

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

**Étude de cinétique de précipitation de la nesquehonite et de l'hydromagnésite
dans le cadre de la carbonatation aqueuse indirecte de déchets miniers de
serpentine**

Par

Sirine Guermech

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
INRS-ETE, Université du Québec

Examinateur externe

Anna, Harrison
Centre National De La Recherche
Scientifique, Toulouse, France

Examinateur externe

Dominic, Larivière
Université Laval, Québec

Directeur de recherche

Louis-César, Pasquier
INRS-ETE, Université du Québec

Codirecteur de recherche

Guy, Mercier
INRS-ETE, Université du Québec

À ma mère,

Mon père,

Sarah et Bicha,

*À Bicha, qui a exigé une dédicace, spécialement pour elle,
simplement pour m'avoir aidé à convertir quelques données
inscrites dans mon cahier de laboratoire en fichier Excel.*

REMERCIEMENTS

Merci à ma mère, qui a toujours cru en moi et qui n'a jamais cessé de m'encourager lors des mauvais temps, lorsque je me sentais plus capable, lorsque je pensais à tout abandonner. Je lui dois toute la gratitude du monde, c'est une personne sans laquelle je ne serais pas ici aujourd'hui. Merci à mon père qui incarne pour moi le sens moral, le bonheur et la bienveillance. Merci à mes deux sœurs Sarah et Bicha, votre présence est ma source de joie.

Guy Mercier et Louis-César Pasquier, mes deux directeurs de recherche dotés d'un grand sens d'humanité, je vous remercie infiniment pour l'opportunité que vous m'avez offerte, qui a contribué non seulement à atteindre une certaine maturité scientifique, mais aussi un développement personnel qui a bel et bien éclairé mon chemin. Merci de votre patience, conseils et bienveillance. Louis, je te souhaite une excellente carrière, surtout avec ton intelligence professionnelle et émotionnelle.

Durant mon parcours du doctorat, j'étais entourée de personnes nobles et bienveillantes. Julien Mocellin, tes efforts et tes encouragements étaient une source de confort pour moi durant les mauvais temps, merci de ta générosité et ta présence. Lan-Huong Tran, l'amour du laboratoire et l'amour de l'équipe, dévouée, attentive, bienveillante et toujours présente, je ne trouve pas les mots pour te remercier. Ilies Tebbiche, tu as été et tu es encore une source d'inspiration pour moi. J'admire ton potentiel. Je tiens fortement à te remercier aussi de tes efforts sincères avec moi et de tes conseils tant utiles.

Je n'oublierai pas mes ami.e.s, ma famille spirituelle. Merci à vous d'être là avec moi. Faouzia t'es géniale. Merci Amal et Moez et Nader. Merci Bruce, t'es unique. Merci Sabri, je te souhaite tout le bonheur du monde. Merci à la douce Ibtissam, t'étais à l'écoute. Merci à tous mes ami.e.s qui ont contribué à la réalisation de cette thèse de prêt ou de loin. Merci à Stephen Hillenberg, que tu reposes en paix.

Les techniciens du laboratoire de l'INRS, vous êtes géniaux, tant serviables et dévoués. Un merci particulier pour Jean-François et Brigitte.

Merci à l'INRS et à tous ses membres.

Merci pour cette expérience marquante !

Sirine Guermech

AVANT-PROPOS

Ce manuscrit présente les travaux de recherche réalisés dans le but de l'obtention du grade Philosophiae (Ph.D) en sciences de la terre à l'Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), Université du Québec. Cette thèse a été réalisée dans le but d'étudier l'étape de la précipitation de carbonates de magnésium, sa cinétique et ses différents aspects, et ce dans le cadre du procédé INRS de la séquestration du dioxyde de carbone (CO_2) en utilisant les déchets miniers de la serpentine.

Cette thèse est composée de trois parties :

1. Une introduction générale renfermant une revue bibliographique, les objectifs et l'originalité de la thèse.
2. Une deuxième partie renfermant 4 articles scientifiques.
3. Une troisième partie renfermant une discussion générale et une conclusion.

Articles soumis ou en cours de soumission :

Hydromagnesite and Nesquehonite Precipitation Study in Indirect Aqueous Carbonation of Thermally Activated Serpentine in a Batch Mode. Sirine Guermech ; Julien Mocellin ; Lan-Huong Tran ; Guy Mercier ; Louis-César Pasquier. Soumis le 3 mars 2021 chez Journal of Crystal Growth.

Solubility Products of Nesquehonite and Hydromagnesite Synthesized in an Indirect Aqueous Carbonation Procedure. Sirine Guermech ; Julien Mocellin ; Lan-Huong Tran ; Ilies Tebbiche ; Guy Mercier ; Louis-César Pasquier. Prêt à être soumis chez Geochimica et Cosmochimica Acta.

Hydromagnesite Precipitation Kinetics in an MSMPR Crystallizer of the $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ System Issued from Activated Serpentine Carbonation. Sirine Guermech ; Julien Mocellin ; Lan-Huong Tran ; Ilies Tebbiche ; Guy Mercier ; Louis-César Pasquier. Prêt à être soumis chez Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

Nesquehonite Precipitation Kinetics in an MSMPR Crystallizer of the $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ System Issued from Activated Serpentine Carbonation. Sirine Guermech ; Ilies Tebbiche ; Lan-Huong Tran ; Julien Mocellin ; Guy Mercier ; Louis-César Pasquier. Prêt à être soumis chez Journal of Industrial and Engineering Chemistry.

RÉSUMÉ

Dans le contexte actuel, où les changements climatiques commencent à se manifester à travers le globe, il devient primordial de lutter contre ce phénomène. Les gaz à effets de serre (GES) sont l'une des principales causes du réchauffement climatique. Dans ce cadre, la carbonatation minérale est une parmi plusieurs méthodes qui a pour but de diminuer le taux des GES. Elle repose sur l'exposition du CO₂ à des cations bivalents, qui ensemble, donneront des minéraux carbonatés stockant d'une façon permanente et sécuritaire le carbone sous une forme solide. Cette thèse étudie l'étape de précipitation de carbonates de magnésium du procédé de carbonatation aqueuse indirecte de l'INRS en utilisant le CO₂ et les déchets miniers de serpentine riche en magnésium et abondants au sud du Québec. Cette étude prend le relais des recherches conduites sur les étapes initiales de ce procédé.

En premier lieu, une étude générale, en mode batch a été conduite pour aborder les différents aspects de la précipitation de la nesquehonite et de l'hydromagnésite. Il a été prouvé que le rendement de la réaction est amélioré en augmentant la température et la sursaturation de la concentration initiale. Une température de 80 °C mène à un rendement de 80%. Une étude de la solubilité de ces carbonates de magnésium a montré qu'à 25 °C, produit de solubilité de la nesquehonite est de $1.18 \cdot 10^{-6}$. Quant à l'hydromagnésite, son produit de solubilité est de $6.16 \cdot 10^{-38}$.

En deuxième lieu, une étude de la cinétique en mode continu a été menée en employant un cristallisoir de type Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal. Les paramètres cinétiques, à savoir la vitesse de croissance, la nucléation primaire et l'agglomération, ont été obtenus pour chacune de la nesquehonite et de l'hydromagnésite. Ces paramètres sont affectés par les conditions opératoires telles que la sursaturation, la température et le temps de résidence.

Enfin, une évaluation de la cinétique de précipitation a montré que le procédé, ayant une cinétique rapide, est favorable et prometteur pour une excellente séquestration du CO₂. En mode batch, la température optimale est aussi 80 °C et le temps de réaction optimal sera 1800 s. En mode continu, une température de précipitation de 80 °C et un temps de résidence de 1800 s sont choisis pour une séquestration optimale du carbone.

Mots-clés :

Réchauffement climatique; carbonatation minérale; nesquehonite; hydromagnésite; cristallisoir MSMPR; cinétique de précipitation; vitesse de croissance; nucléation primaire; agglomération

ABSTRACT

Within nowadays context, where climate changes start to manifest itself across the globe, it is vital to consider fighting against this phenomenon. Within this frame, mineral carbonation is a method among many aiming to reduce greenhouse gas emission, a principal cause of global warming. Mineral carbonation is based on reacting CO₂ with divalent cations, which together react to synthesize carbonated mineral safely storing carbon under its solid form. This work studies the precipitation steps of magnesium carbonates of the INRS indirect aqueous mineral carbonation process using magnesium-rich serpentine mining waste abundant in south Quebec. This study is a continuity of research conducted on the initial step of this process.

First, a general study, at batch mode, was conducted to familiarize with the different aspects of nesquehonite and hydromagnesite precipitation. It was proved that the reaction yield is improved by increasing temperature and supersaturation. A temperature of 80 °C can lead to a reaction yield of 80%. A solubility study of magnesium carbonates showed that at 25 °C, the solubility product of nesquehonite is $1.18 \cdot 10^{-6}$ while the solubility product of hydromagnesite is $6.16 \cdot 10^{-38}$.

Second, a continuous precipitation kinetic study was conducted using a Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal crystallizer. The kinetics parameters, namely growth rate, primary nucleation and agglomeration, was obtained for each of nesquehonite and hydromagnesite. These parameters are affected by operating conditions such as temperature, supersaturation and residence time.

Finally, evaluation of the kinetics of nesquehonite and hydromagnesite, it is proven that kinetics are, decent and efficient for a decent CO₂ sequestration. Operating in a continuous mode, the optimal temperature is 80 °C and the residence time is 1800 s for carbon sequestration. Operating in a batch mode, the optimal temperature would be also 80 °C and the reaction time would be 1800 s.

Keywords : global warming; mineral carbonation; nesquehonite; hydromagnesite; MSMPR crystallizer; precipitation kinetic; growth rate; primary nucleation; agglomeration

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
AVANT-PROPOS	V
RÉSUMÉ.....	VII
ABSTRACT.....	IX
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES FIGURES	XV
LISTE DES TABLEAUX	XVII
LISTE DES EQUATIONS.....	XIX
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XXIII
1 INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
1.1 CONTEXTUALISATION	1
1.1.1 <i>Gaz à effet de serre</i>	1
1.1.2 <i>Émissions des GES</i>	2
1.1.3 <i>Efforts et mesures prises pour la lutte contre le réchauffement planétaire</i>	5
1.2 TECHNOLOGIE DE CAPTAGE, SÉPARATION ET STOCKAGE DU CO ₂	7
1.3 LA CARBONATATION MINÉRALE	8
1.3.1 <i>Définition et principe</i>	8
1.3.2 <i>Matériaux employés pour la carbonatation minérale</i>	9
1.3.3 <i>Les différentes voies de carbonatations minérales</i>	11
1.3.1 <i>Dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses</i>	15
1.4 LES PRINCIPAUX PROCÉDÉS DE CARBONATATION MINÉRALE À TRAVERS LE MONDE	16
1.4.1 <i>Le procédé AAU</i>	16
1.4.2 <i>Le procédé NTEL</i>	17
1.4.3 <i>Le procédé Nottingham</i>	17
1.4.4 <i>Le procédé INRS</i>	18
1.5 GÉNÉRALITÉ SUR LA RÉACTION CHIMIQUE DE PRÉCIPITATION	19
1.5.1 <i>Force ionique et modèle de calcul d'activité des ions</i>	19
1.5.2 <i>La nucléation</i>	20

1.5.3	<i>La croissance et l'agglomération</i>	22
1.6	LES CARBONATES DE MAGNÉSIUM	23
1.6.1	<i>Généralités</i>	23
1.6.2	<i>La solubilité des carbonates de magnésium</i>	24
1.6.3	<i>La précipitation des carbonates de magnésium dans la littérature</i>	25
1.7	LES CRISTALLISOIRS.....	29
1.7.1	<i>Les cristallisoirs des procédés de précipitation</i>	29
1.7.2	<i>Le cristallisoir Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal et équation du bilan de population</i>	29
1.8	HYPOTHÈSE, ORIGINALITÉ, OBJECTIFS ET STRUCTURE GÉNÉRALE DE LA THÈSE	34
1.8.1	<i>Hypothèse et objectifs.....</i>	34
1.8.2	<i>Originalité</i>	35
1.8.3	<i>Présentation des articles et de leurs approches méthodologiques</i>	36
1.8.4	<i>Cohérence et relation entre les 4 articles</i>	40
2	PREMIER ARTICLE	41
3	DEUXIÈME ARTICLE	46
3.1	INTRODUCTION.....	49
3.2	MATERIALS AND METHODS	51
3.2.1	<i>Nesquehonite and hydromagnesite synthesis.....</i>	51
3.2.2	<i>Solubility experiments</i>	53
3.2.3	<i>Samples characterisation</i>	53
3.2.4	<i>Solubility product calculation</i>	54
3.3	RESULTS.....	55
3.3.1	<i>Nesquehonite solubility.....</i>	55
3.3.2	<i>Hydromagnesite solubility.....</i>	60
3.4	DISCUSSION	63
3.4.1	<i>Comments on solubility product of nesquehonite and its transition into dypingite.....</i>	63
3.4.2	<i>Transition of nesquehonite to dypingite to hydromagnesite</i>	65
3.4.3	<i>Comments on solubility product of hydromagnesite</i>	66
3.4.4	<i>Standard states properties of magnesium carbonates</i>	67
3.5	CONCLUSION.....	70
4	TROISIÈME ARTICLE.....	73
4.1	INTRODUCTION.....	77
4.2	MATERIALS AND METHODS	79

4.2.1	<i>Mother liquor preparation</i>	79
4.2.2	<i>Batch experiments</i>	80
4.2.3	<i>Continuous experimental setup</i>	80
4.2.4	<i>Continuous precipitation experiments</i>	81
4.2.5	<i>Sample characterization</i>	83
4.3	THEORY AND CALCULATION	83
4.3.1	<i>Calculation of hydromagnesite relative supersaturation</i>	83
4.3.2	<i>Solubility product of hydromagnesite</i>	84
4.3.3	<i>Activity coefficient model</i>	84
4.3.4	<i>Population balance</i>	84
4.4	RESULTS AND DISCUSSION	86
4.4.1	<i>Mineral phase, structure, and morphology of the obtained grains in batch mode</i>	87
4.4.2	<i>Continuous mode</i>	89
4.4.3	<i>Determination of the activation energy of hydromagnesite</i>	99
4.4.4	<i>General discussion</i>	100
4.5	CONCLUSION	105
5	QUATRIÈME ARTICLE	107
5.1	INTRODUCTION	111
5.2	MATERIALS AND METHODS	113
5.2.1	<i>Serpentine pre-treatment and carbonation phase</i>	113
5.2.2	<i>Supersaturation calculation</i>	113
5.2.3	<i>Batch precipitation experiments</i>	114
5.2.4	<i>Continuous precipitation experiments</i>	115
5.2.5	<i>Sample characterization</i>	116
5.2.6	<i>Population balance and determination of kinetic parameters</i>	117
5.3	RESULTS AND DISCUSSION	118
5.3.1	<i>Nesquehonite mineralogy and morphology</i>	118
5.3.2	<i>Nesquehonite precipitation in continuous mode</i>	125
5.4	CONCLUSION	135
6	DISCUSSION GÉNÉRALE	137
6.1	LA PRECIPITATION DES CARBONATES DE MAGNESIUM A PARTIR DE SERPENTINE THERMIQUEMENT ACTIVEE	137
6.2	COMPARAISON ENTRE LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION DE LA NESQUEHONITE ET CELLE DE L'HYDROMAGNÉSITE	138
6.3	PROCÉDÉ GLOBAL ET RÉDUCTION DU CO ₂	142

6.4	IMPLICATIONS DE L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION DE CARBONATES DE MAGNÉSIUM SUR LE CAPTAGE, STOCKAGE ET UTILISATION DU CARBONE	144
6.4.1	<i>Implications sur le stockage du carbone</i>	145
6.4.2	<i>Implications sur l'utilisation du carbone</i>	145
7	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	147
	REFERENCES	149
8	ANNEXES	160

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1	Émissions anthropiques des GES de la période allant de 1970 à 2010 (GIEC, 2014)	3
Figure 1-2	Émissions mondiales des GES de la période allant de 2010 et 2018	4
Figure 1-3	Les trois principales structures constituant les trois principales formes de serpentine	11
Figure 1-4	Différentes voies de carbonatation minérale ex situ	11
Figure 1-5	Diagramme d'espèces carbonatées dissoutes dans l'eau (Chaix et al., 2014)	16
Figure 1-6	Relation entre les différents articles de la thèse et leurs rôles pour répondre au principal objectif	40
Figure 2-1	Morphology of the final products according to temperature (a)25°C; (b) 40°C; (c) 50°C; (d) 60°C; (e) 70°C; (f) 80°C; (g) 90°C	Erreur ! Signet non défini.
Figure 2-2	Supersaturation of nesquehonite versus reaction time at different temperatures ...	Erreur ! Signet non défini.
Figure 2-3	Supersaturation of hydromagnesite versus reaction time at different temperatures.	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3-1	XRD patterns of the synthetized mineral via the carbonation procedure.	52
Figure 3-2	The logarithmic of solubility product of nesquehonite versus the reciprocal temperature of the present study and other values reported in literature.	65
Figure 3-3	The logarithmic of solubility product of hydromagnesite versus the reciprocal temperature of the present study and other values reported in literature.	67
Figure 4-1	Schematic experimental setup of the continuous MSMPR crystallizer.	81
Figure 4-2	XRD patterns of hydromagnesite precipitated at 80 °C from the batch experiment.	87
Figure 4-3	SEM images of hydromagnesite at 80 °C.	88
Figure 4-4	Mean crystal size evolution with residence time at $\sigma \approx 1.5$ at 80 °C (runs 2, 3, 4, and 6).	89
Figure 4-5	Mean crystal size evolution with relative supersaturation at 80 °C and $\tau = 1800$ s (runs 1, 8, 12, and 13).	90
Figure 4-6	Mean crystal size evolution with temperature for $\sigma \approx 2.4$ and $\tau = 1800$ s (runs 15, 21, 22, and 24).	92
Figure 4-7	Population density plots as length coordinates.....	94
Figure 4-8	Population density plots as volume coordinates	95
Figure 4-9	Linear and volume growth rate correlation with relative supersaturation.	97
Figure 4-10	Arrhenius plot of hydromagnesite, obtained from runs 15, 22, 23, and 25.	100
Figure 5-1	Schematic representation of the setup of the MSMPR continuous crystallizer.	115
Figure 5-2	XRD patterns of nesquehonite at 40, 50, 60, and 65 °C.....	119
Figure 5-3	SEM images of nesquehonite.....	120
Figure 5-4	Population density distribution curves.	126
Figure 5-5	Population density curves of run 35	128

Figure 5-6	Correlation of linear and volumetric growth kinetics with supersaturation.....	129
Figure 5-7	Residence time versus D_{50} at constant supersaturation.....	132

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1	Potentiel de réchauffement planétaire des GES (GIEC, 2007)	2
Tableau 1-2	Carbonates de magnésium dans un système de MgO-H ₂ O-CO ₂	23
Tableau 1-3	Produits de solubilité des carbonates de magnésium reportés dans la littérature par différents auteurs à 25 °C	26
Tableau 1-4	Principaux travaux de cinétique de précipitation dans la littérature.....	27
Tableau 1-5	Principaux travaux de cinétique de précipitation dans la littérature (suite).	28
Table 2-1	Possible formed mineral in the MgO-H ₂ O-CO ₂ system	Erreur ! Signet non défini.
Table 2-2	Concentration of Mg and other components in the initial solution L1, L2 and L3 in mg/L ...	Erreur ! Signet non défini.
Table 2-3	Effect of temperature on precipitation yield of Mg after 6 hours of initial solution with different concentration.....	Erreur ! Signet non défini.
Table 2-4	D50 and span of the grain size distribution	Erreur ! Signet non défini.
Table 2-5	Supersaturation, time and temperature of nesquehonite to hydromagnesite transition. ...	Erreur ! Signet non défini.
Table 3-1	Chemical composition, activity coefficient of the concerned chemical species, pH and mineralogy at the selected reaction time of K _{sp} -nesq experiments. nesq stands for nesquehonite, dyp stands for dypingite, hyd stands for hydromagnesite.	57
Table 3-2	Chemical composition, activity coefficient of the concerned chemical species, pH and mineralogy at the selected reaction time of K _{sp} -hydrom experiments. hyd stands for nesquehonite.....	61
Table 3-3	Nesquehonite solubility product of nesquehonite versus other values reported in literature.	64
Table 3-4	Solubility product of hydromagnesite of the present study versus other values reported in literature.	66
Table 3-5	Standard state properties at 25 °C and 1 bar of aqueous species involved in the formation nesquehonite and hydromagnesite.	69
Table 3-6	Standard state properties at 25 °C and 1 bar of nesquehonite in this study and in literature.	69
Table 3-7	Standard state properties at 25 °C and 1 bar of hydromagnesite in this study and in literature.	70
Table 4-1	Operating conditions of the continuous experiments in the MSMPR crystallizer.	82
Table 4-2	Kinetic parameters of hydromagnesite precipitation from 80 to 90 °C in an MSMPR system in an MgO-CO ₂ -H ₂ O medium.	91
Table 4-3	Comparison of kinetics parameters of the present study and works in the literature.	102
Table 5-1	Parameters of the continuous experiments of nesquehonite precipitation.	116
Table 5-2	Kinetic parameters of the performed runs under different experimental conditions.....	121
Table 5-3	Kinetic parameters of the performed runs under different experimental conditions (suite 1) ...	122
Table 5-4	Kinetic parameters of the performed runs under different experimental conditions (Suite 2). ..	123
Table 5-5	Kinetic parameters of the performed runs under different experimental conditions (Suite 3). ..	124
Table 5-6	Comparison of kinetic parameters of a few studies found in the literature.....	134

Tableau 6-1	Comparaison entre les paramètres cinétiques de la nesquehonite et ceux de l'hydromagnésite.	140
Tableau 6-2	Comportement de la nesquehonite et de l'hydromagnésite vis-à-vis des conditions opératoires.	141
Tableau 6-3	Taux du magnésium converti en carbonate en fonction de la température et du temps de résidence en mode continu.	143

LISTE DES EQUATIONS

Equation 1-1	$(\text{Mg}, \text{Ca})_x \text{Si}_y \text{O}_{x+2y} + x \text{CO}_2 \rightarrow x(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3 + y\text{SiO}_2$	9
Equation 1-2	$\text{CO}_{2\text{gazeux}} \leftrightarrow \text{CO}_{2\text{aqueux}}$	15
Equation 1-3	$\text{CO}_{2\text{aqueux}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$	15
Equation 1-4	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	15
Equation 1-5	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	15
Equation 1-6	$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i l^2$	19
Equation 1-7	$a_i = \delta_i \cdot C_i$	20
Equation 1-1	$\Delta\mu = \mu_{\text{solution}} - \mu_{\text{cristaux}}$	20
Equation 1-2	$\mu = \mu_0 + R \cdot T \ln \alpha$	20
Equation 1-3	$S = \frac{Q}{K_{sp}}$	21
Equation 1-4	$\sigma = S - 1$	21
Equation 1-12	$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial Gn}{\partial L} + D(L) - B(L) + n \frac{d \ln V}{dt} + \sum_k \frac{n_k Q_k}{V} = 0$	30
Equation 1-13	$n = \frac{dN}{dL}$	30
Equation 1-14	$n_i = \frac{m M_T}{\rho k_v (L_i)^3 \Delta L_i}$	31
Equation 1-15	$\mu_j = \int_0^\infty n_L L^j dL$ pour $j = 0, 1, 2, \dots, k-1$	31
Equation 1-16	$\mu_j = \sum_{i=1}^k n_i L_i^j \Delta L_i$	32
Equation 1-17	$G = \frac{\mu_1}{\mu_0 \tau}$	32
Equation 1-18	$B_0 = \frac{\mu_2 \mu_0^2}{2 \mu_1^2 \tau}$	32
Equation 1-19	$\beta = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1^2} - \frac{2}{\mu_0} \right)$	32
Equation 1-20	$G = k_g \sigma^g$	33
Equation 1-21	$B_0 = K_G G_v^i M_T^j$	33
Equation 1-22	$\beta = K_\beta G_v^h B_0^p \tau^q$	33
Equation 3-1	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	54
Equation 3-2	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow 5\text{Mg}^{2+} + 4\text{CO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	54
Equation 3-3	$K_{sp-\text{nesq}} = (a_{eq\text{Mg}^{2+}}) \cdot (a_{eq\text{CO}_3^{2-}}) \cdot (a_{eq\text{H}_2\text{O}})^3$	54
Equation 3-4	$K_{sp-\text{hydrom}} = a_{eq\text{Mg}^{2+}}^5 \cdot a_{eq\text{CO}_3^{2-}}^4 \cdot a_{eq\text{OH}^-}^2 \cdot a_{eq\text{H}_2\text{O}}^4$	54
Equation 3-5	$S_{nesq} = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{K_{sp-\text{nesq}}}$	54
Equation 3-6	$S_{hydrom} = \frac{a_{\text{Mg}^{2+}}^5 \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}^4 \cdot a_{\text{OH}^-}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^4}{K_{sp-\text{hydrom}}}$	54
Equation 3-7	$\log K_{sp-nesq} = \frac{1.26 \cdot 10^3}{T} - 10.15$, T in kelvin	64

