laboratory to pilot scale. Fuel Processing Technology 166 :209-216.

Kemache N, Pasquier L-C, Mouedhen I, Cecchi E, Blais J-F & Mercier G (2016) Aqueous mineral carbonation of serpentinite on a pilot scale: The effect of liquid recirculation on CO₂ sequestration and carbonate precipitation. Applied Geochemistry 67: 21-29.

Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce BL & Sharp DH (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. Energy 20(11):1153-1170.

Larachi F, Daldoul I & Beaudoin G (2010) Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. Geochimica et Cosmochimica Acta 74(11):3051-3075.

Larachi F, Gravel JP, Grandjean BPA & Beaudoin G (2012) Role of steam, hydrogen and pretreatment in chrysotile gas–solid carbonation: Opportunities for pre-combustion CO₂ capture. International Journal of Greenhouse Gas Control 6:69-76.

Le Bail A (2005) Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. Powder Diffraction 20(4):316-326.

Li W, Li W, Li B & Bai Z (2009) Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. Chemical Engineering Research and Design 87(2):210-215.

Luce RW, Bartlett RW & Parks GA (1972) Dissolution kinetics of magnesium silicates. Geochimica Et Cosmochimica Acta 36(1):35-50.

Mann J (2014) Serpentine activation for CO₂ sequestration. Ph.D (University of Sydney). 274 p.

Maroto-Valer MM, Fauth DJ, Kuchta ME, Zhang Y & Andrésen JM (2005) Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. Fuel Processing Technology 86(14-15):1627-1645.

Partie 2. Articles – Article 1

McKelvy MJ, Chizmeshya AV, Diefenbacher J, Béarat H & Wolf G (2004) Exploration of the role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions. *Environmental science & technology* 38(24):6897-6903.

Mellini M (1982) The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism. *American Mineralogist* 67:587-559E.

Mercier G, Blais J-F, Cecchi E, Veetil SP, Pasquier L-C & Kentish S (2016) Carbon dioxide chemical sequestration from industrial emissions by carbonation. 9.440,189 B2 US Patents.

Moreno Correia MJ (2018) Optimisation de la précipitation des carbonates de magnésium pour l'application dans un procédé de séquestration de CO₂ par carbonatation minérale de la serpentine. MSc Thesis (Université du Québec). 125 p.

Nagy B & Faust G (1956) Serpentines: Natural mixtures of Chrysotile and antigorite. *The American Mineralogist* 41(11 & 12).

O'Connor WK, Dahlin DC, Rush GE, Gedermann SJ, Penner LR & Nilsen DN (2005) Aqueous mineral carbonation. Final Report. DOE/ARC-TR-04, 2.

Page NJ (1968) Chemical differences among the serpentine polymorphs. *The American mineralogist* 53.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residues. *Applied geochemistry* 50:66-73.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) 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.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50:147-157.

Pawley GS (1981) Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography* 14: 357-361.

Raudsepp M, Pani E & Dipple G (1999) Measuring mineral abundance in skarn; I, The Rietveld method using X-ray powder-diffraction data. *The Canadian Mineralogist* 37(1):1-15.

Rietveld HM (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography* 2(65).

Sanna A, Wang X, Lacinska A, Styles M, Paulson T & Maroto-Valer MM (2013) Enhancing Mg extraction from lizardite-rich serpentine for CO₂ mineral sequestration. *Minerals Engineering* 49:135-144.

Scarlett NVY & Madsen IC (2006) Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffraction* 21(4).

Partie 2. Articles – Article 1

Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345:486.

Stumm W & Morgan JJ (1981) *Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. John Wiley & Sons.

Tertian R & Claisse F (1982) Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis :1-385.

Turci F, Tomatis M, Mantegna S, Cravotto G & Fubini B (2008) A new approach to the decontamination of asbestos-polluted waters by treatment with oxalic acid under power ultrasound. *Ultrasonics sonochemistry* 15(4):420-427.

Turvey CC, Wilson SA, Hamilton JL & Southam G (2017) Field-based accounting of CO₂ sequestration in ultramafic mine wastes using portable X-ray diffraction. *American Mineralogist* 102(6):1302-1310.

Viti C (2010) Serpentine minerals discrimination by thermal analysis. *American Mineralogist* 95(4):631-638.

Wicks FJ & Whittaker EJW (1977) Serpentine textures and serpentinization. *The Canadian Mineralogist* 15(4):459-488.

Wilson SA, Raudsepp M & Dipple GM (2006) Verifying and quantifying carbon fixation in minerals from serpentine-rich mine tailings using the Rietveld method with X-ray powder diffraction data. *American Mineralogist* 91(8-9):1331-1341.

ARTICLE 2

DISSOLUTION OF THERMALLY TREATED SERPENTINE UNDER FLOW-THROUGH CONDITIONS

Dissolution of thermally treated serpentine under flow-through conditions

Clémence Du Breuil ^a, Louis César Pasquier ^{b,*}, Gregory Dipple ^c, Kate Caroll ^d,
Bart De Baere ^e, Connor Turvey ^f, Maria Iliuta^g, Jean-François Blais ^h, Guy Mercier ⁱ

- ^a Ph.D. Student, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600,
email: clemence.jouveau.du.breuil@ete.inrs.ca
- ^b Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2606,
email: louis-cesar.pasquier@ete.inrs.ca
- ^c Professor, University of British Columbia, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, 2020 – 2207 Main Mall, Vancouver, BC Canada, V6T 1Z4, Phone: (604) 827-0653,
email: gdipple@eos.ubc.ca
- ^d Assistant, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, 2020 – 2207 Main Mall, Vancouver, BC Canada, V6T 1Z4, Phone: (604) 827-0653,
- ^e Post-doctoral student, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, 2020 – 2207 Main Mall, Vancouver, BC Canada, V6T 1Z4, Phone: (604) 827-0653,
email: bdebaere@eoas.ubc.ca
- ^f Post-doctoral student, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, 2020 – 2207 Main Mall, Vancouver, BC Canada, V6T 1Z4, Phone: (604) 827-0653,
email: cturvey@eoas.ubc.ca
- ^g Professor, Université Laval, Chemical Engineering Department, Québec, QC, Canada, G1V 0A6, Phone: (418) 656-2204, Fax: (418) 656-5993,
email: maria-cornelia.iluta@gch.ulaval.ca
- ^h Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600,
email: jean-francois.blais@ete.inrs.ca
- ⁱ Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600,
email: guy.mercier@ete.inrs.ca

* Corresponding Author

Résumé

Le groupe minéral des serpentines présentent un fort potentiel de séquestration du dioxyde du carbone d'origine anthropique par la réaction de carbonatation minérale. Leur importante disponibilité dans la province de Québec et leur proximité des centres industriels fortement émetteurs constituent un atout majeur pour le développement et l'implantation d'une telle technologie. Toutefois, la serpentine nécessite une activation thermique afin d'améliorer sa dissolution et la lixiviation du magnésium. Ce dernier constitue le principal facteur limitant de la réaction.

Les objectifs de cette étude sont d'évaluer le potentiel de lixiviation de Mg²⁺ d'échantillons de serpentine traitée thermiquement et d'étudier le comportement de ces échantillons lors de la dissolution dans des conditions modérées. Pour ce faire, le protocole expérimental de FT-TRA (Flow Through Time Resolved Analysis) a été employé, permettant de suivre la dissolution en continu du matériel sur une longue période de temps.

Les résultats ont montré que la dissolution d'une serpentine traitée thermiquement se déroule en deux étapes durant lesquelles le magnésium dit labile est d'abord extrait suivi du magnésium dit récalcitrant. L'étendu de ces deux étapes varie grandement d'un traitement thermique à un autre, influencé par la minéralogie résultante. Ainsi, plus le matériel est traité thermiquement plus la phase dite labile sera longue, du fait de la forte amorphisation du matériel.

Mots clés

Activation Thermique, Carbonatation, Déshydroxylation, FT-TRA, Serpentine.

Abstract

Serpentine minerals represent a valuable medium for sequestration of anthropogenic greenhouse gas (GHG) emissions by the mean of mineral carbonation. Their large availability in the Province of Québec and proximity to large GHS emitting industries provide great potential for the development of such technology.

However, serpentine minerals require to be activated to enhance Mg^{2+} leaching, limiting factor of the carbonation reaction. The goals of this study are to evaluate the Mg^{2+} leaching potential of thermally treated serpentine and observe their behavior under mild dissolution conditions using the proven approach of FT-TRA.

Results showed that the dissolution of thermally activated serpentine proceed in two steps during which labile then recalcitrant Mg^{2+} are extracted from serpentine structure. The extent of leaching greatly depends on the conditions of thermal activation and on the resulting mineralogy. The more the sample is thermally treated the longer the first step will be, due their strongly amorphized structure. Stoichiometric ratio tends to diminish towards the ideal value of 1.5 when serpentine is treated at 750 °C, highlighting the effect of thermal treatment on disruption of crystallographic structure.

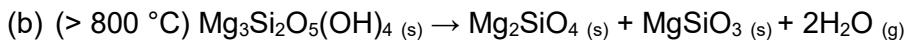
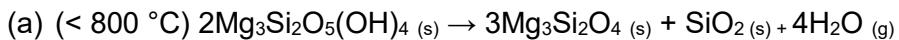
Keywords

Serpentine, Dehydroxylation, FT-TRA, Heat Activation, Carbonation.

INTRODUCTION

Over the past decades, anthropogenic carbon dioxide (CO_2) emissions have continuously increased and have been identified as a major disruptor of the climate (IPCC, 2014). Mineral carbonation appears to be one of the sustainable solution for the reduction of such emissions as it is naturally occurring between silicate minerals and atmospheric CO_2 (Lackner et al., 1995; Seifritz, 1990). However, such reaction requires an extended period of time to happen due to its low kinetic. Therefore it needs to be enhanced by increasing the temperature and or pressure to make it attractive in the global effort of reducing carbon dioxide emissions. Moreover, mineral carbonation represents a valuable way to achieve such a goal in the Province of Québec (Canada) due to both the large amount of serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) mining residues (Thetford Mines) and their proximity to CO_2 emitting plants such as cement plants (Huot et al., 2003; Pasquier et al., 2016). Lizardite, chrysotile and antigorite represent the three major polymorphs of the serpentine minerals group, belonging to the phyllosilicate class (Aruja, 1944; Nagy & Faust, 1956; Page, 1968; Wicks & Whittaker, 1977). Serpentines are composed of stacked layers made of an octahedral sheet in which the Mg are linked to silicon tetrahedral forming a tetrahedral layer. Hydroxyl groups are found in the octahedral layers and contribute to the interlayer and intrafoliar interactions (Larachi et al., 2010; Mellini & Zanazzi, 1987; Turci et al., 2008). To promote serpentine dissolution, thermal activation have been proven to be effective by the removal of the OH groups linked to the magnesium atoms from the structure. Dehydroxylation of serpentine leads to various mineralogical changes as the temperature increases and starts at 550 °C with the formation of a first-stage amorphous phase, when the mass loss of the material reaches 50 % of the total mass loss, identified as ameta-serpentine or intermediate amorphous phases. Further on, as the temperature increases to between 650 °C and 750 °C, a second stage amorphous, the meta-serpentine, corresponding to 90 % of the total mass loss is being formed (Equation 1.1 a) (McKelvy et al., 2004). At temperatures higher than 750 °C, forsterite (Mg_2SiO_4) and later enstatite (MgSiO_3 , > 800 °C) crystallize (Equation 1.1 b) (Ball & Taylor, 1963; Brindley & Hayami, 1965a; Brindley & Hayami, 1965b).

Equation 1.1 Serpentine dehydroxylation



Serpentine dissolution represents one of the limiting factors of mineral carbonation. Availability of Mg²⁺ for leaching will dictate the amount of magnesium carbonates to be precipitate at the end of the carbonation process. It has been demonstrated that meta-serpentine, formed during dehydroxylation, promote Mg²⁺ leaching (McKelvy et al., 2004). Serpentine dissolution (Equation 1.2) occurs in two steps: one initial and rapid exchange of Mg²⁺ found on the surface with protons H⁺ followed by a slower and longer period of protons exchange leading to the extraction of inner magnesium and silicon (Luce et al., 1972). Protons control Mg²⁺ extraction, therefore serpentine dissolution is promoted by acidic pH as observed by Bales et al. (1985).

Equation 1.2 Serpentine dissolution



Over an extended period of time, extraction of silicon and magnesium tends to reach stoichiometry, leading to a congruent dissolution (Luce et al., 1972). However, during the first stages of dissolution, Mg²⁺ would preferentially leave the octahedral layer (Lin & Clemency, 1981). Indeed, the Mg-O bond can easily be broken down by the action of protons, yielding the octahedral layer more soluble than the tetrahedral layer (Oelkers, 2001; Rosso & Rimstidt, 2000). Therefore, the stoichiometric ratio of serpentine during dissolution is found to be far from the theoretical value of 1.5 (Teir et al., 2007).

Thermal activation greatly disrupts the serpentine crystalline structure by the removal of the hydroxyl groups and the formation of amorphous phases. As a result, the Mg/Si ratio of amorphous phases might differ from the raw serpentine and from each other. Hence, dissolution mechanisms observed for raw serpentine cannot be entirely valid for treated serpentine (Hariharan et al., 2014a; Hariharan et al., 2013; Hariharana et al., 2014b; Werner et al., 2014). Farhang et al. (2017) proposed a three steps dissolution mechanism where the protons first attack the surface of the particles leading to the formation of cracks. A part of the available Mg²⁺ is then leached as the dissolution front progresses inside the particles. The remaining material displays a high degree of porosity. The shrinking core model (Levenspiel, 1999) can be applied to the thermally treated serpentine (Farhang et al., 2017; Teir et al., 2007). It has also been demonstrated that a two steps dissolution can be explained with the observation of two amorphous phases (McKelvy et al., 2004; Werner et al., 2014). A first step, which might be identified as the dissolution of meta-serpentine, results in a rapid Mg²⁺ which appears to be controlling the total proportion of Mg²⁺ leachable, followed by a second step, corresponding to the dissolution of the intermediate amorphous phases, also called α meta-serpentine. In any case,

the dissolution of both raw and thermally treated serpentine is dictated by the pH of the solution, the specific surface area and for the later by the amount of amorphous phases formed dehydroxylation.

Flow-through time resolved analyses set-up experiment was developed by De Baere (2015) to empirically determine mineral dissolution regime (De Baere et al., 2015; De Baere et al., 2016). Further on, it has been used to define the proportion of labile and recalcitrant cations in mining residues and to assess mine tailings' carbonation potential (Carroll, 2015; Dipple et al., 2017).

In this study, FT-TRA dissolution experiments serve to provide data on the order of magnitude of the proportion of Mg^{2+} leachable from the untreated and thermally treated samples, depending on the temperature and residence time of the treatment performed. The amount of Mg^{2+} released from the untreated sample can provide useful data on the labile and recalcitrant magnesium proportion and serve as a baseline for the definition of those two groups of magnesium in the treated samples. Furthermore, precipitations of a silicon layer on the surface of the particles is observed during dissolution of the treated material inside the INRS Carbonation reactor (Pasquier et al., 2014a; Pasquier et al., 2014b). The formation of this passivation layer Si^{4+} leaching generates costs for the process as a regrinding is necessary to remove it and to reactive the dissolution of the material. Therefore, the releasing rate of Si^{4+} from thermally treated samples is compared in this study with the one of Mg^{2+} to determine the influence of thermal activation of the stoichiometry of the dissolution.

Finally, this study does not aim to provide new data on the dissolution kinetics and mechanism of serpentine as it is an already thoroughly studied topic (Daval et al., 2013; Farhang et al., 2017; Hariharan et al., 2014a; Hariharan et al., 2013; Hariharana et al., 2014b; Werner et al., 2014). The objectives of the present work is to offer insights on the dissolution of thermally treated serpentine and how this activation would affect cations leaching.

5 MATERIAL AND METHODS

Samples originate from residues stockpiles of the former asbestos mine (Jeffrey) in the town of Asbestos, Southern of the Province of Quebec. Fibers, representing 20 wt % of the sample, were first removed. Iron and chrome oxides were separated from serpentine minerals using a Wifley table. The sample was then ground using a ring mill (Retsch RS200) for 5 minutes at 1000 RPM in order to get 90 % of the grains under 70 μm . Grain size distribution was obtained using a particle distribution analyzer (LA-950V2 Horiba), as described in Du Breuil et al. (Submitted a).

Partie 2. Articles – Article 2

Thermal activation were conducted in a muffle furnace Furnatrol I33 (Thermolyne Subron Corporation) using 20.0 g of material, placed in a cast-iron skillet, chosen due to its high resistance to temperature variation. No iron contaminations were detected from the skillet. The furnace was set to the temperature two hours in advance, once the targeted temperature was reached the skillet was introduced for the test duration. At the end of each test, the furnace was let opened to allow the skillet cooling down. The mass loss occurring during the treatment was monitored by weighting the sample before and after the treatment (Table 2.2). Two temperatures were tested: 650 °C and 750 °C respectively for 15, 30 and 60 minutes and for 15 and 30 minutes.

The starting material and post-treatment samples were fused using lithium metaborate following the Claisse Method (Tertian & Claisse, 1982). Fused solids were analysed using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) analysis (Table 5.1).

Table 5.1 Chemical composition of the untreated and thermally treated samples¹

wt %	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	NiO	SiO ₂	Mass loss	Mg/Si ratio ³
Untreated	0.7	0.2	6.8	41.0	< 0.1	< 0.3	39.9	10.9 ²	1.53
650 °C 15 min	0.1	0.3	7.8	45.9	< 0.1	< 0.3	45.5	5.0	1.50
650 °C 30 min	0.0	0.2	7.6	46.2	< 0.1	< 0.3	45.5	9.9	1.52
650 °C 60 min	0.0	0.3	7.7	46.2	< 0.1	< 0.3	45.4	12.7	1.52
750 °C 15 min	0.0	0.3	7.7	46.1	< 0.1	0.4	45.5	14.5	1.52
750 °C 30 min	0.1	0.2	7.7	46.1	< 0.1	< 0.3	45.5	13.3	1.52

¹Major oxides only. ²LOI value measured after 6 hours at 1 025 °C. ³Calculated using CIPW norm

Specific surface areas of samples untreated and thermally treated were obtained by Brunauer–Emmett–Teller measurements (BET) (Brunauer et al., 1938) with N₂ adsorption at Université Laval (Québec, Canada). Two to three measurements were performed on each sample in order to obtain mean values in Table 5.2.

Table 5.2 BET measurements of specific surface areas of untreated and thermally treated samples

Samples	Surface specific area (mean value) (m ² .g ⁻¹)	Std deviation (m ² .g ⁻¹)
Untreated	19.6	0.7
650°C 15 min	18.6	1.0
650°C 30 min	17.2	3.1
650°C 60 min	14.6	1.3
750°C 15 min	31.0	6.7
750°C 30 min	19.1	2.8

Mineralogical transformations resulting from dehydroxylation of the material were followed using XRPD analysis, performed at the University of British Columbia on untreated and treated samples. Samples were spiked with 20.0 wt % of pure corundum (Al_2O_3) (Wilson et al., 2006) and homogenized in ethanol using agate grinding pellets for seven minutes, in a McCrone micronizing mill. Powders were analyzed for 30 minutes with 2Θ ranging from 3° to 80° with scanning step size of $2\Theta = 0.3^\circ$ with a counting time of 7 seconds per step, on a Siemens D5000 Bragg-Brentano Θ - 2Θ diffractometer with radiation CuK α (40kV, 40mA). Identifications of the phases were performed using Bruker identification software DIFFRACplus EVA and the ICDD PDF-2 database. Quantification of phases was performed using the Rietveld method (Bish & Howard, 1988; Pawley, 1981; Raudsepp et al., 1999; Rietveld, 1969). However, serpentine minerals can show discrepancies from their ideal crystal structures (Turvey et al., 2017; Wilson et al., 2006), therefore the use of the PONKCS method was required (Scarlett & Madsen, 2006). Furthermore, the intermediate amorphous phases and meta-serpentine, resulting from the dehydroxylation of serpentine were quantified using the method detailed in Du Breuil et al. (Submitted a). Mineralogical compositions of each samples are provided in Table 5.3.

Table 5.3 Mineral composition of each thermally treated sample expressed in grams per 100 grams of untreated material

Serp: serpentine, Inter. am: Intermediate amorphous components, Meta-serp: Meta-serpentine, Forst: Forsterite, Mag: Magnetite, Hem: Hematite, M.L.: Mass loss.

Samples	Serp.	Inter. Am.	Meta.	Forst.	Mag.	Hem.	M.L.
	(g/100g of untreated material)						
Untreated	95.5	-	-	-	4.5	-	-
650 °C 15 min	54.0	31.9	4.8	-	3.3	0.8	5.0
650 °C 30 min	21.6	60.3	4.0	-	4.5	2.6	9.9
650 °C 60 min	4.2	70.3	7.2	2.1	-	2.5	12.7
750 °C 15 min	-	49.9	27.2	-	5.1	3.5	14.5
750 °C 30 min	-	33.6	25.5	24.8	-	3.1	13.3

Dissolution experiments were performed using the experimental set-up “FT-TRA” (Flow Through Time-Resolved Analysis) developed by De Baere (2015) where magnesium and silicon leaching from serpentine can be monitored over a long period of time (Figure 5.1). A representative aliquot of each sample of 500 mg was placed in a filter syringe (Millipore Inc. Type SLLGC13NL) installed between two parallel solenoid valves controlled by computer. Although the set-up experiment provides up to six filter positions, only two were used simultaneously during these experiments (De Baere, 2015).

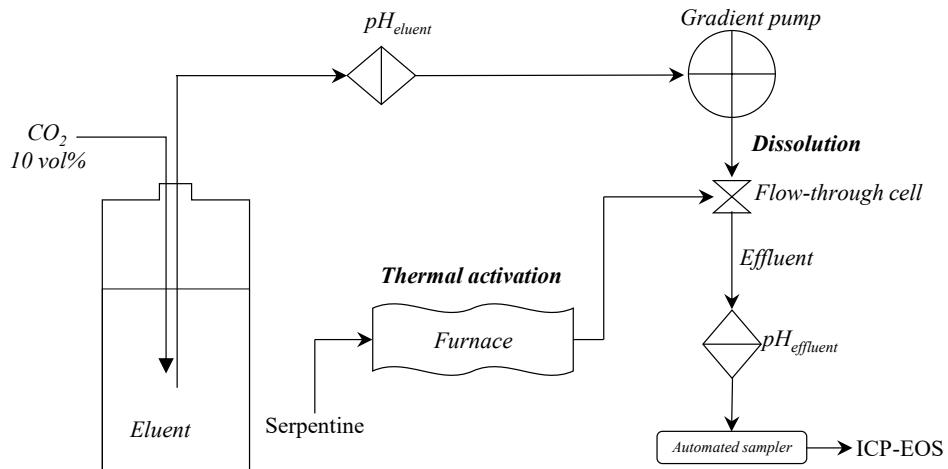


Figure 5.1 Schematic of the flow-through dissolution module as designed by De Baere (2015)

Eluent constituted of 10 liters of deionized water (5 liters per sample when two are running in parallel) at equilibrium with a gas at 10 vol % carbon dioxide was pump using a Dionex ICS-3000 gradient pump set at 1 mL per minute.

The effluent was sampled at the exit of the flow-through cell and analyzed using ICP-EOS every 30 minutes for the first 2 hours then every hour for the next 40 hours and every 2 hours for the last 38 hours making up a total experiment time of approximately 80 hours for each sample. Automated pH probes were placed before and after the flow-through cell to continuously monitor its variation after encountering the material. Eluent pH was monitored and varied little with the time, between 4.2 and 4.6 (Figure 5.2).

Experiments were ended when steady state release rates were reached, expressed with steady pH values. However, the volume of eluent prepared for each sample (5 liters) did not allowed the sample treated at 750 °C for 15 minutes to reach steady-state dissolution regime.