Equation 3-8	$\log K_{sp-nesq} = 3.38 \cdot 10^3 T - 50.42$, T in kelvin	67
Equation 3-9	$\Delta G_r^0 = -RT \ln(K_{sp})$	68
Equation 3-10	$\Delta G_r^0 = \Delta G_{f(mineral)}^0 - \Delta G_{f(mineral elements)}^0$	68
Equation 3-11	$\Delta H_r^0 = \Delta H_{f(mineral)}^0 - \Delta H_{f(mineral elements)}^0$	68
Equation 4-1	$(Mg, Ca)_x Si_y O_{x+2y} + x CO_2 \rightarrow x(Mg, Ca)CO_3 + y SiO_2$	77
Equation 4-2	$5Mg^{2+} + 4CO_3^{2-} + 2OH^- + 4H_2O \leftrightarrow Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$	83
Equation 4-3	$S = \frac{a^5_{Mg^{2+}} \cdot a^4_{CO_3^{2-}} \cdot a^2_{OH^-} \cdot a^4_{H_2O}}{K_{hydrom}}$	83
Equation 4-4	$\sigma = S^{\frac{1}{Tm}} - 1$	83
Equation 4-5	$a_i = \delta_i \cdot C_i$	84
Equation 4-6	$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$	84
Equation 4-7	$\log \delta_i = -A Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$	84
Equation 4-8	Accumulation = Input - Output + Net generation	84
Equation 4-9	$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial Gn}{\partial L} + D(L) - B(L) + n \frac{dlnV}{dt} + \sum_k \frac{n_k Q_k}{V} = 0$	85
Equation 4-10	$n = \frac{dN}{dL}$	85
Equation 4-11	$n_i = \frac{m M_T}{\rho k_v (L_i)^3 \Delta L_i}$	85
Equation 4-12	$\mu_j = \int_0^\infty n_{(L)} L^j dL$	85
Equation 4-13	$\mu_j = \sum_{i=1}^k n_i L_i^j \Delta L_i$	85
Equation 4-14	$G = \frac{\mu_1}{\mu_0 \tau}$	86
Equation 4-15	$B_0 = \frac{\mu_2 \mu_0^2}{2 \mu_1^2 \tau}$	86
Equation 4-16	$\beta = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1^2} - \frac{2}{\mu_0} \right)$	86
Equation 4-17	$G = k_g \sigma^g$	86
Equation 4-18	$B_0 = K_G G_v^i M_T^j$	86
Equation 4-19	$\beta = K_B G_v^h B_0^p \tau^q$	86
Equation 4-20	$\sigma = 7.43 \cdot 10^{-3} \times \tau^{0.65}$	93
Equation 4-21	$G_L = 2 \cdot 10^{-8} \sigma^{0.92}$	96
Equation 4-22	$G_v = 2 \cdot 10^{-16} \sigma^{0.91}$	96
Equation 4-23	$B_0 = 8.7 \cdot 10^{93} M_T^{0.25} G_v^{5.22}$	97
Equation 4-24	$\beta = 6.90 \cdot 10^{13} G_v^{0.93} B_0^{-0.1} \tau^{-1.25}$	98
Equation 4-25	$G_L = A_E e^{(-E_a/RT)} \sigma^g$	99
Equation 5-1	$MgCO_3 \cdot 3H_2O \rightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O$	114
Equation 5-2	$Q = (a_{Mg^{2+}}) \cdot (a_{CO_3^{2-}}) \cdot (a_{H_2O})^3$	114
Equation 5-3	$S = \frac{Q}{K_{sp-nesq}}$	114
Equation 5-4	$\Phi = V/\tau$	115
Equation 5-5	$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial Gn}{\partial L} + D(L) - B(L) + n \frac{dlnV}{dt} + \sum_k \frac{n_k \Phi_k}{V} = 0$	117
Equation 5-6	$n_i = \frac{m M_T}{\rho k_v (L_i)^3 \Delta L_i}$	117
Equation 5-7	$\mu_j = \int_0^\infty n_{(L)} L^j dL$	117
Equation 5-8	$\mu_j = \sum_{i=1}^k n_i L_i^j \Delta L_i$	117
Equation 5-9	$G = \frac{\mu_1}{\mu_0 \tau}$	118

Equation 5-10	$B_0 = \frac{\mu_2 \mu_0^2}{2 \mu_1^2 \tau}$	118
Equation 5-11	$\beta = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1^2} - \frac{2}{\mu_0} \right)$	118
Equation 5-12	$G = k_g \sigma^g$	118
Equation 5-13	$B_0 = K_G G_v^i M_T^j$	118
Equation 5-14	$\beta = K_\beta G_v^h B_0^p \tau^q$	118
Equation 5-15	$G_L = 3 \cdot 10^{-9} \sigma^{1.08}$	128
Equation 5-16	$G_v = 4 \cdot 10^{-17} \sigma^{0.93}$	128
Equation 5-17	$B_0 = 1.03 \cdot 10^{05} G_v^{-0.03} M_T^{-0.21}$	129
Equation 5-18	$\beta = 3.24 \cdot 10^{10} G_v^{1.49} B_0^{1.14} \tau^{-0.84}$	130

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CCNUCC	Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques
CID	Carbone inorganique dissout
GES	Gaz à effet de serre
GIEC	Groupement d'expert international sur l'évolution du climat, IPCC en anglais
HFC	Hydrofluorocarbures
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
Kps	Constante du produit de solubilité
MSMPR	<i>Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal</i>
N ₂ O	Oxyde nitreux
PFC	Hydrocarbures perfluorés
PRP	Potentiel de réchauffement planétaire
SF6	Hexafluorure de soufre
WRI	<i>World resources institute</i>

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Contextualisation

À l'époque actuelle, le réchauffement planétaire est noté à la surface terrestre de 1.0 °C en moyenne par rapport à la période allant de 1850 jusqu'à 1900. Ce phénomène s'est manifesté par une augmentation de la température de trois fois plus dans l'Arctique (IPCC, 2018). Les canicules sont devenues plus fréquentes et plus longues (IPCC, 2018) et le taux des incendies forestiers ainsi que la fonte des pergélisol ont augmenté (IPCC, 2019b). Ce phénomène participe également à l'accentuation de la désertification (IPCC, 2019a). L'émission anthropogénique des gaz à effet de serre (GES) est la cause majeure du phénomène du réchauffement planétaire (IPCC, 2018). De cela émerge les efforts pour lutter contre le réchauffement planétaire et les changements climatiques.

1.1.1 Gaz à effet de serre

Les gaz à effet de serre, selon la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC), sont définis par les corps gazeux d'origine naturelle ou anthropogénique composant l'atmosphère, qui absorbent les rayonnements infrarouges et l'émettent. L'effet de serre est un phénomène naturel contribuant au réchauffement de notre planète. Il se produit lorsque les gaz à effet de serre absorbent une partie des rayonnements émis par la surface de la terre et la réémettent à leurs tours vers le sol (IPCC, 2013). Une augmentation du taux des GES engendre une augmentation de l'effet de serre et par conséquent un réchauffement de la planète (IPCC, 2013). C'était bien le cas depuis l'époque préindustrielle vu l'accroissement des activités anthropogéniques. Le taux des GES continue d'augmenter davantage. L'augmentation la plus intense a été marquée pendant la décennie allant de 2000 à 2010 (GIEC, 2007).

Selon le groupement d'expert international sur l'évolution du climat (GIEC), les principaux GES sont le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), l'oxyde nitreux (N_2O), les hydrofluorocarbures (HFC), les hydrocarbures perfluorés (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF_6). Pour évaluer l'influence de chacun de ces gaz sur les composantes climatiques, une mesure a été mise en

œuvre par le GIEC : c'est le potentiel de réchauffement planétaire (PRP). Par définition, c'est la radiation de chaque gaz à effet de serre comparée à celle du CO₂ sur un intervalle de 100 ans. Le Tableau 1-1 indique le PRP des GES mentionnés auparavant.

Tableau 1-1 Potentiel de réchauffement planétaire des GES (GIEC, 2007).

Gaz à effet de serre	Potentiel du réchauffement planétaire
Dioxyde de carbone (CO ₂)	1
Méthane (CH ₄)	25
Oxyde nitreux (N ₂ O)	298
Hydrofluorocarbures (HFC)	794 - 14 800
Hydrocarbures per fluorés (PFC)	7 390 - 17 340
Hexafluorure de soufre (SF ₆)	22 800

Même si le CO₂ présente le PRP le plus bas, une grande importance lui est accordée vu qu'il constitue 76% des émissions mondiales des GES (GIEC, 2007). Les émissions du CO₂ détermineront en large partie, les conséquences néfastes comme le réchauffement planétaire. Pour cela, il faudrait réduire les émissions cumulées de CO₂ anthropique et les contrôler pour ne pas dépasser 3650 Gt éq. CO₂. Autrement, le réchauffement provoqué par le CO₂ dépassera 2 °C. Il est noté que, en 2011, la moitié de cette quantité était déjà émise (GIEC, 2014). Pour cela, la principale mesure à prendre pour atténuer l'effet du réchauffement globale est de minimiser au maximum les émissions du CO₂ anthropogénique (IPCC, 2018).

1.1.2 Émissions des GES

1.1.2.1 *Émissions mondiales des GES*

L'époque actuelle marque les valeurs les plus hautes des GES depuis 800 000 ans. En 2010, le taux des GES émis annuellement a atteint les 49 ± 4,5 Gt éq. CO₂ (Figure 1-1) en dépit des politiques implémentées pour lutter contre les changements climatiques (GIEC, 2014). Aussi, le CO₂ émis par

l'usage des combustibles fossiles et des procédés industriels a contribué à l'augmentation des GES de 78 % constamment de 1970 à 2010 (Figure 1-1).

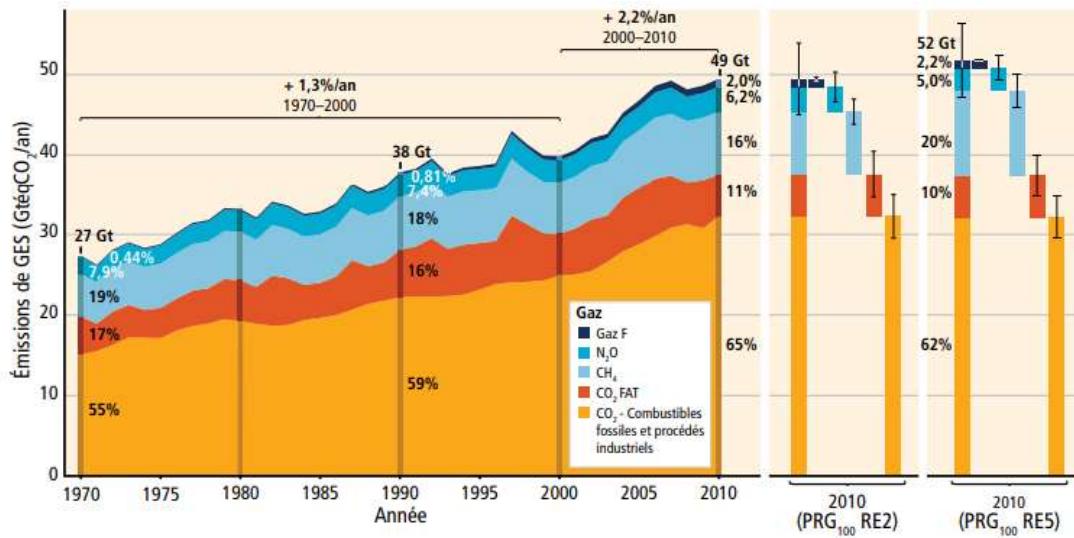


Figure 1-1 Émissions anthropiques des GES de la période allant de 1970 à 2010 ([GIEC, 2014](#)).

L'institut des ressources mondiales (*World Resources Institute* - WRI en anglais) est une organisation dédiée à la recherche environnementale et la sensibilisation publique sur le réchauffement planétaire et les émissions des GES. La WRI fournit des données annuelles sur les émissions des GES mondiales et par pays. La Figure 1-2 présente les émissions mondiales des GES pour la période de 2010 à 2018. Selon ces données, les GES depuis 2010 ne cessent d'augmenter.

En 2018, elles ont atteint les 47.5 Gt éq. CO₂.

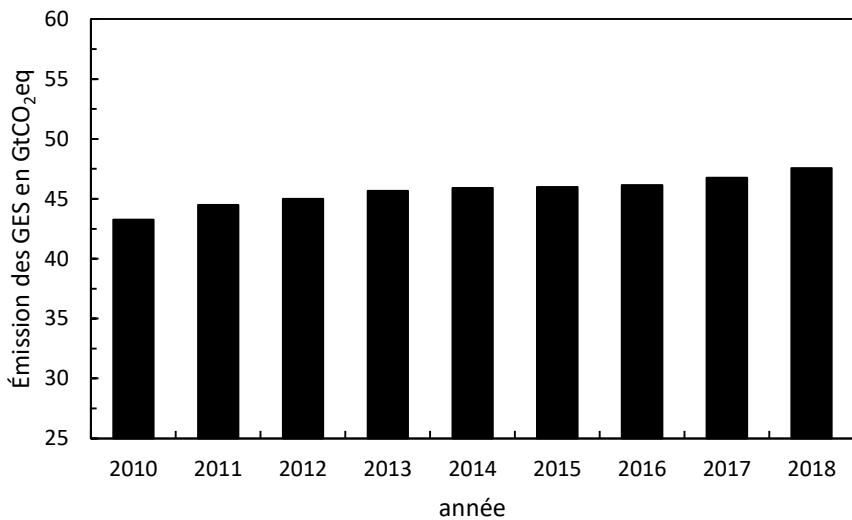


Figure 1-2 Émissions mondiales des GES de la période allant de 2010 et 2018 (Climate Watch Data, 2021).

1.1.2.2 Émissions canadiennes des GES

Le Canada a été classé le 10^{ème} pays le plus émetteur des GES sur le niveau mondial selon la WRI. En 2019, le Canada a émis 730 Mt éq. CO₂ des GES dont 80% de CO₂ ([ECCC, 2021](#)). La contribution majeure du CO₂ aux émissions des GES constitue un point commun entre la majorité des pays industrialisés. Les émissions canadiennes de 2019 sont inférieures de 1.1 % par rapport à celle de 2005, soit 9 Mt éq. CO₂ ([ECCC, 2021](#)). Quant à la distribution des GES selon les secteurs, la grande partie est attribuée aux sources de combustion fixe. En termes d'émissions des GES par habitant, le Canada reste un parmi les plus grands émetteurs par habitant même si cette valeur a diminué de 22.9 à 19.4 t éq. CO₂ de 2005 à 2019 ([ECCC, 2021](#)).

Au Canada, les émissions des GES varient selon divers facteurs tels que la population, la structure d'économie et les sources énergétiques utilisées. Aussi, les provinces utilisant les combustibles fossiles émettent nettement plus de GES que les autres. Prenons l'exemple de l'Ontario, où les

émissions des GES ont diminué depuis 2005 de 21% (soit 42 Mt éq. CO₂) pour donner suite à la fermeture des centrales électriques à usage de charbon. Les autres provinces marquant une baisse importante des GES sont : le Nouveau-Brunswick, la Nouvelle-Écosse, le Québec et l'Île-du-Prince Édouard. Quant à l'Alberta, les émissions des GES ont augmenté de 17% (40 soit 42 Mt éq. CO₂) à la suite de l'intensification des opérations gazières et pétrolières.

1.1.2.3 *Émissions québécoises des GES*

Les émissions québécoises des GES constituent 11% du total des émissions canadiennes ([MELCC, 2019](#)). Mais de 1990 à 2017, le Québec a réussi à diminuer le taux de GES émis de 8.7%. Aussi, le Québec détient le plus faible taux de GES émis par habitant dans tout le Canada, soit 9.5 t éq. CO₂. Quant aux émissions par secteur, le transport émet le plus de GES vu l'emploi des combustibles fossiles comme carburant et y constitue 43.3 % du total des émissions québécoises des GES. Le secteur de l'industrie détient la deuxième place en termes d'émission des GES avec 35 % des émissions totales ([MELCC, 2019](#)).

1.1.3 Efforts et mesures prises pour la lutte contre le réchauffement planétaire

Comme mentionné ci-haut, pour éviter un réchauffement planétaire de 2 °C, les émissions anthropiques du CO₂ ne doivent pas dépasser les 3650 Gt éq. CO₂, ([GIEC, 2014](#)). En résumé, le réchauffement planétaire entraînera donc :

- La fonte des glaciers qui met en danger d'extinction certaines espèces polaires ([IPCC, 2019b](#)).
- La désertification et la dégradation des terrains et une mise en danger des écosystèmes terrestres et de la sécurité alimentaire ([IPCC, 2019a](#)).
- Une augmentation de l'intensité des précipitations de l'Afrique tropicale en intensité, mais leurs diminutions en durée, ainsi qu'une augmentation de la fréquence des canicules pouvant impacter la santé humaine ([Déqué et al., 2017](#)).
- L'augmentation de la température au-delà de 2 °C en Europe avec variations des précipitations sur le plan régionale et périodique et l'élévation de la température estivale pouvant dépasser le 40°C pour les régions sud-est ([Vautard et al., 2014](#)).

- Le changement de la chimie des eaux de mer, incluant le pH, la dissolution des minéraux, l'acidification et la désoxygénation ([Doney et al., 2014](#)).

Divers efforts sont apparus pour lutter contre les changements climatiques et le réchauffement planétaire. L'accord de Paris - COP 21 (*Conference of the Parties*), signé par 195 pays dont le Canada compose de 29 articles, vise à soutenir tout effort et toute activité contribuant au maintien de l'augmentation de la température au-dessous de 2 °C et même 1,5 °C. Cet accord de Paris ([CCNUCC, 2015](#)) a principalement comme but de :

- Maintenir la hausse de la température au-dessous de 2 °C comme prévu par le GIEC selon l'article 2.
- Réduire les émissions des gaz à effet de serre dans les meilleurs délais possibles selon l'article 4.

Dans le cadre canadien pour la lutte contre les changements climatiques, un projet de loi C-12 intitulé « *Loi concernant la transparence et la responsabilité du Canada dans le cadre de ses efforts pour atteindre la carboneutralité en 2050* » a été déposé. Ce projet de loi vise à atteindre la carboneutralité du pays d'ici 2050. Il y a eu également la création de l'organisme consultatif sur l'atteinte de la carboneutralité (réduire les émissions du carbone à zéro et compensé celles qui ne peuvent pas être réduites) par le ministère de l'Environnement et du Changement climatique. Cet organisme soulignera les voies qui aideront le Canada à atteindre la carboneutralité.

1.2 Technologie de captage, séparation et stockage du CO₂

Plusieurs techniques de captage et de stockage du CO₂ ont été élaborées dans le but de réduire ses émissions atmosphériques. Les techniques de captage du CO₂ sont divisées en trois catégories ([Cebrucean et al., 2014](#)) :

1. La postcombustion : c'est la séparation du CO₂ du flux gazeux après combustion.
2. L'oxy-fuel combustion : l'emploi de l'oxygène lors des opérations de combustion. Ainsi le flux gazeux sera composé principalement de CO₂ et H₂O ce qui facilite l'étape de séparation.
3. La précombustion : le CO₂ est enlevé avant l'étape de la combustion.

Les techniques de séparation du CO₂ sont les suivantes ([IPCC, 2005](#)) :

1. La séparation membranaire : c'est le passage du gaz à travers une membrane sous haute pression. Les membranes peuvent être céramiques, métalliques ou polymériques.
2. La séparation par solvant/adsorbant : le CO₂ est mis en contact avec des corps liquides ou solides ayant la capacité de l'adsorber.
3. La séparation par distillation cryogénique : le CO₂ subit une augmentation de la pression et une diminution de la température jusqu'à ce qu'il atteigne le stade liquide. La séparation peut ainsi être effectuée.

Le CO₂, une fois capté, est transporté pour être stocké ou utilisé. Le transport peut être effectué par les pipelines terrestres ou marins ou simplement par bateau ([IPCC, 2005](#)).

Le principal but du stockage du CO₂ est de stocker ce dernier de façon sûre et sécuritaire. Le stockage de CO₂ prend plusieurs formes :

1. Le stockage dans les formations géologiques ou la séquestration géologique : le CO₂ sous forme de gaz ou de fluide supercritique, est injecté en profondeur dans les roches imperméables ou dans des réservoirs de gaz et de pétrole abandonnés. Suite à son injection, le CO₂ réagit avec l'environnement soit pour donner des minéraux carbonatés ou soit pour faire partie de la matrice de la roche ([Reichle et al., 1999](#)). Les gisements de gaz et de pétrole épuisés sont des sites privilégiés pour une telle opération ([Benson,](#)

- 2005). L'injection du CO₂ est effectuée à des profondeurs supérieures à 800 m et le gaz atteint sa forme supercritique (Benson, 2005).
2. Le stockage dans les océans ou la séquestration océanique : le CO₂ est injecté en profondeur dans les océans, soit à des profondeurs modérées (1000 à 2000 mètres) ou à des profondeurs plus intenses (>3000 mètres) (Reichle et al., 1999). L'efficacité de ce procédé dépend de la localisation du site d'injection et de sa profondeur (Reichle et al., 1999). Selon Benson and Orr (2008), une profondeur de 3000 m est optimale pour s'assurer que le CO₂ ne remonte pas en surface. Notons aussi que l'océan séquestre déjà naturellement le CO₂(Reichle et al., 1999).
 3. Le stockage dans les écosystèmes : annuellement, 2 Gt éq. CO₂ sont séquestrés par la biosphère. Cette technique vise à optimiser la séquestration du CO₂ par la biomasse par la sélection d'espèces génétiquement modifiées, ayant une meilleure capacité à séquestrer le CO₂ à travers la photosynthèse et un système racinaire plus développé.
 4. La carbonatation minérale : le CO₂ est stocké sous forme de carbonates. En résumé c'est l'emploi des minéraux silicatés pour réagir avec le CO₂ et produire des minéraux stables stockant sécuritairement le CO₂ (Sipilä et al., 2008), cette méthode sera détaillée à la section 1.3.

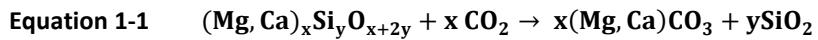
1.3 La carbonatation minérale

1.3.1 Définition et principe

La carbonatation minérale fut mentionnée la première fois en tant qu'une méthode de réduction des émissions anthropiques du CO₂ par Seifritz (1990). Ce dernier s'est inspiré par le phénomène naturel de la carbonatation et a suggéré de mettre en réaction les roches silicatées riches en cations bivalents avec le CO₂.

La carbonatation minérale est une réaction exothermique qui prend lieu quand les métaux bivalents réagissent avec le CO₂ pour donner des carbonates. C'est une méthode pour disposer de façon permanente le CO₂ dans ces minéraux. La carbonatation minérale a une énorme capacité

de séquestration de $1 \text{ } 10^6 \text{ Gt}$ éq CO₂ (Lackner, 2003b). L'Equation 1-1 montre la réaction générale de la carbonatation selon Maroto-Valer et al. (2005).



La carbonatation minérale peut être in situ ou ex situ. Elle est in situ quand il s'agit de l'injection de CO₂ dans les profondeurs, comme le fond océanique, les réservoirs de gaz ou de pétrole épuisés ou les formations géologiques alcalines. Elle est ex situ quand elle est effectuée au-dessus du niveau du sol et comprend l'utilisation des roches alcalines ou de déchets miniers ou industriels (Yadav & Mehra, 2021).

1.3.2 Matériaux employés pour la carbonatation minérale

Les métaux alcalins sont des candidats adéquats pour la carbonatation minérale. Parmi eux, on trouve que le magnésium et calcium sont les meilleurs matériaux en raison de leurs abondances et bas prix (Huijgen & Comans, 2003). Les roches silicatées, notamment la serpentinite, renfermant le magnésium sont qualifiées en tant que les meilleures candidates pour la carbonatation minérale, aussi vu leurs abondances, leurs réactivités et leurs bas prix (Sipilä et al., 2008).

En plus des roches silicatées, on a recours aussi aux résidus miniers et aux déchets industriels pour réagir avec le CO₂. On cite comme déchets industriels les boues rouges, les scories d'aciérie, les déchets alcalins et la poussière du ciment (Huijgen & Comans, 2003; Maroto-Valer et al., 2005).

1.3.2.1 La serpentinite en tant que candidat pour la carbonatation minérale

La serpentinite, une roche silicatée riche en magnésium, est très abondante à travers le monde (Huijgen & Comans, 2003). La province du Québec, au Canada, possède environ 2 Gt de résidus miniers de serpentinite. Ces derniers ont une capacité de séquestration de CO₂ de 625 Mt (Huot et

al., 2003). Ce fait rend la carbonatation minérale, à travers ces déchets, une option attrayante et prometteuse pour séquestrer le CO₂.

La serpentine est une famille de minéraux phyllosilicatés, formée lors de l'hydratation des roches ultramafiques (Auzende et al., 2004). Elle renferme environ 12 wt% d'eau et de 30 à 45 wt% de MgO et SiO₂ (Dlugogorski & Balucan, 2014). Les feuillets de la serpentine ont une structure de 1 :1 consistant en un empilement de couches tétraédriques (T) de [SiO₄]⁴⁻ et de couches octaédriques (O) de [Mg₃O₂(OH)₄]²⁻ (Auzende et al., 2004). La structure des feuillets détermine le minéral formé (Evans, 2004) :

1. Une structure plane constituant la lizardite.
2. Une structure onduleuse constituant l'antigorite.
3. Une structure enroulée constituant la chrysotile.
4. Une structure enroulée qui développe ultérieurement la perte de cette structure sur les parois et une transformation vers une structure plate constitue la serpentine polygonale.

La lizardite, l'antigorite et la chrysotile constituent les 3 formes principales de la serpentine. Elles sont illustrées dans la Figure 1-3. Les quatre variétés de serpentine partagent une seule formule chimique Mg₃Si₂O₅(OH)₄.

Pour le cas de dissolution du CO₂ dans une solution où la lixiviation de la serpentine prend lieu, il y a extraction des ions hydroxydes OH⁻ de la serpentine d'où un effet tampon se produit (Feng et al., 2013). Notons aussi que, la présence de la serpentine dans la solution résulte en un pH basique de 8 à 9, ce qui est favorable pour la dissolution du CO₂ dans l'eau (Pasquier et al., 2014b).

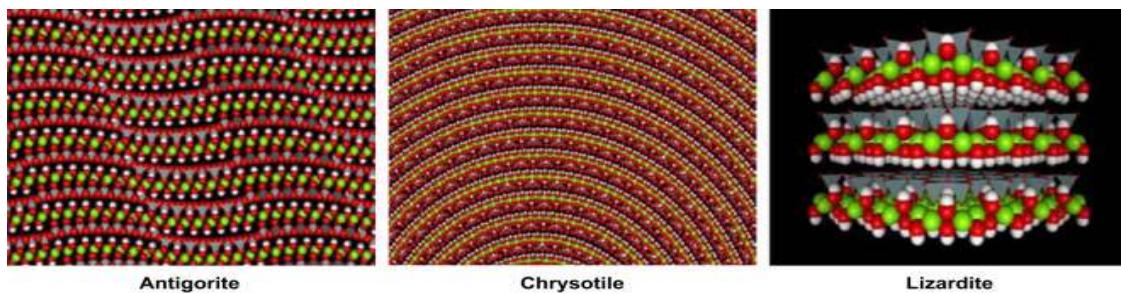


Figure 1-3 Les trois principales structures constituant les trois principales formes de serpentine

(Dlugogorski & Balucan, 2014)

1.3.3 Les différentes voies de carbonatations minérales

La carbonatation minérale se divise en deux grandes catégories : directe ou indirecte. Chaque catégorie peut prendre lieu dans un milieu sec ou aqueux (O'Connor et al., 2005; Sipilä et al., 2008; Yadav & Mehra, 2021). La Figure 1-4 montre les différentes voies de carbonatation minérale.

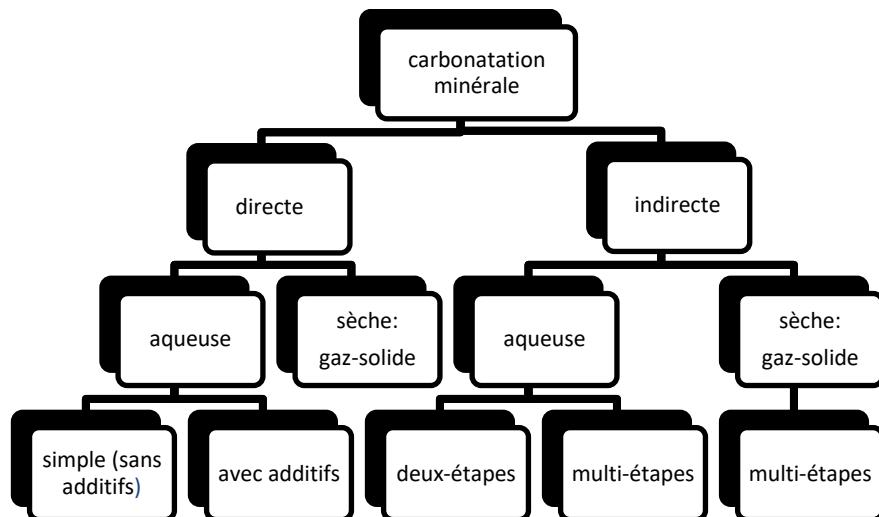


Figure 1-4 Différentes voies de carbonatation minérale ex situ

1.3.3.1 *Carbonatation minérale directe*

Cette approche est qualifiée comme la plus simple ([Sipilä et al., 2008](#)). La carbonatation minérale directe est effectuée en une étape unique. L'extraction des réactifs, la carbonatation et la synthèse des carbonates sont tous effectués en une seule étape. Les travaux de [Lackner et al. \(1997\)](#) étaient les premiers à réalisé ce type de carbonatation, et ce en phase sèche.

Carbonatation minérale directe en phase sèche

[Zevenhoven et al. \(2002\)](#) ont conduit trois séries d'essais. Ils ont obtenu des faibles taux de carbonatation en augmentant la température de la réaction à 1000 °C et en la refroidissant jusqu'à 200 °C sous un flux gazeux de N₂/CO₂ 85/15 %-vol de 1 bar. Les matériaux employés sont la serpentine et le Mg(OH)₂. Pour améliorer le taux de conversion du carbone, beaucoup d'auteurs ont eu recours à l'ajout de la vapeur d'eau dont [Kwon et al. \(2011a\)](#), [Kwon et al. \(2011b\)](#), [Larachi et al. \(2012\)](#), [Puthiya Veetil \(2014\)](#), [Veetil et al. \(2015\)](#), [Zevenhoven et al. \(2002\)](#).

[Larachi et al. \(2012\)](#) ont également directement carbonaté la serpentine par voie sèche. L'essai a été performé sous 3.2 MPa et entre 100 et 220 °C avec et sans vapeur d'eau. Le traitement thermique de la serpentine combiné avec la présence de la vapeur d'eau a amélioré le taux de conversion jusqu'à 0,7 g de CO₂/g résidu à 130 °C.

[Veetil et al. \(2015\)](#) ont conduit deux types d'essais à 25 bars entre 25 et 250 °C sous un flux gazeux de 18% de CO₂ sans et avec la présence de la vapeur d'eau. Il a été conclu que la vapeur d'eau améliore le rendement de la réaction. Mais ce dernier reste toujours faible (0,07 g de CO₂/ g résidu) en raison du phénomène d'adsorption réversible.

Pour conclure, la carbonatation directe en phase sèche présente beaucoup de défis, notamment la cinétique lente de la réaction. Pour améliorer la performance de cette approche, plusieurs optimisations ont été suggérées. On cite comme exemple l'ajout de la vapeur d'eau, le traitement thermique des matériaux employés en vue de leur déhydroxylation et l'injection du CO₂ sous sa forme supercritique ([Yadav & Mehra, 2021](#)). Cette approche est presque abandonnée vu la cinétique lente de la réaction, et ce en faveur des approches indirects ([Olajire, 2013](#)).

Carbonatation minérale directe en phase aqueuse

La dissolution des minéraux, la carbonatation et la précipitation des carbonates prennent lieu simultanément dans une seule solution et un même réacteur (Sipilä et al., 2008; Yadav & Mehra, 2021). Cette approche peut contenir des additifs ou non. O'Connor et al. (2005) ont reporté un taux de conversion de carbone de 49,5 % pour l'olivine à 185 °C et 152 bars et un taux de conversion de carbone de 73,5 % en 60 minutes pour la serpentine à 155 °C et 116 bars. Huijgen et al. (2006) ont reporté un taux de conversion de carbone de 69 % de wollastonite à 200 °C et 20 bars de pression partielle de CO₂.

Il a été noté que la dissolution des minéraux est lente. Pour remédier à ce problème, plusieurs additifs ont été utilisés. On cite comme exemples :

- L'éthylènediaminetétraacétique (EDTA). Ce dernier améliore la dissolution de la serpentine (Park & Fan, 2004).
- L'acide chlorhydrique HCl. Park et al. (2003) ont reporté que le HCl permet d'enlever 20 % du magnésium présent dans le serpentine en seulement 20 minutes. (Lackner et al., 1995a) a employé le HCl pour dissoudre la serpentine et en extraire le magnésium et le calcium. Les carbonates sont ensuite précipités en réchauffant la solution à 250 °C jusqu'à évaporation. De cette façon, les carbonates sont précipités et le HCl est récupéré.
- L'acide acétique. Park et al. (2003) ont reporté que l'acide acétique 0,1M améliore la dissolution de la serpentine mais reste 1,3 à 2 fois moins efficace que le HCl.

Le milieu de la réaction devient acide après l'introduction d'additifs améliorant la dissolution. Comme la précipitation des carbonates nécessitent un milieu basique, un changement de pH est donc requis. Cette méthode est appelée "*pH swing*" et est employée par nombreux auteurs. Elle s'avère prometteuse en matière de carbonatation. Elle assure des taux élevés de conversion de carbone pour des basses pressions et températures. Elle mène également à la production de carbonates purs. L'inconvénient de cette méthode est la consommation des additifs menant à l'augmentation du coût du procédé (Azdarpour et al., 2015). Aussi, l'ajout de 0,64 M de NaHCO₃ and 1 M de NaCl améliore le rendement de la réaction en agissant sur le pH (Béarat et al., 2006b; Gerdemann et al., 2007; Lackner et al., 1995b; Munz et al., 2006).

1.3.3.2 Carbonatation minérale indirecte

Tout comme l'approche direct, la carbonatation indirecte peut être effectuée en phase sèche ou aqueuse. La première étape consiste à l'extraction des réactifs (par dissolution dans l'eau ou par l'ajout de solvant ou d'acide). Une fois extraits, les cations bivalents sont mis en réaction avec le CO₂ pour produire des carbonates ([Sipilä et al., 2008](#)).

Carbonatation minérale indirecte en phase sèche

[Zevenhoven and Teir \(2004\)](#) et [Zevenhoven et al. \(2008\)](#) ont conclu qu'en divisant le procédé de carbonatation directe de la serpentine en phase sèche en des sous-étapes, on augmente l'efficacité du procédé. En premier lieu, il y a extraction du MgO qui est convertit ensuite en Mg(OH)₂ par hydratation. Les carbonates de magnésium sont ensuite précipités à différentes températures (supérieur à 500 °C) et pressions (supérieur à 10 bars).

[Fagerlund et al. \(2010\)](#) ont eu un taux de conversion de 63% en extrayant le MgSO₄ de la serpentine par l'intermédiaire du sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄ et ensuite y extraire le Mg(OH)₂ par l'intermédiaire de l'ammoniaque NH₄OH. Le Mg(OH)₂ récupéré est ensuite convertit en magnésite en utilisant un lit fluidisé sous une pression supérieure à 20 bars et une température supérieure à 450 °C. De façon générale, la carbonatation indirecte par voie sèche est une alternative attrayante par rapport à la carbonatation directe ayant une cinétique lente ([Olajire, 2013](#)).

Carbonatation minérale indirecte en phase aqueuse

En milieu aqueux, les réactifs sont extraits des matériaux employés (serpentine, olivine, wollastonite etc...). Puis, en une étape séparée et toujours en milieu aqueux, les réactifs sont mis en réaction avec le CO₂ pour donner des carbonates stables. Cette approche est avantageuse car elle permet l'optimisation de chaque étape à part ([Olajire, 2013](#)). L'Extraction des réactifs peut être effectuée par l'intermédiaire de variables additifs. On cite par exemple le HCl, le HNO₃ ([Alexander et al., 2007](#); [Fedoročková et al., 2012](#); [Teir et al., 2007a](#); [Teir et al., 2007b](#)), l'acide acétique CH₃COOH ([Huijgen & Comans, 2003](#)), le bisulfate d'ammonium NH₄HSO₄ ([Wang & Maroto-Valer, 2011a](#)) et l'hydrogénosulfate de sodium NaHSO₄ ([Sanna & Maroto-Valer, 2014](#)). Le traitement thermique participe aussi à l'amélioration de la lixiviation de réactif. Pour la

serpentine, l'activation thermique engendre une destruction des sites hydroxyles. Par conséquent, la lixiviation du magnésium à partir de la serpentine devient plus efficace (O'Connor et al., 2005). Pasquier et al. (2014a) et Pasquier et al. (2014b) ont eu recours à la carbonatation minérale indirecte de la serpentine en phase aqueuse sans additifs. La serpentine est traitée thermiquement à 650 °C pendant 30 minutes et broyée jusqu'à 28 µm. la pulpe de la serpentine est soumise à un flux gazeux de CO₂ de 80 PSI. La solution résultante est riche en magnésium et en carbone inorganique dissout (CID). En une étape séparée, la précipitation des carbonates prend lieu sous différentes températures.

1.3.1 Dissolution du CO₂ dans les solutions aqueuses

Au cours de la carbonatation aqueuse, les cations bivalents réagissent avec le CO₂ dissout (CO₃²⁻ / HCO₃⁻) pour former des carbonates. En milieu aqueux, le CO₂ se dissout suivant plusieurs étapes. Le CO₂ gazeux se transforme de sa forme gazeuse vers sa forme aqueuse selon l'Equation 1-1. L'acide carbonique apparaît à la suite de la transformation du CO₂ à l'état aqueux selon l'Equation 1-3. Quant aux ions bicarbonates HCO₃⁻ et carbonates CO₃²⁻ (H₂CO₃ ↔ H⁺ + HCO₃⁻ Equation 1-4 et Equation 1-5), leurs dominances dépendent du pH de la solution. La dissolution du CO₂ dans l'eau est présentée dans les équations suivantes :



Selon la Figure 1-5, l'équilibre est atteint entre le CO₂ et l'ion HCO₃⁻ à un pH = 6.37. L'équilibre entre l'ion HCO₃⁻ et l'ion CO₃²⁻ est atteint à pH = 10.25. Pour des pH inférieurs à 6.37, c'est le CO₂ qui domine. Pour un pH entre 6.37 et 10.33, c'est l'ion HCO₃⁻ qui domine. Pour des pH supérieurs à 10.33, c'est l'ion CO₃²⁻ qui domine.

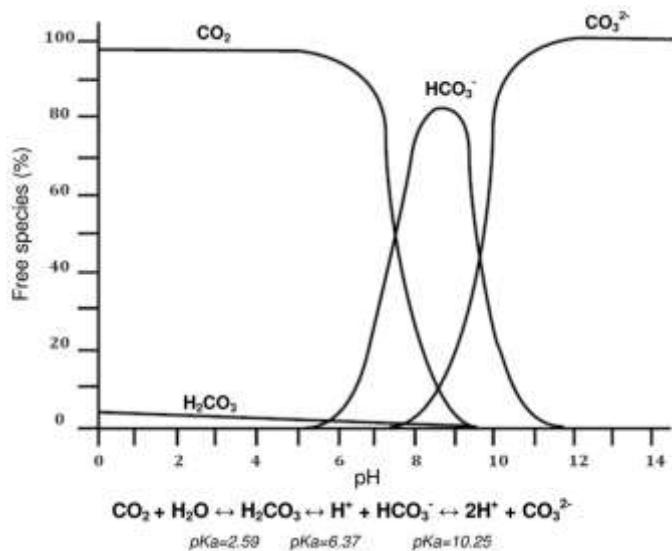


Figure 1-5 Diagramme d'espèces carbonatées dissoutes dans l'eau (Chaix et al., 2014)

1.4 Les principaux procédés de carbonatation minérale à travers le monde

Cette section s'intéressera aux procédés de carbonatation minérale les plus pertinents dans le domaine.

1.4.1 Le procédé AAU

Les travaux de Lackner et al. (1997), Zevenhoven and Kohlmann (2001), Zevenhoven et al. (2002), Lackner (2003a), Zevenhoven and Kavalaiskaite (2004), Zevenhoven et al. (2016) sont bien connus.

dans le monde carbonatation minérale. Leurs travaux de recherche sur la séquestration du CO₂ et la carbonatation minérale ont mené au développement du procédé AAU de l'Université Abo Akademi. C'est un procédé indirect en phase sèche qui repose sur la carbonatation du Mg(OH)₂ soumis à un flux gazeux de CO₂ à hautes températures (500 °C) et pressions (20 bars). Ce procédé aboutit à la formation de magnésite. Le taux de carbonatation est de 70% ([Zevenhoven et al., 2016](#)). Une voie alternative a été mise au point par [Zevenhoven et al. \(2016\)](#), c'est la précipitation de la magnésite par voie aqueuse, cette dernière a augmenté le rendement de la réaction à 88%.

1.4.2 Le procédé NTEL

"National Energy Technology Laboratory", "Albany Research Center", "Los Alamos National Laboratory" et "Arizona State University" ont élaboré le procédé NTEL dans le but de séquestrer le CO₂ en utilisant le serpentine, l'olivine et la wollastonite dans le cadre d'une carbonatation en phase aqueuse directe ([Goldberg et al., 2001](#)). Le procédé a reposé sur l'emploi de la serpentine thermiquement activée à 630 °C avec un flux de gaz de CO₂ pur sous 150 bars de pression. Les concentrations de 1 mol.L⁻¹ de NaCl et 0,64 mol.L⁻¹ de NaHCO₃ sont aussi ajoutés. Ces derniers tamponnent le pH de la solution pour le rendre favorable à la dissolution du CO₂ (comme déjà mentionné dans la section 1.3.1) et favorise la dissolution de la serpentine par l'intermédiaire des ions HCO₃⁻ ([O'Connor et al., 2001](#)).

À T = 155 °C, PCO₂ = 185 atm et en utilisant une densité de pulpe de 15 %, une quantité de 78 % de la serpentine dissoute est convertie en carbonates. Dans leur rapport final, [O'Connor et al. \(2005\)](#) ont rapporté un rendement de carbonatation variant de 40 à 92% selon les conditions opératoires.

1.4.3 Le procédé Nottingham

Le procédé Nottingham est un procédé de carbonatation minérale aqueuse indirecte développé par [Wang and Maroto-Valer \(2011b\)](#) et leur équipe. Le magnésium est extrait d'abord sous forme de MgSO₄ dans un milieu acide de sulfate d'ammonium NH₄SO₄. Comme le milieu acide est loin d'être favorable pour la dissolution du CO₂, le pH doit être réajusté en l'augmentant. Ceci est

effectué en évaporant le NH_4SO_4 sous forme de NH_3 . Ce dernier captera alors le CO_2 en donnant du NH_4HCO_3 et du $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Le pH est ajusté entre 8 et 10. Selon les études de Sanna et al. (2013), le taux de carbonatation a atteint 93.5% à 80 °C en employant le NH_4HCO_3 .

1.4.4 Le procédé INRS

1.4.4.1 *Principes et enjeux du procédé INRS de carbonatation*

Le procédé de carbonatation développé à l’Institut National de la recherche scientifique (INRS) se base sur la carbonatation indirecte en phase aqueuse des déchets miniers de serpentine du sud du Québec (Kemache et al., 2016; Mercier et al., 2013; Pasquier et al., 2014a; Pasquier et al., 2014b; Pasquier et al., 2016).

La serpentine est broyée au préalable et traitée thermiquement dans le but d’enlever les groupements hydroxyles présents dans la serpentine et faciliter la lixiviation du magnésium. La serpentine, transformée en métaserpentine après traitement, est soumise, dans une phase aqueuse, à six flux de CO_2 gazeux sous pression pour 30 minutes. Simultanément, le magnésium est lixivié et le CO_2 est dissout dans la solution. Ces deux phénomènes sont bénéfiques l’un pour l’autre, la dissolution du CO_2 favorise la lixiviation du magnésium. Cette dernière, en agissant sur le pH, favorise l’apparition des ions carbonates CO_3^{2-} et les ions bicarbonates HCO_3^- (Pasquier et al., 2014b). Via ce fait, aucun additif n’est requis. Cette étape, une fois achevée, la pulpe de serpentine est séparée de la solution. C’est ensuite la précipitation qui prend lieu et qui aboutira à des carbonates de magnésium de haute pureté pouvant être commercialisés (Pasquier et al., 2016).

1.4.4.2 *Précipitation des carbonates de magnésium dans le cadre du procédé INRS de carbonatation*

Les études de précipitations des carbonates de magnésium étaient limitées aux aspects techniques de la réaction. Pasquier et al. (2014b) ont vérifié si le procédé INRS est capable de séquestrer le carbone à travers la précipitation des carbonates de magnésium. La réaction est effectuée à 40 °C produisant la nesquehonite. Après 3 heures de précipitation, 63 wt.% du

magnésium est précipité. À 18 heures de précipitation, 95 wt.% de magnésium est précipité. L'efficacité de la carbonatation est estimée à 62 %. [Correia \(2017\)](#) a étudié les conditions de la réaction de précipitation en employant une solution synthétique composé de MgCl₂- NaHCO₃. La présence de silice a été simulée dans la solution par le silicium d'hexafluorosilicate d'ammonium (NH₄)₂SiF₆. La température accélère le rendement de la réaction. La phase minérale produite varie selon la température : 40 °C formera la nesquehonite et 80, 90 et 100 °C formera l'hydromagnésite. L'effet de l'ensemencement a été également évalué. Ce dernier est absent et n'apporte aucune modification sur le système. Aussi, la précipitation sous atmosphère de CO₂ (15 PSI) s'est avérée non bénéfique pour la précipitation, vu la baisse de pH induite (des valeurs autour de pH = 6,4). Une élévation de la concentration des ions Mg²⁺ augmente la force ionique, en contrepartie réduit le pH (vu l'élévation systématiques de ions Cl⁻ provenant de). Une élévation de la concentration du carbone inorganique dissout (CID), quant à elle, améliore le rendement de la réaction. Le rendement de la réaction a augmenté de 90,3 % en augmentant la concentration du CID de 0,1 M à 0,25 M sous les mêmes conditions. Ces données ont été ensuite validées par quatre essais en mode batch à 80 et 100 °C, pendant 30 et 120 minutes. Une recirculation du liquide post précipitation a été également abordée. Enfin, les conditions de la précipitation ont été optimisées à une température 80 °C et à une durée de 30 minutes.

1.5 Généralité sur la réaction chimique de précipitation

1.5.1 Force ionique et modèle de calcul d'activité des ions

La force ionique est une grandeur calculée permettant de prendre en compte les interactions entre les ions ([Solomon, 2001](#)). La force ionique est calculée selon l'équation suivante.

Equation 1-6

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i t^2$$

Avec I la force ionique en mol.L⁻¹, Z_i la charge de l'ion en question et C_i sa concentration en mol.L⁻¹.

La valeur de la force ionique permettra ensuite de déterminer le coefficient d'activité ionique. Cette dernière donnera une idée sur l'écart entre une solution réelle et une solution idéale. Le modèle avec lequel le coefficient d'activité est calculé dépend de la valeur de la force ionique. Si la force ionique est inférieure à 0.1 M, le modèle employé est celui du Debeye-Hückel ([Eby, 2016](#)). Si I est inférieure à 0.5 M, le modèle employé est celui de Davies ([Eby, 2016](#)). Si I est inférieur à 2 M, le modèle employé est celui de Truesdell-Jones ([Eby, 2016; Truesdell & Jones, 1974](#)). Pour des hautes valeurs de I pouvant atteindre 4 et 6, les modèles de Pitzer et du SIT (en anglais : *specific ion interaction*) ([Eby, 2016](#)).

Enfin, quand le coefficient d'activité est calculé, l'activité de l'ion en question pourrait être obtenue selon l'équation suivante.

$$\text{Equation 1-7} \quad a_i = \delta_i \cdot c_i$$

Avec a_i l'activité de l'ion et δ_i le coefficient d'activité de l'ion.

1.5.2 La sursaturation

La sursaturation est la force motrice qui génère la précipitation. Cette dernière prend lieu quand la solution est sursaturée. Ceci se fait par la différence en potentiel chimique. La matière vire naturellement de son état ayant un potentiel chimique le plus élevé vers le plus bas.

$$\text{Equation 1-8} \quad \Delta\mu = \mu_{\text{solution}} - \mu_{\text{cristaux}}$$

$$\text{Equation 1-9} \quad \mu = \mu_0 + R \cdot T \ln \alpha$$

avec μ le potentiel chimique en J.mol^{-1} , R la constante des gaz, $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T la température en K et α étant activité du soluté.

La sursaturation est exprimée de 2 façons. Elle peut être absolue (Equation 1-10) ou relative (Equation 1-11).

Equation 1-10

$$S = \frac{Q}{K_{sp}}$$

Q étant le produit d'activité de la réaction en question et K_{sp} est le produit d'Activité à l'équilibre.

Equation 1-11

$$\sigma = S - 1$$

1.5.3 La nucléation

Lorsqu'une solution est sursaturée, la nucléation prend lieu pour que la solution regagne son équilibre. La nucléation est un phénomène multi étape et complexe (Myerson et al., 2019). Les molécules libres dans la solution réagissent entre elles afin de former un nucleus stable. Le nucleus est dit stable s'il atteint la taille critique lui permettant de survivre et croître (Myerson et al., 2019). Les nucleus stables apparaissent une fois la barrière de l'énergie d'activation du minéral en question franchie. Cette phase de nucléation est appelée la nucléation primaire et est divisée en 2 catégories (Puel et al., 2005) :

1. Nucléation homogène : lorsque les nucleus se forment à partir de la solution mère.
2. Nucléation hétérogène : lorsque les nucleus se forment sur les parois ou les composants du cristallisoir.

Une solution en état de sursaturation n'est pas en équilibre. La nucléation permet à la solution à regagner son équilibre. La création d'un nucléus nécessite de l'énergie. Deux types d'énergie sont mis en jeu : une énergie requise pour créer une surface (positive) et une autre obtenue pour créer un volume. Celle-ci est gagnée par la formation des liaisons entre les molécules (négative).