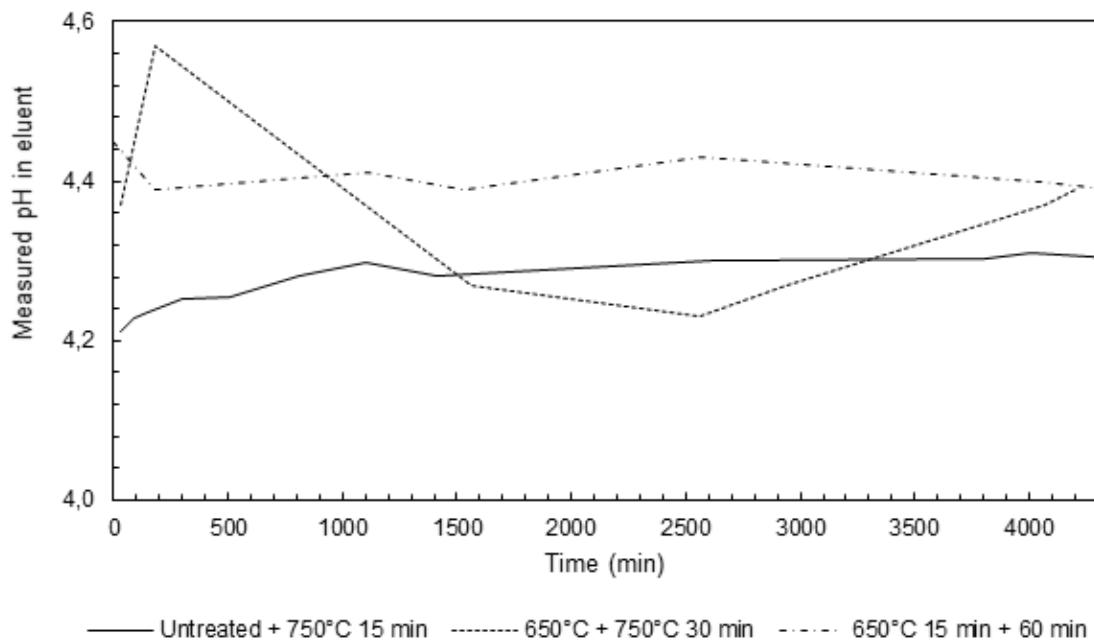


Figure 5.2 Measured pH of the eluent for the 3 series of experiments

6 RESULTS & DISCUSSION

6.1 Mg²⁺ leaching and pH

The evolutions of magnesium concentrations and of the online measured pH in the effluent over the course of the six experiments are given in Figure 6.1.

Regarding the relation between pH values measured from the effluents and the concentration of Mg²⁺ in thus effluents, a similar trend is observed. As the concentration of Mg²⁺ in the effluent decrease with time, pH values do too. At the beginning of the experiments, the measured pH in the effluent is high, close to 10 due to the basic properties of ferro-magnesium serpentine. As Mg²⁺ is leached from the structure, pH decreases to a value close of 5 when steady state is reaches. It has been demonstrated that serpentine dissolution is dependant to the pH. The more acidic the solution is, the faster the dissolution would take place (Bales & Morgan, 1985). During flow-through analysis, the eluent displays an acidic pH (mean value of 4.4) due to the carbonic acid (Figure 5.2). When encountering serpentine, pH increases to value close to 10 due to the basic properties of the material (Figure 6.1). As demonstrated by previous studies, acidity promotes Mg²⁺ leaching as the eluent flows through the sample cell (Bales & Morgan, 1985).

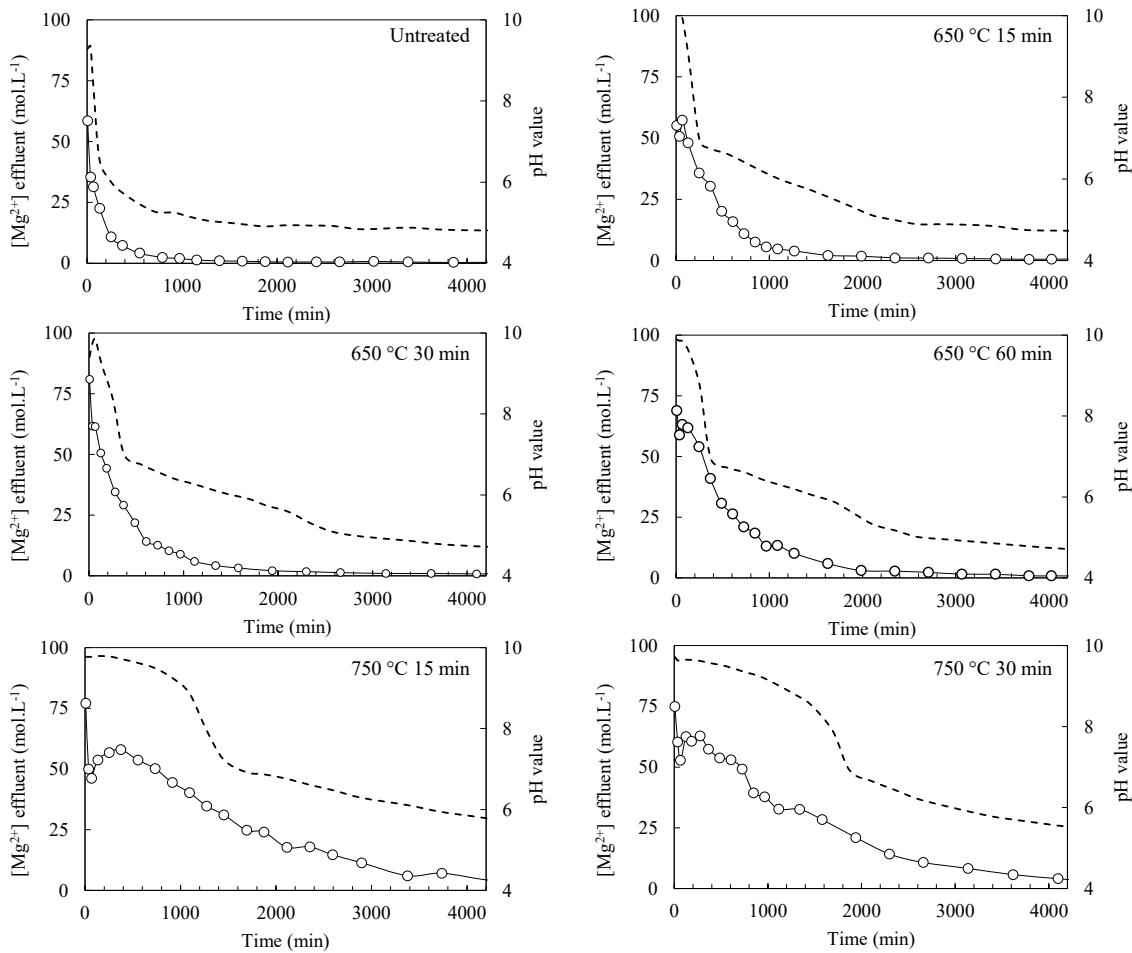


Figure 6.1 Concentration of Mg²⁺ into the effluent vs time of experiment (marked line - left axis) and pH values vs time (dotted lines - right axis) for untreated and thermally treated samples

The pH values measured after the untreated sample display a rapid one step drop whereas thermally treated samples shows three steps in the decrease of the pH values. Samples treated at 650 °C show a first rapid drop of pH from 10 to 7 over the first 300 minutes of dissolution. Further on, pH values slowly decrease to values around 4 over the next 2 000 minutes, followed by a plateau, corresponding to a steady state dissolution. For samples treated at 750 °C, the first step occurs over an extend time, during the first 1 000 minutes, corresponding to a longer period of Mg²⁺ extraction. The quick drop observed for the samples treated at 650 °C occurs between 1 000 and 1 500 minutes of dissolution. After 4 300 minutes of experiment, pH values continue to decrease as steady state dissolution was not reach for the two samples treated at 750 °C.

Regarding evolution of the Mg²⁺ concentrations in the effluent, a similar trend to what was observed for pH values is distinguishable, as pH controls serpentine dissolution (Bales & Morgan 1985; Luce et al. 1972). In the untreated sample, as demonstrated by Luce et al. (Luce et al. 1972), two stages can be observed: a first stage, between 0 and 750 minutes, during which the majority of the Mg²⁺ is rapidly leached, corresponding to the first of pH drop. During the second stage, a significantly smaller amount of Mg²⁺ is being leached, illustrated by the very low concentration of magnesium in the effluent. When samples are thermally treated, the duration of the first stage is considerably increase, from 1 000 minutes for the 650 °C 15 minutes sample to 2 000 minutes for the 650 °C 30 minutes sample. Over 750 °C of treatment, the threshold between the first and the second stage is blurred as the concentration of Mg²⁺ in the effluent decrease at a slower pace than in the previous samples. Therefore, relatively high concentrations of Mg²⁺ can still be found in the effluent of the samples treated at 750 °C after 3 000 minutes of experiment.

As observed by previous studies (Bales & Morgan, 1985; Farhang et al., 2017; Hariharan et al., 2014; Hariharan et al., 2013; Hariharan et al., 2014; Luce et al., 1972; Werner et al., 2014), those two stages of dissolution can be related to the position of the Mg²⁺ leached inside the structure of the serpentine. “Surface” Mg²⁺ would tend to be easily leached during the first stage of the dissolution. They have been identified as “labile magnesium” (Dipple et al., 2017). The second stage of the dissolution would be corresponding to the leaching of the “internal” magnesium or “recalcitrant” magnesium (Dipple et al., 2017). It clearly appears that thermal activation moves the threshold between those definitions. The present results illustrate how leaching of Mg²⁺ is affected by the dehydroxylation process. The more the sample is treated and thus the more amorphous phases are being formed (Table 5.3), the more Mg²⁺ are available for leaching and the more easily the serpentine structure is breaking down as the eluent passes through it.

6.2 Proportion of Mg²⁺ extracted

Based on the final Mg²⁺ concentrations measured in the cumulated effluent, the total proportion of Mg²⁺ extracted from each sample can be computed (Figure 6.2). A minimum value of 0.9 % of initial Mg²⁺ have been found to be extracted from the untreated sample, meaning that only 0.9 % of the magnesium found in the raw serpentine can be leached with no pre-treatment required under the present dissolution conditions. This value increases to 1.9 % of the initial Mg²⁺ leachable from a sample treated at 650 °C for 15 minutes, 2.3 % from a treatment of 30 minutes and 3.4 % for 60 minutes. The proportion of Mg²⁺ extracted increases to 7.7 % and 7.1 % when the sample is treated at 750 °C for respectively 15 and 30 minutes.

Therefore, the proportion of Mg^{2+} extracted and thus available for leaching under the present conditions of dissolution, increases with the treatment till it reaches its highest value for a treatment of 750 °C for 15 minutes and then decreases.

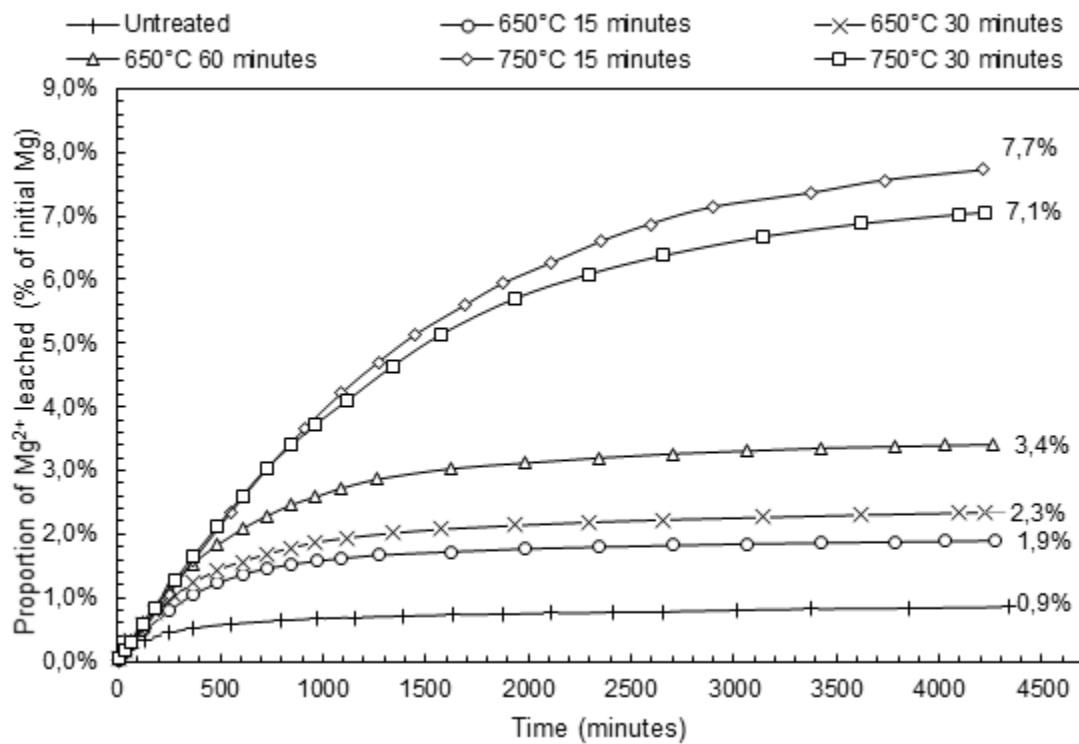


Figure 6.2 Proportion of Mg^{2+} leached from thermally treated samples over 80 hours of dissolution

The mineralogical composition (Table 5.3) can be related to these observations. For a treatment at 650 °C for 60 minutes or less, initial serpentine is still being observed, meaning that the dehydroxylation process is not complete (mass loss of 12.5 wt % or less). A part of the magnesium atoms found in the system are still linked inside the structure. Hereafter, dehydroxylation (in terms of amorphous phases' formation) is complete, as samples treated at 750 °C for 15 minutes is entirely amorphous. The higher proportion of Mg^{2+} leached from the later has to deal with the ratio of meta-serpentine over the total Mg-bearing phases constituting the sample. As demonstrated by previous studies (Li et al. 2009; McKelvy et al. 2004), magnesium leaching is greatly promoted by the proportion of meta-serpentine observed in the sample. Therefore, the highest the proportion of meta-serpentine is, the highest the proportion of Mg^{2+} leachable will be. Meta-serpentine represents 35 % of the total Mg-bearing phases in the sample treated at 750 °C for 15 minutes sample, the highest value of the five analyzed samples (Table 6.1). Sample treated at 750 °C for 30 minutes is the only one in which forsterite have been found (less than 2.1 wt %

found in sample 650 °C for 60 minutes), dropping the ratio of meta-serpentine over the total Mg-bearing phases to 30 %. Forsterite's formation comes with a rearrangement of the atoms, leading to the formation of new bonds between magnesium and silicon tetrahedral. In terms of Mg²⁺ availability for leaching, the formation of forsterite decreases the proportion of Mg²⁺ extractable from the structure.

Table 6.1 Meta-serpentine and Mg-bearing phases ratio

Samples	Total Mg bearing phases	Meta-serpentine / Total
Untreated	95.5	0.00
650 °C 15 min	90.7	0.05
650 °C 30 min	85.9	0.05
650 °C 60 min	81.7	0.09
750 °C 15 min	77.1	0.35
750 °C 30 min	83.7	0.30

6.3 Stoichiometry of the dissolution

As seen previously, raw serpentine dissolution is found to be incongruent and thus far from the stoichiometric ratio of 1.5 between magnesium and silicon (Bales & Morgan, 1985; Farhang et al. 2017). Thermal activation disrupts the serpentine structure by removing hydroxyl groups and leads to an amorphization of the structure. The exact stoichiometric value of the amorphous phases cannot be known with certainty as no crystalline structure is remaining. However, as dehydroxylation only affect hydroxyl groups, it is fair to consider the stoichiometric ratio Mg/Si to still be close to the ideal value in thermally activated serpentine. The evolution of the Mg/Si ratio has been studied over the dissolution experiments of the five thermally treated serpentine samples (Figure 6.3).

As expected, none of the dissolution reaches the stoichiometric value of 1.5, but the ratio did decrease with time. However, it clearly appears that thermal treatment does affect the stoichiometric ratio during the dissolution of serpentine. Samples treated at 650 °C start with Mg/Si ratios close to 4.5 and drop to 2.2 after 1 000 minutes, identified as the first stage of dissolution (Table 6.2). During the rest of the experiments, Mg/Si ratios tend to slightly decrease but remain greatly higher than the stoichiometric value of 1.5. Ratios Mg/Si of samples treated at 750 °C behave differently than the previous ones over the course of the two experiments.

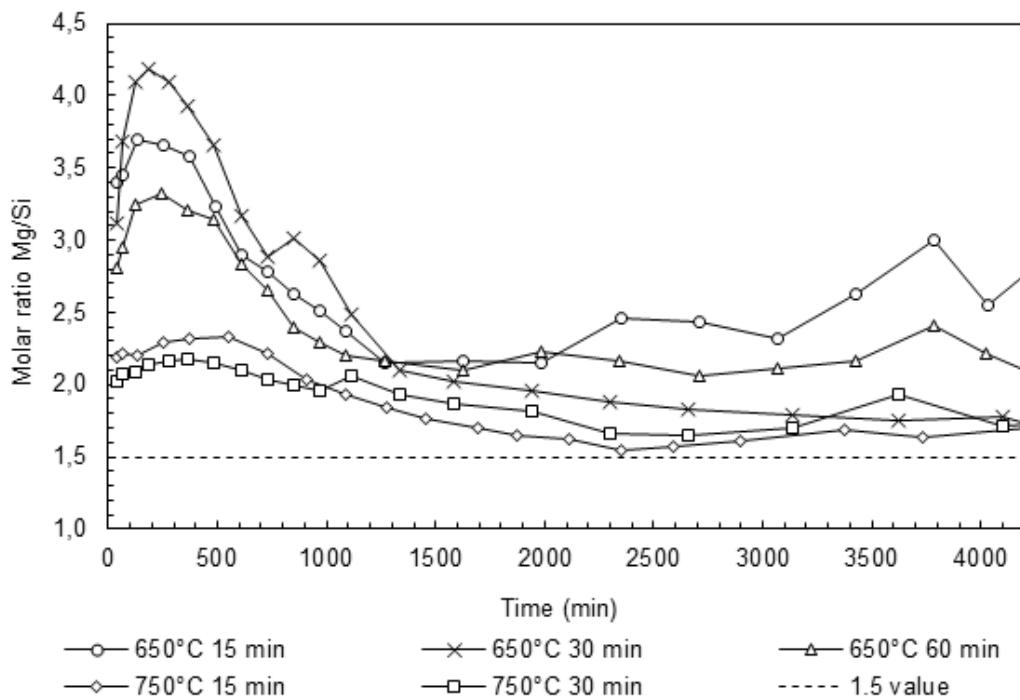


Figure 6.3 Mg/Si molar ratio evolution with time for thermally treated samples

Over the first minutes of experiments, Mg/Si values are close to 2.0 and don't vary much during the rest of the experiments. After 1 000 minutes of experiment Mg/Si ratio of the both samples treated at 750 °C reach a mean value of 1.7 and 1.8, fairly close to the stoichiometric value of 1.5. Therefore, dissolution of thermally activated serpentine would tends toward stoichiometry. The more the sample is treated, the more its structure is disrupt, which might lead, as observed on Figure 6.3 to a release of magnesium and silicon under stoichiometric conditions.

Table 6.2 Mean Mg/Si ratios between 0 and 1 000 minutes and 1 000 and 4 000 minutes for thermally treated samples

Samples	0 - 1 000 minutes	1 000 - 4 000 minutes
650 °C 15 minutes	3.1	2.5
650 °C 30 minutes	3.5	1.9
650 °C 60 minutes	2.8	2.2
750 °C 15 minutes	2.2	1.7
750 °C 30 minutes	2.1	1.8

7 CONCLUSIONS

The overall objectives of the present study were to observe the thermally treated serpentine dissolution behavior under atmospheric conditions using carbonic acid to promote leaching. The use of a novel experimental set-up such as the FT-TRA developed by UBC provide data over extended period of time. The following conclusions can be made from this study:

- (i) As demonstrated in previous studies, Mg^{2+} extraction from serpentine is dependant of the pH of the solution;
- (ii) Dissolution of thermally treated serpentine follows two steps: one rapid step during which most of the labile Mg^{2+} is extracted, followed by a slower second step, where a proportion of recalcitrant Mg^{2+} is extracted. The length of both steps depends on the thermal activation applied to the sample. The first step will be longer in a strongly amorphized sample ($750\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- (iii) Thermal activation promotes Mg^{2+} extraction. The proportion of Mg^{2+} depends on the treatment applied to the sample. Sample treated at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 minutes gave this highest proportion of Mg^{2+} extracted;
- (iv) As soon as forsterite is formed, proportion of Mg^{2+} extracted from the sample decreases compared to a sample only composed of amorphous phases;
- (v) Raw serpentine dissolution is incongruent and far from stoichiometry at 1.5. Dissolution of thermally treated samples get closer to stoichiometry and achieve 1.5 ratio when treated at $750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

REFERENCES

- Aruja E (1944) An X-ray study of crystal-structure of antigorite. *Mineralogy magazine* 27:11.
- Bales RC & Morgan JJ (1985) Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 49(11):2281-2288.
- Ball MC & Taylor HFW (1963) The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions. *Mineralogical Magazine* 33.
- Bish DL & Howard S (1988) Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography* 21(2):86-91.
- Brindley GW & Hayami R (1965a) Mechanism of formation of forsterite and enstatite from serpentine. *Mineralogical Magazine* 35.
- Brindley GW & Hayami R (1965b) Kinetics and mechanisms of dehydration and recrystallization of serpentine. *Clays and Clay Minerals* 12.
- Brunauer S, Emmett PH & Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* 60(2):309-319.
- Carroll KJ (2015) Towards a testing protocol to assess CO₂ sequestration potential in mine waste. BSc Thesis (University of British Columbia) 50 p.
- Daval D, Hellmann R, Martinez I, Gangloff S & Guyot F (2013) Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO₂. *Chemical Geology* 351:245-256.
- De Baere B (2015) Investigating mineral dissolution kinetics by Flow-Through Time-Resolved Analysis (FT-TRA). PhD Thesis (University of British Columbia) 294 p.
- De Baere B, François R & Mayer KU (2015) Measuring mineral dissolution kinetics using on-line flow-through time resolved analysis (FT-TRA): an exploratory study with forsterite. *Chemical Geology* 413:107-118.
- De Baere B, Molins S, Mayer KU & François R (2016) Determination of mineral dissolution regimes using flow-through time-resolved analysis (FT-TRA) and numerical simulation. *Chemical Geology* 430:1-12.
- Dipple GM, Power I, Carroll K & De Baere B (2017) Pathways to Accelerated Carbon Mineralization in Mine Tailings. CO₂ SUMMIT III Calabria, Italy.
- Du Breuil C, Pasquier L-C, Dipple GM, Blais J-F, Iliuta M.C & Mercier G (Submitted a) Mineralogical transformations of heated serpentine and their impact on dissolution during aqueous-phase mineral carbonation reaction in flue gas conditions. Non publié.
- Farhang F, Rayson M, Brent G, Hodgins T, Stockenhuber M & Kennedy E (2017) Insights into the dissolution kinetics of thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. . *Chemical Engineering Journal* 330:1174-1186.