Lorsque ces deux termes, résistant l'un à l'autre, parviennent à atteindre l'énergie critique d'activation, les nucléus formés sont stables.

Lorsque la barrière de l'énergie d'activation est franchie, la taille des nucléus est critique et la croissance prend lieu spontanément.

La suivante est l'équation de calcul de l'énergie d'activation d'un nucléus.

Équation 1-12

$$\Delta G = \frac{16 \pi V_m^2 \gamma}{3 (KT \ln S)^2}$$

Avec ΔG l'énergie d'activation, V_m le volume du nucleus critique, γ la tension libre entre le nucléus critique et le liquide et K étant la constante de Boltzman ($K= 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

La croissance des nucleus est catégorisée en tant que nucléation secondaire. Pour avoir lieu, la nucléation secondaire nécessite une moindre sursaturation que la primaire (Myerson et al., 2019).

La nucléation secondaire, à son tour, est divisée en 3 catégories (Puel et al., 2005) :

1. Nucléation surfacique : c'est la croissance sur la surface des cristaux.
2. Nucléation de contact : lorsqu'il y a collision entre les germes et composants du cristallisoir, il y a libération des particules faisant déjà partie d'un autre germe.
3. Nucléation apparente : lors de l'introduction d'une semence dans la solution, il y a libération des petites particules de cette semence.

1.5.4 La croissance et l'agglomération

Suite à la nucléation, la croissance de cristaux prend lieu. Deux phénomènes se produisent lors de la croissance : la diffusion superficielle marquée par un transport de la masse et de la chaleur de la solution vers l'interface solution-cristal et l'incorporation des sites de croissances dans la matrice du minéral (Myerson et al., 2019). La croissance sera contrôlée par le phénomène le plus lent.

Deux types de croissance sont généralement rencontrées, soit la croissance bidimensionnelle ou croissance en 2D, soit la croissance par spirale ou dislocation vis (Puel et al., 2005). La croissance est dite bidimensionnelle lorsque les molécules n'ont aucun site préférentiel pour s'incorporer. Ceci est dû au fait que la surface du cristal est parfaitement plane. La croissance en spirale, quant à elle, englobe plusieurs enjeux (la densité des sites de croissance, les échanges moléculaires entre la solution et la surface cristalline, le phénomène de diffusion etc...). La croissance en spirale est la forme la plus répandue vue la rareté des surfaces cristallines parfaites (Puel et al., 2005). La

théorie de Burton–Cabrera–Frank (BCF) ([Burton et al., 1951](#)) fut élaborée dans ce sens. La théorie de BCF prend en compte toutes les imperfections et les enjeux lors de la croissance en spirale. Elle met en relation aussi la croissance et la sursaturation en énonçant que le taux de croissance dépend de la sursaturation. Le taux de croissance peut être parabolique ou linéaire selon la sursaturation ([Burton et al., 1951](#)).

L'agglomération prend lieu quand deux particules en collision se fusionnent en une seule, donnant naissance à un grain de plus grande taille. L'agglomération induit une réduction du nombre total des grains ([Kumar et al., 2009](#)).

1.6 Les carbonates de magnésium

Puisque cette thèse se concentre sur la précipitation des carbonates de magnésium, on abordera les différents aspects qui les concernent (particularité, solubilité, précipitation).

1.6.1 Généralités

Les carbonates de magnésium renferment plusieurs espèces. Le [Tableau 1-2](#) présente les carbonates de magnésium susceptibles de se former dans un système de MgO-H₂O-CO₂ à 298 K. Les valeurs d'enthalpie ΔH_f⁰ sont prises de la base de données llnl de logiciel PHREEQC ([Parkhurst & Appelo, 2013](#))

Tableau 1-2 Carbonates de magnésium dans un système de MgO-H₂O-CO₂

Minéral	Formule chimique	ΔH _f ⁰ (kJ.mol ⁻¹)
Brucite	Mg(OH) ₂	-465.85
Artinite	MgCO ₃ Mg(OH) ₂ · 3(H ₂ O)	-2920.61
Lansfordite	MgCO ₃ · 5(H ₂ O)	-
Nesquehonite	MgCO ₃ · 3(H ₂ O)	-1977.26
Hydromagnésite	(MgCO ₃) ₄ Mg(OH) ₂ · 3(H ₂ O)	-6514.86
Magnésite	MgCO ₃	-1111.39

La formation des carbonates de magnésium est une réaction exothermique qui dépend fortement de son environnement (Hänen et al., 2008; Swanson et al., 2014). L'*artinite* est susceptible de se former uniquement à des températures inférieures à 15 °C (Koenigsberger et al., 1999). La *lansfordite* apparaît à des basses températures et peut maintenir sa stabilité de 0 jusqu'à 10 °C (Hill et al., 1982). À des températures ambiantes et jusqu'à environ 52 °C, on obtient généralement la *nesquehonite*, une forme minérale hydratée (Davies & Bubela, 1973; Zhang et al., 2006). Au-delà de 52 °C, la *nesquehonite* se transforme en *hydromagnésite*, toujours une forme hydratée (Davies & Bubela, 1973; Fernández et al., 2000; Zhang et al., 2006). Ensuite apparaît la *magnésite*, la forme la plus stable des carbonates de magnésium sur un large intervalle de température (Christ & Hostetler, 1970; Hänen et al., 2008; Saldi et al., 2009; Saldi et al., 2012). Toutefois l'apparition de celle-ci est toujours précédée par d'autres espèces hydratées. Ceci est expliqué par le fait que la réaction de formation des carbonates de magnésium est régie par la cinétique et non par la thermodynamique (Hänen et al., 2008). Autrement dit, l'apparition de l'espèce la plus rapide est favorisée. Ce phénomène est expliqué par plusieurs raisons. Parmi lesquels on cite le caractère hautement hydraté de l'ion Mg²⁺ (Davies & Bubela, 1973) et la haute énergie de déshydratation du magnésium (Christ & Hostetler, 1970; Hänen et al., 2008). Bol et al. (1970) rapportent que chaque ion Mg est entouré de 2 couches dipolaires d'eau. La première contient six molécules d'eau et la deuxième, située à 4,2 Å, contient douze molécules d'eau.

1.6.2 La solubilité des carbonates de magnésium

La solubilité des carbonates de magnésium a été largement étudiée par beaucoup d'auteurs et ce dans différentes conditions (Cheng & Li, 2009; Cheng & Li, 2010a; Cheng & Li, 2010b; Cheng et al., 2009; Hänen et al., 2008; Hao & Du, 2009; Hariharan & Mazzotti, 2017; Hopkinson et al., 2012; Kwon et al., 2011b; U.-N. Berninger et al., 2014; Wang & Li, 2012b; Wang & Li, 2012c; Wang et al., 2008; Xiong, 2011). Premièrement, la solubilité des carbonates de magnésium diminue avec une augmentation de la température (Dong et al., 2008). Ensuite, la solubilité augmente dans une solution électrolytique forte (Dong et al., 2009). Saldi et al. (2010) ont démontré que la solubilité de la *magnésite* augmente avec la force ionique. D'ici on pourrait donc conclure que pour des

températures identiques, la solubilité des carbonates de magnésium augmentera lorsque la force ionique est plus élevée. Ceci mène à la remise en question concernant les valeurs reportées dans la littérature, et leur applicabilité pour des carbonates précipités dans des solutions ayant de très basses forces ioniques, comme est le cas pour les travaux de cette présente thèse.

Quant à la constante du produit de solubilité (Kps) des carbonates de magnésium, les valeurs présentées par différents auteurs pour chaque minéral s'avèrent proches comme présentés au Tableau 1-3. Toutefois, il y restera toujours des divergences dues à la différence entre les conditions de solubilité (composants de la solution, force ionique, degré de cristallinité du minéral etc...).

1.6.3 La précipitation des carbonates de magnésium dans la littérature

L'étude de la précipitation des carbonates de magnésium est diversifiée dans la littérature. La majorité des travaux ont abordé leur précipitation dans des systèmes dont les réactifs proviennent essentiellement de $MgCl_2 / Na_2CO_3 / NaHCO_3 / MgOH_2$ (Cheng & Li, 2009; Cheng & Li, 2010a; Cheng & Li, 2010b; Cheng et al., 2009; Correia, 2017; Gautier et al., 2014; Hariharan & Mazzotti, 2017; Harrison et al., 2019; Saldi et al., 2009; Wang & Li, 2012a; Wang & Li, 2012c; Zhang et al., 2006; Zhao et al., 2019). Des études dans des systèmes employant une solution carbonatée ou dont le carbone provient du CO_2 ont également été réalisées, mais elles ne sont pas aussi abondantes que les autres (Correia, 2017; Dong et al., 2019; Hariharan & Mazzotti, 2017; Pasquier et al., 2014b; Wang & Li, 2012b).

Le Tableau 1-4 et Tableau 1-5 résument les principaux travaux de littérature pertinents pour la présente thèse. Les cinétiques de précipitation de la nesquehonite ont été étudiées en mode cuvée (*batch*) seulement. Pour l'hydromagnésite, jusqu'à présent, 3 études ont été faites en mode continu, ceux de Wang and Li (2012b), Wang and Li (2012c) et Gautier et al. (2014), dont deux (Wang and Li (2012b) et Wang and Li (2012c)) ont employé un cristallisoir de type *Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal* (MSMPR) couplé avec une étude de bilan de population (cet aspect est abordé dans la section 1.7.2). La source de magnésium dans ces études est le $MgCl_2$.

Tableau 1-3 Produits de solubilité des carbonates de magnésium reportés dans la littérature par différents auteurs à 25 °C.

Minéral	Log Kps	Référence
Nesquehonite	-5.01	Linke and Seidell (1958)
Nesquehonite	-5.31	Marion (2001)
Nesquehonite	-4.98	Hänen et al. (2008)
Nesquehonite	-5.09	Cheng and Li (2010b)
Nesquehonite	-5.27	Wang and Li (2012a)
Nesquehonite	-5.27	Harrison et al. (2019)
Dypingite	-34.95	Harrison et al. (2019)
Hydromagnésite	-39.51	Koenigsberger et al. (1999)
Hydromagnésite	-36.42	Marion (2001)
Hydromagnésite synthétique	-39.58	Xiong (2011)
Hydromagnésite naturelle 1	-41.56	Xiong (2011)
Hydromagnésite naturelle 2	-42.70	Xiong (2011)
Hydromagnésite	-36.77	Wang and Li (2012c)
Hydromagnésite	-37.33	Wang and Li (2012b)
Magnésite	-7.46	Musvoto et al. (2000)
Magnésite	-7.80	Bénézeth et al. (2011)
Magnésite	-7.52	Pokrovsky et al. (1999)

Tableau 1-4 Principaux travaux de cinétique de précipitation dans la littérature.

Minéraux étudiés	Mode	Paramètres	Méthode d'étude et/ou commentaires	Références
Nesquehonite	Batch	15 < T °C < 35 Sursaturation entre 1,06 et 1,26	Système : MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O. Étude de la cinétique avec et sans la présence de NaCl. La température a un effet accélérateur sur la précipitation et sur le temps d'induction de la nucléation, contrairement au NaCl qui a un effet inhibant. En absence de sels, l'énergie d'activation est estimée à 69,8 kJ.mol ⁻¹ . La forme d'aiguille de la nesquehonite est plus définie à des températures plus basses (14,85 et 29,85 °C) et à des sursaturations initiales plus basses aussi.	Cheng and Li (2009)
Hydromagnésite	Continu	T= 80 °C Temps = 28 - 77 min Sursaturation : 4,02 à 9,48	Système : MgCl ₂ -CO ₂ -NH ₃ -H ₂ O / cristallisoir MSMPR. La croissance linéaire varie de 1.48 10 ⁻⁹ à 5.43 10 ⁻⁹ m.s ⁻¹ . La croissance volumique varie de 2.15 10 ⁻²⁰ à 1.82 10 ⁻¹⁹ m ³ .s ⁻¹ . La vitesse de nucléation varie de 1.14 10 ¹³ à 2.64 10 ¹⁴ nombre.m ⁻³ .s ⁻¹ . L'agglomération varie 1.49 10 ⁻¹⁶ à 4.18 10 ⁻¹⁵ m ³ .nombre ⁻¹ .s. La croissance est contrôlée par l'intégration surfacique.	(Wang & Li, 2012b)
Hydromagnésite	Continu	T= 80 °C Temps = 30 à 90 min. Sursaturation : 3,12 à 9,37.	Système : MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -NaOH-H ₂ O / cristallisoir MSMPR. Plus le temps de résidence augmente, plus la taille moyenne des particules D ₅₀ augmente. D ₅₀ est maximisée à 75 minutes et à une sursaturation de 6.3. La croissance linéaire varie de 0.92 10 ⁻⁹ à 3.29 10 ⁻⁹ m.s ⁻¹ . La croissance volumique varie de 0.28 10 ⁻¹⁹ à 2.57 10 ⁻¹⁹ m ³ .s ⁻¹ . La vitesse de nucléation varie de 0.26 10 ¹⁴ à 5.84 10 ¹⁴ nombre.m ⁻³ .s ⁻¹ L'agglomération varie de 0.72 10 ⁻¹⁷ à 5.61 10 ⁻¹⁷ m ³ .nombre ⁻¹ .s. L'augmentation du temps de résidence est bénéfique pour l'agglomération.	Wang and Li (2012c)
Hydromagnésite	Continu	25 < T °C < 75	Système : MgCl ₂ 6H ₂ O-Na ₂ CO ₃ -H ₂ O Le système est ensemencé. La croissance est contrôlée par le phénomène d'adsorption sur les sites de croissance surfaciques. L'énergie d'activation est estimée à de 45.5 ± 9 kJ.mol ⁻¹ .	Gautier et al. (2014)
Hydromagnésite	Batch	22.5 < T °C < 75 8.6 < pH < 10.7	Système : MgCl ₂ 6H ₂ O-Na ₂ CO ₃ -H ₂ O dans une solution de 500 ml contenant 1 g d'hydromagnésite naturelle dissoute. Le système est ensemencé. Le taux de précipitation varie de 0.57 10 ⁻¹³ à 1.4 10 ⁻¹³ mol.cm ⁻² .s ⁻¹ . Ces derniers sont insensibles à l'augmentation de la température. Ceci est expliqué par la diminution des sites de croissance actifs lors de l'augmentation de température. La cinétique est jugée rapide et adéquate pour une séquestration prometteuse du carbone.	U.-N. Berninger et al. (2014)

Tableau 1-5 Principaux travaux de cinétique de précipitation dans la littérature (suite).

Minéraux étudiés	Mode	Paramètres	Méthode d'étude et/ou commentaires	Références
Hydromagnésite	Semibatch	T = 90 °C P = 0,95 bar	Système : MgCl ₂ ·6H ₂ O-H ₂ O- CO ₂ -N ₂ . Emploi de l'équation de bilan de population pour la description de la cinétique de la réaction. L'effet de la sorption/désorption du CO ₂ dans la solution a été évalué. Il y a désorption d'une partie du CO ₂ de la solution, devenant ainsi un facteur limitant dans la précipitation de l'hydromagnésite.	Hariharan and Mazzotti (2017)
Nesquehonite Hydromagnésite	Batch	40 < T °C < 80 Temps = 30 et 120 min	Système : MgCl ₂ -NaHCO ₃ -H ₂ O et MgO-CO ₂ -H ₂ O. Optimisation de la précipitation du procédé de carbonatation de Pasquier (2014). Optimisation de la température à 80°C et du temps de rétention à 30 minutes.	Correia (2017)
Nesquehonite Dypingite Hydromagnésite	Batch	Température ambiante. 8 < pH < 11	Système : MgO-CO ₂ -H ₂ O La brucite Mg(OH) ₂ est formé à partir des rejets des saumures. La solution contenant la brucite est ensuite carbonatée avec un flux de gaz de CO ₂ . Une augmentation du pH de 8 à 10 accélère la carbonatation. Un pH élevé et sous un ratio élevé de Mg(OH) ₂ /CO ₂ ont induit la transformation de la nesquehonite vers la dypingite et l'hydromagnésite sur la surface.	Dong et al. (2019)
Nesquehonite Hydromagnésite	Batch	T= 25°C, P _{CO2} = 1 bar T= 120°C, P _{CO2} =3 bar	Système : MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -CO ₂ -H ₂ O. La nesquehonite est obtenue à T= 25°C, P _{CO2} = 1 bar.	Hänen et al. (2008)
Magnésite		T= 120°C, P _{CO2} = 100 bar	L'hydromagnésite est obtenue à T= 120°C, P _{CO2} = 3 bar qui s'est ensuite transformé en magnésite dans 5 à 15 heures. La magnésite est obtenue à T= 120°C, P _{CO2} = 100 bar.	
Magnésite	Continu	S= 382.6, T= 80 °C S= 56.5, T= 100°C S= 27.4, T= 85 °C S varie de 6 à 812,8 et T de 80 à 120°C.	Système : MgCl ₂ -NaHCO ₃ -H ₂ O. Le taux de précipitation de la magnésite est lent et représente le facteur limitant pour la carbonatation des roches silicatées riches en magnésium. Une semence a été introduite dans le réacteur à circulation. Plus la solution s'approche de l'équilibre, plus la forme des cristaux est rhomboédrique et plus les couches sont fréquentes. La croissance est en spirale.	Saldi et al. (2009)
Magnésite	Batch	T= 150 °C P _{CO2} = 150 bar	Système : MgO-CO ₂ -H ₂ O Carbonatation directe aqueuse de la lizardite à l'échelle du laboratoire et à l'échelle pilote. À l'échelle pilote, le rendement de la réaction est de 35 % plus élevé qu'à l'échelle du laboratoire. L'ajout des bicarbonates de sodium a amélioré le rendement de la réaction.	Benhelal et al. (2018)
Magnésite	Batch	T= 120, 150 °C et 185 °C P = 140 bar Temps = 90 min	Système : MgO-CO ₂ -H ₂ O-NaHCO ₃ La formation de la magnésite a été précédée par la formation de l'hydromagnésite. L'hydromagnésite est apparue durant la phase du préchauffage. La transition de l'hydromagnésite vers la magnésite est fortement dépendante de la température. À 185 °C la totalité de l'hydromagnésite a été transformée en magnésite, alors qu'à 120 °C, la transition a pris plus que 90 minutes.	Farhang et al. (2016)

1.7 Les cristallisoirs

1.7.1 Les cristallisoirs des procédés de précipitation

Les cristallisoirs sont divisés en deux grands groupes ([Mersmann, 2001](#)) :

- Les cristallisoirs opérant en mode cuvée (*batch* en anglais):

La solution de précipitation est prélevée une seule fois à la fin de la réaction. Ce type de réacteur est employé lorsque le volume de la solution de précipitation est petit à moyen. Durant la cristallisation en mode batch, la sursaturation n'est pas constante et varie au cours du temps. La précipitation peut être induite par refroidissement, par chauffage, par évaporation ou par l'ajout des antisolvants. Les paramètres cinétiques de la réaction de précipitation en mode batch (vitesse de croissance, nucléation et agglomération) ainsi que le bilan de population de grains peuvent être obtenus, mais cette opération s'avère très couteuse et nécessite des opérations informatiques complexes.

- Les cristallisoirs opérants en mode continu :

Les cristallisoirs opérant en mode continu sont employés lorsque la solution de précipitation nécessite un grand volume. L'opération s'effectue en introduisant une solution de façon continue dans le réacteur. Le même volume que celui introduit est pompé en dehors du réacteur. De cette façon, on garde les conditions opératoires constantes tout le long du procédé. Dans le cas d'une précipitation en continu, on a l'avantage de garder la sursaturation constante vu qu'elle dépend du temps de résidence désigné. À travers le contrôle de la sursaturation, on assure aussi un contrôle de la vitesse de croissance et de nucléation ainsi que la taille des grains visée. Les cristallisoirs à lit fluidisé et les cristallisoirs à circulation forcée constituent les deux grandes familles des cristallisoirs continus. Parmi les cristallisoirs à circulation forcée, on distingue le *Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal* (MSMRP). Ce dernier couplé avec l'équation du bilan de population a l'avantage de permettre de déterminer la cinétique de la réaction. Ceci sera détaillé dans la section 1.7.2.

1.7.2 Le cristallisoir *Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal* et équation du bilan de population

[Larson and Randolph \(1988\)](#) ont mis au point le concept d'un cristallisoir *Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal* (MSMPR), opérant en continu, pour l'étude de la cinétique de précipitation des produits.

Un MSMPR couplé à une étude de bilan de population permet d'étudier les paramètres cinétiques simultanément et sous les mêmes conditions. La distinction entre les taux de croissance et l'agglomération est difficile alors qu'en employant un cristallisoir MSMPR, cette tâche devient possible ([Bramley et al., 1997](#)). Une étude du bilan de population permet une description et une prédition de la distribution granulométriques des cristaux ([Larson & Randolph, 1988](#)).

Le MSMPR opère en mode continu. Une solution est pompée à l'entrée du cristallisoir. Le même volume pompé par unité de temps dans le cristallisoir est pompé en dehors du cristallisoir. Pour les MSMPR à l'échelle du laboratoire, le pompage continu à la sortie est souvent remplacé par un pompage intermittent ([Myerson et al., 2019](#)). Toute au long de ce processus, les paramètres opératoires (température, vitesse d'agitation, débit entrant/débit sortant, temps de résidence de la solution à l'intérieur du cristallisoir etc...) sont gardés stables et constants ([Myerson et al., 2019](#)). Une fois que la concentration de la solution se stabilise, on dit que le régime permanent a été atteint. On peut donc assumer que la pulpe est homogène dans le cristallisoir et que la suspension à la sortie du cristallisoir est une parfaite représentation de celle au sein du cristallisoir ([Myerson et al., 2019](#)).

Selon [Larson and Randolph \(1988\)](#), l'équation générale du bilan de population est la suivante

$$\text{Equation 1-12} \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial Gn}{\partial L} + D(L) - B(L) + n \frac{dlnV}{dt} + \sum_k \frac{n_k Q_k}{V} = 0$$

n représente la densité de population, t le temps, G le taux de croissance. $D(L)$ la disparition ou la mort des particules et $B(L)$ l'apparition ou la naissance des particules. Le terme V représente volume de la solution et $n \frac{dlnV}{dt}$ représente tout changement de volume. Le terme $\sum_k \frac{n_k Q_k}{V}$ représente le volume de la solution entrant et sortant du cristallisoir. K est le paramètre de distribution et Q est le débit de la solution.

La seule représentante des propriétés de la particule est sa taille, qui peut prendre plusieurs formes tels que le volume, la longueur et la masse ([Kumar et al., 2009](#)). Le bilan de population se base sur la densité de population n , qui décrit le nombre de cristaux en fonction de leurs tailles ([Myerson et al., 2019](#)). La densité de population est définie par :

$$\text{Equation 1-13} \quad n = \frac{dN}{dL}$$

Avec N le nombre de cristaux correspondant à la taille L.

Au sein d'un cristallisoir MSMPR, il est possible de calculer la densité de population par intervalle i en $\text{nombre.m}^{-1}.\text{m}^{-3}$, selon l'équation suivante :

$$\text{Equation 1-14} \quad n_i = \frac{m M_T}{\rho k_v (L_i)^3 \Delta L_i}$$

Avec m, la masse des cristaux produits en kg, M_T la densité de pulpe kg.m^{-3} , ρ la densité des cristaux, k_v est le facteur volumique. ΔL_i désigne la longueur des cristaux d'un intervalle L_i à L_{i+1} . L_i est la taille moyenne des grains entre L_i et L_{i+1} . La longueur L des grains peut designer également un volume.

Nombreuses sont les méthodes visant à résoudre l'équation du bilan de population, soit en mode batch ou continu. Trois grandes catégories de solution pour l'équation du bilan de population ([Costa et al., 2007](#)) :

1. La méthode des moments : mise au point par [Larson and Randolph \(1988\)](#) : Cette méthode pose comme hypothèse que la croissance des grains est indépendante de leur taille surtout dans le cadre d'un cristallisoir MSMPR idéale. Ce qui est avantageux par rapport aux autres méthodes, c'est qu'elle ne nécessite pas l'emploi d'équation complexe et de simulation informatique coûteuse. Cette méthode permet également le dégagement et la corrélation des paramètres cinétiques de la réaction.
2. La méthode des différences finies : repose sur l'analyse numérique des équations aux dérivées partielles. Cette méthode est employée surtout pour l'étude de la dynamique de fluide et leur balance de population associée ([Myerson et al., 2019](#)).

3. Les méthodes des résidus moyens pondérés : se base sur l'intégration du résidu pondéré d'une combinaison de fonction, le coefficient de chaque fonction est déterminé de façon à satisfaire au bilan de population ([Costa et al., 2007](#))

Comme déjà mentionné, les données de densité de population, appliquée à la méthode des moments, permettent de dégager les différents paramètres cinétiques de la réaction selon diverses méthodes. Un moment est défini comme suit :

$$\text{Equation 1-15} \quad \mu_j = \int_0^{\infty} n_L L^j dL \text{ pour } j = 0, 1, 2, \dots, k-1$$

L'intégration de l'Equation 1- donne

$$\text{Equation 1-16} \quad \mu_j = \sum_{i=1}^k n_i L_i^j \Delta L_i$$

Les paramètres cinétiques seront ensuite obtenus comme suit

$$\text{Equation 1-17} \quad G = \frac{\mu_1}{\mu_0 \tau}$$

$$\text{Equation 1-18} \quad B_0 = \frac{\mu_2 \mu_0^2}{2 \mu_1^2 \tau}$$

$$\text{Equation 1-19} \quad \beta = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1^2} - \frac{2}{\mu_0} \right)$$

Une corrélation avec la sursaturation relative σ , la vitesse de croissance G , le temps de résidence τ , la densité de pulpe M_T , la vitesse de nucléation B_0 et l'agglomération de kernel β permet de comprendre les différents enjeux et mécanisme de la réaction :

$$\text{Equation 1-20} \quad G = k_g \sigma^g$$

$$\text{Equation 1-21} \quad B_0 = K_G G_v^i M_T^j$$

$$\text{Equation 1-22} \quad \beta = K_\beta G_v^h B_0^p \tau^q$$

k_g , K_G et K_β sont des constantes empiriques. Les exposants associés à termes donneront une idée sur l'effet de chaque terme sur la cinétique de la réaction.

Al-Tarazi et al. (2004) ont employé un cristallisoir MSMPR idéal et la méthode des moments pour déterminer la cinétique de précipitation des sulfures de zinc. Les paramètres cinétiques ont été obtenus. L'étude montre que la précipitation dépend fortement de la sursaturation, de la vitesse d'agitation et du pH. Wang and Li (2012b) et Wang and Li (2012c) ont étudié la précipitation de l'hydromagnésite en appliquant la méthode mentionnée. La croissance des cristaux est contrôlée par l'intégration de surface. Tavare and Patwardhan (1992) ont étudié la cinétique de précipitation des sulfates cuivre II pentahydratés, sulfate de nickel et d'amonium, sulfate de potassium et les protéines de soja en prenant compte la densité de population en terme de volume. Dans cette étude, l'emploi du cristallisoir MSMPR en continu a été employé principalement pour l'étude d'agglomération.

1.8 Hypothèse, originalité, objectifs et structure générale de la thèse

1.8.1 Hypothèse et objectifs

La réaction de la précipitation est le cœur de tout procédé chimique de cristallisation : c'est là où les réactifs sont transformés en matériaux utiles répondant au but du procédé. Par suite, une compréhension de l'étape de la dissolution de la serpentine et de la carbonatation combinées avec la bonne compréhension des principes et enjeux de la précipitation établiront des aperçus clés sur l'efficacité du procédé de carbonatation. Ceci permettra également de dévoiler les particularités de notre système. Les objectifs principaux de cette thèse sont :

- Évaluer la capacité de l'étape de précipitation du procédé INRS à séquestrer le carbone.
- Comprendre les enjeux de la précipitation et le rôle que jouent les paramètres opératoires en mode batch et en mode continu pour une future mise en échelle adéquate.
- Dégager les particularités de ce système.

Pour répondre aux objectifs principaux, on passera à des sous-objectifs :

- Réaliser une étude en mode batch pour étudier l'effet de la température et de la concentration sur la précipitation et sur les conditions de la transition de la nesquehonite vers l'hydromagnésite, tout en étant dans le cadre d'une solution réelle.
- Réaliser une étude en mode continu pour chacun de la nesquehonite et de l'hydromagnésite : elle sert à étudier et à décoder la cinétique de la précipitation. Elle est aussi utile lors de la translation du système de l'échelle du laboratoire vers l'échelle pilote ensuite vers l'échelle industrielle. L'étude en continue sera effectuée par l'intermédiaire d'un cristallisoir MSMPR. Le choix de cette méthode réside dans le pouvoir d'obtention des paramètres cinétiques simultanément et sous les mêmes conditions. Les paramètres sont la vitesse de croissance linéaire et volumique, la vitesse de nucléation et l'agglomération. L'effet du temps de résidence, l'effet de la température, l'effet de la sursaturation sur chacun des paramètres cinétiques seront évalués et mis en relation avec la qualité des grains obtenus.

1.8.2 Originalité

Une des étapes déterminantes dans le procédé de carbonatation minérale est la précipitation. Cette étape est la dernière phase dans la carbonatation minérale aqueuse indirecte. Elle décide si la cinétique de la réaction est favorable pour une séquestration du carbone ou non et si l'opération est rentable et économiquement viable.

Une cinétique de précipitation lente rend toute l'opération de carbonatation vaine. C'est pour ça qu'une étude de la cinétique de précipitation, sa relation avec les paramètres opératoires et ses conséquences sur tous les aspects de la cristallisation est primordiale.

NOMBREUSES SONT LES ÉTUDES DE PRÉCIPITATIONS DES CARBONATES DE MAGNÉSIUM DANS LA LITTÉRATURE. MÊME SI BEAUCOUP Y SONT EFFECTUÉES DANS LE CADRE DE LA CARBONATATION MINÉRALE, L'EMPLOI DES RÉACTIFS PROVENANT DES COMPOSÉS CHIMIQUES TELS QUE $MgCl_2$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , IMPACTE LA RÉACTION. L'UTILISATION DES SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES AU LIEU DE SOLUTIONS RÉELLES RÉSULTE EN PLUSIEURS DIFFÉRENCES, CITONS :

1. La force ionique : qui peut être nettement plus élevée que celle d'une solution réelle.
2. La présence d'impuretés : la différence réside en quantité et en qualité. En quantité, une solution de carbonatation réelle issue de la dissolution de la serpentine n'est pas aussi riche en ions Cl^- et Na^+ que les solutions synthétiques. En termes de qualité, il y a une grande différence en type d'impuretés. Les solutions réelles contiennent essentiellement des faibles quantités de silice et de calcium et des plus faibles quantités de chlore et de sodium et des traces de métaux lourds.

Les données et les informations fournies par ces travaux de littératures sont certainement utiles, mais on ne sait pas à quel point elles refléteront le comportement d'une solution carbonatée.

À ce jour, aucune étude de la cinétique de précipitation de l'hydromagnésite dans le cadre d'une carbonatation minérale avec une solution réelle n'a pas été faite en mode continu ni en mode batch. Quant à la nesquehonite, en mode batch, aucune étude de cinétique de précipitation n'a été réalisée avec l'emploi d'une solution réelle. Pour le mode continu, aucune étude n'a été réalisée quoique ce soit le cadre et le système (solution réelle ou synthétique). La cinétique de précipitation de la nesquehonite en

mode continue reste une ambiguïté. Pour combler donc les lacunes de connaissances du comportement de l'hydromagnésite et de la nesquehonite, l'effet des paramètres opératoires sur la cinétique, la qualité et la quantité des grains, des études en mode batch et continu ont été conduites.

Pour résumer, l'originalité de ce travail est :

1. L'investigation des aspects de la précipitation de la nesquehonite et de l'hydromagnésite dans un cadre de carbonatation tout en employant la solution dédiée à cet effet en mode batch.
2. L'investigation de la solubilité des carbonates bel et bien différente de ce qui est reporté dans la littérature.
3. L'étude de la cinétique de précipitation de l'hydromagnésite dans un cadre de carbonatation aqueuse de serpentine thermiquement activée tout en employant la solution dédiée à cet effet pour la première fois.
4. L'étude de la cinétique de précipitation de la nesquehonite en mode continu pour la première fois.

1.8.3 Présentation des articles et de leurs approches méthodologiques

Pour répondre aux objectifs de cette thèse, quatre études ont été conduites résultant en la production de 4 articles.

Ils révéleront les particularités du système dans le cadre du procédé INRS et mettront en relief les différences avec d'autres systèmes.

Article 1 : Hydromagnesite and nesquehonite precipitation study in indirect aqueous carbonation of thermally activated serpentine in a batch mode.

Cet article aborde tous les aspects reliés à la précipitation en mode batch. Il a comme objectif de :

1. Caractériser la solution mère (de carbonatation) en étudiant le pourcentage les différents éléments la constituant.
2. Évaluer le rendement de la réaction de la précipitation.
3. Identifier les différentes phases minérales associées à différentes températures.

4. Étudier la sursaturation et son profil au cours du temps.
5. Évaluer l'effet de la sursaturation et de la température sur la taille, la morphologie et la minéralogie des grains et sur le rendement de la réaction.
6. Aborder les différents enjeux de la transition de la nesquehonite vers l'hydromagnésite.
7. Évaluer la pureté des carbonates produits.

Pour répondre aux objectifs de cet article, trois solutions L1, L2 et L3 à différentes concentrations initiales de Mg²⁺ ont été générées par carbonatation. Les concentrations des solutions L1, L2 et L3 sont respectivement de 1025, 2083 and 5019 mg/L. Chaque solution a été précipitée à 25, 40, 50, 60, 70, 80 et 90 °C pendant 6 heures. Un suivi des paramètres en fonction du temps a été assuré (pH, conductivité et température). Des prélèvements à des intervalles de temps réguliers ont été faits pour caractériser la solution et les phases minérales des grains respectivement par analyse par plasma à couplage inductif par spectrométrie à émission atomique (ICP-AES) et par microscope électrique à balayage (MEB).

Article 2 : Solubility Products of Nesquehonite and Hydromagnesite Synthesized in an Indirect Aqueous Carbonation Procedure.

L'étude de la solubilité des carbonates est un pas primordial pour modéliser correctement la sursaturation et par conséquent étudier convenablement la cinétique. Après une revue de littérature approfondie sur la solubilité des carbonates de magnésium, il a été trouvé que les valeurs rapportées sont obtenues à partir de solutions à forces ioniques élevées, ce qui est loin d'être le cas pour cette présente thèse. De plus, il y a toujours des divergences d'un auteur à un autre dues aux différences en conditions opératoires et aux matériels utilisés. Pour cela, cet article a pour but de :

1. Étudier la solubilité de la nesquehonite et de l'hydromagnésite et déterminer le produit de solubilité de la nesquehonite et de l'hydromagnésite à différentes températures.
2. Comparer les résultats obtenus à ceux de la littérature.

3. Souligner les différences entre la solubilité de carbonates obtenus à partir d'une solution synthétique et d'une solution issue d'un procédé de carbonatation.

Pour satisfaire aux objectifs de cet article, la nesquehonite et l'hydromagnésite ont été synthétisés selon la procédure de carbonatation. Une fraction de 0.6 g de chaque minéral a été introduite dans des tubes de 60 ml hermétiquement fermés. Les tubes sont remplis d'une façon à ne pas laisser du vide susceptibles d'engendrer des échanges gazeux. L'étude a été effectuée à 30, 40, 50 et 78.5 °C sur un intervalle de temps de 72 heures ou jusqu'à ce que la phase minérale se transforme pour le cas de la nesquehonite. Chaque tube constitue un prélèvement. Le liquide prélevé a été caractérisé par une ICP-AES et par un analyseur de carbone inorganique. La phase solide prélevée est caractérisé par une analyse aux rayons X.

Article 3 : Hydromagnesite Precipitation Kinetics in a MSMPR Crystallizer of The Mgo-H₂O-CO₂ System Issued from Activated Serpentine Carbonation.

Une fois la solution et ses enjeux décodés, une étude du mode continu a été effectuée. Cet article aborde la cinétique de précipitation de l'hydromagnésite en mode continu et a comme objectifs de :

1. Effectuer une étude fondamentale sur la cinétique de précipitation de l'hydromagnésite à des hautes températures.
2. Mettre en relief les différences entre les carbonates obtenus en batch et ceux obtenus en continu.
3. Évaluer l'effet de la température et de la sursaturation sur la précipitation et sur la qualité des grains.
4. Déterminer les vitesses de croissance, la vitesse de nucléation et le taux d'agglomération et mettre en relation ces paramètres cinétiques avec les différents paramètres opératoires tels que la sursaturation, la densité de pulpe et le temps de résidence.

5. Comparer ce système avec ceux présents dans la littérature et en dégager les différences et les raisons qui y sont liées.
6. Déterminer l'efficacité du procédé à stocker le carbone.

Pour satisfaire à ces objectifs, un cristallisoir MSMPR a été employé pour l'étude en continu de l'hydromagnésite. Le montage est constitué d'un cristallisoir à double enveloppe, muni d'une hélice en PTFE pour assurer l'agitation. Deux pompes ont été installées à l'entrée et à la sortie du cristallisoir. Les débits entrant et sortant, le volume de la solution ainsi que la concentration à l'entrée sont stables. Les grains obtenus sont soumis à une analyse de densité de population. La densité de population sert à dégager différents paramètres cinétiques tel que les vitesses de croissance, la vitesse de nucléation et l'agglomération. Des prélèvements de la solution ont été effectués puis analysés par ICP-AES. Les grains obtenus ont été analysés par rayon X et examinés par le MEB.

Article 4 : Nesquehonite precipitation kinetics in a MSMPR Crystallizer of the MgO-H₂O-CO₂ System Issued from Activated Serpentine Carbonation.

Une étude de la cinétique de précipitation de la nesquehonite en mode continu a par la suite été réalisée. Cet article vise à étudier la cinétique de précipitation de la nesquehonite à des températures relativement basses par rapport à l'hydromagnésite. Globalement les objectifs de cet article sont les mêmes que ceux de l'article 3. Les objectifs de l'article 4 sont :

1. Souligner la différence entre la nesquehonite obtenue en mode batch et celle obtenu en mode continu et expliquer pourquoi l'étude est possible dans le cas de ce système.
2. Mettre en relief l'effet des différents paramètres opératoires tels que le temps de résidence et la température sur les grains de la nesquehonite.
3. Déterminer les différents paramètres cinétiques tels que les vitesses de croissance, la vitesse de nucléation et le taux d'agglomération.
4. Mettre en relation les paramètres cinétiques et les paramètres opératoires tel que la sursaturation, la densité de pulpe, la température et le temps de résidence.

La méthodologie employée pour l'article 4 est la même que l'article 3.

1.8.4 Cohérence et relation entre les 4 articles

En premier lieu, l'article 1 a permis de comprendre la solution de carbonatation, ses particularités et son comportement vis-à-vis des différents paramètres opératoires et la dépendance des phases minérales envers eux. Une fois cette étape est réalisée, il est convenable d'étudier la solubilité des carbonates (article 2). Cette dernière est vitale pour l'étude de la cinétique.

Une étude en mode continu est conduite (article 3 et article 4). Elle porte sur les deux phases minérales susceptibles de se former dans notre système : la nesquehonite et l'hydromagnésite. Les 4 articles ont permis une vue plus claire et une compréhension des enjeux de la précipitation pour les différents températures et phases minérales en mode batch et en mode continu. Et donnera enfin un aperçu sur leur impact quant à l'efficacité du stockage du CO₂. Ceci est illustré dans un schéma (Figure 1-6) mettant en relation les 4 articles.

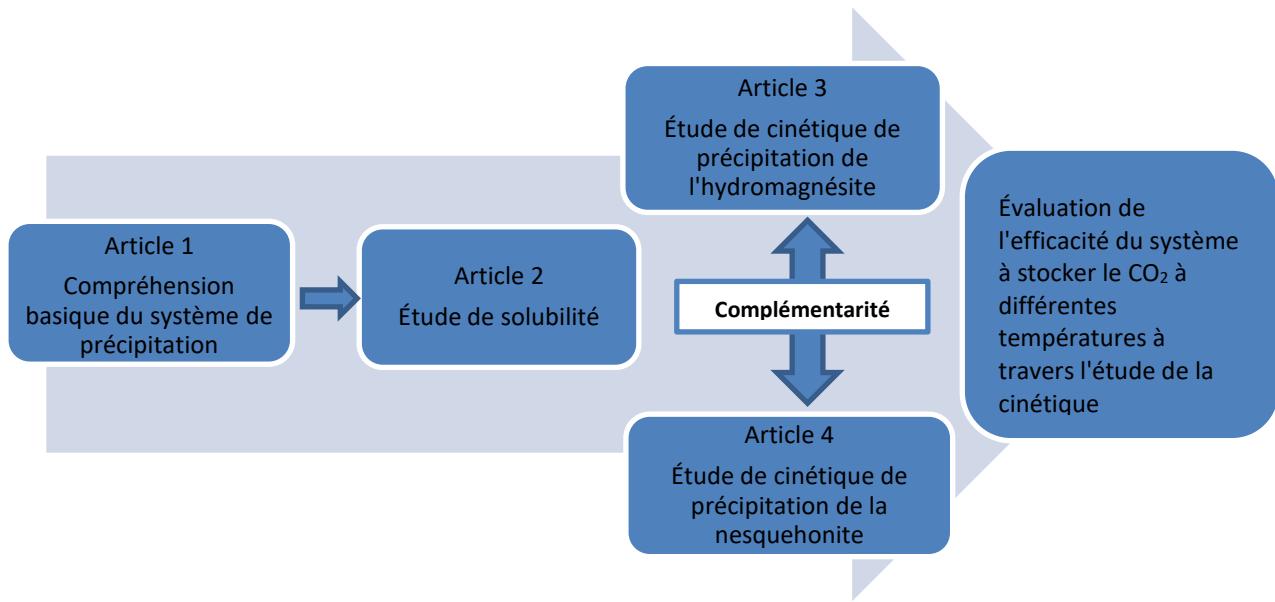


Figure 1-6 Relation entre les différents articles de la thèse et leurs rôles pour répondre au principal objectif

2 PREMIER ARTICLE

Hydromagnesite and Nesquehonite Precipitation Study in Indirect Aqueous Carbonation of Thermally Activated Serpentine in a Batch Mode

Étude de Précipitation d'hydromagnésite et de Nesquehonite dans le Cadre de la Carbonatation Aqueuse Indirecte de La Serpentine Thermiquement Traité Sous Le Mode Batch

Auteurs :

Sirine Guermech^a; Julien Mocellin^b; Lan-Huong Tran^c; Guy Mercier^e; Louis-César Pasquier^{d*}

Guermech S, Mocellin J, Tran L-H, Mercier G & Pasquier L-C (2022) A study of hydromagnesite and nesquehonite precipitation in indirect aqueous carbonation of thermally-activated serpentine in a batch mode. *Journal of Crystal Growth* 584:126540.

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2022.126540>

Contribution des auteurs :

L'étudiante, la principale auteure, a effectué le travail bibliographique pour évaluer les lacunes dans la littérature. Elle a élaboré le protocole expérimental, conduit les expériences et effectué les analyses et toute caractérisation nécessaire. Elle a enfin rédigé l'article et a effectué toute correction nécessaire suggérée. L'associée de recherche Lan-Huong Tran a assisté à quelques tâches d'analyses notamment la caractérisation des solutions par ICP-AES. Lan-Huong Tran a participé également dans la correction du manuscrit. L'associé de recherche Julien Mocellin a assisté dans la vérification des résultats et des calculs. Il a offert aussi des commentaires majeurs pour la correction de l'article. Le directeur de recherche Louis César Pasquier a participé à la

correction du manuscrit et l'a soumis au journal. Il a également supervisé l'avancement de cette étude. Le codirecteur de recherche Guy Mercier a participé à la correction du manuscrit.

Résumé

La carbonatation minérale reçoit une attention particulière dans le cadre des efforts de réduction des taux de GES atmosphérique. La carbonatation permet de contrôler les taux de CO₂ émis dans l'atmosphère en employant les déchets miniers. Cette étude se concentre sur l'étape de précipitation de la carbonatation aqueuse indirecte des résidus miniers de serpentine tout en utilisant la vraie solution. À notre connaissance, les études abordant la précipitation des carbonates de magnésium par carbonatation ont employé des solutions synthétiques, contrairement à la présente étude. Trois solutions initiales à différentes concentrations obtenues par carbonatations ont été précipitées à des températures allant de 25 à 90 °C. Ces solutions renferment des ions magnésium, du carbone inorganique dissout ainsi que des impuretés présents initialement dans la roche de serpentine tels que le calcium et la silice. La nesquehonite a précipité à 25, 40 et 50 °C. L'hydromagnésite a précipité à 60, 70, 80 and 90 °C par transition de la nesquehonite. L'étude a montré qu'une augmentation de la température accélère la cinétique de la réaction ainsi que la transition de la nesquehonite vers l'hydromagnésite. Plus la sursaturation initiale est élevée, plus le rendement de la réaction est amélioré et par conséquence un meilleur potentiel de séquestration, mais d'un autre côté, des basses sursaturations améliorent la croissance des cristaux. Aussi, la sursaturation n'a pas d'effet sur le phénomène de la transition de la nesquehonite vers l'hydromagnésite. La taille des grains obtenue dans cette étude est différente de celle reportée dans la littérature obtenue à partir des solutions synthétiques. La taille moyenne de la nesquehonite est 120 µm, alors que celle obtenue à partir d'une solution synthétique et sous des conditions opératoires comparables est de 25 µm en moyenne. La taille moyenne de l'hydromagnésite est 50 µm, alors que celle obtenue à partir d'une solution synthétique et sous des conditions opératoires comparables est de 30 µm en moyenne.

Mots-clés : A1. Nucléation, A1. Séquestration du Carbone, B1. Carbonates de Magnésium, B1. Nesquehonite, B1. Hydromagnesite, B1. Serpentine.

Abstract

In an attempt to control and lessen greenhouse gases, carbonation is having a particular attention. Via carbonation, it is possible to control carbon dioxide (CO_2) emissions by using mining residues. This study focuses on the precipitation step of aqueous indirect carbonation of serpentine mining wastes using the actual carbonated solution. To our knowledge, studies of magnesium carbonates precipitation was based on synthetic solutions only, unlike the present study. Three solutions issued from the carbonation step with different concentrations were precipitated at temperatures ranging from 25 to 90 °C. The solution contains dissolved magnesium and inorganic carbon, as well as impurities initially present in the serpentine rock such as calcium and silica. Nesquehonite precipitated at reaction temperatures of 25, 40 and 50 °C. Hydromagnesite precipitated at 60, 70, 80 and 90 °C via transition from nesquehonite. The study showed that an increasing temperature accelerates the precipitation kinetics and fasten the transition period from nesquehonite to hydromagnesite. The investigation of the effect of the initial supersaturation showed that a higher supersaturation promotes a better reaction yield and consequently a better sequestration potential but lower supersaturation are better for crystal growth. However, supersaturation has no effect on the transition phenomenon from nesquehonite to hydromagnesite. Also, the grain size of the obtained minerals has a different range from those obtained at synthetic solutions. Nesquehonite's obtained average size was around 120 μm while nesquehonite's size issued from a synthetic solution, under relatively comparable operating conditions, was around 25 μm . Hydromagnesite's obtained average size was around 50 μm while hydromagnesite's size issued from a synthetic solution, under relatively comparable the same operating conditions, was around 30 μm .

Keywords: A1. Nucleation, A1. Carbon Sequestration, B1. Magnesium Carbonates, B1. Nesquehonite, B1. Hydromagnesite, B1. Serpentine.

3 DEUXIÈME ARTICLE

Solubility Products of Nesquehonite and Hydromagnesite Synthesized in an Indirect Aqueous Carbonation Procedure

Produit de solubilité de nesquehonite et d'hydromagnésite synthétisés dans le cadre d'un procédé de carbonatation aqueuse indirect

Auteurs :

**Sirine Guermech^a; Ilies Tebbiche^b; Lan-Huong Tran^c; Julien Mocellin^d; Guy Mercier^e; Louis-
César Pasquier^{f*}**

Soumis chez *Geochimica and Cosmochimica Acta* le 24 décembre 2021.

Contribution des auteurs :

L'étudiante, la principale auteure, a effectué le travail bibliographique pour évaluer les lacunes dans la littérature. Elle a élaboré le protocole expérimental, conduit les expériences et effectué les analyses et toute caractérisation nécessaire. Elle a enfin rédigé l'article et a effectué toute correction nécessaire suggérée. L'associée de recherche Lan-Huong Tran a assisté à quelques tâches d'analyses notamment la préparation des standards pour l'analyse ICP-AES, une étape délicate pour cette étude. Lan-Huong Tran a participé également dans la correction du manuscrit. Ilies Tebbiche a également participé à la correction de l'article et a contribué avec des commentaires utiles. Le directeur de recherche Louis César Pasquier a participé à la correction du manuscrit et l'a soumis au journal. Il a également supervisé l'avancement de cette étude. Le codirecteur de recherche Guy Mercier a participé à la correction du manuscrit.

Résumé

La séquestration du carbone est une technique prometteuse pour la réduction des gaz à effet de serre et pour la lutte contre les changements climatiques. Cette étude se concentre sur le procédé de carbonatation aqueuse indirecte du CO₂ et du magnésium extrait des déchets miniers de serpentine. Eventuellement, ce procédé aboutira à la formation de la nesquehonite et de l'hydromagnésite qui stockeront le carbone de façon sécuritaire et permanente. Étudier la solubilité de ces deux minéraux est vitale pour comprendre, évaluer et optimiser ce procédé. Le logarithme de solubilité de la nesquehonite à 30, 40 et 50 °C est respectivement, -6.02 ± 0.15, -6.09 ± 0.20, et -6.27 ± 0.21. Le logarithme de solubilité de l'hydromagnésite à 30, 40, 50 et 78.5 °C est respectivement, -37.41 ± 0.8, -37.83 ± 0.35, -38.09 ± 0.25, et -39.07 ± 0.23. Le produit de solubilité de la nesquehonite est inférieur aux valeurs reportées dans la littérature, probablement à cause de la différence en degré de cristallinité. La transition de la nesquehonite vers la dypingite ensuite vers l'hydromagnésite est notée durant les expériences de solubilité. Plus la température est haute, plus la transition est rapide. Finalement, cette étude nous permet de calculer correctement la sursaturation et par conséquent permet une compréhension adéquate de la cinétique de précipitation dans le cadre d'une carbonatation minérale aqueuse indirecte.