Partie 2. Articles – Article 2

- Hariharan S, Werner M, Hänenchen M, Zingaretti D, Baciocchi R & Mazzotti M (2014a) Dissolution kinetics of thermally activated serpentine for mineralization at flue gas conditions. *Energy Procedia* 63:5887-5891.
- Hariharan SB, Werner M, Zingaretti D, Baciocchi R & Mazzotti M (2013) Dissolution of activated serpentine for direct flue-gas mineralization. *Energy Procedia* 37:5938-5944.
- Hariharan S, Werner M, Hänenchen M, Zingaretti D, Baciocchi R & Mazzotti M (2014b) Dissolution kinetics of thermally activated serpentine for mineralization at flue gas conditions. *Energy Procedia* 63:5887 – 5891.
- Huot F, Beaudoin G, Hébert R, Constantin M, Dipple GM & Raudsepp M (2003) Le piégeage du CO₂ anthropique dans les parcs à résidus d'amiante du sud du Québec: concept et valorisation.
- IPCC (2014) Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. Édit IpccGeneva, Switzerland), p 151.
- Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce BL & Sharp DH (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20(11):1153-1170.
- Larachi F, Daldoul I & Beaudoin G (2010) Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(11):3051-3075.
- Levenspiel O (1999) Fluid-Particle Reactions: Kinetics. *Chemical reaction engineering*, John Wiley & Sons, 3rd edition Ed.
- Li W, Li W, Li B & Bai Z (2009) Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design* 87(2):210-215.
- Lin F & Clemency C (1981) The dissolution kinetics of brucite, antigorite, talc, and phlogopite at room temperature and pressure. *American Mineralogist* 66(7-8):801-806.
- Luce RW, Bartlett RW & Parks GA (1972) Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 36(1):35-50.
- McKelvy MJ, Chizmeshya AV, Diefenbacher J, Béarat H & Wolf G (2004) Exploration of the role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions. *Environmental science & technology* 38(24):6897-6903.
- Mellini M & Zanazzi PF (1987) Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *American Mineralogist* 72(9-10):943-948.
- Nagy B & Faust G (1956) Serpentines: Natural mixtures of Chrysotile and antigorite. *The American Mineralogist* 41(11 & 12).

Partie 2. Articles – Article 2

- Oelkers EH (2001) General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(21):3703-3719.
- Page NJ (1968) Chemical differences among the serpentine polymorphs. *The American mineralogist* 53.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied geochemistry* 50:66-73.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) 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.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50:147-157.
- Pawley GS (1981) Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography* 14:357-361.
- Raudsepp M, Pani E & Dipple G (1999) Measuring mineral abundance in skarn; I, The Rietveld method using X-ray powder-diffraction data. *The Canadian Mineralogist* 37(1):1-15.
- Rietveld HM (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography* 2(65).
- Rosso JJ & Rimstidt JD (2000) A high resolution study of forsterite dissolution rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(5):797-811.
- Scarlett NVY & Madsen IC (2006) Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffraction* 21(4).
- Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345:486.
- Stumm W & Morgan JJ (1996) Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley: New York.
- Teir S, Revitzer H, Eloneva S, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2007) Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing* 83(1-2):36-46.
- Tertian R & Claisse F (1982) Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis :1-385.
- Turci F, Tomatis M, Mantegna S, Cravotto G & Fubini B (2008) A new approach to the decontamination of asbestos-polluted waters by treatment with oxalic acid under power ultrasound. *Ultrasonics sonochemistry* 15(4):420-427.

Partie 2. Articles – Article 2

- Turvey CC, Wilson SA, Hamilton JL & Southam G (2017) Field-based accounting of CO₂ sequestration in ultramafic mine wastes using portable X-ray diffraction. *American Mineralogist* 102(6):1302-1310.
- Werner M, Hariharan S, Zingaretti D, Baciocchi R & Mazzotti M (2014) Dissolution of dehydroxylated lizardite at flue gas conditions: I. Experimental study. *Chemical Engineering Journal* 241:301-313.
- Wicks FJ & Whittaker EJW (1977) Serpentine textures and serpentinization. *The Canadian Mineralogist* 15(4):459-488.
- Wilson SA, Raudsepp M & Dipple GM (2006) Verifying and quantifying carbon fixation in minerals from serpentine-rich mine tailings using the Rietveld method with X-ray powder diffraction data. *American Mineralogist* 91(8-9):1331-1341.

ARTICLE 3

IMPACT OF PARTICLE SIZE IN SERPENTINE THERMAL TREATMENT: IMPLICATIONS FOR SERPENTINE DISSOLUTION IN AQUEOUS-PHASE MINERAL CARBONATION REACTION IN FLUE GAS CONDITIONS

Impact of particle size in serpentine thermal treatment: Implications for serpentine dissolution in aqueous-phase mineral carbonation reaction in flue gas conditions

Clémence Du Breuil ^a, Louis César Pasquier ^{b,*}, Gregory Dipple ^c, Jean-François Blais ^d, Maria Cornelia Iliuta ^e, Guy Mercier ^f

^a Ph.D. Student, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600,
email: clemence.jouveau_du_breuil@inrs.ca

^b Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2606,
email: louis-cesar.pasquier@ete.inrs.ca

^c Professor, University of British Columbia, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, 2020 – 2207 Main Mall, Vancouver, BC Canada, V6T 1Z4, Phone: (604) 827-0653,
email: gdipple@eoas.ubc.ca

^d Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600,
email: jean-francois.blais@ete.inrs.ca

^e Professor, Université Laval, Chemical Engineering Department, Québec, QC, Canada, G1V 0A6, Phone: (418) 656-2204, Fax: (418) 656-5993,
email: maria-cornelia.iliuta@gch.ulaval.ca

^f Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600,
email: guy.mercier@ete.inrs.ca

* Corresponding Author

Résumé

La carbonatation minérale représente une voie prometteuse de réduction des émissions anthropiques de gaz à effets comme le dioxyde de carbone. La Province de Québec y est particulièrement propice du fait des larges quantités de résidus issus de l'extraction de la serpentine chrysotile. Toutefois, la serpentine requiert une activation dans le but 'améliorer la lixiviation du magnésium.

Dans cette étude, deux granulométries sont testées : une grossière (non broyée) et une fine (broyée). Les deux types d'échantillons ont été traités thermiquement au sein d'un four à mouffle à différentes températures et temps de résidence. Leur composition minéralogique post-traitement ont été déterminées par diffraction des rayons-X couplée à la méthode de quantification Rietveld. À partir des proportions mesurées par Rietveld, les phases amorphes résultant de la déshydroxylation ont été distinguées et quantifiées.

L'objectif de l'étude était de déterminer l'influence de la taille des particules sur la réaction de déshydroxylation et sur la dissolution du matériel sous les conditions de carbonatation minérale.

Les résultats ont montré que les particules non broyées tendent à chauffer plus rapidement que les particules fines lors d'un traitement dans une fournaise statique. Les espaces laissés entre les particules au sein d'un matériel grossier permettent à la chaleur de se diffuser plus aisément et plus rapidement. Au sein d'un matériel fin, la vapeur d'eau a montré une tendance à rester emprisonnée entre les particules, formant ainsi une couche autour de ces dernières et ralentissant la diffusion de la chaleur. Par ailleurs, les essais ont montré que les proportions de Mg^{2+} extraites sont plus grandes lorsque le matériel est broyé en amont du traitement thermique.

Mots clés

Serpentine, Déshydroxylation, Granulométrie, Activation Thermique, Diffraction des Rayons-X, Rietveld, Lixiviation, Magnésium, Carbonatation.

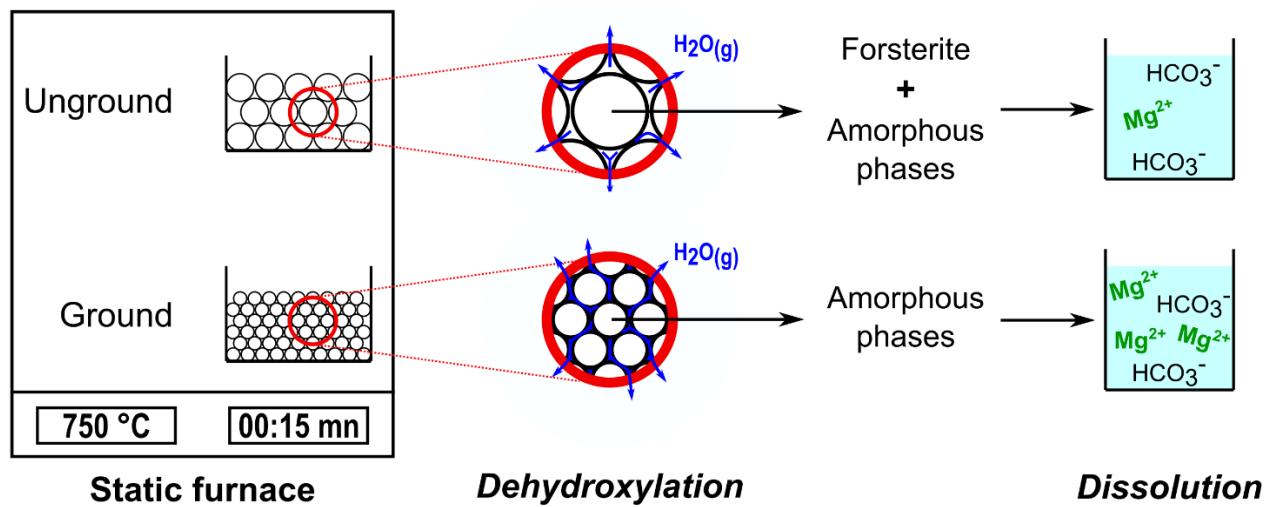
Abstract

Mineral carbonation represents a promising way of reducing the emission of anthropogenic GHG emissions, particularly in the Province of Québec where large amounts of serpentine mining residues are waiting for remediation. However, serpentine minerals need to be activated to promote Mg^{2+} leaching. In this study, ground and unground samples have been thermally activated in a muffle furnace at different temperatures and residence times. Their mineralogical composition have been determined using XRD coupled with Rietveld refinements from which the amorphous phases have been distinguished and quantified. The objectives are to determine the influence of the particle size distribution of the samples on the dehydroxylation process and on the dissolution under aqueous mineral carbonation reaction. Results show that unground particles tend to heat faster than ground particles in a muffle furnace due to the larger spaces left between the particles, allowing the heat to diffuse through. In ground particles samples, water vapor tends to be entrapped in those space, leading to the formation of a water vapor layer, slowing down the heat process. Regarding dissolution, 6 batches experiments show that Mg^{2+} extraction is higher when performed on sample ground prior to thermal activation.

Keywords

Serpentine, Dehydroxylation, Particle Size, Heat Activation, X-Ray Diffraction, Rietveld Refinement, Magnesium Leaching, Carbonation.

Graphical abstract



1 INTRODUCTION

Greenhouse gas emissions including anthropogenic CO₂ is disrupting the climate (IPCC, 2014), and mineral carbonation is one of the most valuable remediation solutions (Lackner et al., 1995; Seifritz, 1990). It is a spontaneous and exothermic reaction that occurs naturally between atmospheric CO₂ and divalent cation-bearing silicates.

Serpentines are attractive reactants due to their high magnesium content—up to 40 wt % (Page, 1968). Moreover, their high availability and abundance in the Province of Quebec represents their great potential for such a process (Huot et al., 2003). Three main polymorphs—chrysotile, lizardite, and antigorite—constitute the serpentine minerals groups (Mg₃Si₂O₅(OH)₄). Their structure is a stack of layers composed of two sheets: a tetrahedral sheet composed of silica tetrahedron (SiO₄) linked by their apical oxygen to an octahedral sheet composed of Mg(OH)₂ (Aruja, 1944; Nagy & Faust, 1956; Wicks & Whittaker, 1977). Van der Waals interactions ensure interfoliar cohesion via the outer hydroxyl groups, and intrafoliar cohesion is due to the inner hydroxyl groups (Larachi et al., 2010; Mellini & Zanazzi, 1987; Turci et al., 2008).

At high temperatures, serpentine minerals undergo dehydroxylation. Serpentines can lose up to 14 wt % of their initial mass depending on their initial water content (Jolicoeur & Duchenes, 1981; Viti, 2010). At the beginning of the process (between 100 °C and 500 °C) the non-structurally bonded water molecules escape the structure. As the temperature increases, a pseudo-amorphous serpentine, α-metaserpentine is formed and corresponds to 50 % of the total dehydroxylation reaction. When it reaches 90 % of the total dehydroxylation reaction, a meta-serpentine partially replaces the initial structure. Beyond 700 °C, forsterite starts to crystalize and is joined by enstatite after 875 °C (Ball & Taylor, 1963; Brindley & Hayami, 1965a; Brindley & Hayami, 1965b; Gualtieri et al., 2012; Hey & Bannister, 1948).

The magnesium atoms are linked to hydroxyls inside the structure. Thus, it is important to heat treat the serpentine prior to dissolution. This enhances magnesium leaching and improves material dissolution to promote CO₂ carbonation (Lackner et al., 1995). Thermal activation of the serpentine has been thoroughly investigated in previous studies and linked to dissolution efficiency under carbonation reaction conditions (Gerdemann et al., 2003; Li et al., 2009; Mann, 2014; O'Connor et al., 2005; Sanna et al., 2014). Serpentine dissolution—and thus magnesium availability—is a carbonation-reaction limiting factor. It is mostly controlled by the efficiency of the thermal activation (Pasquier et al., 2014a; Pasquier et al., 2014b). In addition, the formation of

meta-serpentine promotes Mg²⁺ leaching during carbonation (Li et al., 2009; McKelvy et al., 2004). The proportion of Mg²⁺ leached during the dissolution part of the carbonation reaction is used here to evaluate the efficiency of the thermal activation. Therefore, no carbonates were precipitated from the solution.

A few studies have evaluated the impact of grain size distribution during thermal activation on carbonation: Alexander et al. (2007) showed that finely ground materials are required to achieve a higher yield of carbonation. Other studies (Drief & Nieto, 1999; Hrsak et al., 2008; Martinez, 1961) investigated the impact of grinding on thermal treatment in terms of dehydroxylation. Grinding affects the thermal treatment of chrysotile by decreasing the dehydroxylation temperatures. Therefore, the loss of mass due to dehydroxylation starts at lower temperature in the ground sample; this decreases the temperature of formation of the amorphous phases and forsterite. The octahedral layers preferentially break into ground particles (Drief & Nieto, 1999).

Dehydroxylation in ground particles can be enhanced by two factors: (i) the increase in surface area resulting from grinding can favor escape of hydroxyl groups; (ii) the alteration of bonds during grinding allows them to break at lower temperatures. This again helps the hydroxyl groups escape the structure. Water vapor would form between the particles once the hydroxyl groups are no longer bound to the structure. In finely ground materials, the compaction of particles leads to entrapment that releases water vapor and inhibits liberation from the material (Brindley et al., 1967; Dlugogorski & Balucan, 2014). Several studies have evaluated the potential of serpentine mechanical activation via grinding as a tool to promote carbonation. The results show that a prolonged grinding (120 minutes) can greatly enhance the extraction of metals from the serpentine structure and improve carbonation efficiency (Kim & Chung, 2002; Li & Hitch, 2015; Rigopoulos et al., 2018). Bloise (2018) observed a shift to lower temperature in the dehydroxylation process—this decreased its enthalpy and encouraged evaluation of the grinding impact on thermal activation.

This study extends research on cement plant direct flue gas mineral carbonation by Mercier et al. (2016) at INRS, Québec. Pasquier (2014a; 2016) optimized the reaction conditions and demonstrated the viability of the process for the Province of Québec. The final stage of the process is precipitation of carbonates, and this was studied in detail by Moreno (2018). A pilot scale test conducted in 2015 (Kemache et al., 2017; Kemache et al., 2016) highlighted the importance of optimizing thermal treatment conditions for the INRS process. A previous study determined them to be 750 °C for a treatment of 15 minutes using a static conventional furnace

with a mineralogical assemblage of intermediate amorphous phases and meta-serpentine materials (Du Breuil et al., Submitted a).

The particles size distribution is critical for process reliability and carbonation. In addition to temperature and residence time, it enables a better understanding of serpentine thermal activation and can provide insights on how it affects the dissolution of the serpentine. This paper provides a better understanding of the process behind heat diffusion within the particles during static prograde thermal treatment. The temperature at which the mineral transformations occurred during dehydroxylation of ground and unground serpentine was observed using a novel approach to quantify amorphous phases. We also evaluated the role of particle size distribution on thermal activation and its impact on Mg dissolution under flue gas carbonation conditions.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Material

The residues used here come from Jeffrey Mine, in the town of Asbestos in Southern Québec. The remaining fibers were removed for sanitary precautions, and 90 wt % of the iron oxides were separated by density using a Wilfley table due to their potential commercial value and poor carbonation behavior.

The chemical composition of liquid and solids were obtained with inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) after being fused using lithium metaborate via the Claisse Method. The starting composition of the residue is given in Table 2.1. Loss on ignition for both samples (ground and unground) were measured via heating at 1 025 °C for 6 h; the samples were 13.9 wt % for the ground sample and 13.2 wt % for the unground sample.

Table 2.1 Chemical composition of starting material

Elements	CaO	Cr₂O₃	Fe₂O₃	K₂O	MgO	MnO	NiO	SiO₂
wt %	0.7	0.2	6.8	0.2	41.0	0.1	0.3	39.9

2.2 Physical characterization

Half of the residue was ground using a ring mill (Retsch RS200) to obtain a mean size of 28 µm. The unground sample presented a mean particle size of 416 µm (Figure 2.1). The particle size distribution were measured with a particle size distribution analyzer LA-950V2 Horiba. Specific

surface areas (SSA) were obtained via Brunauer–Emmett–Teller measurements (BET) (Brunauer et al., 1938) with N₂ adsorption at Université Laval (Québec, Canada) (Table 2.2).

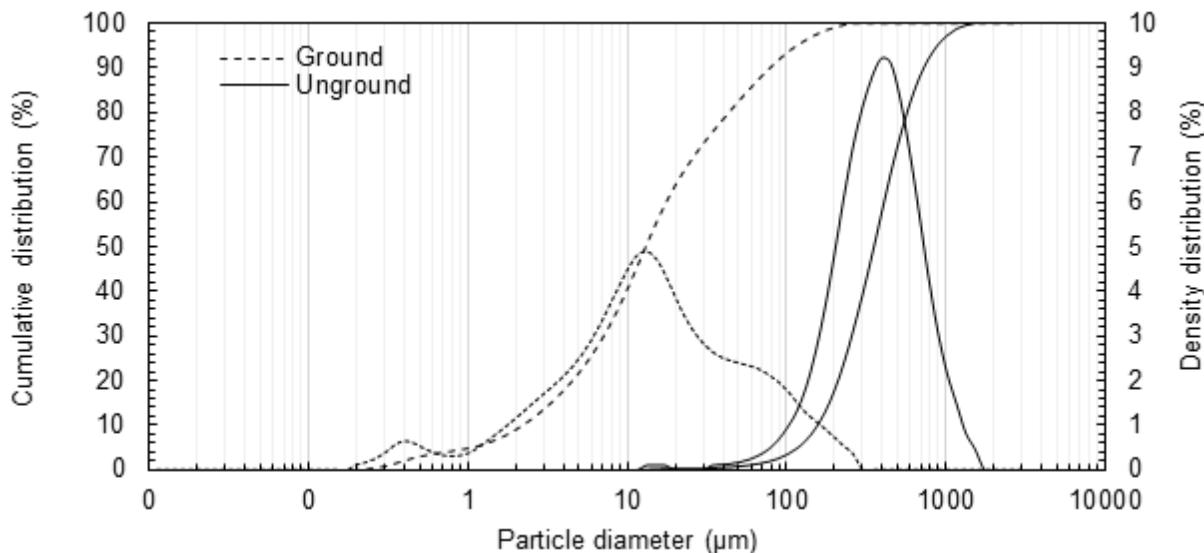


Figure 2.1 Particle size distribution of unground and ground samples

Table 2.2 Specific surface area of untreated samples

Sample	Specific Surface Area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Standard Deviation
Untreated- Ground	19.57	0.70
Untreated- Unground	12.18	0.84

2.3 Phases identification and quantification

X-Ray diffraction (XRD) was performed using a Siemens D5000 Bragg-Brentano Θ - 2Θ diffractometer with CuK α radiation (40 kV, 40 mA). An aliquot of 1.6 g of each sample was mixed with 0.4 g of pure corundum (Al_2O_3) acting as a 20.0 wt % spike. To ensure homogenization, samples were ground in ethanol using agate grinding pellets for 7 minutes in a McCrone micronizing mill. Scans were acquired for 30 minutes with 2Θ values of 3° to 80° with a scanning step size of $2\Theta = 0.3^\circ$ and a counting time of 7 seconds per step. Matches were identified using Brucker identification software DIFFRACplus EVA and the ICDD PDF-2 database. Phase quantification was performed using the Rietveld method (Bish & Howard, 1988; Pawley, 1981; Raudsepp et al., 1999; Rietveld, 1969). This method is based on a calibration factor derived from the mass and volume of each phase's unit cell, and it requires all phases to present a high crystallinity level and a well-defined crystal structure. However, serpentine minerals show discrepancies from their ideal structure (Turvey et al., 2017; Wilson et al., 2006) and require the use of the partial or not known crystalline structure (the PONKCS method) (Scarlett & Madsen,

2006). A calibrated mass value (Rietveld, 1969) leads to chrysotile peak fitting (Le Bail, 2005); the unit cell parameters and space group (Falini et al., 2004) calibrated the PONKCS model. A standard sample of pure chrysotile and fluorite have well-known proportions and are used for this calibration (Wilson et al., 2006). The PONKCS file can then be used as a crystallographic information file in TOPAS software from Bruker. The results show two amorphous phases—intermediate amorphous components and meta-serpentine materials. These can be distinguished according to the calculation detailed in Du Breuil et al. (Submitted a).

2.4 Thermal treatment

2.4.1 Prograde tests

Prograde heating tests used a Neyo M-525 Series II muffle furnace. Two thermocouples using type K probes were inserted inside the furnace—one measured the temperature inside the furnace and the other measured the temperature inside the sample. Ground and unground samples were tested. Forty grams of sample were placed in a cast-iron skillet 10 cm diameter and 4 cm depth. The sample temperature measuring probe was insert inside the powder 3 to 4 cm deep to obtain its core temperature. The calibration curve is given in Figure 2.2. Both temperatures were measured every two minutes until both reached 750 °C.

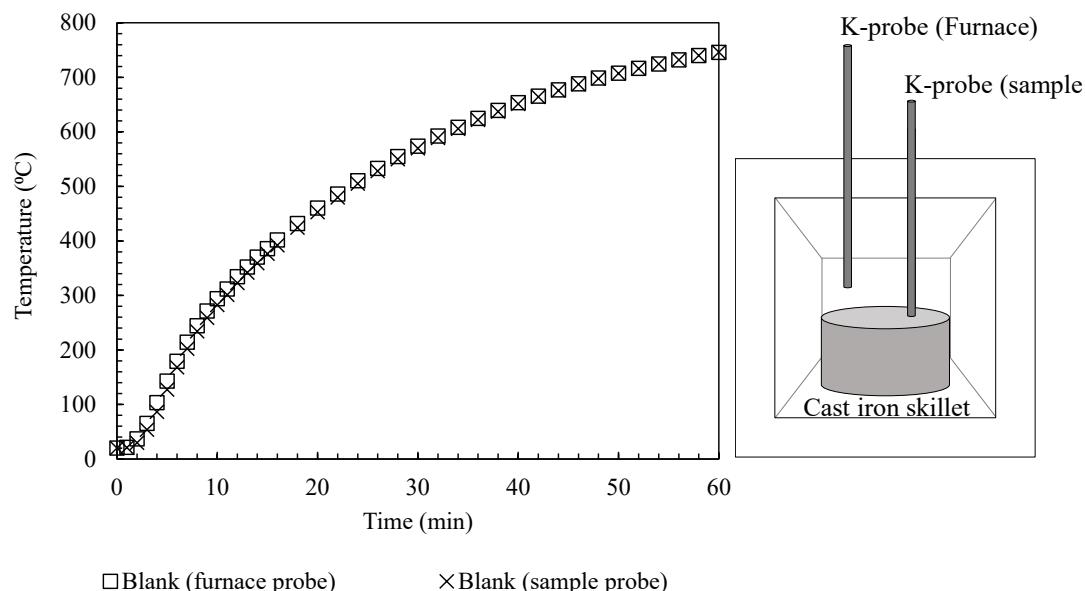


Figure 2.2 Prograde heating: calibration curve of the thermocouples

2.4.2 Isothermal tests

Isothermal treatments were performed in batch mode using a Furnatrol I33 muffle furnace (Thermolyne Subron Corporation). A cast iron skillet 20 cm diameter and 4 cm deep containing 20 g of sample was placed in the furnace and set beforehand to the test temperature. A range of temperatures (500 °C, 650 °C and 750 °C) were tested every 15, 30, and 60 min. Samples were weighed before and after the test, and the variation corresponded to the mass loss.