Mots-clés : carbonates de magnésium, nesquehonite, dypingite, hydromagnésite, produit de solubilité, séquestration du CO₂ séquestration, carbonatation.

Abstract

Carbon sequestration is a technique to promote the reduction of greenhouse gases and fighting global warming. This paper is interested in the indirect aqueous carbonation (IAC) of CO₂ and magnesium leached from serpentine that consequently produces nesquehonite and hydromagnesite as long-term storage minerals. Investigating the solubility of the latter minerals is of paramount importance to understanding, assessing, and optimizing the mentioned procedure. The logarithm of the solubility product of nesquehonite at 30, 40, and 50 °C is, respectively, -6.02 ± 0.15, -6.09 ± 0.20, and -6.27 ± 0.21. The logarithm of the solubility product of hydromagnesite at 30, 40, 50, and 78.5 °C is, respectively, -37.41 ± 0.8, -37.83 ± 0.35, -38.09 ± 0.25, and -39.07 ± 0.23. The solubility product of nesquehonite is remarkably lower than what is provided in the literature, probably due to a difference in the crystallinity degree. The transition from nesquehonite to dypingite to hydromagnesite was also noted during the solubility experiments. The higher the temperature, the faster the transition. Finally, this study enables the accurate calculation of supersaturation and, consequently, a more precise understanding of kinetics in an IAC.

Keywords: magnesium carbonates, nesquehonite, dypingite, hydromagnesite, solubility product, CO₂ sequestration, carbonation.

3.1 Introduction

Carbon weathering occurs naturally in rocks throughout geological scales. This phenomenon played an important role in reducing atmospheric carbon dioxide levels (Huijgen & Comans, 2003). Mineral carbonation, mentioned for the first time by Seifritz (1990), mimics the natural carbon sequestration by reacting bivalent cations and CO₂ to obtain carbonate minerals that safely and permanently store CO₂ (Huijgen & Comans, 2003). This technology has evolved and been investigated by many studies, e.g., (Assima et al., 2012; Assima et al., 2014a; Assima et al., 2014b; Béarat et al., 2006a; Domingo et al., 2006; Dunsmore, 1992; Eikeland et al., 2015; Goff & Lackner, 1998; Kakizawa et al., 2001; Khunthongkeaw et al., 2006; Kwon et al., 2011a; Lackner et al., 1995a; Maroto-Valer et al., 2005; Nduagu, 2008; Pasquier et al., 2014b; Pasquier et al., 2014c; Puthiya Veetil, 2014; Tebbiche et al., 2020; Teir et al., 2005; Teir et al., 2007a; Wang et al., 2019; Zevenhoven et al., 2006; Zevenhoven et al., 2013). Because precipitation is the main step during which carbon sequestration happens, understanding precipitation and all its related phenomena and parameters is of paramount importance. From this emerges the need to understand and study the solubility and, consequently, the solubility product and supersaturation of the minerals concerned. Many authors have investigated magnesium carbonate solubility, precipitation, stability, and their related aspects regarding the fact that magnesium-rich rocks (e.g., serpentine and olivine) are considered the best candidates for mineral carbonation due to their abundance and low cost (Sipilä et al., 2008). First, magnesium carbonate precipitation is strongly pathway-dependent and complex (Hänchen et al., 2008; Swanson et al., 2014). It is kinetically controlled rather than thermodynamically controlled, which explains why less stable species form before the most stable ones (Hänchen et al., 2008; Swanson et al., 2014). Artinite [MgCO₃ Mg(OH)₂ 3(H₂O)] forms at temperatures below 15 °C (Koenigsberger et al., 1999), while lansfordite [MgCO₃ 5H₂O] forms at temperatures below 10 °C (Hill et al., 1982). Nesquehonite [MgCO₃ 3H₂O] forms at temperatures of up to 52° C, then transforms into hydromagnesite [(MgCO₃)₄ Mg(OH)₂ 4(H₂O)] (Davies & Bubela, 1973; Hopkinson et al., 2012; Zhang et al., 2006). All the mentioned forms of magnesium carbonates are hydrated and appear before the most stable mineral, magnesite [MgCO₃]. This is attributed to the high dehydration energy of magnesium (Christ & Hostetler, 1970; Hänchen et al., 2008) and to the hydrated behavior of magnesium ions (Davies & Bubela, 1973). The precipitation of magnesium carbonates was intensively studied, within or without a mineral carbonation context (Cheng & Li, 2009; Cheng & Li, 2010a; Cheng & Li, 2010b; Cheng et

al., 2009; Hänchen et al., 2008; Hao & Du, 2009; Hariharan & Mazzotti, 2017; Hopkinson et al., 2012; Kwon et al., 2011b; U.-N. Berninger et al., 2014; Wang & Li, 2012b; Wang & Li, 2012c; Wang et al., 2008). The solubility of magnesium carbonate was investigated as well. Dong et al. (2008) studied the solubility and stability of nesquehonite in salts from 15 to 35 °C. It was found that in pure water and at temperatures where nesquehonite is stable, its solubility decreases with increasing temperature. Meanwhile, in a salted medium, the solubility increases. Dong et al. (2009) investigated the solubility of nesquehonite in mixed chloride electrolyte solutions from 25 to 35 °C. The study showed that solubility increases with MgCl₂ concentration due to the formation of MgHCO³⁺. Most studies investigated the solubility of nesquehonite and/or hydromagnesite synthetized from chemical reagents such as MgCl₂, MgCl₂-6H₂O, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, and NaHCO₃ in moderate to strong electrolyte solutions (Cheng & Li, 2010b; Dong et al., 2008; Dong et al., 2009; Hänchen et al., 2008; Harrison et al., 2019; Wang & Li, 2012a). However, it is well known that ionic strength has an important effect on solubility (Stephenson et al., 2011). Xiong (2011) studied the solubility product of natural hydromagnesite and synthetized hydromagnesite from brucite and carbon dioxide.

Discrepancies in the literature occur in the solubility product of nesquehonite and hydromagnesite, though they are relatively slight. At 25 °C, the logarithm of nesquehonite solubility product was reported to be -5.31 for Marion (2001), -5.27 for Harrison et al. (2019), and -5.09 for Cheng and Li (2010b), while the logarithm of hydromagnesite solubility product was reported to be -36.42 for Marion (2001), -37.08 for Gautier et al. (2014), and -40.81 for Wang and Li (2012b). Thus, the solubility product varies from one system to another. During our experiments, magnesium carbonate solutions precipitated even below saturation levels were reported in the literature (calculated using data available in the literature), even at temperatures as low as 10 °C. This suggests that these values are not accurate for our system. For this reason, it becomes necessary to determine the solubility product of nesquehonite and hydromagnesite synthetized via a carbonation procedure to accurately the system's supersaturation. In this regard, the aim of this study is to determine the solubility product of both nesquehonite and hydromagnesite issued from an aqueous indirect carbonation procedure and to assess its particularities in comparison to other studies.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Nesquehonite and hydromagnesite synthesis

An indirect aqueous carbonation procedure was employed to synthesize both nesquehonite and hydromagnesite. The method is studied and detailed in [Pasquier et al. \(2014a\)](#), [Pasquier et al. \(2014b\)](#), and [Mercier et al. \(2016\)](#). Serpentine residues were brought from southern Quebec, Canada—precisely, in the old Thetford mine of chromite. Serpentine was heat-treated at 650 °C for 30 minutes and ground to 10 µm. A 10 wt% serpentine slurry was carbonated by a 100% CO₂ flue gas at 80 PSI at room temperature and a stirring speed of 600 rpm in a 4L Parr reactor, model 4550 (Parr Instrument Company®, Moline, Illinois). A *ParrCom* recorder monitored the parameters. After 30 minutes of carbonation, the solution was vacuum filtered by a Whatman 934-AH glass microfiber filter at a pore size = 1.5 µm. Two solutions were prepared following the later steps. For nesquehonite synthesis, the solution was precipitated at 40 °C for one hour to avoid a potential transition to hydromagnesite. For hydromagnesite synthesis, the solution was precipitated at 80 °C for 6 hours to ensure the complete transition to hydromagnesite. The obtained minerals were dried at room temperature, then gently ground using an agate mortar.

The mineral phase of the synthesized minerals was confirmed by XRD analysis. At 40 °C, the mineral obtained is nesquehonite (see [Erreur ! Source du renvoi introuvable](#).Figure 3-1a). The XRD patterns of nesquehonite (PDF-96-900-7550) correspond to the chemical formula of MgCO₃ 3H₂O. At 80 °C, the mineral obtained is hydromagnesite (see Figure 3-1b). The XRD patterns of hydromagnesite (PDF-96-900-7621) correspond to the chemical formula of (MgCO₃)₄ Mg(OH)₂ 4(H₂O), knowing that heavy hydromagnesite (MgCO₃)₄ Mg(OH)₂ 5(H₂O) synthesis can occur ([Botha & Strydom, 2001](#)).

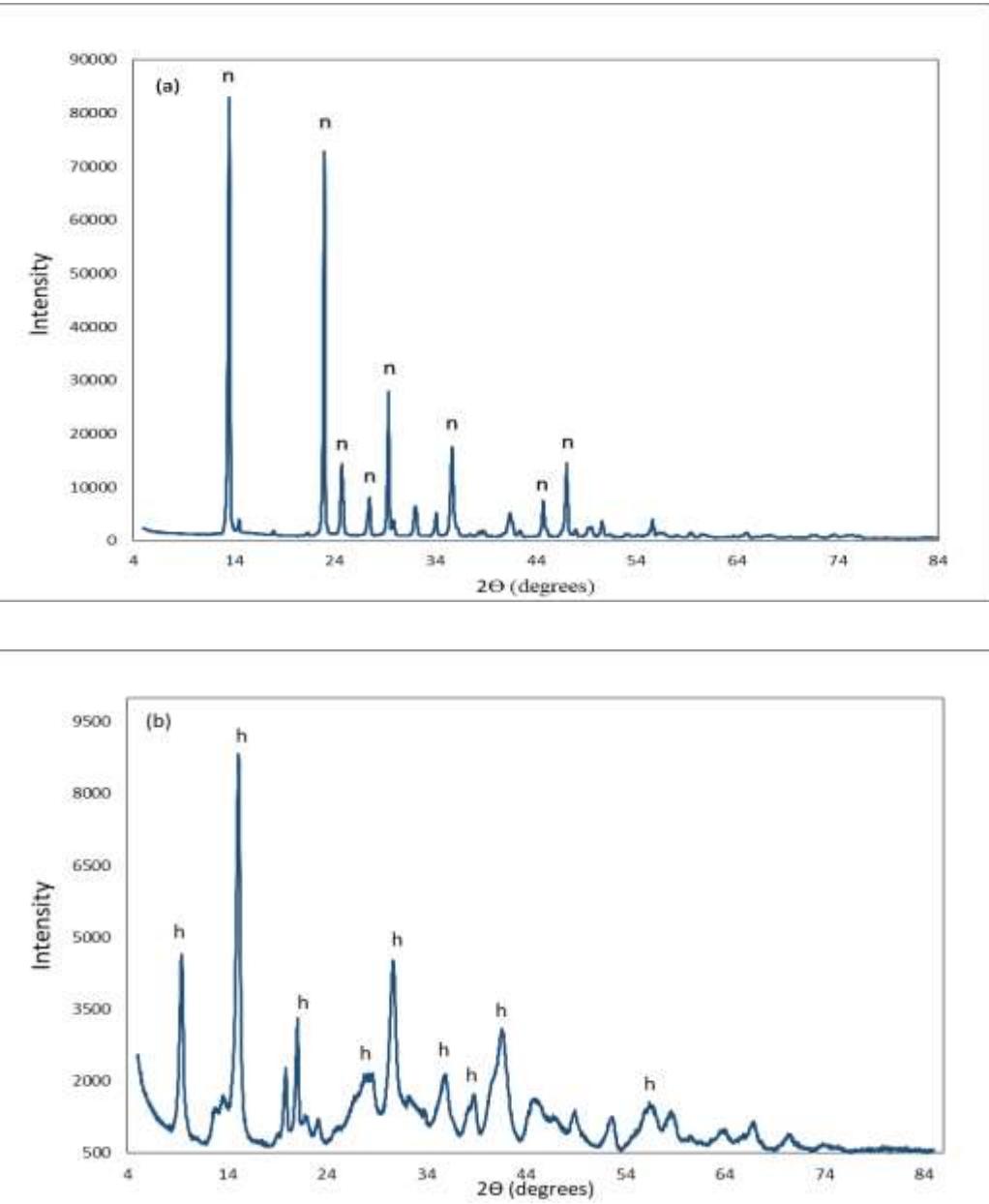


Figure 3-1 XRD patterns of the synthetized mineral via the carbonation procedure.

(a) Nesquehonite synthetized at 40 °C. (b) Hydromagnesite synthetized at 80 °C.
n stands for major peaks of nesquehonite, h stands for major peaks of hydromagnesite.

3.2.2 Solubility experiments

Both nesquehonite and hydromagnesite solubility were investigated at 30, 40, 50, and 78.5 °C. The duration of tests was set to no longer than 72 hours. Falcon tubes were used in the experiments. They were filled to the top to avoid any space that could trigger gas exchange. Each tube contained 60 ml of deionized water (18.2 MΩ cm) and was heated to the studied temperature. Once the temperature was reached, 0.6 g of the targeted mineral was added. The tubes were carefully sealed and quickly introduced into a controlled environment shaker, type New Brunswick Scientific, model G25. The temperature was kept steady during all the experiments. No withdrawal was operated from tubes and each one consisted of an experimental point. This approach was followed because withdrawing subsamples from the tubes themselves led to unsuccessful previous experiments. The reason is that headspace was consequently generated and, certainly, gas exchanges took place. The equilibrium was never reached and nesquehonite transformed to hydromagnesite without passing by equilibrium, even if those tests were followed in a 20-day period.

After a tube was retrieved from the heated shaker, the pH was measured. Samples were filtered by a 0.20 µm membrane and kept for dissolved inorganic carbon (DIC) and ICP analysis. The solid phase was dried at room temperature and stored in a desiccator, then quickly analyzed by X-ray diffraction. (Ovens or dryers were avoided to sidestep any potential transition of the mineral.) All the tests were run in triplicate. The displayed results are the average of the triplicates. Their standard deviation is provided in the appendix.

3.2.3 Samples characterisation

The pH was measured using a XL600 Accumet Fisher Scientific multimeter with a double-junction ColeParmer electrode with an Ag/AgCl reference cell with a precision of 0.01 to 0.02 pH units. The pH probe was equipped with a temperature sensor and was able to precisely measure pH according to the solution temperature.

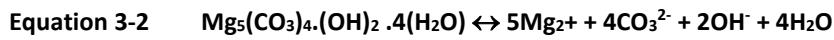
DIC was analysed using a carbon analyser Shimadzu VCPH with a detection limit of 5 µg/L. the uncertainty of measurement didn't exceed 1%. Inductively Coupled Plasma Spectrometry of Emission (ICP-AES, Varian Vista AX CCD Simultaneous ICP-AES, Palo-Alto, CA, USA) was employed

for the chemical characterisation of the samples, acidified by 5% HNO₃. The detection limit was 4.10 10⁻⁷ mol.L⁻¹.

Solids were characterised by XRD analysis, using an Aeris research edition, Malvern PANalytical diffractometer with Cu anode.

3.2.4 Solubility product calculation

Considering the following dissociation reaction of nesquehonite and hydromagnesite respectively,



The solubility product can be obtained for nesquehonite K_{sp-nesq} as follows

Equation 3-3 $K_{sp-nesq} = (a_{eqMg^{2+}}) \cdot (a_{eqCO_3^{2-}}) \cdot (a_{eqH_2O})^3$

And the solubility product of hydromagnesite K_{sp-hydrom} can be obtained as follows

Equation 3-4 $K_{sp-hydrom} = a_{eqMg^{2+}}^5 \cdot a_{eqCO_3^{2-}}^4 \cdot a_{eqOH^-}^2 \cdot a_{eqH_2O}^4$

Hence, supersaturation of nesquehonite S_{nesq} and hydromagnesite S_{hydrom} can be obtained via the following equations:

Equation 3-5 $S_{nesq} = \frac{a_{Mg^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} \cdot a_{H_2O}^3}{K_{sp-nesq}}$

Equation 3-6 $S_{hydrom} = \frac{a_{Mg^{2+}}^5 \cdot a_{CO_3^{2-}}^4 \cdot a_{OH^-}^2 \cdot a_{H_2O}^4}{K_{sp-hydrom}}$

Geochemical modeling, speciation, ionic strength, and the calculation of the coefficient of all ion activities (Debye-Hückel model) were performed by PHREEQC V3 ([Parkhurst & Appelo, 2013](#)) using the IInI database.

3.3 Results

The ionic strength of all nesquehonite solubility experiments at all temperatures did not exceed 0.01 M. The ionic strength of the hydromagnesite solubility experiments at all temperatures did not exceed 0.0038 M.

The concentration and activity coefficient of the species considered in the calculation of the solubility product of nesquehonite and hydromagnesite, pH, and mineralogy during the experiments are provided, respectively, in Table 3-1 and Table 3-2 considering the formation medium of nesquehonite and hydromagnesite, where various impurities (e.g., iron, sodium, potassium, chlorine) are present, even in slight amounts, the concentration of various elements was tracked. Only magnesium, silica, and calcium were above the detection limits. The concentration of CO_3^{2-} was calculated by PHREEQC V3 after analysis of the total DIC by a carbon analyzer.

3.3.1 Nesquehonite solubility

At 30 °C, the dissolution experiment lasted 50 hours. Equilibrium was reached after 5 hours (Table 3-1) and lasted until the 27th hour. XRD patterns at 31 hours showed weak peaks of dypingite, indicating the beginning of the transition. The dypingite peaks continued to rise until the end of the experiment, set to 50 hours, while nesquehonite was still present. From 5 to 27 hours, all the activities of the concerned ions were considered at equilibrium. Hence, their average was used to retrieve the solubility product of nesquehonite.

At 40 °C, equilibrium was reached after two hours of dissolution and lasted until 12 hours. Then, at 22 hours, XRD analysis showed the considerable presence of dypingite. Both dypingite and nesquehonite co-existed in the solution from 22 to 30 hours. At 72 hours, the minerals revealed that hydromagnesite was the sole mineral phase. Activity coefficients from 2 to 12 hours were considered at equilibrium and averaged to retrieve the solubility product of nesquehonite.

At 50 °C, equilibrium was reached at 2 hours and resisted until 5 hours. In the 7th hour, despite the sole presence of nesquehonite, the solution drifted from equilibrium. At the 22nd hour, dypingite peaks appeared in the corresponding XRD patterns. At 22 and 48 hours, a sharp drop in magnesium and carbonate ions, as well as pH, was noted. This is probably due to the transition to dypingite. It highlights that dypingite forms according to a dissolution/precipitation phenomenon.

In the end, activity coefficients from 2 to 5 hours were considered to obtain the solubility product of nesquehonite.

At 78.5 °C, the solubility experiment lasted only 6.5 hours. Dypingite was the only mineral phase at only 15 minutes at this temperature. After 6 hours at 78.5 °C, hydromagnesite was detected and was the sole present mineral phase. Thus, none of the activities obtained at 78.5 °C can be used to retrieve the nesquehonite solubility product.

Table 3-1 Chemical composition, activity coefficient of the concerned chemical species, pH and mineralogy at the selected reaction time of $K_{sp\text{-nesq}}$ experiments. nesq stands for nesquehonite, dyp stands for dypingite, hyd stands for hydromagnesite.

Time h	[Mg ²⁺] 10^{-3} mol.L ⁻¹	[CO ₃ ²⁻] 10^{-4} mol.L ⁻¹	[Ca ²⁺] 10^{-5} mol.L ⁻¹	SiO ₂ 10^{-4} mol.L ⁻¹	pH ± 0.02	a _{Mg2+} $\times 10^{-3}$	a _{CO32-} $\times 10^{-4}$	a _{H2O} $\times 10^{-4}$	Mineralogy
30°C									
1	7.08	3.33	3.61	1.68	10.411	4.98	1.99	0.996	nesq
4	7.57	3.27	3.17	1.65	10.293	4.82	1.97	0.996	nesq
5*	7.80	3.01	3.37	1.67	10.121	4.95	1.80	0.997	nesq
12*	7.80	2.63	2.92	1.67	9.724	4.67	1.88	0.998	nesq
22*	7.20	2.57	2.87	1.36	9.693	5.47	1.87	0.998	nesq
23*	7.33	2.48	2.67	1.25	9.598	5.33	1.83	0.998	nesq
24*	7.60	2.29	3.63	1.86	9.661	5.20	1.86	0.998	nesq
26*	7.87	2.71	3.61	1.24	9.822	5.15	1.88	0.998	nesq
27*	8.13	2.98	3.16	1.99	9.650	5.11	1.76	0.998	nesq
31	7.98	1.74	2.98	1.22	9.473	5.04	1.30	0.998	nesq+ dyp
48	7.78	1.18	2.95	1.61	9.535	4.93	1.31	0.998	nesq+ dyp
50	7.42	1.37	2.92	1.65	9.510	4.74	1.20	0.998	nesq+ dyp

40°C									
1	9.39	2.95	3.57	1.14	9.967	5.72	1.68	0.995	nesq
2*	7.85	2.84	3.07	1.51	9.998	4.92	1.68	0.996	nesq
3*	8.02	2.83	3.43	1.56	9.886	5.02	1.67	0.996	nesq
5*	8.22	2.74	2.90	1.56	9.723	5.12	1.61	0.996	nesq
6*	7.96	2.68	2.77	1.55	9.750	4.98	1.58	0.996	nesq
8*	7.95	2.64	2.58	1.25	9.920	4.65	1.64	0.996	nesq
12*	7.82	2.87	2.84	1.88	9.880	4.82	1.70	0.996	nesq
22	9.88	2.17	2.31	1.09	9.860	5.34	0.95	0.996	nesq+ dyp
23	9.09	1.91	2.92	1.09	9.780	5.43	0.98	0.996	nesq+ dyp
24	9.19	1.85	3.39	1.05	9.699	5.54	0.98	0.996	nesq+ dyp
30	8.28	1.92	3.53	1.10	9.691	6.43	0.98	0.996	nesq+ dyp
48	8.51	1.71	2.97	1.17	9.256	6.43	0.88	0.996	nesq+ dyp
72	9.99	1.47	2.20	1.10	9.280	5.04	0.82	0.996	nesq+ dyp
50°C									
1	6.32	1.88	2.31	6.66	9.888	4.08	1.16	1	nesq
2*	5.97	2.49	5.57	2.49	10.053	3.66	1.56	1	nesq
2.5*	6.41	2.34	6.41	2.34	9.660	4.13	1.43	1	nesq

4*	6.47	1.72	6.47	2.72	9.699	4.17	1.05	1	nesq
5*	6.40	1.60	6.40	2.60	9.688	4.13	1.06	1	nesq
7	5.93	2.68	5.93	2.68	9.814	3.86	1.66	1	nesq
12	5.93	0.68	1.31	3.32	8.912	0.08	0.93	1	nesq+ dyp
22	0.13	0.03	1.25	3.06	8.900	0.07	0.92	1	nesq+ dyp
48	0.15	0.03	1.25	3.49	8.892	0.07	0.91	1	nesq+ dyp
78.5°C									
0.25	12.00	0.32	2.73	6.66	7.883	6.67	0.16	1	dyp
0.75	11.18	0.26	2.59	6.93	7.825	6.31	0.14	1	dyp
1.25	11.35	0.28	3.70	6.95	7.832	6.38	0.14	1	dyp
1.75	9.78	0.20	2.83	6.93	7.705	5.65	0.11	1	dyp
2	12.02	0.28	2.67	6.93	7.789	6.67	0.14	1	dyp
3	11.97	0.31	3.47	6.93	7.836	6.65	0.16	1	dyp
3.5	9.29	0.20	3.83	6.93	7.702	5.42	0.11	1	-
4	12.18	0.23	2.69	6.93	7.712	6.75	0.12	1	-
6	11.7	0.3	3.90	6.93	7.789	6.51	0.14	1	hyd
6.5	11.2	0.3	3.90	6.15	7.789	7.01	0.14	1	hyd

* Indicates equilibrium time. The correspondent values were considered to calculate the solubility product.

Using Equation 3-3, the solubility products of nesquehonite were calculated from the equilibrium data provided in Table 3-1. The logarithm of the solubility product of nesquehonite at 30, 40, and 50 °C is, respectively, -6.02 ± 0.15 , -6.09 ± 0.20 , and -6.27 ± 0.21 .

3.3.2 Hydromagnesite solubility

Unlike the case of nesquehonite, no transition was observed, and the mineral phase was verified to be hydromagnesite during all the solubility experiments.

At 30 °C, the solubility tests lasted 50 hours. Equilibrium was reached after 4 hours of dissolution and was sustained until the end of the experiment. Consequently, data obtained from 4 to 50 hours are considered in the calculation of $K_{sp\text{-hydrom}}$.

At 40 °C, equilibrium was reached after 3 hours of dissolution and continued until 48 hours of dissolution. Data obtained from 3 to 48 hours are used in the calculation of $K_{sp\text{-hydrom}}$.