2.5 Successive batches dissolution

Dissolution tests used the carbonation conditions optimized by Pasquier et al. (2014a). These were performed in a 300-mL stirred reactor (model 4561; Parr Instrument Company) using 4.0 vol % O₂ and 18.2 vol % CO₂ balanced with N₂. This simulates the flue gas of a cement plant at 22 °C ± 3 °C. The pulp density was set to 15 wt % (150 g.L⁻¹). A batch of gas at 10.2 bar was injected in the reactor and reacted for 15 minutes. During the experiment, the pressure dropped to 0.1 from 3.5 bar depending on the amount of gas initially inserted. At the end of the first batch, the gas was emptied from the reactor, and 10.2 bar of gas was re-injected for a second 15-minutes batch. The pulp was filtered every two batches, and the liquid phase was acidified using 50 % nitric acid and sampled for chemical analyses. After 6 batches, the solid was dried at 60 °C and ground using a ring mill at 700 RPM for 1 min to remove the silica passivation layer formed around the particles. This was then used for another six batches. Depending on the tests, the solid was tested for 2, 6, or 12 batches (Figure 2.3).

The efficiency of thermal activation was observed as magnesium leached from the solid during the reaction. Reliability in the method was endorsed by performing mass balance to highlight any precipitation occurring during manipulation or during the pressure release of the vessel. This efficiency was studied using Equation 2.1 where [Mg]_{liq} is the measured concentration of Mg²⁺ in the final solution, V and m are the volume of solution and the mass of solid, respectively, and C_{Mg} is the concentration of magnesium in the solid measured after thermal treatment. Carbonates did not precipitate from the solution.

Equation 2.1 Proportion of Mg²⁺ leached

$$\% \text{Mg} = ([\text{Mg}]_{\text{liq}} * V) / (C_{\text{Mg}} * m)$$

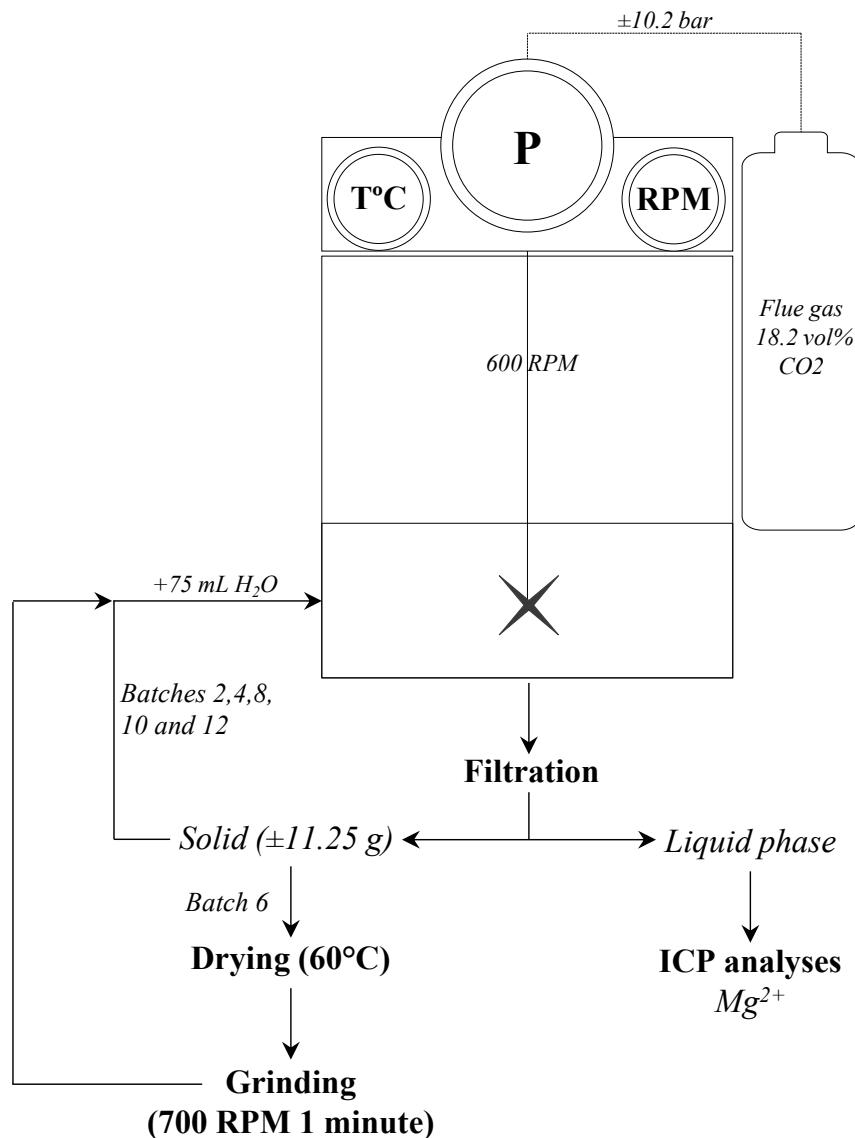


Figure 2.3 Dissolution experimental set-up

2.6 Approach

Two tests were performed and compared to tests performed on ground samples. Treated and ground samples, named “TG”, were first thermally-treated and then ground for dissolution under carbonation conditions; ground samples, named “GT” are ground prior to thermal treatment and then submitted to dissolution. Unground samples, named “T” were heat treated then directly considered for dissolution. Dissolution of untreated samples used two batches of gas (Figure 2.4).

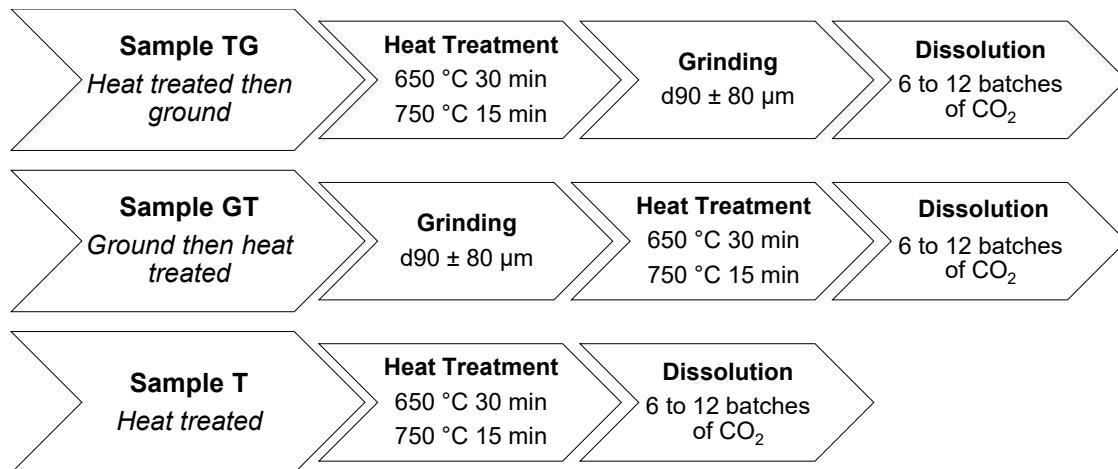


Figure 2.4 Flow sheet of experiments

3 RESULTS

3.1 Heat diffusion during prograde heating

Figure 3.1 shows the temperature inside the ground and unground samples as well the furnace temperature. Figure 3.2 represents heat diffusion speed inside the two tested samples and inside the furnace.

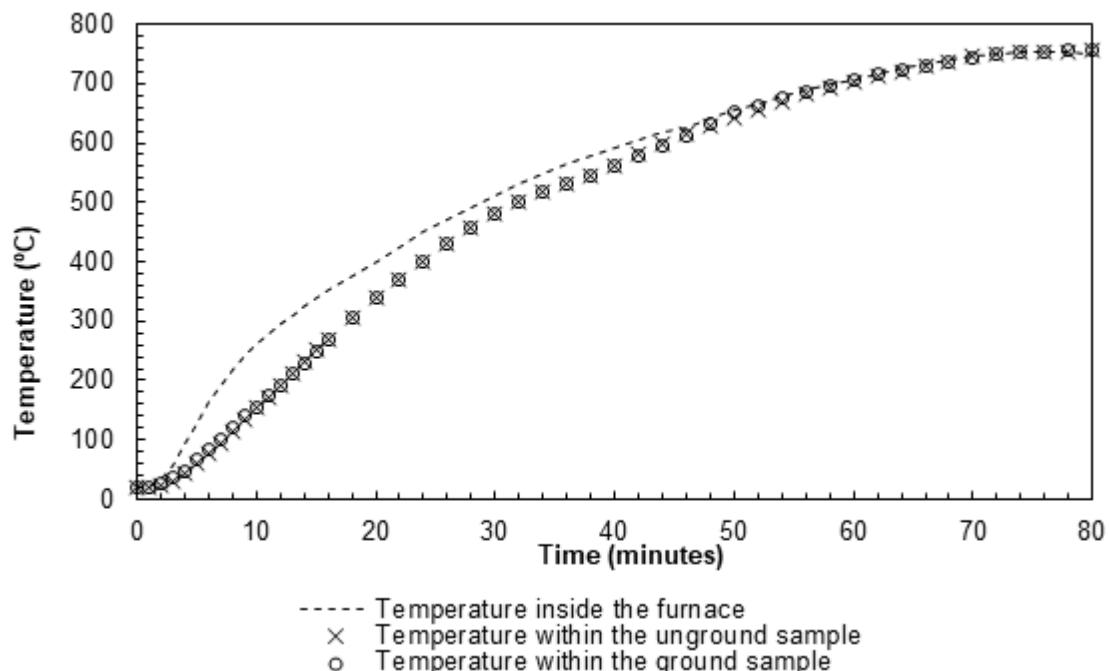


Figure 3.1 Evolution of temperatures in ground and unground samples compared to inside the furnace

Both samples reached the expected temperature at the end of the experiment. However, it appears that the heat diffuses faster inside the unground particles. The line corresponding to the temperature inside unground particles (Figure 3.1) shifted to the left meaning that this sample reaches this temperature sooner than the ground sample. The heating rate is higher in unground particles than in fine particles (Figure 3.2).

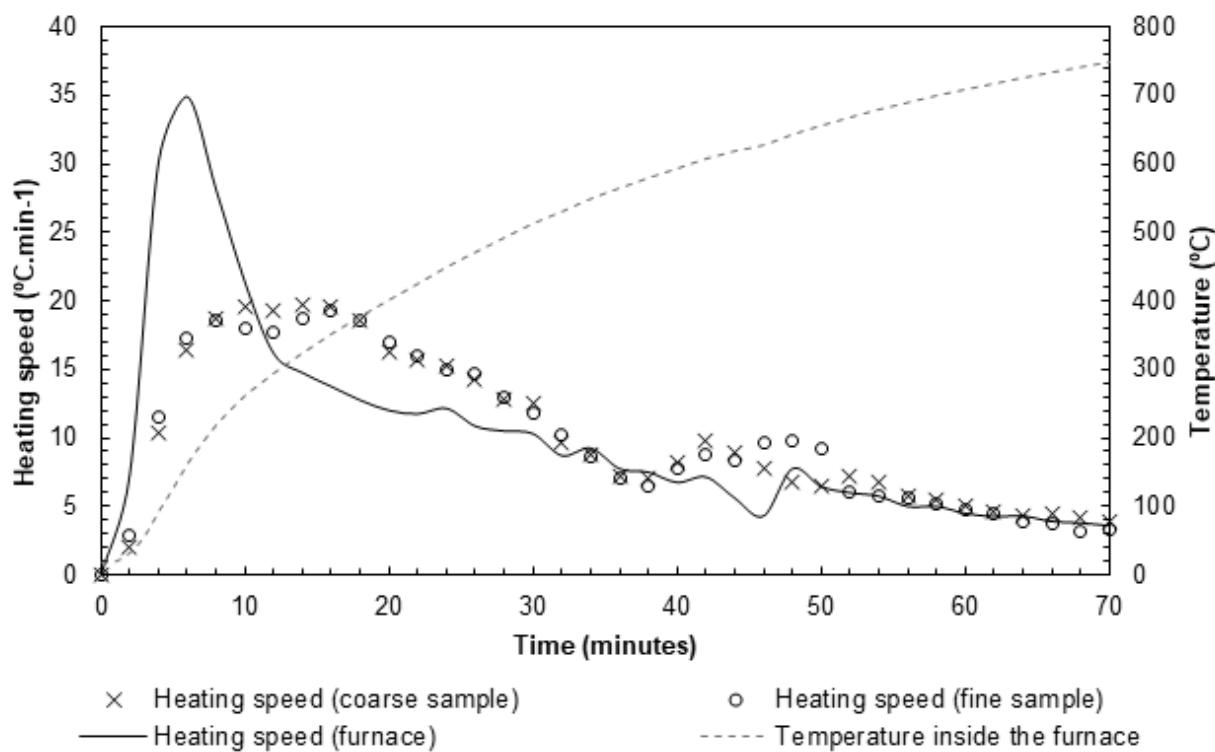


Figure 3.2 Heat diffusion expressed as the heating speed between the particles in ground and unground samples

3.2 Thermal activation

3.2.1 Mass loss

Figure 3.3 compares the mass lost during isothermal treatment of ground (x-axis) and unground (y-axis) particles. The dotted line represents the 1:1 line where the mass lost by ground and unground particles are equal. Most samples are on the right side of this line. Ground particles show similar thermal treatment conditions. They have a higher proportion of mass lost than unground particles.

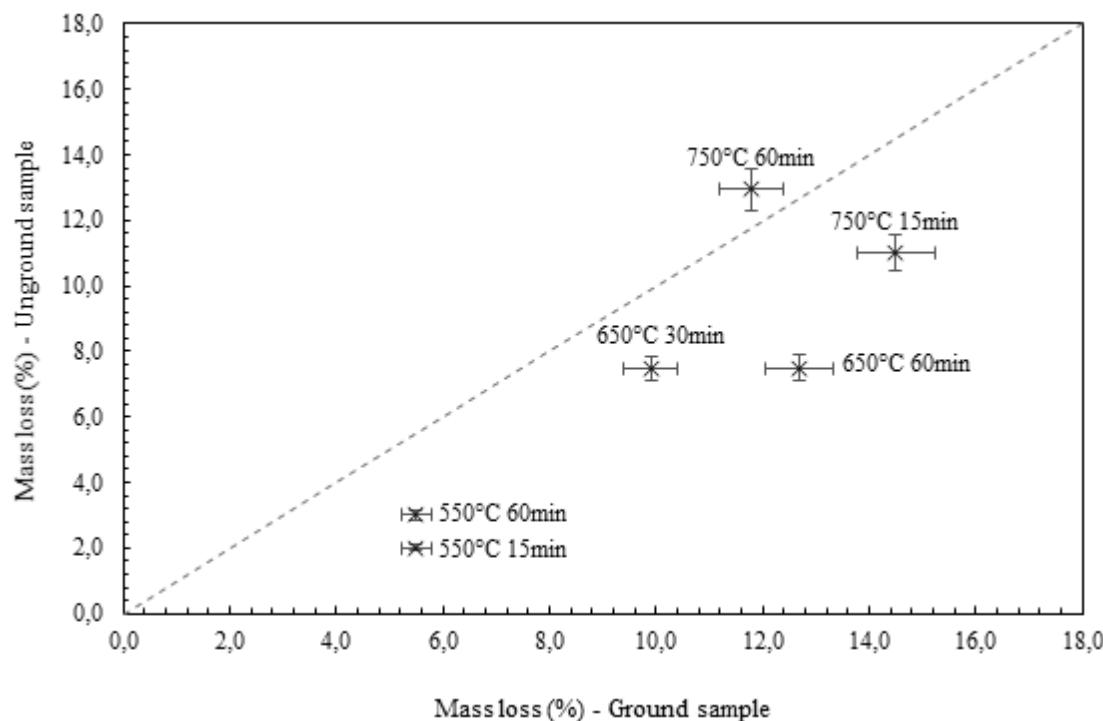


Figure 3.3 Comparison of mass lost during thermal treatment by ground and unground particles

3.2.2 Mineralogical transformations

The starting materials are mostly serpentine and magnetite (Table 3.1). The amorphous phase was quantified using the Rietveld method, but this is the result of the stacking disorder observed in the serpentine structure (Turvey et al., 2017; Wilson et al., 2006); ongoing work solves this problem (Du Breuil et al., Submitted a). Nevertheless, the original data shows the Rietveld refinements and indicates that the measured amorphous phase proportion differs from one sample to the other. Indeed, the grinding performed to obtain the fine sample induced 6.2 wt % of amorphous to start with.

Table 3.1 Mineralogical characterization of starting material: ground and unground particles

	Ground	Unground
Measured values (Rietveld data) – wt %		
Amorphous	39.7 %	33.5 %
Serpentine	55.8 %	62.6 %
Magnetite	4.5 %	3.9 %
Calculated values– g/100g of start. mat.		
Serpentine	95.5	96.1
Magnetite	4.5	3.9

As previously demonstrated, the thermal treatment of serpentine minerals leads to a series of mineralogical transformations. Transformations in fine particle serpentine samples have been studied in a previous study (Table 3.1 (ground)). These data are compared to those in unground particles (unground) (Du Breuil et al., Submitted a). Intermediate amorphous phases tend to form faster in ground particles versus unground samples. Treatment at 550 °C for 15 min led to 36.8 g of product per 100 g of starting material; unground sample similarly treated only presents 14.4 g/100 g of starting material. The grinding-induced amorphization observed in the ground starting material might lead to the formation of intermediate amorphous phases at lower temperatures (as low as 500 °C). The meta-serpentine phase appears earlier in the unground particles (550 °C for 15 minutes) versus 650 °C at 15 minutes in ground particles.

Forsterite starts to crystallize at 650 °C for 60 minutes in unground particles as a result of the dehydroxylation reaction with 5.0 g/100 g of starting material while the ground one displays 2.1 g/100 g of starting material. The formation of forsterite was observed with 750 °C treatment for 30 minutes on ground particles; the yield is higher (24.8 g/100 g of starting material). At 650 °C for 30 minutes, the mineral distribution is similar in ground and unground samples with intermediate amorphous phases representing more than half of the samples: meta-serpentine and residual serpentine. Furthermore, the content of meta-serpentine samples formed at 750 °C for 15 minutes in both ground and unground particles are different (26.8 and 5.5 g/100 g of starting material, respectively); the unground sample produced 34.0 g/100 g of starting material of forsterite. The formation of hematite partially results from the oxidation of serpentine iron and magnetite. It is less common in unground particles.

Table 3.2 Mineral composition of each thermally-treated sample: ground and heat treated samples (“GT”) and heat treated samples (“T”). These are expressed in grams per 100 grams of starting material

Serp: serpentine, Inter. am: Intermediate amorphous components, Meta-serp: Meta-serpentine, Forst: Forsterite, Mag: Magnetite, Hem: Hematite, M.L.: Mass loss.

Samples	550 °C 15 min		550 °C 60 min		650 °C 30 min		650 °C 60 min		750 °C 15 min		750 °C 60 min	
Particles	GT	T										
Serp	52.8	74.4	53.5	62.4	21.6	25.6	4.2	22.8	0.0	5.5	0.0	0.0
Inter. Am.	36.8	14.4	37.0	19.9	60.3	38.6	70.3	34.7	49.9	42.6	34.3	43.8
Meta-serp	1.0	4.5	0.0	11.4	4.0	23.4	7.2	23.1	27.2	5.5	20.3	3.4
Forst	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	5.0	0.0	34.0	30.5	38.0
Mag	3.9	4.8	3.3	3.4	3.0	4.8	2.1	5.5	5.2	0.0	0.0	0.0
Hem	0.4	0.0	0.8	0.0	1.2	0.1	1.6	1.4	3.5	1.4	3.2	2.1
M.L.	5.5	2.0	5.5	3.0	9.8	7.4	12.5	7.5	14.2	10.9	11.7	12.7

3.3 Dissolution of thermally-treated serpentine

Figure 3.4 show the results of successive batches dissolution tests performed on untreated and thermally-treated samples (isothermal treatments). Each sample was divided into three experiments: (i) unground (T), (ii) ground prior to thermal activation (GT), and (iii) ground after thermal activation (TG) (Figure 2.4). Hatching patterns (thermally-treated unground and untreated samples) represent an extrapolation of the proportion of Mg^{2+} extracted after twelve batches of gas treatment. Thermally-treated ground samples were tested in twelve batches, and six batches of thermally-treated unground samples were tested; two batches of untreated samples were tested. Extrapolation was computed based on the average proportion of Mg^{2+} extracted during the next six to ten batches for samples tested for twelve batches and applied to the considered samples.

Overall, it appears that dissolution performed on fine particles—in terms of the amount of Mg^{2+} extracted—offers better results than those performed on unground or post-treatment ground particles (Pasquier et al., 2014a). Untreated samples have a much lower proportion of leached Mg^{2+} because thermal treatment is required to enhance serpentine dissolution (Lackner et al., 1995). Despite their low amount of Mg^{2+} , the proportion is higher (6.8 %) for ground particles than for unground particles (2.1 %).

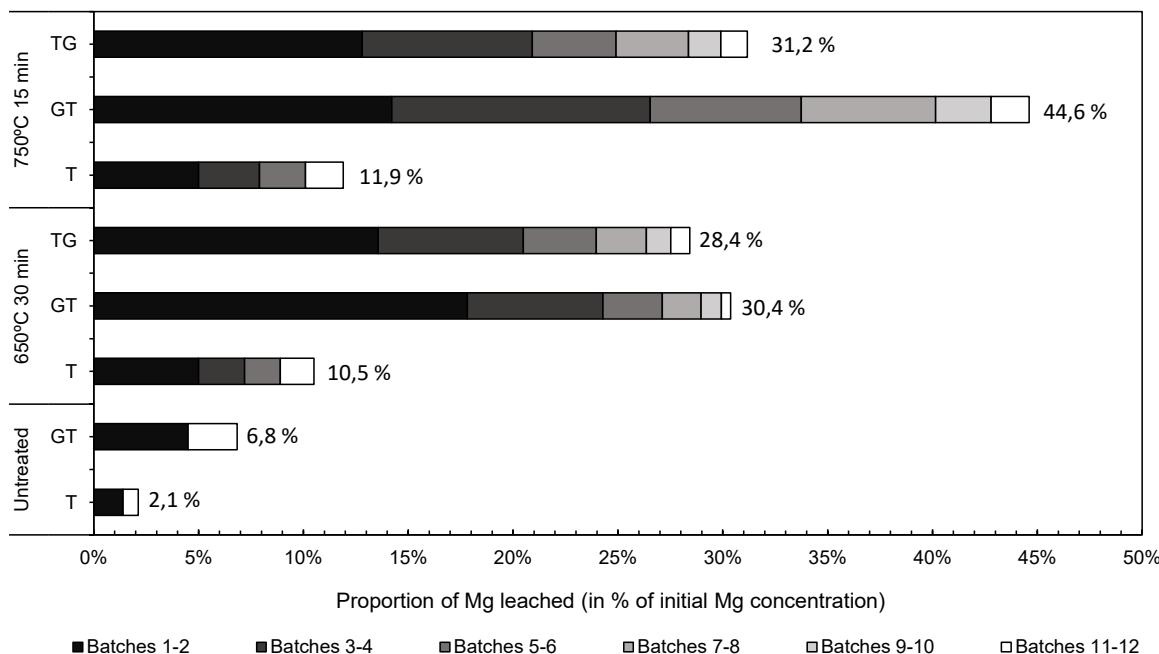


Figure 3.4 Proportion of Mg^{2+} extracted from 2 to 12 batches of gas carbonation

The samples on which dissolution was performed after grinding showed similar results: close to 30 % of Mg²⁺ extracted after twelve batches of CO₂, except for the one treated at 750 °C for 15 minutes which reached 45 % of Mg²⁺ extracted. For treatment at 650 °C during 30 minutes, results show that particle size doesn't affect the extraction of Mg²⁺ as both ground and post-treated ground sample leached close to 30 % of magnesium after twelve batches of gas.

BET measurements performed on thermally-treated ground and unground samples (Table 3.3) showed that the specific surface area (SSA) varies with the temperature and duration of the treatment. The SSA of a ground sample treated at 650 °C for 30 minutes decreases versus a ground untreated sample (from 19.57 m².g⁻¹ to 17.15 m².g⁻¹).

Table 3.3 Specific surface area (m².g⁻¹) measured on thermally-treated samples

Samples	Specific Surface Area (m ² .g ⁻¹)	Standard Deviation
750°C 15 min – GT	31.04	6.72
750°C 15 min - T	44.94	3.45
650°C 30 min - GT	17.15	3.11
650°C 30 min - T	9.48	2.83

In contrast to prior reports Larachi et al. (2010), as the temperature increases, the SSA drastically increases to 31.04 m².g⁻¹ for a ground sample treated at 750 °C for 15 minutes. Therefore, the enhanced dissolution of material treated at 750 °C for 15 minutes might be due to both a suitable mineralogy and a higher specific surface area. This suggests that thermal treatment makes the particles increasingly porous as the amorphous phases are formed. Surprisingly, unground particles treated at 750 °C have a significant increase in their SSA while unground particles treated at 650 °C for 30 minutes show a significant drop.

4 DISCUSSION

Forsterite and amorphous phases tend to crystalize sooner in unground samples than in ground samples indicating a shift in the dehydroxylation temperatures according to particle size. Mineralogical transformations which should occur at temperatures higher than 750 °C as seen in ground particles, tend to occur at much lower temperature or for shorter residence times in unground samples. Therefore, two important aspects are observed: (i) the role of grinding on breaking down the serpentine structure; and (ii) the influence of the particles size and compaction of the grains on the water vapor diffusion during heating.

Brindley et al. (1967) showed that grinding tends to slow down the crystallization rate of the dehydroxylation products (forsterite and enstatite). The dehydroxylation reaction is topotactic

(Aruja, 1944), and the formation of products will be delayed if the atomic positions are disrupted by grinding. These observations contrast with those made by Drief & Nieto (1999) who demonstrated that the dehydroxylation reaction can be hastened with grinding due to the transformation of structurally-bound water into surface-absorbed water. Furthermore, Martinez (1961) noted a decrease in the starting temperatures for dehydroxylation when the serpentine minerals are ground suggesting that the dehydroxylation stages are reached sooner in ground particles. This may be caused by an increase in the specific surface area during grinding, which offers a larger surface for the hydroxyl groups to escape the structure. However, a higher specific surface area also induced a higher compaction of particles; hence, there is less space between the samples.

Dlugogorski & Balucan (2014) suggested that dense and compact particles would prevent hydroxyl groups from being released as water vapor and thus escaping the particles. Seipold & Schilling (2003) assumed that the two heat flow mechanism should be considered during serpentine heating. Heat must be transported by both (i) heat conduction and (ii) heat advection. The second supposes that a part of the heat is carried advectively by water vapor throughout the particles. Therefore, water vapor disposes of larger spaces between the particles in unground samples. They circulate and heat the sample.

In ground samples, the water vapor cannot travel as easily inside the spaces left between the particles. They are smaller and are less connected than in unground samples. This leads to an accumulation of water vapor in those spaces. This might lead to the formation of a thin film around the particles as described by the Ledeinfrost effect—this delays the dehydroxylation process.

Furthermore, the fact that the heat diffusion is slower when treatment is performed on a ground sample might be due to the experimental set-up. Previous observations suggested that thermal treatments performed in a static furnace fostered the entrapment of water vapor between the particles leading to a shift in the dehydroxylation temperatures. Dlugogorski & Balucan (2014) suggested that when dealing with dense and compacted fine particles, they should be fluidized to avoid such entrapment. Our observations confirm this. Therefore, thermal treatments should be performed dynamically such as in a rotary kiln or with a fluidized bed. This would help the released water pressure to escape from the structure.

The onset of the dehydroxylation process would occur at lower temperatures or within a shorter treatment time than in a static experimental set-up. Furthermore, when optimizing the thermal

treatment step in a mineral carbonation process, the grinding place should be thoroughly investigated. This study highlights the impact of the type of furnace used for activation. Samples should be ground prior to thermal treatment when using a conventional static furnace. This prevents formation of forsterite and promotes the formation of amorphous phases.

5 CONCLUSIONS

In this paper, the influence of particles size on serpentine thermal activation for dissolution under direct flue gas carbonation was explored to better explain its impact. The following conclusions can be drawn:

- (i) When a static treatment is performed on particles, coarser ones tend to heat faster because there is more space available between them for the heat to circulate. In fine particles, water molecules escaping the structure are trapped between the particles and form a layer between them. Therefore, the dehydroxylation process is slowed down under these thermal treatment conditions.
- (ii) Samples treated at 750 °C for 15 minutes show a significant increase in its specific surface area. These are combined with a suitable mineralogical assemblage that leads to a better dissolution of the material. Unground particles showed a similar trend in variation of their SSA as ground particles.
- (iii) Formation of amorphous phases including products of the dehydroxylation reaction is enhanced by grinding due to the preliminary disruption of the crystalline structure.
- (iv) Dissolution of serpentine (in terms of Mg²⁺ leached) shows the highest results when thermal activation is performed on fine particles rather than on unground particles in a static furnace.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was funded by ‘Projet de recherche en équipe’ grant from FRQNT. The authors would like to thank Greg Dipple’s and Matti Raudsepp’s teams of UBC (Vancouver) for their advice and help on the XRD and Rietveld refinement application to the serpentine minerals as well as Université Laval (Québec) for performing the BET measurements.

REFERENCES

- Alexander G, Mercedes Maroto-Valer M & Gafarova-Aksoy P (2007) Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel* 86(1-2):273-281.
- Aruja E (1944) An X-ray study of crystal-structure of antigorite. *Mineralogy magazine* 27:11.
- Ball MC & Taylor HFW (1963) The dehydration of chrysotile in air and under hydrothermal conditions. *Mineralogical Magazine* 33.
- Bish DL & Howard S (1988) Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography* 21(2):86-91.
- Bloise A, Catalano M & Gualtieri AF (2018) Effect of Grinding on Chrysotile, Amosite and Crocidolite and Implications for Thermal Treatment. *Minerals* 8(4):135.
- Brindley GW & Hayami R (1965a) Mechanism of formation of forsterite and enstatite from serpentine. *Mineralogical Magazine* 35.
- Brindley GW & Hayami R (1965b) Kinetics and mechanisms of dehydration and recrystallization of serpentine. *Clays and Clay Minerals* 12.
- Brindley GW, Narahari Achar BN & Sharp JH (1967) Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes: II. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of serpentine. *The American Mineralogist* 52:1697-1705.
- Brunauer S, Emmett PH & Teller E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society* 60(2):309-319.
- Dlugogorski BZ & Balucan RD (2014) Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31:353-367.
- Drief A & Nieto F (1999) The effect of dry grinding on antigorite from Mulhacen, Spain. *Clays and Clay Minerals* 47:417–424.
- Du Breuil C, Pasquier L-C, Dipple GM, Blais J-F, Iliuta MC & Mercier G (Submitted a) Mineralogical transformations of heated serpentine and their impact on dissolution during aqueous-phase mineral carbonation reaction in flue gas conditions. Non publié.
- Falini G, Foresti E, Gazzano M, Gualtieri AF, Leoni M, Lesci IG & Roveri N (2004) Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals. *Chemistry-A European Journal* 10(12):3043-3049.
- Gerdemann SJ, Dahlin DC, O'Connor WK & Penner LR (2003) Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals. in *Greenhouse gas technologies* (Albany Research Center (ARC), Albany, OR, US), p 8.
- Gualtieri AF, Giacobbe C & Viti C (2012) The dehydroxylation of serpentine group minerals. *American Mineralogist* 97(4):666-680.
- Hey MH & Bannister FA (1948) A note on the thermal decomposition of chrysotile. *Mineralogical Magazine* 28(201):333-337.

Partie 2. Articles – Article 3

Hrsak D, Sucik G & Lazic L (2008) The thermophysical properties of serpentinite. Metalurgija 47:29–31.

Huot F, Beaudoin G, Hébert R, Constantin M, Dipple GM & Raudsepp M (2003) Le piégeage du CO₂ anthropique dans les parcs à résidus d'amiante du sud du Québec : concept et valorisation.

IPCC (2014) Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. Édit IpccGeneva, Switzerland), p 151.

Jolicoeur C & Duchenes D (1981) Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibers: evidence for matrix effects. Canadian Journal of Chemistry 59.

Kemache N, Pasquier L-C, Cecchi E, Mouedhen I, Blais J-F & Mercier G (2017) Aqueous mineral carbonation for CO₂ sequestration: From laboratory to pilot scale. Fuel Processing Technology 166:209-216.

Kemache N, Pasquier L-C, Mouedhen I, Cecchi E, Blais J-F & Mercier G (2016) Aqueous mineral carbonation of serpentinite on a pilot scale: The effect of liquid recirculation on CO₂ sequestration and carbonate precipitation. Applied Geochemistry 67: 21-29.

Kim DJ & Chung HS (2002) Effect of grinding on the structure and chemical extraction of metals from serpentine. Particulate science and technology 20(2):159-168.

Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce BL & Sharp DH (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. Energy 20(11):1153-1170.

Larachi F, Daldoul I & Beaudoin G (2010) Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. Geochimica et Cosmochimica Acta 74(11):3051-3075. Alexander G, Mercedes Maroto-Valer M & Gafarova-Aksoy P (2007) Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. Fuel 86(1-2):273-281.

Le Bail A (2005) Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. Powder Diffraction 20(4):316-326.

Li JJ & Hitch M (2015) Ultra-fine grinding and mechanical activation of mine waste rock using a high-speed stirred mill for mineral carbonation. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials 22(10):1005-1016.

Li W, Li W, Li B & Bai Z (2009) Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. Chemical Engineering Research and Design 87(2):210-215.

Mann J (2014) Serpentine activation for CO₂ sequestration. Ph.D (University of Sydney). 274 p.

Martinez E (1961) The effect of particle size on the thermal properties of serpentine minerals. The American Mineralogist 46(7-8):900-912.

Partie 2. Articles – Article 3

McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Diefenbacher J, Béarat H & Wolf G (2004) Exploration of the Role of Heat Activation in Enhancing Serpentine Carbon Sequestration Reactions. Environmental Science & Technology 38(24):6897-6903.

Mellini M & Zanazzi PF (1987) Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. American Mineralogist 72(9-10):943-948.

Mercier G, Blais J-F, Cecchi E, Veetil SP, Pasquier L-C & Kentish S (2016) Carbon dioxide chemical sequestration from industrial emissions by carbonation. 9,440,189 B2 US Patents.

Moreno Correia MJ (2018) Optimisation de la précipitation des carbonates de magnésium pour l'application dans un procédé de séquestration de CO₂ par carbonatation minérale de la serpentine. MSc Thesis (Université du Québec). 125 p.

Nagy B & Faust G (1956) Serpentines: Natural mixtures of Chrysotile and antigorite. The American Mineralogist 41(11 & 12).

O'Connor WK, Dahlin DC, Rush GE, Gedermann SJ, Penner LR & Nilsen DN (2005) Aqueous mineral carbonation. Final Report. DOE/ARC-TR-04, 2.

Page NJ (1968) Chemical differences among the serpentine polymorphs. The American mineralogist 53.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. Applied geochemistry 50:66-73.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) 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.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. International Journal of Greenhouse Gas Control 50:147-157.

Pawley GS (1981) Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction scans. Journal of Applied Crystallography 14:357-361.

Raudsepp M, Pani E & Dipple G (1999) Measuring mineral abundance in skarn; I, The Rietveld method using X-ray powder-diffraction data. The Canadian Mineralogist 37(1):1-15.

Rietveld HM (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. Journal of Applied Crystallography 2(65).

Rigopoulos I, Delimitis A, Ioannou I, Efstatou AM & Kyratsi T (2018) Effect of ball milling on the carbon sequestration efficiency of serpentized peridotites. Minerals Engineering 120:66-74.

Sanna A, Uibu M, Caramanna G, Kuusik R & Maroto-Valer MM (2014) A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. Chemical Society reviews 43(23):8049-8080.

Partie 2. Articles – Article 3

Scarlett NVY & Madsen IC (2006) Quantification of phases with partial or no known crystal structures. Powder Diffraction 21(4).

Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. Nature 345:486.

Seipold U & Schilling FR (2003) Heat transport in serpentinites. Tectonophysics 370(1-4):147-162.

Turci F, Tomatis M, Mantegna S, Cravotto G & Fubini B (2008) A new approach to the decontamination of asbestos-polluted waters by treatment with oxalic acid under power ultrasound. Ultrasonics sonochemistry 15(4):420-427.

Turvey CC, Wilson SA, Hamilton JL & Southam G (2017) Field-based accounting of CO₂ sequestration in ultramafic mine wastes using portable X-ray diffraction. American Mineralogist 102(6):1302-1310.

Viti C (2010) Serpentine minerals discrimination by thermal analysis. American Mineralogist 95(4):631-638.

Wicks FJ & Whittaker EJW (1977) Serpentine textures and serpentinization. The Canadian Mineralogist 15(4):459-488.

Wilson SA, Raudsepp M & Dipple GM (2006) Verifying and quantifying carbon fixation in minerals from serpentine-rich mine tailings using the Rietveld method with X-ray powder diffraction data.

ARTICLE 4

INFLUENCE OF A DYNAMIC THERMAL ACTIVATION ON SERPENTINE MINERALOGY AND DISSOLUTION UNDER DIRECT FLUE GAS MINERAL CARBONATION CONDITIONS

Influence of a dynamic thermal activation on serpentine mineralogy and dissolution under direct flue gas mineral carbonation conditions

Clémence Du Breuil ^a, Louis César Pasquier ^{b,*}, Gregory Dipple ^c, Connor Turvey ^d, Jean-François Blais ^e, Maria Cornelia Iliuta ^f, Guy Mercier ^g

- ^a Ph.D. Student, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600,
email: clemence.jouveau.du.breuil@inrs.ca
- ^b Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2606,
email: louis-cesar.pasquier@ete.inrs.ca
- ^c Professor, University of British Columbia, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, 2020 – 2207 Main Mall, Vancouver, BC Canada, V6T 1Z4, Phone: (604) 827-0653,
email: gdipple@eoas.ubc.ca
- ^d Post-Doctoral Research Fellow, University of British Columbia, Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, 2020 – 2207 Main Mall, Vancouver, BC Canada, V6T 1Z4, Phone: (604) 827-0653,
email: cturvey@eoas.ubc.ca
- ^e Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600,
email: jean-francois.blais@ete.inrs.ca
- ^f Professor, Université Laval, Chemical Engineering Department, Québec, QC, Canada, G1V 0A6, Phone: (418) 656-2204, Fax: (418) 656-5993,
email: maria-cornelia.iluta@gch.ulaval.ca
- ^g Professor, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600,
email: guy.mercier@ete.inrs.ca

* Corresponding Author

Résumé

La carbonatation minérale a été identifiée comme une des voies permettant la réduction des émissions anthropiques de dioxyde de carbone de la province de Québec. Les importants volumes de résidus issus de l'extraction minière de la serpentine chrysotile dans le sud-est de la Province représentent une réserve intéressante de matériel nécessaire à la mise en place d'une telle technologie. Toutefois, une étape d'activation du matériel est nécessaire afin d'en améliorer sa dissolution. Cette dernière constitue l'étape limitante de la réaction de carbonatation.

Ainsi, il est essentiel de comprendre et d'appréhender le processus d'activation de la serpentine et son impact sur la dissolution du matériel. L'activation par voie thermique de la serpentine a été largement étudiée et identifiée comme étant la plus prometteuse en termes de lixiviation du magnésium. Cependant, à ce jour peu d'études se sont concentrées sur l'évaluation de l'impact du type de four et de chauffe utilisé pour cette étape.

Dans cette étude, les transformations minéralogiques se produisant au sein du matériel lors de la réaction de déshydroxylation ont été étudiées sur du matériel traité de manière dynamique. Ces résultats ont été comparés aux résultats d'études précédentes menées dans une fournaise statique. Ils ont montré que le brassage et le mouvement des particules au cours du traitement thermique décalent les réactions de déshydroxylation vers des températures plus basses. La forstérite, qui cristallise autour de 750 °C dans une fournaise statique, apparaît dès 650 °C dans un four dynamique.

Mots clés

Serpentine, Lixiviation, Magnésium, Activation Thermique, Méta-Serpentine, Four Rotatif.

Abstract

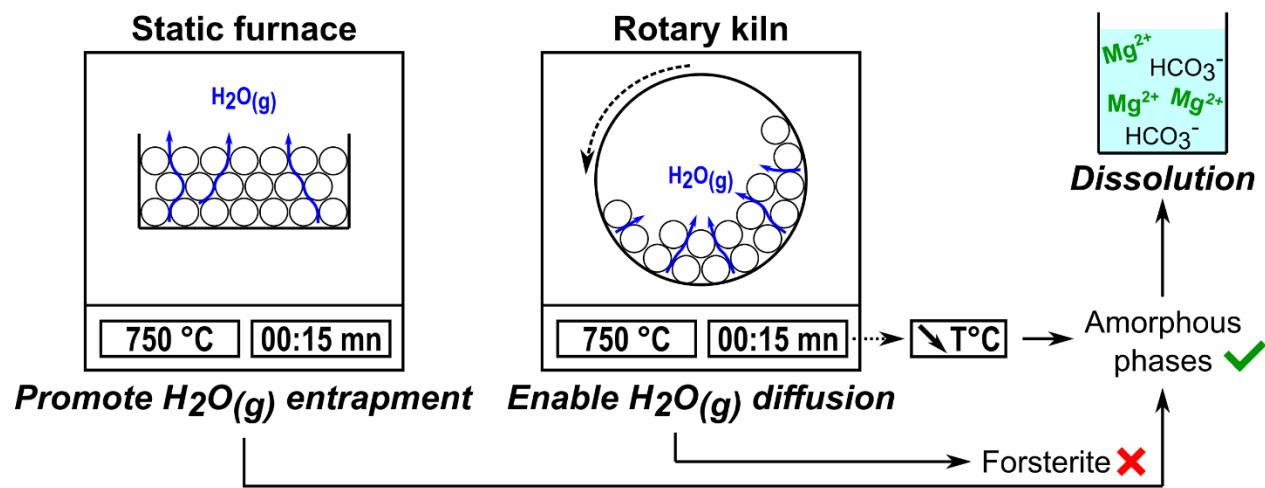
Mineral carbonation is a valuable tool to reduce anthropogenic CO₂ emissions in the Province of Québec, Canada. The large amount of serpentine mining residues in the area and their proximity to greenhouse gases (GHG)-emitting areas provides a great opportunity for the development of such technologies. However, serpentine minerals must be activated to promote Mg²⁺ leaching from their structure. This is the limiting step in the process. Therefore, it is critical to understand the activation process and its impact on the dissolution of residues. Serpentine thermal activation has been studied extensively in recent decades and is a promising tool to promote Mg²⁺ leaching. However, to date, few studies have studied the type of furnace and heating protocols to evaluate their impact on Mg²⁺ leaching.

The mineralogical transformations occurring in the serpentine structure during thermal activation have been studied on samples treated in a static muffle furnace and in a dynamic rotary kiln. The results show that particle stirring shifts the dehydroxylation process to lower temperatures. Forsterite crystallizes at 750 °C in a sample treated in a static furnace; crystallization began at 650 °C. Dynamic thermal treatment avoids water vapor formation during removal of the hydroxyl groups that are entrapped between the particles.

Keywords

Serpentine, Magnesium Leaching, Thermal Activation, Meta-Serpentine, Rotary Kiln.

Graphical abstract



1 INTRODUCTION

Greenhouse gas emissions, particularly of CO₂, continue to increase due to anthropogenic activities (IPCC, 2014). One solution is mineral carbonation. It has great potential because it is a spontaneous and exothermic reaction that occurs naturally. Atmospheric CO₂ will react with divalent cation-bearing silicates such as serpentine minerals (Mg₃Si₂O₅(OH)₄) because they carry up to 40 wt % of magnesium (Page, 1968) to form inert and stable carbonates (Hänchen et al., 2008). The ready availability of serpentine minerals in mining residues in the province of Québec makes them appealing for the development of mineral carbonation processes.

Serpentine minerals (lizardite, chrysotile, and antigorite) are members of the phyllosilicate group and are composed of two sheets: an octahedral sheet composed of Mg(OH)₂ (Aruja, 1944; Nagy & Faust, 1956; Wicks & Whittaker, 1977) and a tetrahedral sheet composed of silica tetrahedron (SiO₄); these are bound together by Van der Waals interactions leading to interfoliar cohesion (Larachi et al., 2010; Mellini & Zanazzi, 1987; Turci et al., 2008).

Magnesium atoms are strongly bound to hydroxyl groups, and a pre-treatment is necessary to break down these bonds and increase the availability of magnesium atoms during carbonation (Lackner et al., 1995). Dehydroxylation occurs when serpentine minerals are put under high temperature and expressed via a mass loss of up to 14 % due to formation of amorphous phases (600 to 800 °C) and crystallization of forsterite (700 °C - Mg₂SiO₄) and enstatite (875 °C - MgSiO₃) at higher temperatures. At the beginning of the reaction (100 to 500 °C), the adsorbed water vaporizes and flees the structure. Two amorphous products are formed: pseudo-amorphous serpentine and—as the dehydroxylation continues—metaserpentine (McKelvy et al., 2004).

Several studies have focused on the impact of serpentine thermal activation on carbonation reaction efficiency (Gerdemann et al., 2003; Li et al., 2009; Mann, 2014; O'Connor et al., 2005; Sanna et al., 2013). Thermal activation is very important because magnesium availability is one of the carbonation reaction limiting factors (Pasquier et al., 2014a; Pasquier et al., 2014b). Therefore, the appearance of amorphous phases (including meta-serpentine during the activation) promotes Mg²⁺ leaching during carbonation. This is because it is no longer bound inside the structure (Li et al., 2009; McKelvy et al., 2004).

Preliminary studies were conducted at INRS, Québec on cement plant direct flue gas mineral carbonation. These studies led to the development of the INRS carbonation process (Mercier et al., 2016). After optimization of the parameters (Pasquier et al., 2014a; Pasquier et al., 2016), a

pilot scale test demonstrated the viability and the feasibility of the process in the province of Québec (Kemache et al., 2017; Kemache et al., 2016; Pasquier et al., 2016). Thermal activation of the material for the pilot scale test was performed using an industrial rotary kiln. Discrepancies were observed between laboratory (static-mode treatment) and pilot (dynamic-mode treatment) results highlighting the importance of mastering and understanding the factors influencing thermal activation of serpentine. Temperature, residence time, and particle size have been considered in previous studies (Du Breuil et al., Submitted a; Submitted b). Mineralogical changes occurring during dehydroxylation are most important to obtain the highest availability of Mg²⁺ because materials showing only amorphous phases (intermediate and meta-serpentine) have the highest efficiency in terms of magnesium leaching and thus carbonation (McKelvy et al., 2004). Furthermore, previous authors (Brindley et al., 1967; Dlugogorski & Balucan, 2014) showed that static-mode thermal treatment leads to hydroxyl groups escaping the serpentine structure via the gas phase. These can be trapped between particles in a finely ground material. Consequently, the dehydroxylation temperatures would be delayed at higher temperature. This suggests that dehydroxylation and thus the ideal mineralogical assemblage could be achieved at lower temperatures in a dynamic-mode treatment.