At 50 °C, equilibrium was reached after 2 hours and lasted until the end of the experiment, which was 72 hours. Therefore, data obtained from 2 to 72 hours are used in the calculation of $K_{sp\text{-hydrom}}$.

At 78.5 °C, equilibrium was reached after just 1 hour of dissolution and was sustained until 73 hours. Likewise, data obtained from 1 to 73 hours are used to calculate $K_{sp\text{-hydrom}}$.

Using Equation 3-4, the solubility product of hydromagnesite was calculated and averaged from the data at equilibrium provided in Table 3-2. The solubility product of hydromagnesite at 30, 40, 50, and 78.5 °C is, respectively, -37.41 ± 0.8 , -37.83 ± 0.35 , -38.09 ± 0.25 , and -39.07 ± 0.23 . The results are displayed in Table 3-4.

Table 3-2 Chemical composition, activity coefficient of the concerned chemical species, pH and mineralogy at the selected reaction time of $K_{sp\text{-hydrom}}$ experiments. hyd stands for nesquehonite

Time h	[Mg ²⁺] $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$	[CO ₃ ²⁻] $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$	[Ca ²⁺] $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$	SiO ₂ $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$	pH ± 0.02	$a_{\text{Mg}^{2+}}$ $\times 10^{-4}$	$a_{\text{CO}_3^{2-}}$ $\times 10^{-5}$	a_{OH^-}	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	Mineralogy
30 °C										
1	1.19	1.03	2.35	1.68	10.606	9.53	8.10	5.61	1	hyd
2	1.16	0.73	2.11	1.21	10.174	9.38	5.84	2.08	1	hyd
4*	1.41	0.87	2.31	1.41	10.266	11.18	6.83	2.57	1	hyd
5*	1.61	0.92	2.95	1.15	10.383	13.29	7.06	3.36	1	hyd
20*	1.63	0.74	2.64	1.40	10.083	13.46	5.65	1.68	1	hyd
22.5*	1.51	1.25	2.48	1.85	10.373	11.83	9.63	3.28	1	hyd
23.5*	1.66	1.32	2.48	1.17	10.373	11.50	10.21	3.28	1	hyd
24*	1.61	1.31	2.65	1.48	10.287	11.13	10.22	2.69	1	hyd
28*	1.59	1.51	2.27	1.42	10.558	11.68	11.65	2.69	1	hyd
31*	1.63	1.37	2.55	1.95	10.423	12.71	10.51	3.68	1	hyd
50*	1.69	1.34	2.22	1.78	10.478	12.34	15.10	3.21	1	hyd
40 °C										
1	0.93	0.99	3.46	2.02	10.520	7.41	7.94	5.25	1	hyd
2	1.53	0.87	4.09	2.61	10.279	11.75	6.61	9.15	1	hyd
3*	1.04	1.18	2.97	2.16	10.339	8.32	9.33	6.03	1	hyd
4*	1.10	0.15	2.95	2.94	10.272	8.71	9.55	5.17	1	hyd
5*	1.24	0.15	3.86	2.65	10.211	9.77	9.12	4.49	1	hyd
6*	1.57	0.19	4.08	2.68	10.197	12.30	9.33	4.35	1	hyd
7*	1.12	0.14	3.36	2.84	10.229	9.13	9.55	4.68	1	hyd

12*	1.21	1.24	2.45	2.15	10.212	9.55	9.77	4.50	1	hyd
24*	1.19	0.94	3.27	2.68	10.265	9.33	9.41	5.09	1	hyd
48*	1.18	0.91	2.55	2.84	10.164	9.33	9.24	5.03	1	hyd
50 °C										
1	1.29	1.06	3.07	2.65	10.202	10.10	8.35	6.40	1	hyd
3*	1.30	1.08	2.82	2.68	10.092	10.10	6.89	4.80	1	hyd
7*	1.33	0.89	2.65	2.06	9.973	10.44	6.88	4.87	1	hyd
21*	1.35	1.00	2.85	2.07	9.913	10.57	7.73	4.24	1	hyd
48*	1.35	0.15	2.85	2.68	9.817	10.50	7.79	4.46	1	hyd
72*	1.30	0.14	2.98	2.18	9.979	10.60	7.80	4.47	1	hyd
78.5 °C										
0.45	1.27	0.51	12.73	5.08	9.407	9.84	3.87	5.25	1	hyd
1*	1.40	0.53	14.07	5.34	9.328	10.74	4.02	9.15	1	hyd
2*	1.51	0.51	15.07	5.14	9.341	11.47	3.84	6.03	1	hyd
4*	1.42	0.52	14.15	5.22	9.370	10.84	3.93	5.17	1	hyd
5*	1.36	0.45	13.61	4.53	9.333	10.48	3.43	4.49	1	hyd
7*	1.40	0.48	14.03	4.78	9.308	10.78	3.61	4.35	1	hyd
14*	1.34	0.56	13.43	5.60	9.384	10.33	4.24	4.68	1	hyd
20*	1.35	0.47	13.48	4.70	9.322	10.39	3.56	4.50	1	hyd
24*	1.52	0.51	15.24	5.08	9.304	11.60	3.79	5.09	1	hyd
48*	1.36	0.72	13.61	7.19	9.334	10.44	5.43	4.03	1	hyd
73*	1.42	0.50	14.24	5.00	9.310	10.92	3.77	3.97	1	hyd

* Indicates equilibrium time. The correspondent values were considered to calculate the solubility product.

3.4 Discussion

3.4.1 Comments on solubility product of nesquehonite and its transition into dypingite

3.4.1.1 Solubility product of nesquehonite

The solubility products of nesquehonite at the studied temperatures are plotted in Figure 3-2 and summarized in Table 3-3, along with the solubility products of nesquehonite reported in the literature. Comparing the solubility product of nesquehonite to those in the literature, an important discrepancy is noted. While all the reported values in the literature are in good agreement with one another, the present study shows a lower solubility product. The method followed in this work is similar to the one employed by Harrison et al. (2019). Nevertheless, at 35 °C, the latter authors obtained a solubility product of $\log K_{sp-nesq} = -5.34 \pm 0.04$, while in the present study, $\log K_{sp-nesq} = -6.06$ (the latter is extrapolated from the plot of Figure 3-2).

These results indicate that the nesquehonite synthesized in the present study is less soluble. As mentioned before, minerals in this study are synthesized via an aqueous indirect carbonation procedure of CO₂ gas feed and magnesium leached from serpentine. The difference in $K_{sp-nesq}$ can be attributed to the medium of formation of the mineral: (1) weak electrolyte solution in the present study versus relatively strong electrolyte solutions in the literature and (2) the absence of salt while synthesizing the mineral in the present study versus its presence in literature. This may lead to differences in the degree of crystallinity. The latter can be a major cause of the discrepancies in the solubility of nesquehonite. Also, Dong et al. (2008) stated that the solubility of nesquehonite increases in a salted medium. In addition, Dong et al. (2009) stated that the solubility of nesquehonite increases with MgCl₂ concentration due to the formation of MgHCO³⁺. These two facts explain why our solubility product of nesquehonite is lower. Our nesquehonite was synthesized in a weak electrolyte solution and dissolved in a salt-free environment. Combined, all the aforementioned provides a reasonable explanation for the low $K_{sp-nesq}$ in comparison to that in the literature.

Table 3-3 Nesquehonite solubility product of nesquehonite versus other values reported in literature.

Temperature (°C)	Log Ksp	Reference
30	-6.02 ± 0.15	The present study
40	-6.09 ± 0.20	
50	-6.27 ± 0.21	
25	-5.01	Linke and Seidell (1958)
30	-5.32	Marion (2001)
40	-5.27	
50	-5.16	
25	-4.98	Hänchen et al. (2008)
30	-5.15	Cheng and Li (2010b)
30	-5.34	Wang and Li (2012a)
40	-5.45	
50	-5.56	
5	-5.03 ± 0.13	Harrison et al. (2019)
25	-5.27 ± 0.15	
35	-5.34 ± 0.04	

From Figure 3-2, it is noted that the slope of the curve of the present work is too close to those of Harrison et al. (2019), Wang and Li (2012a), and Cheng and Li (2010b). This indicates that our $K_{sp\text{-}nesq}$ shows the same behavior and tendencies with temperature variation.

The solubility product of nesquehonite can be obtained from the following empirical equation, derived from the plot of Figure 3-2. Equation 3-7 can be used to extrapolate the solubility product of nesquehonite of temperatures close to or within the investigated range.

Equation 3-7 $\log K_{sp\text{-}nesq} = \frac{1.26 \cdot 10^3}{T} - 10.15$, T in kelvin

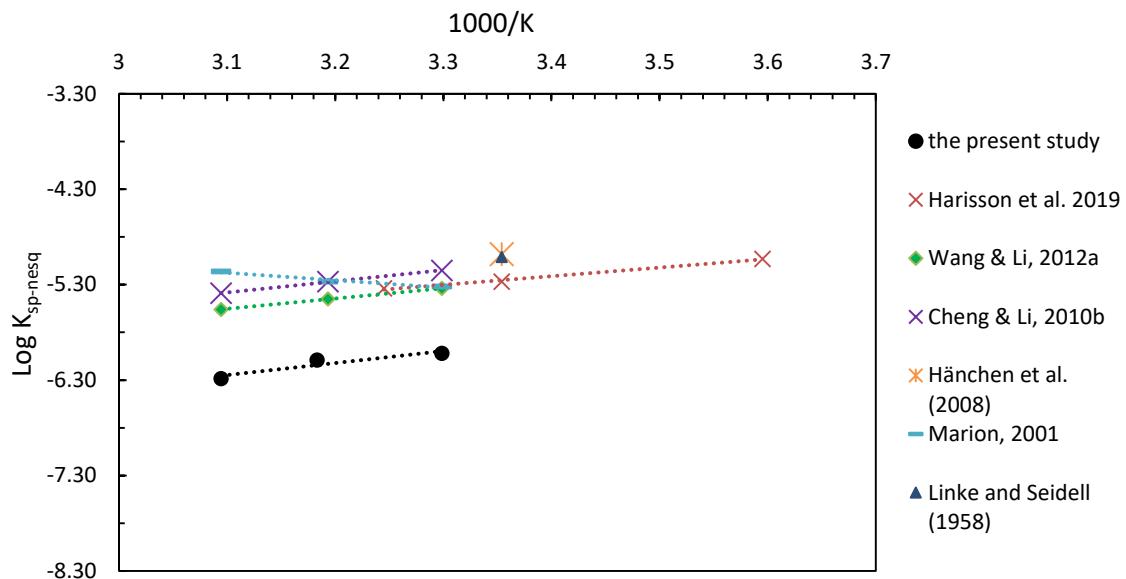


Figure 3-2 The logarithmic of solubility product of nesquehonite versus the reciprocal temperature of the present study and other values reported in literature.

3.4.2 Transition of nesquehonite to dypingite to hydromagnesite

At 40 °C, dypingite appeared after only 22 hours and pH dropped from 22 to 72 hours. At 50 °C, 12 hours was sufficient for dypingite formation. The latter was accompanied by a sharp drop in the solution concentration and pH. Finally, at 78.5 °C, the transition was so fast that it could not be tracked; 15 minutes was sufficient for the total transformation of nesquehonite to dypingite. It can be concluded that an increase in temperature speeds up fasten the transition point and transition period. Thus, the higher the temperature, the faster the transition. pH at 0 time for the tests performed at 78.5 °C was an average of 9.98; when the dypingite was fully formed, the pH dropped to an average of 7.78. The formation of hydromagnesite lowered the pH values even more. The tendency for pH to drop at the formation of dypingite indicates a drop in bicarbonate ion concentration. Generally, this drop is coupled to another drop in magnesium concentration. This phenomenon suggests that the nesquehonite-to-dypingite-to-hydromagnesite transition occurs via a dissolution/reprecipitation process. Throughout all the experiments, hydromagnesite resisted high temperatures, suggesting that it is more stable than nesquehonite.

3.4.3 Comments on solubility product of hydromagnesite

The solubility product of hydromagnesite data is plotted in Figure 3-3 and presented in Table 3-4 along with solubility products reported in the literature. Data provided in Table 3-4 show that $K_{sp\text{-hydrom}}$ is in good agreement with what the literature reports. However, slight discrepancies are present and are due to the crystallinity of the mineral and its formation and dissolution medium.

Table 3-4 Solubility product of hydromagnesite of the present study versus other values reported in literature.

Temperature (°C)	Log Ksp	Reference
30	-37.41 ± 0.8	The present study
40	-37.83 ± 0.35	
50	-38.09 ± 0.25	
78.5	-39.07 ± 0.23	
25	-39.51	Koenigsberger et al. (1999)
30	-36.73	Marion (2001)
40	-37.32	
50	-37.87	
78.5	-39.27	
25 (Synthetic hydromagnesite)	-39.58 ± 0.72	Xiong (2011)
25 (Natural hydromagnesite 1)	-41.56 ± 0.40	
25 (Natural hydromagnesite 2)	-42.70 ± 0.59	
30	-37.08	Wang and Li (2012c)
40	-37.67	
50	-38.22	
78.5	-39.62	
30	-37.65	Wang and Li (2012b)
40	-38.29	
50	-38.93	
78.5	-40.72	
25	-37.08 ± 0.5	Gautier et al. (2014)
50	-38.95 ± 0.54	

A comparison is also provided in Figure 3-3. The curve reflects that $K_{sp\text{-hydrom}}$ of the present study is within the range of the literature values but highlights, from the slope inclination, that solubility behavior according to temperature is slightly different from what other authors reported. This difference is reflected in the enthalpy of reaction ΔH_r^0 and will be discussed in 4.3.

From Figure 3-3, the solubility product of hydromagnesite can be obtained from the following empirical equation:

$$\text{Equation 3-8} \quad \log K_{sp\text{-nesq}} = \frac{3.38 \cdot 10^3}{T} - 50.42, \text{ T in kelvin}$$

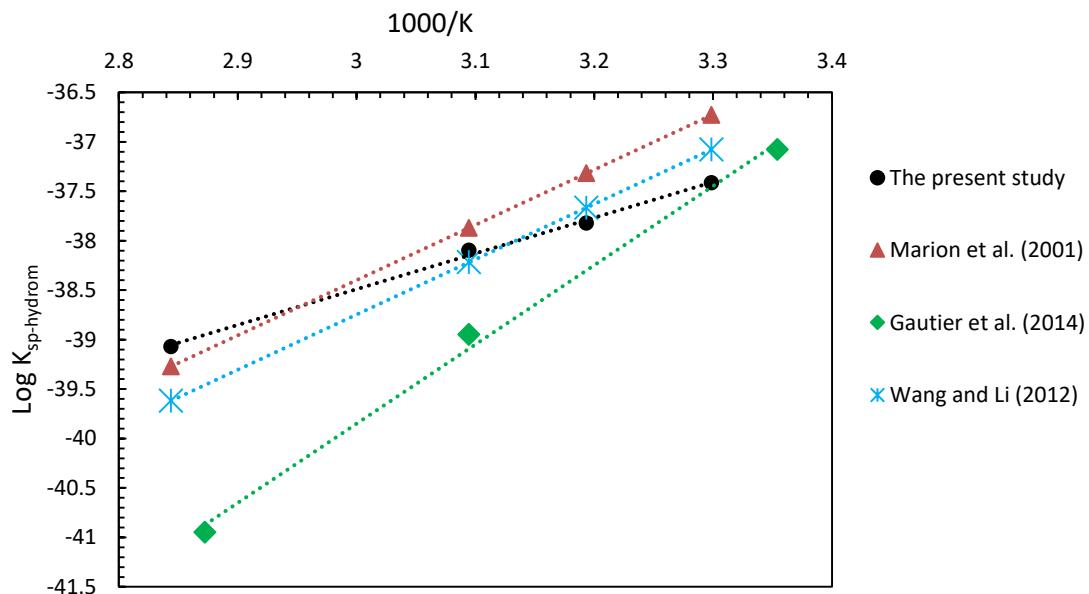


Figure 3-3 The logarithmic of solubility product of hydromagnesite versus the reciprocal temperature of the present study and other values reported in literature.

3.4.4 Standard states properties of magnesium carbonates

To further assess the obtained results and to compare and discuss, nesquehonite and hydromagnesite standard states properties at 25 °C and 1 bar were calculated from the solubility product obtained. The

free Gibbs energy of reaction is calculated via the following equation using the solubility product from Equation 3-10 and Equation 3-11 at 25 °C.

Equation 3-9 $\Delta G_r^0 = -RT \ln(K_{sp})$

With T being the temperature in kelvin and R the ideal gas constant, R= 8.134 J.mol.K⁻¹. The free Gibbs energy of formation of nesquehonite was obtained from the following:

Equation 3-10 $\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0(\text{mineral}) - \Delta G_f^0(\text{mineral elements})$

The enthalpy of reaction ΔH_r^0 was obtained from the slope of the plot of Figure 3-2 and Figure 3-3. The enthalpy of formation ΔH_f^0 was obtained via the following equation

Equation 3-11 $\Delta H_r^0 = \Delta H_f^0(\text{mineral}) - \Delta H_f^0(\text{mineral elements})$

These calculations were used for both nesquehonite and hydromagnesite. $\Delta G_f^0(\text{mineral elements})$ account for the standard states of the aqueous species (involved in Equation 3-1 and Equation 3-2) listed in Table 3-5.

Table 3-5 Standard state properties at 25 °C and 1 bar of aqueous species involved in the formation nesquehonite and hydromagnesite.

	ΔG_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	ΔH_f^0 (kJ.mol ⁻¹)	Reference
H ₂ O	-237.13	-285.83	Wagman et al. (1982)
OH ⁻	-157.24	-10.75	Wagman et al. (1982)
HCO ₃ ⁻	-586.77	-691.99	Wagman et al. (1982)
CO ₃ ²⁻	-527.98	-675.24	Shock et al. (1997)
Mg ²⁺	-453.98	-465.96	Shock et al. (1997)

Table 3-6 Standard state properties at 25 °C and 1 bar of nesquehonite in this study and in literature.

(kJ.mol ⁻¹)	The present study *	Harrison et al. (2019)	Wateq database (Truesdell & Jones, 1974)	Carbfix database Voigt et al. (2018)	Robie and Hemingway (1973)
ΔH_r^0	-23.39	-17.17	-24.22	-36.14 [‡]	-
ΔG_r^0	33.83	30.10	33.80 [‡]	30.04	-
ΔH_f^0	-2032.49	-1981.50	-1974.44 [‡]	-1977.25 [‡]	-1981.5 ± 0.5
ΔG_f^0	-1727.18	-1723.45 ± 0.8	-1727.15 [‡]	-1723.39	-1724.0 ± 0.5

*calculated from the available data in the correspondant database using data in Table 3-5.

As seen in Table 3-6, the standard state properties of nesquehonite are in good agreement with what is reported in literature. Examining Figure 3-2 and the slope of the present studies and those of Cheng and Li (2010b), Wang and Li (2012a) and Harrison et al. (2019), it is found that the solubility curves are parallel and the slope are very close. It can be concluded that, despite the differences in the solubility product, these minerals show the same behaviour and tendencies with changes in temperature, which also explains the good agreement of standard state properties with those reported in literature.

Table 3-7 Standard state properties at 25 °C and 1 bar of hydromagnesite in this study and in literature.

Standard state properties (kJ.mol ⁻¹)	The present study *	Gautier et al. (2014)	Wateq database Truesdell and Jones (1974)	Carbfix database Voigt et al. (2018)	Robie and Hemingway (1973)	Koenigsberger et al. (1999)	Xiong (2011)
ΔH_r^0	-69.10	-287.80	-218.40	-289.70°	-	-	-
ΔG_r^0	212.01	211.64°	211.24	176.12	-	225.51°	225.97°
ΔH_f^0	-6845.92	-5886.13°	-6121.73°	-6814.86°	-6514.90	-	-
ΔG_f^0	-5856.83	-5855.60	-5541.58°	-5506.46	-5846.20	-5870.20	-5878.0

* Calculated from data available in the correspondant reference using data in Table 3-5

As for hydromagnesite, the standard state properties (ΔG_r^0 , ΔH_r^0 , and ΔG_f^0) listed in Table 3-7 are all in good agreement, except for the enthalpy of reaction of hydromagnesite ΔH_r^0 , which is found to be -69.10 kJ.mol⁻¹ and is 4 to 2 times higher than ΔH_r^0 of the references cited in Table 3-7. Examining Figure 3-3 and the slope of the hydromagnesite solubility of the present study, it can be noted that slope is different, even if in good agreement concerning the solubility product values. The solubility response of our hydromagnesite to temperature change is more accentuated than what is reported in the literature. The latter explains the difference in the enthalpy of reaction.

3.5 Conclusion

The solubility product of nesquehonite and hydromagnesite varies from one system to another and discrepancies occur, no matter how slight. Also, during the precipitation of nesquehonite and hydromagnesite within our process of mineral carbonation, it was noted that precipitation occurred far below the solubility reported in the literature. These facts aroused our need to determine the solubility product of nesquehonite and hydromagnesite synthetized within a mineral carbonation operation.

The solubility experiments were conducted in deionized water with weak ionic strength, as these minerals are also synthetized in solution with weak ionic strength.

The transition from nesquehonite to hydromagnesite depends on the temperature, as a higher temperature accelerates the transition point and shortens the transition period. The transition itself occurs by forming the dypingite as an intermediate phase between nesquehonite and hydromagnesite.

During high-temperature experiments, only hydromagnesite resisted and remained intact, suggesting that hydromagnesite is more stable than nesquehonite. Within a carbon sequestration context, the stability of the target minerals is of paramount importance, as it will ensure the safe long-term storage of carbon.

The logarithm of the solubility product of nesquehonite at 30, 40, and 50 °C is, respectively, -6.02 ± 0.15 , -6.09 ± 0.20 , and -6.27 ± 0.21 . The solubility product of hydromagnesite at 30, 40, 50, and 78.5 °C is, respectively, -37.41 ± 0.8 , -37.83 ± 0.35 , -38.09 ± 0.25 , and -39.07 ± 0.23 . Accurate calculation of the solubility product of such a mineral enables the consequent correct calculation of the corresponding supersaturation for kinetic studies and a better understanding of the particularities of a carbonated system. This is notable given that our nesquehonite solubility product is remarkably lower than those in the literature.

4 TROISIÈME ARTICLE

Hydromagnesite precipitation kinetics in a MSMPR Crystallizer of the MgO- CO₂-H₂O system issued from activated serpentine carbonation

Cinétique de Précipitation d'Hydromagnésite dans un Cristallisoir MSMRP pour le Système MgO- CO₂-H₂O Issu de la Carbonatation de la Serpentine Activée.

Auteurs :

Sirine Guermech^a; Julien Mocellin^b; Lan-Huong Tran^c; Ilies Tebbiche^d; Guy Mercier^e; Louis-César Pasquier^{f*}

^a Ph.D. Student, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: sirine.guermech@inrs.ca

^b Research Associate, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2551, Fax: (418) 654-2600, email: julien.mocellin@inrs.ca

^c Research Associate, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@inrs.ca

^d Postdoctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2551, Fax: (418) 654-2606, email: Ilies.Tebbiche@inrs.ca

^e Professor, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre 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@inrs.ca

^f Professor, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2606, Fax: (418) 654-2606, email: Louis-Cesar.Pasquier@inrs.ca

Prêt à soumettre chez *Industrial and Engineering Chemical Research*

Contribution des auteurs :

L'étudiante, la principale auteure, a effectué le travail bibliographique pour évaluer les lacunes dans la littérature. Elle a élaboré le protocole expérimental et schématisé le montage expérimental qui sera employé pour l'article 3 et l'article 4 (partie 4 et 5). Elle a ensuite planifié et conduit les expériences, effectué les analyses et les calculs, interprété des résultats et rédigé l'article. Le post doctorant Ilies Tebbiche et l'associé de recherche Lan-Huong Tran et Le directeur de recherche Louis César Pasquier ont participé à la correction de l'article. Enfin, le directeur de recherche Louis César Pasquier a effectué la soumission de l'article.

Résumé

Pour la première fois, une étude de la cinétique de précipitation de l'hydromagnésite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$) en mode continu dans un système de $MgO-CO_2-H_2O$ obtenue par carbonatation a été effectué. Il y eu emploi du cristallisoir via a mixed-suspension-mixed-product-removal (MSMPR). La solution employée est le résultat de la carbonatation des résidus miniers de serpentine et un flux gazeux de CO_2 . La température d'étude est de 80 °C. Pour des fins de comparaison, des précipitations à 80.0, 82.5. 85.0 et 90.0 °C ont été effectuée. Les paramètres cinétiques de la croissance linéaire et volumique, la nucléation et l'agglomération ont été déterminé à chaque température. Les ordres de croissance linéaire et volumiques ont été estimés respectivement à 0.92 et 0.91 à travers la corrélation d'équation empirique, indiquant une croissance limitée par le transport. La croissance augmente avec la température et la sursaturation. La nucléation augmente avec la croissance volumique. La densité de pulpe de la solution a un impact négatif sur la taille des grains si le temps de résidence dépasse les 2700 s. La taille moyenne des grains dans la présente étude est au moins 1.5 fois plus grande que celles trouvés dans la littérature.

Mots-clés : Précipitation d'hydromagnésite, carbonatation minérale, mixed-suspension-mixed-product-removal, cristallisation, croissance, nucléation, agglomération.