Expensive thermal treatment is required to develop a mineral carbonation process using serpentine as the cation source. Therefore, a better understanding of the dehydroxylation reaction occurring during treatment will help reduce such impediments. This paper evaluates the differences between dynamic and static thermal treatments by comparing two types of furnaces—a laboratory muffle furnace and a rotary kiln-like system. The resulting mineralogy of the treated materials were studied using a novel approach of distinguishing dehydroxylation resulting in amorphous phases. Their onset temperatures of formation during treatment were compared across furnace types. Mg dissolution was evaluated from both dynamically and statically-treated samples under flue gas carbonation conditions of both materials. The results offer valuable insights into the implementation of a mineral carbonation process using industrial flue gas.

2 MATERIAL AND METHODS

Materials were sampled from a stockpile on the Jeffrey Mine site in Asbestos, Québec. The remaining fibers and iron oxides were removed by density for sanitary issues and commercial value, respectively. The material has a mean size close to 415 µm. Half of the material is ground in a ring mill (Retsch RS200) and has a mean size close to 28 µm. The resulting solid is fused

using lithium metaborate based on the Claisse Method and analyzed using spectrometry ICP-AES. Its composition is given in Table 2.1.

Table 2.1 Chemical composition of starting material

Elements	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	NiO	SiO ₂	LOI
wt %	0.7	0.2	6.8	0.2	41.0	0.1	0.3	39.9	13.9

Phases were identified using x-ray diffraction (XRD) coupled with the Rietveld refinement method for quantification (Bish & Howard, 1988; Pawley, 1981; Raudsepp et al., 1999; Rietveld, 1969). Samples are prepared with a 20 wt % spike of pure corundum (Al_2O_3) and scanned for 30 minutes with 2Θ ranging from 3° to 80° with a scanning step size of $2\Theta = 0.3^\circ$ and a counting time of 7 seconds per step using a Siemens D5000 Bragg-Brentano Θ - 2Θ diffractometer with radiation CuK α (40kV, 40mA). Matches are done using Bruker identification software DIFFRACplus EVA and the ICDD PDF-2 database. Serpentine minerals show distortion in their crystalline structure, and the PONKCS (Partial Or Not Known Crystalline Structure) method (Scarlett & Madsen, 2006) was used here via the Le Bail method (Le Bail, 2005); unit cell parameters and space groups were extracted from Falini et al. (2004). The generated PONKCS file was collected from a well-known standard sample of pure chrysotile (Wilson et al., 2006). This was then used as a crystallographic information file in Bruker Software TOPAS. Amorphous phases formed during the dehydroxylation process are distinguished using the calculations detailed in (Du Breuil et al., Submitted a).

Dynamic thermal treatments are performed in a 2.5-cm diameter glass tube heated placed in a Thermoscientific Lindberg Blue M® tube furnace; 15 grams of sample are inserted inside the tube once the furnace reached the target temperature (Figure 2.1). A rotation of 360° is performed every 30 seconds for the duration of the test to stir the material. At the end of the test, the tube was cooled for 10 minutes before the product was collected.

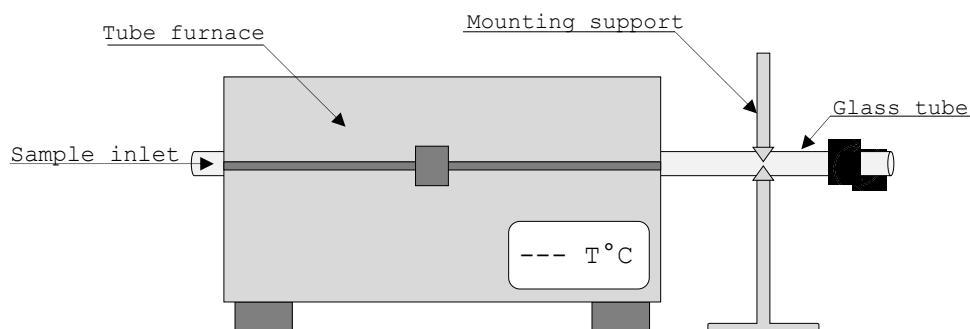


Figure 2.1 Experimental set-up of the rotary kiln

In both experiments, two sets of temperature and residence times were tested: 650 °C for 15 and 30 minutes and 750 °C for 15 minutes (Figure 2.2). Weight loss during the reaction is measured by the difference between the initial and final mass of the material.

The level of reactivity of the treated samples was determined by the proportion of Mg²⁺ that leached from the sample. Carbonation experiments were performed using a simulated cement plant flue gas (4.0 vol % O₂ and 18.2 vol % CO₂, balanced with N₂) in a 300-mL stirred reactor (Parr Instrument Company; model 4561). These were performed at 150 Pa, 22 °C ± 3 °C, and 15 % pulp with stirring speed of 600 RPM during two batches of 15 minutes as optimized by Pasquier et al. (2014a). At the end of the second batch, the pulp was filtered, and the material is reused for two additional series for a total of six batches.

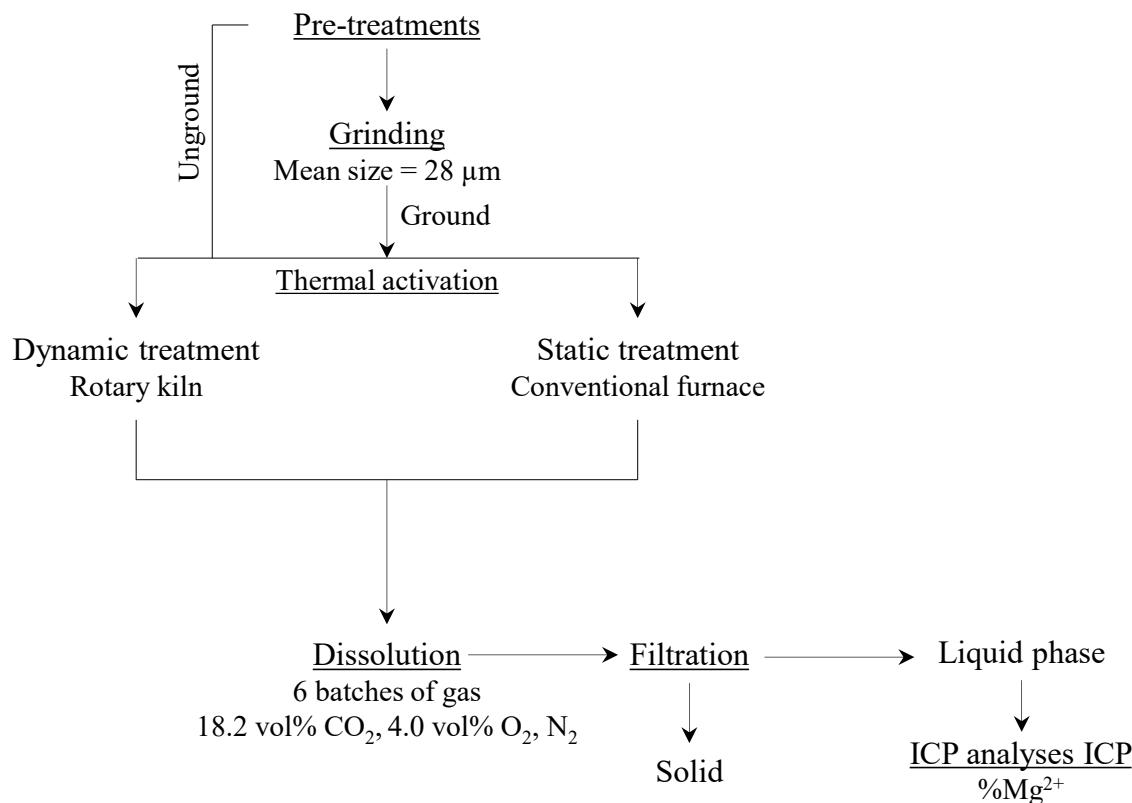


Figure 2.2 Experimental process

3 RESULTS & DISCUSSION

3.1 Mineralogical transformations

Two types of amorphous phases can be distinguished from the Rietveld refinement data: an intermediate amorphous phase and meta-serpentine phase. Both phases correspond to different stages of the dehydroxylation reaction as the temperature increases. Mineralogical transformations during the dynamic thermal activations on serpentine samples are given in Table 3.1. All samples formed forsterite—regardless of particle size, temperature, and residence time.

Unground sample treated at 650 °C for 15 minutes has the lowest amount of forsterite and the highest amount of meta-serpentine. The sample treated at 750 °C for 15 minutes has the highest proportion of forsterite but the lowest proportion of meta-serpentine. Furthermore, unground sample seems to be heated more gradually as opposed to the quicker heating rate observed in ground samples. As heat diffuses inside the sample, it takes more time to reach the core of the particles in the unground particles because of their larger size and smaller specific surface area. The larger amount of amorphous phases observed in the unground samples—and the large amount of forsterite observed in the ground samples—highlights the abrupt heating of the ground particles. The initial mineralogical signature of serpentine remains in ground and unground samples when treated at 650 °C for 15 and 30 minutes. After 15 minutes of treatment, the samples display the highest amount of intermediate amorphous phases. These observations tend to emphasize the transformation of serpentine into amorphous phases followed by nucleation of forsterite from those phases. Mass losses occurring during dehydroxylation are congruent with other observations because it increases with disruptions of the structure into amorphous phases before they decrease with reordering. This leads to further formation of forsterite.

Table 3.1 Mineralogical transformations occurring during thermal treatments

Serp: Serpentine, Inter.am : Intermediate amorphous phases, For.: Forsterite, Mag: Magnetite, Hem.: Hematite, and M.L.: Mass loss.

	Treatment	Serp.	Inter. am.	Metaserp.	For.	Mag.	Hem.	M.L.
Ground	650 °C 15 minutes	4.6	67.3	1.3	9.4	4.7	2.0	10.6
	650 °C 30 minutes	0.0	51.5	16.8	14.8	3.7	1.2	12.13
	750 °C 15 minutes	0.0	43.1	11.2	29.2	3.5	1.5	11.6
Unground	650 °C 15 minutes	14.2	47.6	22.6	5.5	3.0	0.3	6.8
	650 °C 30 minutes	15.5	39.7	14.0	18.1	4.7	0.7	7.4
	750 °C 15 minutes	0.0	46.5	12.0	26.0	3.5	0.7	11.3

Prior work (Du Breuil et al., Submitted a; Submitted b) showed that mineral transformations occur during a static thermal treatment on both ground and unground samples. Comparing our data from dynamic treatment to published reports on static treatments can explain how the particles behaved during dehydroxylation. After static treatment, forsterite was only observed in ground samples treated at 750 °C and 60 minutes and in unground sample at 650 °C and 60 minutes. The onset of forsterite formation appears to shift to lower residence times when samples are treated in a rotary kiln-like system. Furthermore, no meta-serpentine was observed in the sample after a static treatment at 650 °C for 15 minutes. Therefore, the dehydroxylation reaction starts earlier when performed in dynamic mode. Unlike the samples treated in a conventional static furnace, the particle size does not appear to affect the dehydroxylation process of the samples treated in a rotary kiln.

We expected ground particles to reach dehydroxylation temperatures much faster than unground particles when heated in a dynamic furnace such as a rotary kiln (Martinez, 1961). This is due to the enhanced circulation of heat between the moving particles alongside their smaller specific surface area, which provides more surfaces/surface area for heat to enter the particles. However, our data cannot confirm this hypothesis because only samples treated at 650 °C for 30 minutes display such behavior.

Nevertheless, the onset of amorphous phase formation was shifted to lower temperatures in samples treated in a dynamic furnace than in a static furnace. Such treatment led to further dehydroxylation and formation of forsterite at much lower temperatures. Therefore, as suggested previously (Dlugogorski & Balucan, 2014), the fluidization of particles during the thermal treatment by the tube rotation allowed the water vapor formed by the hydroxyl groups to escape the serpentine structure during dehydroxylation. This vapor can leave the material rather than being trapped in the particle interstices. Condensation of water vapor on the glass wall of the tube exiting the tube heater confirms this mechanism.

3.2 Dissolution of dynamically treated serpentine

Serpentine dissolution is enhanced by amorphous phases especially by meta-serpentine, but this dissolution is lower by forsterite and serpentine. Therefore, as seen in the section above, Mg²⁺ extractions from the samples were not optimized. Moreover, dissolution tests were partially performed on ground particles, and the proportion of Mg²⁺ leached from these are only given relative to the values obtained from ground samples and from static thermal treatments.

Alexander et al. (2007) showed that serpentine dissolution under aqueous carbonation conditions is increased in fine particles.

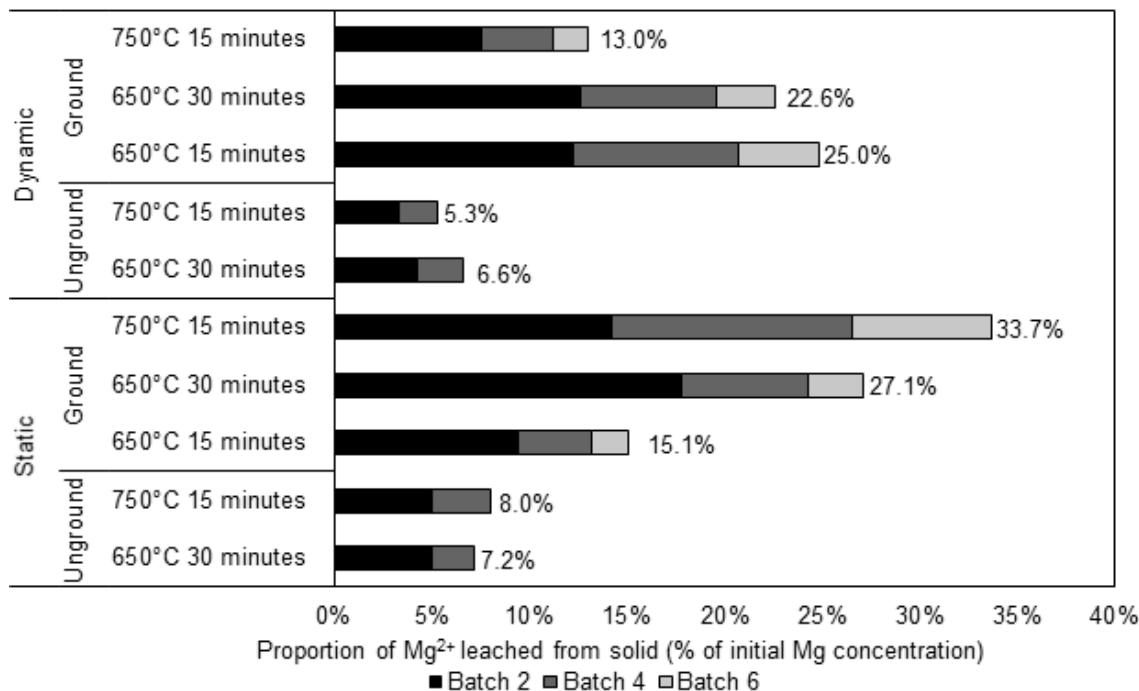


Figure 3.1 Proportion of Mg²⁺ extracted from thermally-treated samples using a rotary kiln during 2 to 6 batches of gas under aqueous carbonation conditions

Mg²⁺ extraction from ground samples treated at 650 °C and 15 minutes reached 25.0 % of the initial Mg of the solid (Figure 3.1). Doubling the residence time of the treatment decreased this value to 22.6 % and increasing the temperature to 750 °C dropped the proportion of Mg²⁺ extracted to 13.0 %. Therefore, these results confirm that Mg²⁺ extraction is directly correlated to the amount of forsterite measured in each sample. Furthermore, the proportion of Mg²⁺ leached from ground samples treated at 650 °C for 15 and 30 minutes was similar (25.0 and 22.6 %, respectively). After only two batches of CO₂, the proportion of Mg²⁺ extracted from the one treated for 30 minutes is slightly higher than the other. Indeed, they both displayed similar amounts of amorphous phases resulting from thermal treatment—this was a 15-minutes treatment that resulted in 68.61 g/100 g; 30 minutes of treatment formed 68.28 g/100g of total amorphous phases (intermediate amorphous phases added to meta-serpentine). Moreover, the 30-minute treated sample has a much higher meta-serpentine content (16.83 g/100g) in contrast to the significantly lower amount observed in the sample treated for 15 minutes (1.29 g/100 g). According to the BET measurements given in Table 3.2., the specific surface area increased from

$22.59 \text{ m}^2\text{g}^{-1} \pm 1.15$ for a 15 minutes treatment to $41.11 \text{ m}^2\text{g}^{-1} \pm 1.19$ for a 30 minutes treatment at 650°C . Therefore, the slightly higher value of Mg^{2+} extracted from the sample treated for 15 minutes compared to the one treated for 30 minutes is due to the lower amount of forsterite in the 15-minutes sample.

A similar trend is seen in unground samples. This suggests that less Mg^{2+} is extracted with more sample treatment (increased temperature and/or residence time). The proportion of Mg^{2+} extracted will be expected to follow a similar trend as the others considering the mineral phases constituting the unground sample after treatment at 650°C for 15 minutes.

Furthermore, the proportion of Mg^{2+} extracted from dynamically treated samples were significantly lower than those from samples treated under similar conditions (temperature, residence time, and particle size distribution) in a static furnace (Figure 3.2). The extraction of Mg^{2+} increases with temperature until it reaches a maximum extraction value after six batches of gas from a sample treated at 750°C for 15 minutes (Du Breuil et al., Submitted a; Submitted b).

The proportion of Mg^{2+} leached after two batches of gas from each sample treated at 550°C , 650°C , or 750°C in a static furnace or in a rotary kiln are shown in Figure 3.2. The Mg^{2+} extraction from a sample treated at 750°C for 15 minutes in a rotary kiln is closer to that treated at 550°C in a static furnace. At 650°C , it appears that after two batches of gas, dynamically treated samples display a higher proportion of extracted Mg^{2+} than static treatment.

Table 3.2 Mean surface area (SSA) of thermally-treated samples measured by BET

Thermally-Treated Samples	Mean Surface Area Expressed in (m^2g^{-1})	Standard deviation
650 °C 15 minutes	22.59	1.15
650 °C 30 minutes	41.11	1.19
750 °C 15 minutes	24.22	1.46

After six batches of gas treatment (Figure 3.1), the sample treated dynamically at 650°C for 15 minutes still has higher values of Mg^{2+} leaching (25.0 % versus 15.1 % for the statically treated sample). Conversely, after six batches of gas, the proportion of Mg^{2+} extracted from both dynamically and statically treated samples at 650°C for 30 minutes are similar if the variation in terms of percent leached Mg^{2+} (Figure 3.2) is considered. Furthermore, it appears that the dynamically treated sample has a higher specific surface area of $41.11 \text{ m}^2\text{g}^{-1} \pm 1.19$ (Table 3.2) in contrast to that measured on the statically treated sample of $17.15 \text{ m}^2\text{g}^{-1} \pm 3.11$. Therefore,

despite the much higher SSA, the presence of forsterite in the dynamically treated sample prevents Mg^{2+} extraction from reaching higher proportions.

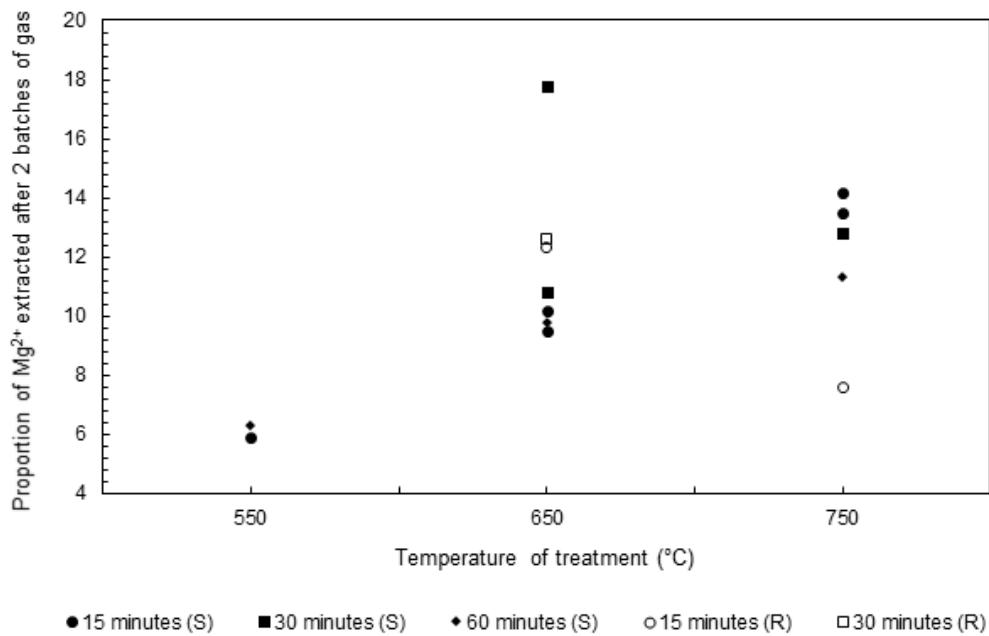


Figure 3.2 Proportion of Mg^{2+} extracted from samples (depending on the conditions of thermal treatment (residence time and temperature) static (filled symbols) and dynamic (hollow symbols))

Finally, the unground samples have similar rates of Mg^{2+} extraction from both dynamically and statically treated samples. These low values are partially due to the particle size distribution not being optimized for dissolution as shown by Pasquier et al. (2014a). These data also suggest that most of the easily leachable magnesium also called labile magnesium (Dipple et al., 2017) is extracted from these samples.

Previous studies identified the ideal temperature and residence time for serpentine activation to be 650 °C to 750 °C for 30 and 15 minutes depending on the material and carbonation process (Li et al., 2009; McKelvy et al., 2004). Proper activation in terms of promoting dissolution would lead to the formation of amorphous phases in which Mg^{2+} is poorly linked and therefore easily leachable. However, the Mg^{2+} extraction proportions obtained from dynamically treated serpentine samples do not reach the expected values versus those obtained from statically treated samples. Lowering the temperature and residence time to 650 °C and 15 minutes increased the proportion of Mg^{2+} leached from the ground sample but it did not allow it to reach similar rates as previously reported. The unground sample had the highest proportion of meta-

serpentine (30-fold higher than the ground sample). Consequently, dynamic treatment should be optimized on unground particles because they appeared to be gradually heated in contrast to ground particles with hurried heating. Furthermore, thermal treatment performed in a dynamic furnace involves a greater range of parameters that need to be considered such as the rotation speed, tube tilt, and feed rate when considering rotary kilns (Heydenrych, 2001).

4 CONCLUSIONS

This paper evaluated the impact of dynamic versus static thermal treatment on the dehydroxylation temperatures of serpentine. The overall objectives were to evaluate the impact of using a dynamic thermal treatment method on dissolution under direct flue gas carbonation. The following conclusions can be drawn:

- (i) Particle movement facilitates heat transfer in a dynamic furnace such as a rotary kiln. When water vapor molecules escape the serpentine structure, they can easily circulate between the inter-space left between the particles and avoid entrapment;
- (ii) During dynamic thermal treatment, particles tend to heat at a faster rate allowing the serpentine to reach the dehydroxylation-required temperatures earlier than under static treatment. Therefore, the mineralogical transformations occurring during dehydroxylation occurs at lower temperatures;
- (iii) Mg^{2+} extraction from material using carbonic acid is favored by lower treatment temperatures and residence times versus static furnace treatment. A suitable mineralogical assemblage for dissolution is reached more quickly, and varying the particle size distribution, feeding rate, rotary speed, and tilt angle of the rotary kiln can improve this;
- (iv) A few clues were found regarding the appropriate place of grinding in the process grinding—no significant differences were observed between the ground and unground samples. Unground particles have a low SSA and a large diameter; thus they tend to heat more gradually than ground particles.

REFERENCES

- Alexander G, Mercedes Maroto-Valer M & Gafarova-Aksoy P (2007) Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel* 86(1-2):273-281.
- Aruja E (1944) An X-ray study of crystal-structure of antigorite. *Mineralogy magazine* 27:11.
- Bish DL & Howard S (1988) Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography* 21(2):86-91.
- Brindley GW, Narahari Achar BN & Sharp JH (1967) Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes: II. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of serpentine. *The American Mineralogist* 52:1697-1705.
- Dipple GM, Power I, Carroll K & De Baere B (2017) Pathways to Accelerated Carbon Mineralization in Mine Tailings. CO₂ SUMMIT III Calabria, Italy.
- Dlugogorski BZ & Balucan RD (2014) Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31:353-367.
- Du Breuil C, Pasquier L-C, Dipple GM, Blais J-F, Iliuta MC & Mercier G (Submitted a) Mineralogical transformations of heated serpentine and their impact on dissolution during aqueous-phase mineral carbonation reaction in flue gas conditions. Non publié.
- Du Breuil C, Pasquier L-C, Dipple GM, Blais J-F, Iliuta MC & Mercier G (Submitted b) Impact of particle size in serpentinite thermal treatment: Implications for serpentine dissolution in aqueous-phase mineral carbonation reaction in flue gas conditions. Non publié.
- Falini G, Foresti E, Gazzano M, Gualtieri AF, Leoni M, Lesci IG & Roveri N (2004) Tubular-Shaped Stoichiometric Chrysotile Nanocrystals. *Chemistry-A European Journal* 10(12):3043-3049.
- Gerdemann SJ, Dahlin DC, O'Connor WK & Penner LR (2003) Carbon dioxide sequestration by aqueous mineral carbonation of magnesium silicate minerals in Greenhouse gas technologies (Albany Research Center (ARC), Albany, OR, US), p 8.
- Hänenchen M, Prigobbe V, Baciocchi R & Mazzotti M (2008) Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science* 63(4):1012-1028.
- Heydenrych MD (2001) Modelling of rotary kilns. PhD Thesis (University of Twente) 123 p.
- IPCC (2014) Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.). Edit Ipcc Geneva, Switzerland, p 151.
- Kemache N, Pasquier L-C, Cecchi E, Mouedhen I, Blais J-F & Mercier G (2017) Aqueous mineral carbonation for CO₂ sequestration: From laboratory to pilot scale. *Fuel Processing Technology* 166:209-216.

Partie 2. Article 4

Kemache N, Pasquier L-C, Mouedhen I, Cecchi E, Blais J-F & Mercier G (2016) Aqueous mineral carbonation of serpentinite on a pilot scale: The effect of liquid recirculation on CO₂ sequestration and carbonate precipitation. *Applied Geochemistry* 67: 21-29.

Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce BL & Sharp DH (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20(11):1153-1170.

Larachi F, Daldoul I & Beaudoin G (2010) Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(11):3051-3075.

Le Bail A (2005) Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffraction* 20(4):316-326.

Li W, Li W, Li B & Bai Z (2009) Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design* 87(2):210-215.

Mann J (2014) Serpentine activation for CO₂ sequestration. Ph.D (University of Sydney). 274 p.

Martinez E (1961) The effect of particle size on the thermal properties of serpentine minerals. *The American Mineralogist* 46(7-8):900-912.

McKelvy MJ, Chizmeshya AV, Diefenbacher J, Béarat H & Wolf G (2004) Exploration of the role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions. *Environmental science & technology* 38(24):6897-6903.

Mellini M & Zanazzi PF (1987) Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *American Mineralogist* 72(9-10):943-948.

Mercier G, Blais J-F, Cecchi E, Veetil SP, Pasquier L-C & Kentish S (2016) Carbon dioxide chemical sequestration from industrial emissions by carbonation. 9,440,189 B2 US Patents.

Nagy B & Faust G (1956) Serpentines: Natural mixtures of Chrysotile and antigorite. *The American Mineralogist* 41(11 & 12).

O'Connor WK, Dahlin DC, Rush GE, Gedermann SJ, Penner LR & Nilsen DN (2005) Aqueous mineral carbonation. Final Report. DOE/ARC-TR-04, 2.

Page NJ (1968) Chemical differences among the serpentine polymorphs. *The American mineralogist* 53.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied geochemistry* 50:66-73.

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) 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.

Partie 2. Article 4

Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50:147-157.

Pawley GS (1981) Unit-Cell Refinement From Powder Diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography* 14:357-361.

Raudsepp M, Pani E & Dipple GM (1999) Measuring mineral abundance in skarn; I, The Rietveld method using X-ray powder-diffraction data. *The Canadian Mineralogist* 37(1):1-15.

Rietveld HM (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *Journal of Applied Crystallography* 2(65).

Sanna A, Wang X, Lacinska A, Styles M, Paulson T & Maroto-Valer MM (2013) Enhancing Mg extraction from lizardite-rich serpentine for CO₂ mineral sequestration. *Minerals Engineering* 49:135-144.

Scarlett NVY & Madsen IC (2006) Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffraction* 21(4).

Turci F, Tomatis M, Mantegna S, Cravotto G & Fubini B (2008) A new approach to the decontamination of asbestos-polluted waters by treatment with oxalic acid under power ultrasound. *Ultrasonics sonochemistry* 15(4):420-427.

Wicks FJ & Whittaker EJW (1977) Serpentine textures and serpentinization. *The Canadian Mineralogist* 15(4):459-488.

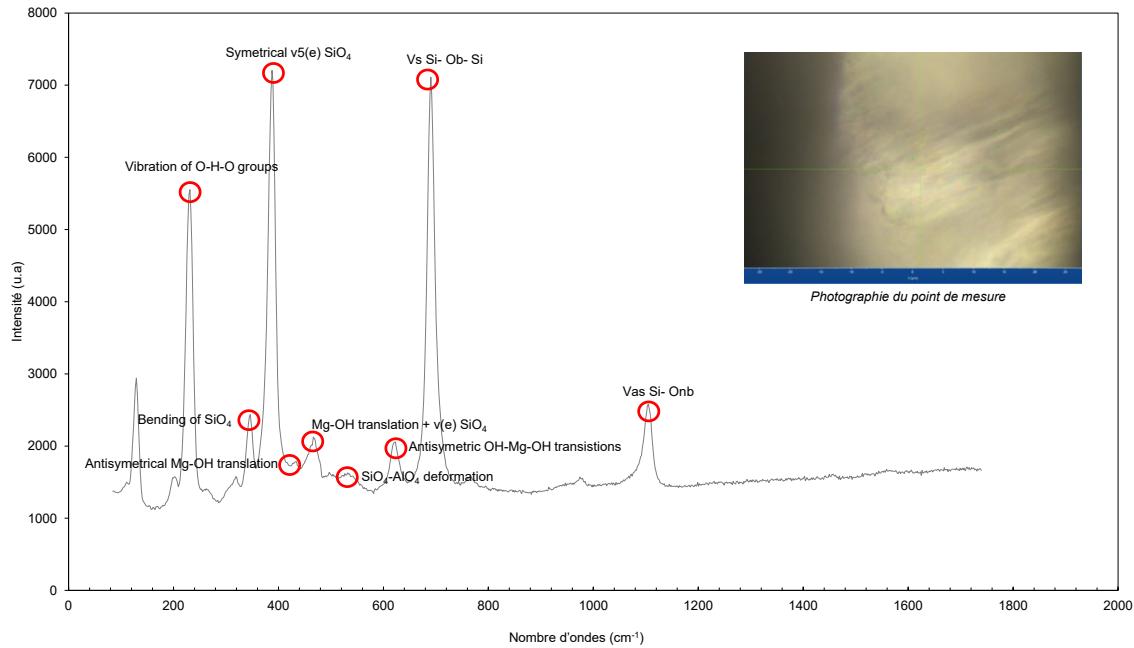
Wilson SA, Raudsepp M & Dipple GM (2006) Verifying and quantifying carbon fixation in minerals from serpentine-rich mine tailings using the Rietveld method with X-ray powder diffraction data. *American Mineralogist* 91(8-9):1331-1341.

ANNEXES

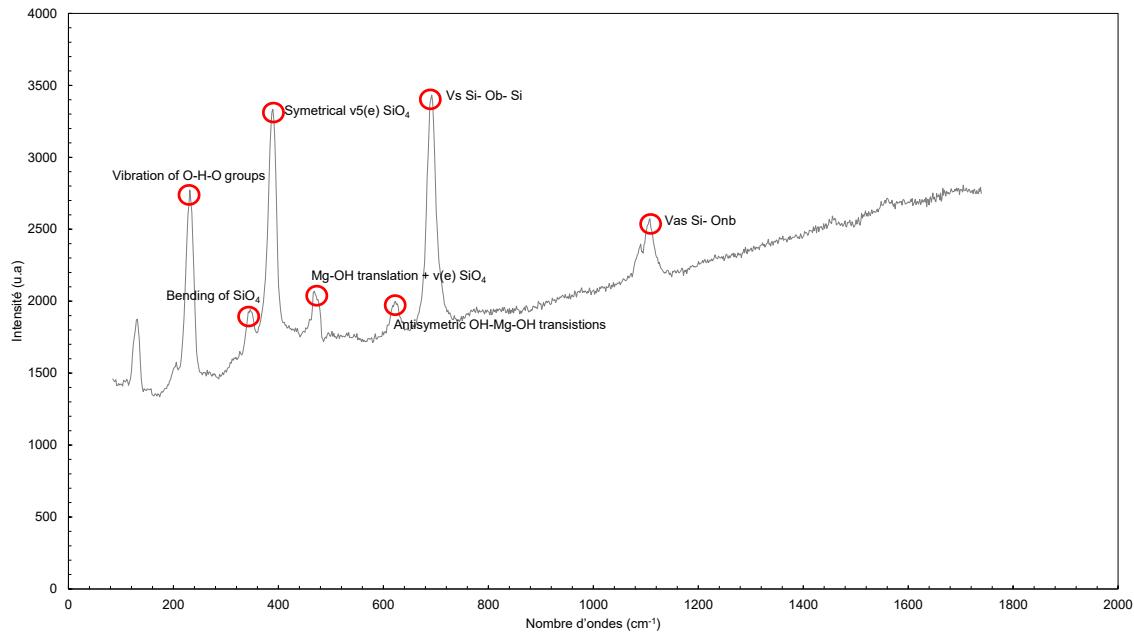
ANNEXE 1 : Spectres RAMAN

Annexes

Point de mesure n°9 (Lizardite)



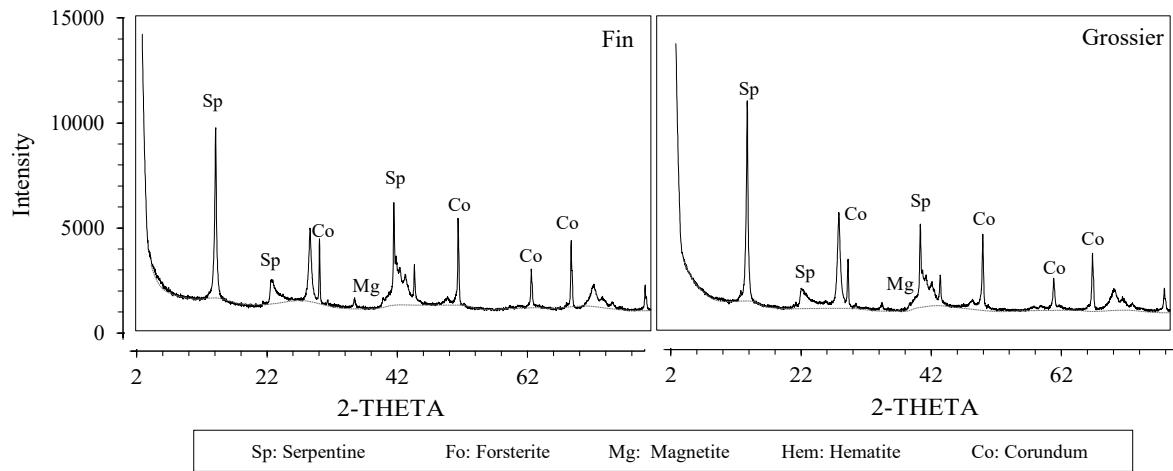
Point de mesure n°10 (Chrysotile)



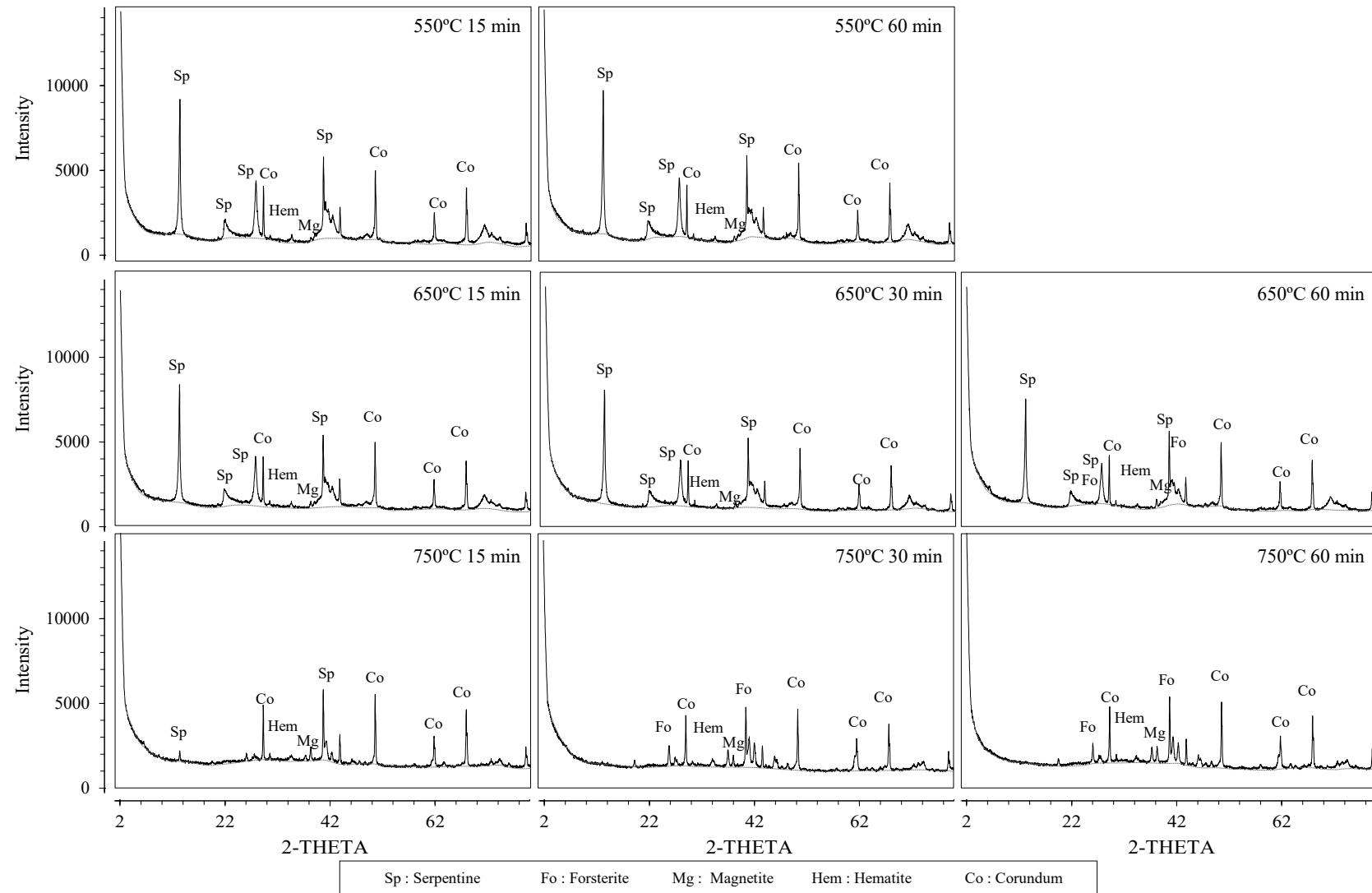
ANNEXE 2 : Diffractogrammes

Annexes

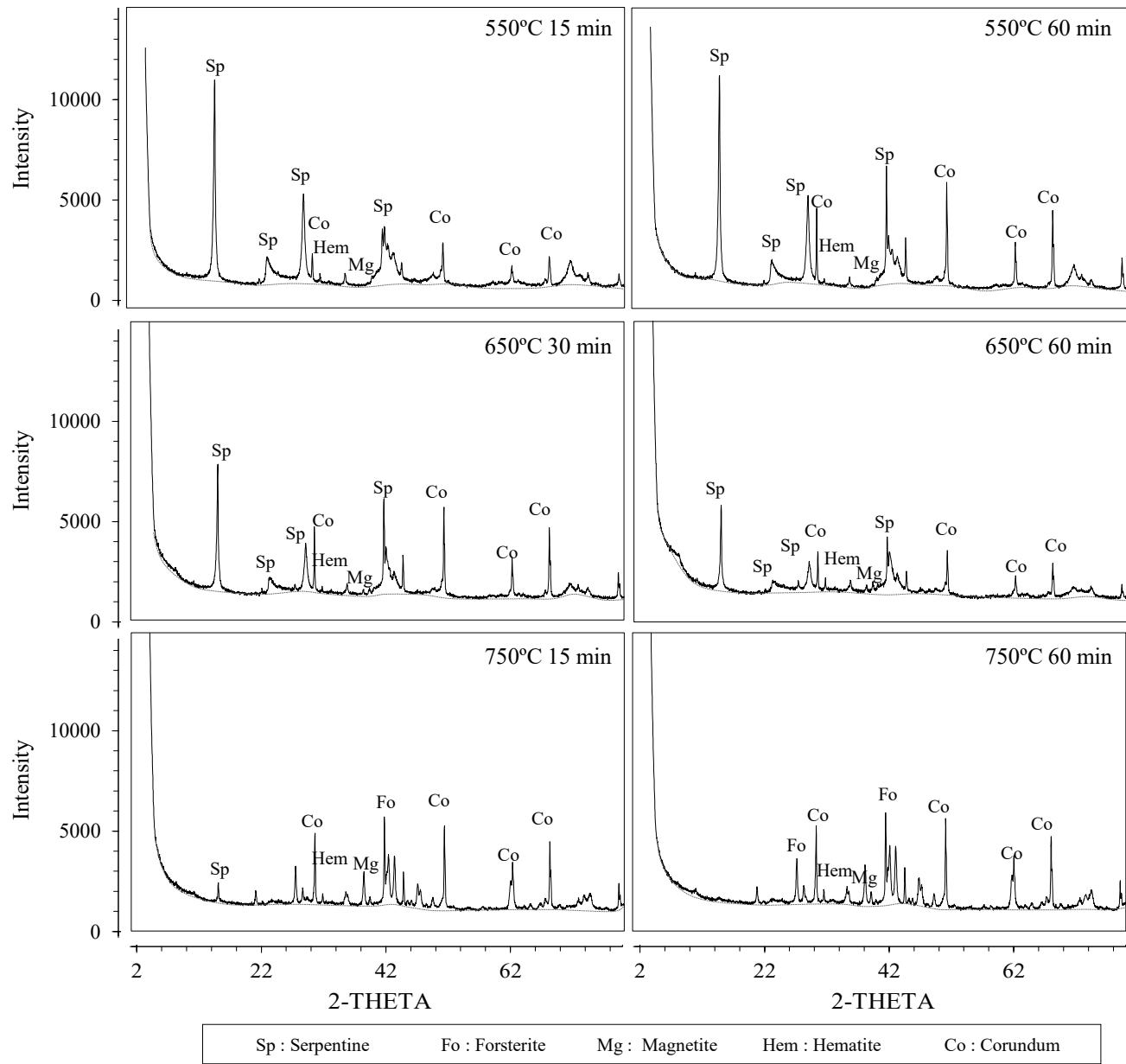
Échantillons non traités



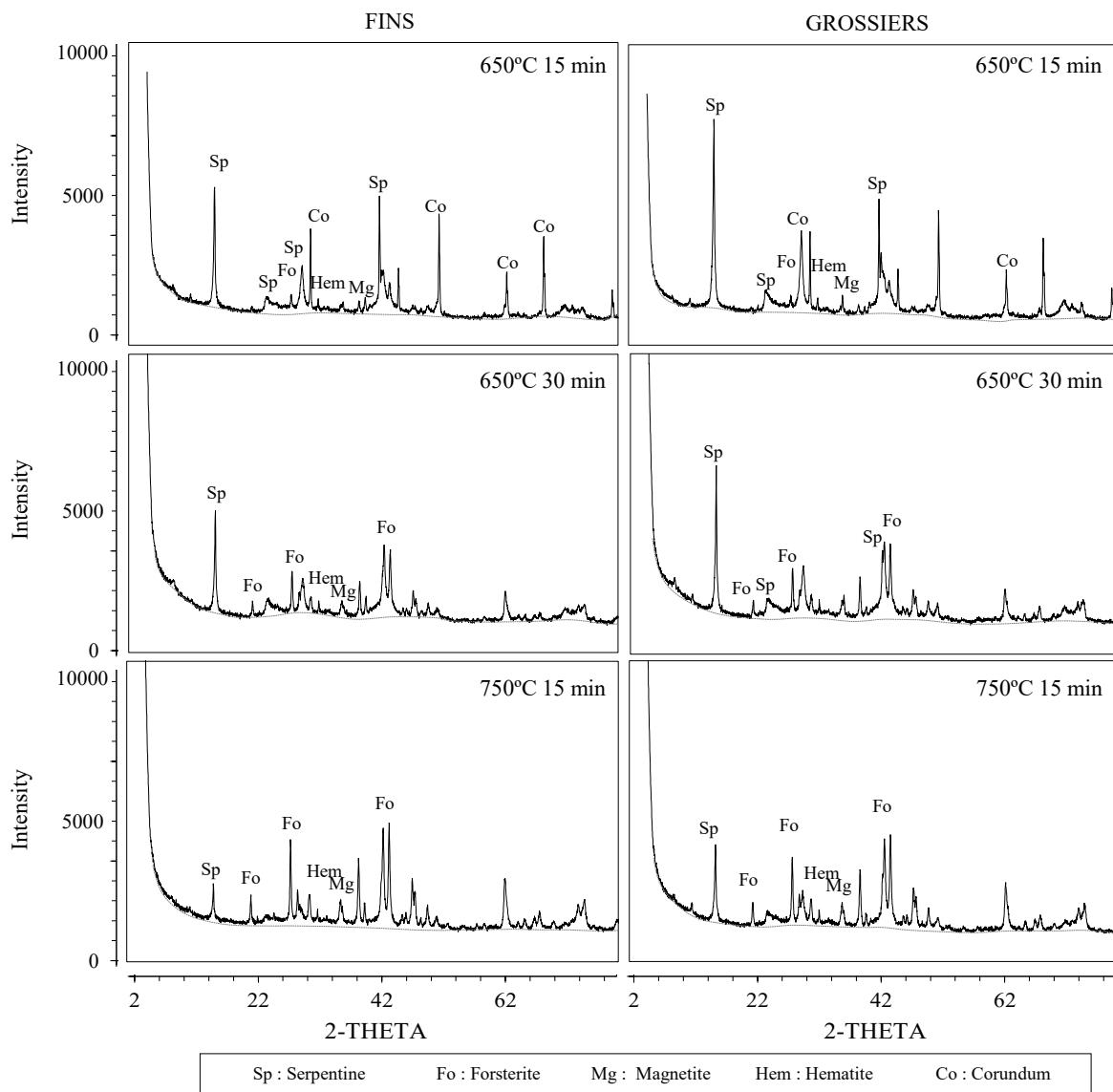
Échantillons fins, four statique



Échantillons grossiers, four statique



Échantillons fins et grossiers, four rotatif



Annexes

ANNEXE 3 : Fichier INP – Quantifications Rietveld (TOPAS ®)

Annexes

```
xdd « Repertoire_Fichier.raw »
    r_exp 2.462 r_exp_dash 3.471 r_wp 3.578 r_wp_dash 5.044 r_p 2.764 r_p_dash 4.294
weighted_Durbin_Watson 0.998 gof 1.453
    weight_percent_amorphous 0.00`
    range 1
    bkg @ 442.577927` 714.287175` -427.488314` 228.400718` 44.5000048`
    start_X 5
    finish_X 80
    LP_Factor( 0)
    One_on_X(@, 22926.48767`)
    Zero_Error(@, 0.03851`)
    Rp 200.5
    Rs 200.5
    lpsd_th2_angular_range_degrees 3.383225689
    lpsd_equitorial_divergence_degrees 0.287428165
    Tube_Tails(, 0.1022998479,, -1.018954727,, 1.578237255,, 0.002196278556 LIMIT_MIN_1e-
005)
    axial_conv
        filament_length 12
        sample_length 15
        receiving_slit_length 12
        primary_soller_angle 2.713156319
        secondary_soller_angle 2.311033761
        axial_n_beta 30
    Absorption(@, 32.91201`)
        User_Defined_Dependence_Convolution(lor_fwhm, 1/Cos(Th) , , 0.00760648406)
        User_Defined_Dependence_Convolution(hat, , , 0.01243562155)
        User_Defined_Dependence_Convolution(circles_conv, 1/Tan(Th) , , -1.200931225e-
007 LIMIT_MAX_0 max =0;)
    lam
        ymin_on_ymax 1e-006
        la 0.378 lo 1.7889847 lh 0.4633522
        la 0.144 lo 1.7892524 lh 0.6958819
        la 0.127 lo 1.7896946 lh 1.176738
        la 0.088 lo 1.7888515 lh 0.208542
        la 0.197 lo 1.7927905 lh 0.6237179
        la 0.095 lo 1.7930637 lh 0.7190761
        la 0.05 lo 1.7934738 lh 1.1578452
    str
        CS_L(@, 20.03576`)
        r_bragg 0.475974873
        scale @ 4.84939047e-005`
        phase_name Magnetite
        MVW( 1852.301, 588.849642` , 11.006`)
        space_group Fd-3mZ
        phase_MAC 47.8177192
        Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.00025, 0.4)
        corrected_weight_percent 0.00`
        Phase_LAC_1_on_cm( 249.77293`)
        Phase_Density_g_on_cm3( 5.22344`)
        Cubic(@ 8.38175`)
        site Fe1 num_posns 8 x 0.125 y 0.125 z 0.125 occ Fe+3 1 beq 0.81
        site Fe2 num_posns 16 x 0.5 y 0.5 z 0.5 occ Fe+3 1 beq 0.73
        site O1 num_posns 32 x 0.255 y 0.255 z 0.255 occ O-2 1 beq 1.02
```

Annexes

```
str
CS_L(@, 52.50316`)
r_bragg 1.23877101
phase_name "Hematite"
MVW( 958.149, 301.943736`, 7.448`)
scale @ 0.00012376242`
corrected_weight_percent 0.00
space_group "R -3 c H"
phase_MAC 46.8961898
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.00025, 0.4)
Phase_LAC_1_on_cm( 247.11212`)
Phase_Density_g_on_cm3( 5.26934`)
Trigonal(@ 5.03389`,@ 13.75903`)
site Fe1 num_posns 12 x 0 y 0 z 0.35528 occ Fe+3 1 beq 0.27
site O1 num_posns 18 x 0.69397 y 0 z 0.25 occ O-2 1 beq 0.31

str
Crystallite_Size(@, 375.22932`)
r_bragg 1.45428072
corrected_weight_percent 20`
spiked_phase_measured_weight_percent 20
scale @ 0.00140933894`
phase_name Corundum
MVW( 611.768, 254.958607`, 45.544`)
space_group R-3cH
phase_MAC 54.5466002
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.00025, 0.4)
Phase_LAC_1_on_cm( 217.33709`)
Phase_Density_g_on_cm3( 3.98443`)
Trigonal(@ 4.75997`,@ 12.99365`)
site Al1 num_posns 12 x 0 y 0 z 0.35215 occ Al+3 1 beq 0.4
site O1 num_posns 18 x 0.30624 y 0 z 0.25 occ O-2 1 beq 0.5

str
CS_L(@, 200)
r_bragg 0
phase_name "Quartz low"
MVW( 0, 113, 0)
scale @ 1e-005
corrected_weight_percent 0.00
space_group P3221S
phase_MAC 0
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.00025, 0.4)
Phase_LAC_1_on_cm( 0)
Phase_Density_g_on_cm3( 0)
Trigonal(@ 4.9134,@ 5.4052)
site Si1 num_posns 0 x 0.46987 y 0 z 0 occ Si+4 1 beq 0.26
site O1 num_posns 0 x 0.4141 y 0.2681 z 0.1188 occ O-2 1 beq 0.55

str
scale @ 1e-05
phase_name Forsterite
space_group "P b n m"
phase_MAC 0
```

Annexes

```
corrected_weight_percent 0.00
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.00025, 0.4)
MVW( 0, 291, 0)
r_bragg 0
Crystallite_Size(@, 200)
a @ 4.758
b @ 10.217
c @ 5.987
site Mg1 num_posns 0 x 0 y 0 z 0 occ Mg+2 0.905 beq 0.40
site Fe1 num_posns 0 x 0 y 0 z 0 occ Fe+2 0.095 beq 0.40
site Mg2 num_posns 0 x -0.0099 y 0.2777 z 0.25 occ Mg+2 0.905 beq 0.41
site Fe2 num_posns 0 x -0.0099 y 0.2777 z 0.25 occ Fe+2 0.095 beq 0.41
site Si1 num_posns 0 x 0.0731 y 0.5943 z 0.25 occ Si+4 1 beq 0.39
site O1 num_posns 0 x 0.7337 y 0.5918 z 0.25 occ O-2 1 beq 0.50
site O2 num_posns 0 x 0.2204 y 0.4477 z 0.25 occ O-2 1 beq 0.48
site O3 num_posns 0 x 0.2215 y 0.6631 z 0.4665 occ O-2 1 beq 0.52
```

```
hkl_ls
lebail 1
hkl_m_d_th2 0 0 2 2 7.30202436 14.0727243 | 8.51560958
hkl_m_d_th2 0 2 0 2 4.68077755 22.0338669 | 4.7894583e-026
hkl_m_d_th2 1 1 0 4 4.58101654 22.5199013 | 0.850779027
hkl_m_d_th2 0 2 1 4 4.45742226 23.1528454 | 3.94041997
hkl_m_d_th2 1 -1 -1 4 4.40707874 23.4210529 | 0.139964602
hkl_m_d_th2 1 1 1 4 4.33582497 23.8115349 | 10.5784098
hkl_m_d_th2 0 2 2 4 3.9406507 26.2399712 | 0.148034687
hkl_m_d_th2 1 -1 -2 4 3.93140101 26.3028145 | 44.1352979
hkl_m_d_th2 1 1 2 4 3.83165789 27.0002937 | 65.5606023
hkl_m_d_th2 0 0 4 2 3.65101218 28.3634853 | 11.3768228
hkl_m_d_th2 1 -1 -3 4 3.38466883 30.6480713 | 266.925048
hkl_m_d_th2 0 2 3 4 3.37406182 30.7467957 | 3.41156662
hkl_m_d_th2 1 1 3 4 3.2895968 31.5565643 | 4.06561225
hkl_m_d_th2 1 -1 -4 4 2.89571142 35.9862022 | 84.8829076
hkl_m_d_th2 0 2 4 4 2.87882972 36.2045135 | 68.9069229
hkl_m_d_th2 1 1 4 4 2.81625199 37.0378685 | 5.23140945e-009
hkl_m_d_th2 1 3 0 4 2.68283319 38.9521637 | 3.29205931e-007
hkl_m_d_th2 1 -3 -1 4 2.6465497 39.5082321 | 0.535313682
hkl_m_d_th2 1 3 1 4 2.63087654 39.7534828 | 0.332632241
hkl_m_d_th2 2 0 0 2 2.62645555 39.8232307 | 51.5851957
hkl_m_d_th2 1 -3 -2 4 2.53197813 41.3758965 | 66.2012717
hkl_m_d_th2 1 3 2 4 2.50472975 41.847023 | 2.76892586
hkl_m_d_th2 2 0 -2 2 2.49760914 41.9719543 | 27.1610298
hkl_m_d_th2 1 -1 -5 4 2.49529576 42.0127106 | 0.0186468319
hkl_m_d_th2 0 2 5 4 2.47795367 42.3208199 | 14.8793621
hkl_m_d_th2 2 0 2 2 2.44608426 42.8992882 | 122.548484
hkl_m_d_th2 0 0 6 2 2.43400812 43.1227493 | 0.00136074844
hkl_m_d_th2 1 1 5 4 2.43155313 43.1684723 | 9.88284736
hkl_m_d_th2 1 -3 -3 4 2.36641169 44.419117 | 6.30930017e-007
hkl_m_d_th2 0 4 0 2 2.34038877 44.9398193 | 0.0772382342
hkl_m_d_th2 1 3 3 4 2.33320975 45.0856895 | 0.00022897594
hkl_m_d_th2 0 4 1 4 2.3109026 45.5452271 | 0.139169199
hkl_m_d_th2 2 2 0 4 2.29050827 45.9738808 | 0.00866792873
hkl_m_d_th2 2 -2 -1 4 2.2727952 46.3529968 | 3.42014876
hkl_m_d_th2 2 2 1 4 2.25302553 46.7838211 | 15.5127867
hkl_m_d_th2 0 4 2 4 2.22871113 47.3251534 | 61.0125661
hkl_m_d_th2 2 -2 -2 4 2.20353937 47.8993874 | 2.49052536
```

Annexes

hkl_m_d_th2 1 -3 -4 4 2.17936635 48.4645691 | 0.00225081243
hkl_m_d_th2 1 -1 -6 4 2.17531872 48.5605507 | 0.434349937
hkl_m_d_th2 2 2 2 4 2.16791248 48.7372131 | 0.119215287
hkl_m_d_th2 2 0 -4 2 2.1659503 48.7842407 | 0.442334111
hkl_m_d_th2 0 2 6 4 2.15949225 48.939682 | 2.57994343
hkl_m_d_th2 1 3 4 4 2.14488101 49.2951851 | 8.20151437
hkl_m_d_th2 1 1 6 4 2.12447143 49.8008194 | 0.922517337
hkl_m_d_th2 0 4 3 4 2.10928178 50.1841812 | 2.63837196
hkl_m_d_th2 2 0 4 2 2.09976602 50.4274712 | 58.6944455
hkl_m_d_th2 2 -2 -3 4 2.09571409 50.5318146 | 42.4135608
hkl_m_d_th2 2 2 3 4 2.05013323 51.7372856 | 1.67672918
hkl_m_d_th2 1 -3 -5 4 1.9924916 53.3503075 | 0.00235147092
hkl_m_d_th2 0 4 4 4 1.97032535 53.9989128 | 0.030501293
hkl_m_d_th2 2 -2 -4 4 1.96570051 54.1363258 | 0.186679869
hkl_m_d_th2 1 3 5 4 1.95958507 54.3191528 | 0.0745971976
hkl_m_d_th2 1 -1 -7 4 1.9194361 55.5522881 | 1.35261969e-005
hkl_m_d_th2 2 2 4 4 1.91582894 55.6659584 | 7.61170285e-006
hkl_m_d_th2 0 2 7 4 1.90557873 55.9916458 | 2.53454454e-006
hkl_m_d_th2 1 1 7 4 1.87855196 56.8698807 | 1.76829294e-007
hkl_m_d_th2 2 -2 -5 4 1.82789743 58.596508 | 0.987068381
hkl_m_d_th2 0 4 5 4 1.82639492 58.6494141 | 0.997495628
hkl_m_d_th2 0 0 8 2 1.82550609 58.6807556 | 7.38619966
hkl_m_d_th2 1 -3 -6 4 1.81784999 58.9522209 | 1.7478711
hkl_m_d_th2 2 0 -6 2 1.81512237 59.049572 | 3.50803434
hkl_m_d_th2 1 3 6 4 1.78786099 60.0415878 | 63.5003446
hkl_m_d_th2 2 2 5 4 1.77792358 60.4120331 | 6.68654609
hkl_m_d_th2 1 5 0 4 1.76362991 60.9534416 | 3.33317851
hkl_m_d_th2 2 0 6 2 1.75683606 61.2144012 | 14.56138
hkl_m_d_th2 1 -5 -1 4 1.7532028 61.3549347 | 11.9645544
hkl_m_d_th2 1 5 1 4 1.74862373 61.5330315 | 17.1902077
hkl_m_d_th2 2 4 0 4 1.74732375 61.5837936 | 21.3623375
hkl_m_d_th2 2 -4 -1 4 1.73942196 61.8942604 | 43.9087442
hkl_m_d_th2 2 4 1 4 1.73051178 62.2483673 | 115.49059
hkl_m_d_th2 3 1 0 4 1.7211237 62.6261597 | 12.3342656
hkl_m_d_th2 1 -5 -2 4 1.7186501 62.7265129 | 377.385208
hkl_m_d_th2 3 -1 -1 4 1.71572077 62.8458061 | 38.2192096
hkl_m_d_th2 1 -1 -8 4 1.71270955 62.9689331 | 39.6184552
hkl_m_d_th2 1 5 2 4 1.7100538 63.0779533 | 19.2262631
hkl_m_d_th2 2 -4 -2 4 1.70778263 63.171505 | 3.60055957
hkl_m_d_th2 3 1 1 4 1.70293951 63.3719978 | 0.230875896
hkl_m_d_th2 0 2 8 4 1.70074069 63.4634705 | 6.20414621
hkl_m_d_th2 2 -2 -6 4 1.69233441 63.8157921 | 39.2660895
hkl_m_d_th2 2 4 2 4 1.69103634 63.8705673 | 14.4355773
hkl_m_d_th2 3 -1 -2 4 1.68738055 64.0253754 | 25.0407569
hkl_m_d_th2 0 4 6 4 1.68703091 64.0402298 | 6.10588981
hkl_m_d_th2 1 1 8 4 1.67941904 64.3653107 | 28.2419551
hkl_m_d_th2 1 -5 -3 4 1.66402888 65.0335007 | 3.81198373
hkl_m_d_th2 3 1 2 4 1.66331434 65.064888 | 40.7457006
hkl_m_d_th2 1 -3 -7 4 1.66042733 65.1920242 | 25.1049585
hkl_m_d_th2 2 -4 -3 4 1.65609312 65.3838882 | 45.6543153
hkl_m_d_th2 1 5 3 4 1.65236068 65.550087 | 52.6773478
hkl_m_d_th2 2 2 6 4 1.6447984 65.8896255 | 41.9726747
hkl_m_d_th2 3 -1 -3 4 1.63934422 66.1368713 | 179.067457
hkl_m_d_th2 1 3 7 4 1.6337477 66.3926392 | 195.24953
hkl_m_d_th2 2 4 3 4 1.63332319 66.4121323 | 44.2179141
hkl_m_d_th2 3 1 3 4 1.60653114 67.6674881 | 104.601398

Annexes

hkl_m_d_th2 1 -5 -4 4 1.59493458 68.2268829 | 0.00292282944
hkl_m_d_th2 2 -4 -4 4 1.58965349 68.4849548 | 0.00277659394
hkl_m_d_th2 1 5 4 4 1.58126783 68.8991165 | 0.000206887507
hkl_m_d_th2 3 -1 -4 4 1.57649148 69.1374435 | 0.101856679
hkl_m_d_th2 2 -2 -7 4 1.56477535 69.7297058 | 7.06232169
hkl_m_d_th2 2 4 4 4 1.5629282 69.8240891 | 0.413732479
hkl_m_d_th2 0 6 0 2 1.56025922 69.9609528 | 0.341646511
hkl_m_d_th2 0 4 7 4 1.55734801 70.1109009 | 97.8970847
hkl_m_d_th2 0 6 1 4 1.55143011 70.4178925 | 405.692891
hkl_m_d_th2 1 -1 -9 4 1.54347575 70.8351517 | 180.673422
hkl_m_d_th2 3 1 4 4 1.53785098 71.1334839 | 127.207001
hkl_m_d_th2 0 2 9 4 1.53315902 71.3844299 | 5.07940533
hkl_m_d_th2 3 3 0 4 1.52700555 71.716507 | 0.234296294
hkl_m_d_th2 0 6 2 4 1.52581584 71.7810974 | 278.025725
hkl_m_d_th2 3 -3 -1 4 1.52322853 71.9220123 | 1.73832828
hkl_m_d_th2 2 0 -8 2 1.52252293 71.9605408 | 4.66877484
hkl_m_d_th2 1 -3 -8 4 1.52112019 72.0372849 | 1.23780669
hkl_m_d_th2 2 2 7 4 1.52093101 72.0476456 | 0.30759347
hkl_m_d_th2 1 -5 -5 4 1.51714599 72.2556686 | 0.646529933
hkl_m_d_th2 1 1 9 4 1.51599622 72.3191299 | 2.67462803
hkl_m_d_th2 3 3 1 4 1.51426339 72.4149857 | 43.6530019
hkl_m_d_th2 2 -4 -5 4 1.51407671 72.4253311 | 42.0486687
hkl_m_d_th2 3 -1 -5 4 1.5041405 72.9806061 | 315.22098
hkl_m_d_th2 3 -3 -2 4 1.5032928 73.0284042 | 327.132407
hkl_m_d_th2 1 5 5 4 1.50246692 73.0750504 | 601.209986
hkl_m_d_th2 1 3 8 4 1.49765491 73.3481064 | 2.50040695
hkl_m_d_th2 3 3 2 4 1.48619998 74.007225 | 1.27131449
hkl_m_d_th2 0 6 3 4 1.48580742 74.0300522 | 14.8107791
hkl_m_d_th2 2 4 5 4 1.48530841 74.0590744 | 30.8713364
hkl_m_d_th2 2 0 8 2 1.47652256 74.5743256 | 0.669317457
hkl_m_d_th2 3 -3 -3 4 1.46902621 75.0202408 | 7.62945371
hkl_m_d_th2 3 1 5 4 1.46239913 75.4193878 | 165.386924
hkl_m_d_th2 0 0 10 2 1.46040487 75.5404205 | 90.9504306
hkl_m_d_th2 2 -2 -8 4 1.44785571 76.312027 | 0.000800814722
hkl_m_d_th2 3 3 3 4 1.44527495 76.4728775 | 0.00166539028
hkl_m_d_th2 0 4 8 4 1.43941486 76.8409424 | 0.000464319962
hkl_m_d_th2 1 -5 -6 4 1.43565261 77.0793304 | 9.51295247e-005
hkl_m_d_th2 0 6 4 4 1.43473828 77.1375046 | 0.000259581116
hkl_m_d_th2 2 -4 -6 4 1.43430793 77.1649323 | 0.000303821986
hkl_m_d_th2 3 -1 -6 4 1.42709041 77.6280365 | 0.180018182
hkl_m_d_th2 3 -3 -4 4 1.42328656 77.8746033 | 1.24332451
hkl_m_d_th2 1 5 6 4 1.42074251 78.0404892 | 28.8551159
hkl_m_d_th2 2 2 8 4 1.408126 78.8749847 | 6.50026693
hkl_m_d_th2 2 4 6 4 1.40502369 79.083252 | 12.8508193
hkl_m_d_th2 1 -1 -10 4 1.40304518 79.2167206 | 0.138911632
hkl_m_d_th2 1 -3 -9 4 1.39885008 79.5013885 | 1.97460827
hkl_m_d_th2 3 3 4 4 1.3946588 79.7881088 | 0.164556351
hkl_m_d_th2 0 2 10 4 1.39412534 79.8247681 | 3.69924601
hkl_m_d_th2 3 1 6 4 1.38445175 80.4961929 | 4.23157997
CS_L(@, 4.38465)
scale @ 0.174513685
a @ 5.26247°
b @ 9.56425°
c @ 14.55428°
be @ 91.06776°
r_bragg 0.156198419

Annexes

```
phase_name "serpentine"
MVW( 1.401, 732.413176°, 36.001°)
corrected_weight_percent 0.00°
space_group "Cc"
phase_MAC 1
Apply_Brindley_Spherical_R_PD( 0.00025, 0.4)

prm !p1 2.03690° min 0.0001
spherical_harmonics_hkl !sh1
sh_order 6 load sh_Cij_prm {
    y00 !sh1_c00 1.00000
    y20 !sh1_c20 -2.13771°
    y22p !sh1_c22p 0.18120°
    y22m !sh1_c22m -3.37762°
    y40 !sh1_c40 -1.56705°
    y42p !sh1_c42p 0.62221°
    y42m !sh1_c42m 0.77183°
    y44p !sh1_c44p -1.22430°
    y44m !sh1_c44m 0.41058°
    y60 !sh1_c60 0.18608°
    y62p !sh1_c62p -0.70661°
    y62m !sh1_c62m 1.64610°
    y64p !sh1_c64p 0.61152°
    y64m !sh1_c64m -1.22043°
    y66p !sh1_c66p 0.50267°
    y66m !sh1_c66m 0.50267°
}
lor_fwhm = !sh1 !p1;
```

ANNEXE 4 : Quantification des phases amorphes – Exemple de calcul

Annexes

As given by the Rietveld refinements using Topas. Measured during thermal treatments

Samples	Amorphous	Serpentine	Forsterite	Magnetite	Hematite	Mass loss	Mass factor	New mass
Untreated	39.6%	55.8%	0.0%	4.4%	0.0%	0.0%	1.00	100.0
550°C 15 min	40.4%	54.9%	0.0%	4.1%	0.4%	5.5%	0.95	105.2
								$= 100 \times (1 + \% \text{Mass loss})$
								$\rightarrow = 100 / (100 + \% \text{Mass loss})$
Amorphous	Serpentine	Forsterite	Magnetite	Hematite	Mass loss			
Untreated	39.6	55.8	0.0	4.4	0.0	0.0		
550°C 15 min	40.4	54.9	0.0	4.1	0.5	5.5		
							$\rightarrow \text{Mass of phase} = \% \text{phase} \times \text{MF}$	$\text{In g/100 of starting material}$
Total of starting serp	gH ₂ O lost per 1 gram of serp	%dehydrated serp	initial serpentine amorphous	Adjusted serpentine				
Untreated	95.4	0.0	0.0	39.6	55.8			
550°C 15 min	95.4	0.06	40.9	37.3	52.0			
						$\downarrow = m_{\text{am}} + m_{\text{serp}}$	$\downarrow = g_{\text{H}_2\text{O lost}} / \% \text{Mass loss max (13.3\%)}$	$\downarrow = 100 \times \text{Serpentine measured} \times \text{MF}$
								$= \text{Mass amorph unreacted} \times (1 - g_{\text{H}_2\text{O lost}})$
Reacted initial amorphous	Unreacted initial amorphous	New amorphous	Dehydrated serpentine	Unreacted serp				
Untreated	0.0	39.6	0.0	55.8				
550°C 15 min	15.3	22.1	1.0	30.8				
					$\downarrow = \text{Initial serp. Amorph} - \text{Reacted initial amorph}$	$\downarrow = \text{Adjusted serp.} - \text{dehydrated serp.}$		
						$= \% \text{dehydrated serp} \times \text{Adjusted serp.}$		
						$= 100 \times (\text{Amorphous measured} \times \text{MF}) - \text{Initial serp. amorph.}$		
Reacted initial amorphous	Unreacted initial amorphous	New amorphous	Dehydrated serpentine	Unreacted serp				
Untreated	0.0	39.6	0.0	55.8				
550°C 15 min	15.3	22.1	1.0	30.8				
Serpentine	Intermediate amorphous	Meta-serpentine						
Untreated	95.4	0.0	0.0					
550°C 15 min	52.8	36.5	1.0					