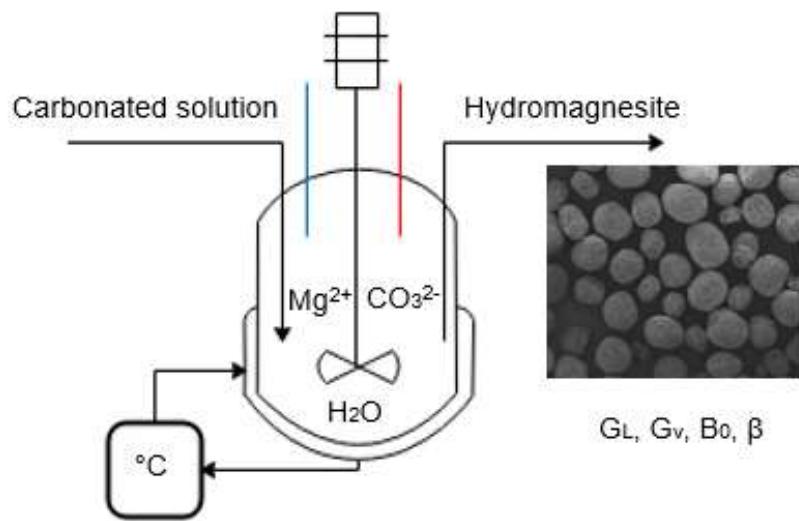
Abstract

For the first time, the precipitation kinetics of hydromagnesite ($Mg_5(CO_3)_4.(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$) in a MgO-CO₂-H₂O medium issued from a carbonation solution has been studied in a continuous mode via a mixed-suspension-mixed-product-removal (MSMPR) crystallizer. The carbonation solution is a result of the carbonation procedure of serpentine mining wastes and CO₂ gas flux. The main precipitation temperature for the study was 80.0 °C. For comparative purposes, 82.5, 85.0, and 90.0 °C were also studied. Relative supersaturation was calculated via the Davies model using PHREEQC software. Kinetics parameters of linear and volumetric growth rate, nucleation rate, and the agglomeration kernel were determined for each temperature. Both the linear and volumetric growth orders were estimated to be, respectively, 0.92 and 0.91 via the correlation of empirical equations, indicating limited transport growth. The growth rate increases with temperature and supersaturation. The nucleation rate increases with the volumetric growth rate. The magma density of the solution is found to have a negative impact on the grain size if the residence time exceeds 2700 s. The mean grain size of this study is at least 1.5 times larger than those previously reported in the literature.

Keywords:

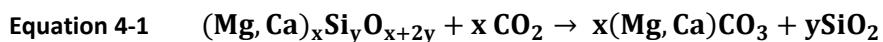
Hydromagnesite precipitation, mineral carbonation, mixed-suspension-mixed-product-removal crystallizer, crystallization, growth, nucleation, agglomeration

GRAPHICAL ABSTRACT



4.1 Introduction

Today, greenhouse gases (GHG) have reached their 800,000-year apex (GIEC, 2014). They are considered the main cause of the global warming phenomenon (IPCC, 2018). Carbon dioxide (CO_2) represents 76% of the total GHG emitted (GIEC, 2007). Therefore, lessening CO_2 emissions is a key action to counteract global warming and its consequences, such as temperature rise (IPCC, 2018). In this context, much effort has been taken to reduce CO_2 's presence in the atmosphere via carbon sequestration. Carbon sequestration has many approaches: in-situ approaches such as in-situ geological sequestration (Global CSS Institute, 2017), ocean sequestration, and biological sequestration (Reichle et al., 1999), and ex-situ methods such as mineral carbonation. Mineral carbonation, initially proposed by Seifritz and inspired by the natural phenomenon of mineral carbonation (Seifritz, 1990), is an attractive option for CO_2 sequestration and utilization. It consists of reacting CO_2 with bivalent cations to obtain carbonates that safely store CO_2 (GIEC, 2005) according to the following general equation:



Silicates (such as serpentine-group minerals) and basaltic rocks holding Mg^{2+} and Ca^{2+} represent the best candidates for mineral carbonation, as they are widespread and cheap (Sipilä et al., 2008). The carbonation employed in this work is the indirect aqueous mineral carbonation using serpentine mining waste (Kemache et al., 2016; Mercier et al., 2013; Mercier et al., 2016; Pasquier et al., 2014a; Pasquier et al., 2014b; Pasquier et al., 2016). This procedure consists of the pre-treatment of serpentine, which is followed by the carbonation step, in which magnesium is leached and CO_2 is dissolved. The final step is the precipitation step of the carbonates at a designated temperature (further details are provided in section 4.2.1). The type of carbonates obtained depends on the temperature of the reaction. The precipitation of magnesium carbonates is believed to be complex, path-dependent, and a multistage reaction (Hänchen et al., 2008; Swanson et al., 2014). Starting from a mother liquor of Mg^{2+} and dissolved inorganic carbon (DIC), the formed carbonates depend on the conditions of the precipitation procedure. Nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$) is precipitated at reaction temperatures lower than 52 °C. Above 52 °C, hydromagnesite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) is obtained by a transition from nesquehonite (Davies & Bubela, 1973). This transition takes place in an aqueous interface (Davies & Bubela, 1973; Hopkinson et al., 2012; Zhang et al., 2006). Hydromagnesite can precipitate directly from

nesquehonite (Hao & Du, 2009) or by precipitating dypingite ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 5(H_2O)$), a transitory mineral (Davies & Bubela, 1973; Hopkinson et al., 2008; Langmuir, 1965). These are hydrous minerals of magnesium carbonates that form before the anhydrous and most stable form of the mineral, magnesite ($MgCO_3$). Hydrated minerals appear before magnesite due to the high dehydration energy of magnesium carbonates, as well as the hydrated behavior of Mg^{2+} (Christ & Hostetler, 1970; Sayles & Fyfe, 1973), and to the fact that such a reaction is kinetically controlled rather than thermodynamically controlled (Hänen et al., 2008). Gautier et al. (2014) studied the precipitation rates of hydromagnesite at 25, 30, 50, and 75 °C in a seeded and continuous system of $MgCl_2$ - $NaCO_3$ - H_2O . From 25 to 75 °C, growth rates varied from $3.47 \cdot 10^{-15}$ to $80.67 \cdot 10^{-15} \text{ mol.cm}^{-2.s^{-1}}$. The activation energy was estimated to be $45.5 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Wang and Li (2012b) also studied the kinetics of precipitation of hydromagnesite at 80 °C in an $MgCl_2$ - CO_2 - NH_3 - H_2O system using a mixed suspension mixed product removal (MSMPR) crystallizer along with the population balance (PB) concept. The growth rate of hydromagnesite varied from $1.48 \cdot 10^{-9}$ to $5.43 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$. The nucleation rates varied from $1.43 \cdot 10^{13}$ to $2.64 \cdot 10^{14} \text{ number.m}^{-3.s^{-1}}$. As for agglomeration, it varied from $1.49 \cdot 10^{-16}$ to $4.18 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3.s^{-1}$. Wang and Li (2012c) studied the kinetics of hydromagnesite precipitation in an $MgCl_2$ - Na_2CO_3 - $NaOH$ - H_2O system, also using an MSMPR crystallizer and PB concept. They reported the growth rate of hydromagnesite as being between $0.92 \cdot 10^{-9}$ and $3.29 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$, with nucleation rates between $0.26 \cdot 10^{14}$ and $5.84 \cdot 10^{14} \text{ number.m}^{-3.s^{-1}}$ and an agglomeration rate between $0.72 \cdot 10^{-17}$ and $5.66 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3.s^{-1}$. Al-Tarazi et al. (2004) studied the precipitation kinetics of ZnS using the same method as the latter and were able to determine the growth rates, nucleation rates, and agglomeration kernel and set mathematic relationships between them. As seen, the MSMPR is effective at simultaneously determining several kinetic parameters such as growth, nucleation, and aggregation data at fixed reaction conditions (Larson & Randolph, 1988), especially because it is hard to distinguish between growth rate and agglomeration rates (Hatakka et al., 1997). The population balance concept was first established by Larson and Randolph (1988) and is the description of the properties of crystals (e.g., shape, number, density) throughout the course of precipitation. It also offers insights into how these properties may change (or not) as a result of the surrounding medium. Continuous hydromagnesite studies found in the literature (Wang & Li, 2012b; Wang & Li, 2012c) were conducted in a medium where $MgCl_2$ was the target source of magnesium. To date, it is not known if hydromagnesite precipitated in a carbonated solution obtained from dissolved carbon and serpentine exhibits similar behavior and kinetics and if it is sufficient and favorable for efficient

carbon sequestration. The mother liquor of the present study is composed mainly of magnesium and dissolved inorganic carbon, with some impurities like silica and calcium identified. On the other hand, ions like Cl^- and Na^+ with considerable concentration in synthetic solution were not present. To the best of our knowledge, the study of hydromagnesite precipitation kinetics from an $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ medium and resulting from carbonation procedure has not previously been reported.

This paper focuses on the precipitation step of hydromagnesite in continuous mode at high temperatures (from 80 to 90 °C) using MSMPR crystallizer along with the population balance (PB) concept within a mineral carbonation framework. The investigated temperature is mainly 80.0 °C but higher temperatures (82.5, 85.0, and 90.0°C) were employed for comparatives purposes and to determine the activation energy of hydromagnesite issued from solutions obtained via carbonation procedures. In this paper, kinetic parameters as well as their relationship with operational parameters will be assessed.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Mother liquor preparation

Before proceeding to the precipitation experiment, mother liquor was prepared through an indirect aqueous carbonation procedure. Serpentine collected from southern Quebec (Canada), near Thetford Mines, was crushed by a jaw crusher and ground by a ball mill, then heat-activated at 650 °C for 30 minutes by means of a rotary kiln. The heat-treated mineral was then ground to a median size of 10 μm using an Isamil. The chemical composition of serpentine was obtained by Inductively Coupled Plasma Spectrometry of Emission (ICP-AES) (Varian Vista AX CCD Simultaneous ICP-AES, Palo Alto, CA, USA) after fusion by lithium metaborate (Corporation Scientifique Claisse, Quebec, Canada).

The mother liquors used in each precipitation experiment were produced by an aqueous carbonation procedure by means of a 4L Parr reactor, model 4550 (Parr Instrument Company®, Moline, IL, USA). Different percentages of serpentine pulp density (varying the percentage of serpentine pulp density gives various initial concentrations) were carbonated with pure CO_2 at ambient temperature (20 ± 5 °C) and 80 PSI with a stirring speed of 600 rotations per minute (rpm). A *ParrCom* recorder monitored the temperature, pressure, and stirring speed. Each mother

liquor was filtered after being carbonated through vacuum filtration via a Whatman 934- AH glass microfiber filter at a pore size of 1.5 μm . A volume of 10 mL of each mother liquor was sampled, acidified with HNO_3 , and kept for further ICP-AES analysis. The carbonated solution used for the precipitation study is composed of 90% of Mg^{2+} and DIC and 10% of impurities. The Mg^{2+} and DIC molar ratio is ≈ 1 . The impurities are composed of about 6% silica, 3% calcium, and 1% a mix of iron, sodium, and potassium. These impurities have no significant impact on the ionic strength of all the mother liquors. The presence of impurities impacts the ionic strength by + 0.004 at maximum.

4.2.2 Batch experiments

To validate mineral phases through XRD analysis obtained during the experiments, batch experiments were conducted at 80.0, 82.5, 85.0, and 90.0 °C. The batch runs were performed in a glass jacketed crystallizer (in Figure 4-1) of 500 ml capacity with an oil circulating bath type Thermo Fisher Scientific R28 6200. Stirring inside the crystallizer was ensured by a four-bladed propeller made from PTFE. Each blade was angled to 45°. The chosen stirring speed, 300 rpm, ensured the suspension of each grain in the crystallizer with the least possible attrition.

The reaction lasted 30 minutes. The mother liquor of the batch experiment was prepared by the method described in section 4.2.1. The initial concentration was set to 0.08 mol. L^{-1} of Mg^{2+} and 0.07 mol. L^{-1} of DIC.

These grains will be compared to those obtained in the continuous mode in terms of morphology and structure.

4.2.3 Continuous experimental setup

A laboratory-scale MSMPR crystallization apparatus was employed for the continuous precipitation study. Figure 4-1 presents a schematic representation of the apparatus, consisting of the glass jacketed crystallizer along with inlet and outlet pumps.

The mother liquor was fed to the crystallizer from a 9 L feeding tank. The feed temperature was kept at 16 ± 0.5 °C to prevent carbonate precipitation.

Two digital peristaltic pumps were used to ensure inlet and outlet feed. The inlet pump was set at the desired speed, ensuring the chosen time residence time τ . The outlet pump worked

intermittently to ensure a stable volume in the reactor. Temperature and pH were monitored throughout the experiment using an XL600 Accumet Thermo Fisher Scientific multimeter equipped with a double-junction ColeParmer electrode with an Ag/AgCl reference cell.

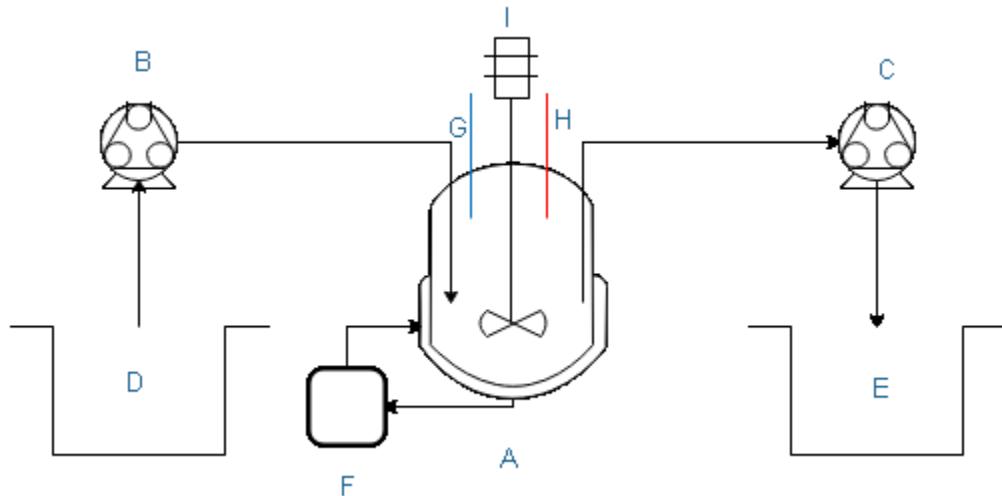


Figure 4-1 Schematic experimental setup of the continuous MSMPR crystallizer.

- | | |
|---|---------------------------------------|
| (A) Jacketed MSMPR crystallizer; | (F) Water bath for the heat exchange; |
| (B) Inlet peristaltic pump, pumping from the feed tank to the crystallizer; | (G) Thermometer; |
| (C) Outlet peristaltic pump pumping out the solution; | (H) pH probe; |
| (D) Inlet feeding tank containing carbonated solution; | (I) Stirrer. |
| (E) Outlet feeding tank for the discharge; | |

4.2.4 Continuous precipitation experiments

Before the precipitation experiment, 500 mL of preheated distilled water was pumped to the MSMPR crystallizer. The peristaltic inlet pump started pumping distilled water at a fixed flow rate for a given residence time. Once the reaction temperature was reached and all the parameters are stable, the carbonated mother liquor was pumped instead of distilled water. As the system is an MSMPR model, it takes the equivalent of one residence time to consider that the reactor has

the same concentration as that of the mother liquor. The steady state was reached between 4 and 6 residence times. Note that temperature was maintained throughout the experiment with slight negligible fluctuations of 0.1 °C. Samples from the precipitation solution were retrieved at the end of each residence time, then acidified by HNO₃ for further ICP-AES analysis. The experiments were run at different supersaturation levels, temperatures, and residence times. Table 4-1 summarizes the operating conditions of the experiments.

Table 4-1 Operating conditions of the continuous experiments in the MSMPR crystallizer.

Supersaturation	0.7 - 3.9
Residence time(s)	1800 - 2100 - 2700 - 3600
Crystallization volume (mL)	500
Reaction temperature (°C)	80.0 - 82.5 - 85.0 - 90.0
Stirring speed (rpm)	300
Shape factor k_v^*	$\pi/6$
Mg ²⁺ /DIC ratio	1.1
Initial Mg ²⁺ (mol.L ⁻¹)	0.04 - 0.27

*Shape factor is defined as the ratio of volume and length of the grain. In the present study, the shape factor k_v is of a sphere.

The discharged slurry was filtered via vacuum filtration using a microfiber Whatman 934-AH filter. The pore size of the filter was 1.5 µm. The volume of the filtrate was measured. The obtained hydromagnesite was washed with distilled water and then with ethanol to prevent later agglomeration. Hydromagnesite was then dried at 50 °C for 10 hours.

When experiments were running in the MSMPR crystallizer, the steady state was maintained. The solution was considered well mixed and the slurry's densities were homogenous inside the crystallizer. There were also no seeds in the inlet. Thus, the conditions of an idealized MSMPR crystallizer were satisfied.

4.2.5 Sample characterization

The chemical composition of liquid samples was obtained by ICP-AES analysis. Infrared spectroscopy (TOC-VCPh, Shimadzu) was employed to analyze DIC concentration in liquid samples. Grain size distribution was measured via the laser type particle size analyzer HORIBA-LA950. The obtained grains were also sieved for population density determination via sieves ranging from 600 to 20 µm. The mineral phase of the grains was investigated using X-ray diffraction (XRD) type Malvern PANalytical diffractometer with Cu anode, Aeris research edition. Finally, the structure and morphology of the grains were examined by a scanning electron microscope (SEM) (FEI Inspect F50).

4.3 Theory and calculation

4.3.1 Calculation of hydromagnesite relative supersaturation

For the MgO-CO₂-H₂O medium, the following main reaction of hydromagnesite formation is considered:



Where S is the supersaturation of hydromagnesite at a given reaction temperature obtained as follows:

$$\text{Equation 4-3} \quad S = \frac{a^5_{\text{Mg}^{2+}} \cdot a^4_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot a^2_{\text{OH}^-} \cdot a^4_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{hydrom}}}$$

a is the activity product of each ion and K_{hydrom} is the solubility product of hydromagnesite.

The relative supersaturation of hydromagnesite σ was calculated according to the following equation.

$$\text{Equation 4-4} \quad \sigma = S^{\frac{1}{T_m}} - 1$$

T_m is Temkin's stoichiometric average number. It is often chosen to be 5 (Gautier et al., 2014; Hänchen et al., 2008; Hariharan & Mazzotti, 2017) or 15 (Wang & Li, 2012b; Wang & Li, 2012c). In this study, T_m is 15. $(\text{Mg}, \text{Ca})_x \text{Si}_y \text{O}_{x+2y} + x \text{CO}_2 \rightarrow x(\text{Mg}, \text{Ca})\text{CO}_3 + y\text{SiO}_2$

4.3.2 Solubility product of hydromagnesite

Hydromagnesite solubility product K_{hydrom} values are present in the literature. The logarithmic values of K_{hydrom} at 80.0, 82.5, 85.0, and 90.0 °C are, respectively, -39.34, -39.45, -39.56, and -39.77 for [Marion \(2001\)](#), -39.69, -39.79, -39.91, and -40.12 for [Wang and Li \(2012c\)](#), and -40.81, -40.97, -41.13, and -41.44 for [Wang and Li \(2012b\)](#).

In a work under publication, the logarithm of the solubility product of hydromagnesite of this system is found to be -39.09, -39.14, -39.18, and -39.28, respectively, at 80.0, 82.5, 85.0, and 90.0 °C. These values are in good agreement with those stated in the literature and, hence, are used.

4.3.3 Activity coefficient model

The activity of each ion is calculated as follows:

$$\text{Equation 4-5} \quad a_i = \delta_i \cdot C_i$$

With C_i being the molar concentration of each ion and δ_i its activity coefficient.

The ionic strength of the solutions was calculated as follows:

$$\text{Equation 4-6} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$$

Where Z_i is the charge of ion i . The ionic strength of the mother liquors did not exceed 0.5. Therefore, the model chosen to determinate δ_i was Davies's model ([Samson et al., 1999](#)). δ_i was calculated as follows:

$$\text{Equation 4-7} \quad \log \delta_i = -A Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I \right)$$

With A being a temperature-dependent parameter.

4.3.4 Population balance

Population balance modeling is a tool for determining the kinetic crystallization processes, continuous or batch ones ([Myerson et al., 2019](#)).

Population balance generally states that ([Larson & Randolph, 1988](#))

$$\text{Equation 4-8} \quad \text{Accumulation} = \text{Input} - \text{Output} + \text{Net generation}$$

Larson and Randolph (1988) proposed a general equation for population balance, expressed as follows:

$$\text{Equation 4-9} \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial Gn}{\partial L} + D(L) - B(L) + n \frac{dlnV}{dt} + \sum_k \frac{n_k Q_k}{V} = 0$$

Where n stands for population density, t stands for time, and G stands for the growth rate. $D(L)$ is the death function and $B(L)$ is the birth function.

V is the volume and $n \frac{dlnV}{dt}$ represents the volume changes.

$\sum_k \frac{n_k Q_k}{V}$ stands for the outflow and the inflow. k is the distribution parameter and Q is the solution flow rate.

The population density n is the ratio of the number of crystals N of grain size L , expressed as follows:

$$\text{Equation 4-10} \quad n = \frac{dN}{dL}$$

In an MSMPR crystallizer, the population density n of an interval i expressed as a function of particle length is expressed as follows:

$$\text{Equation 4-11} \quad n_i = \frac{m M_T}{\rho k_v (L_i)^3 \Delta L_i}$$

n_i is the population density of the interval expressed in number.m.m⁻³, m is the mass fraction of the obtained crystals in kg, M_T is the slurry density in kg.m⁻³, ρ is the crystal density, and k_v is the shape factor. ΔL_i is the crystal length interval from L_i to L_{i+1} , and L_i is the mean crystal length size between L_i and L_{i+1} . n_i can be calculated using length size or volume size.

In the context of an MSMPR system coupled to the PB concept, kinetics parameters are obtained using the method of moments by Larson and Randolph (1988). This method is believed to be first-order accurate (Falola et al., 2013). The j^{th} moment is obtained as follows:

$$\text{Equation 4-12} \quad \mu_j = \int_0^\infty n_{(L)} L^j dL$$

Numerically, the integral of the j^{th} moment of μ in terms of length in Equation 4-12 is computed as follows:

$$\text{Equation 4-13} \quad \mu_j = \sum_{i=1}^k n_i L_i^j \Delta L_i$$

For $j = 0, 1, 2, \dots, k-1$.

Equation 4-13 gives the kinetics parameters in terms of length coordinates. With regard to volume, crystal length L is replaced by crystal volume v .

Calculating the first three j^{th} moments μ_0 , μ_1 , and μ_2 , the kinetics parameters are obtained as follows. B_0 and β are obtained when G is calculated as volume coordinates.

$$\text{Equation 4-14} \quad G = \frac{\mu_1}{\mu_0 \tau}$$

$$\text{Equation 4-15} \quad B_0 = \frac{\mu_2 \mu_0^2}{2 \mu_1^2 \tau}$$

$$\text{Equation 4-16} \quad \beta = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1^2} - \frac{2}{\mu_0} \right)$$

The linear growth rate G_L is obtained via calculated moments using crystal length (Equation 4-13 and Equation 4-14). Meanwhile, the growth rate in terms of volume G_v is obtained along with the nucleation rate B_0 and the agglomeration β using Equation 4-13, Equation 4-14, Equation 4-15 and Equation 4-16.

The kinetics parameters, once obtained, can be correlated according to the following equations:

$$\text{Equation 4-17} \quad G = k_g \sigma^g$$

$$\text{Equation 4-18} \quad B_0 = K_G G_v^i M_T^j$$

$$\text{Equation 4-19} \quad \beta = K_\beta G_v^h B_0^p \tau^q$$

k_g , K_G , and K_β are empirical constants accounting for the variables of the experiments. The exponents in Equation 4-17, Equation 4-18 and Equation 4-19 depend on the results and will be explained further in this paper.

4.4 Results and discussion

Table 4-2 summarizes all 26 runs performed at 80.0, 82.5, 85.0, and 90.0 °C. Among these 26 runs, 20 runs were performed at 80.0 °C (as 80.0 °C is a main investigated temperature) at different initial concentrations of reactants and at different residence times. **Table 4-2** contains all the

parameters and results including the growth rate, nucleation rate, agglomeration rate, and average grain size D_{50} .

4.4.1 Mineral phase, structure, and morphology of the obtained grains in batch mode

The mineralogy of the grains obtained in batch mode is confirmed to be pure hydromagnesite at 80.0 °C. Figure 4-2 shows the diffraction pattern of the obtained minerals. The diffraction peaks matched those of hydromagnesite “ $4.\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg(OH)}_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ ” of reference pattern PDF-96-900-7621. SEM images of the morphology of grains are displayed in Figure 4-3. Regarding structure and morphology, the sheets of batch hydromagnesite were loose and not well assembled in the spherical shape (Figure 4-3 (a₁) and (a₂)). The hydromagnesite spheres obtained in batch mode are more irregular and heterogeneous than those obtained in the continuous experiments. The latter showed a regular morphology; the spheres were almost perfect with a smooth surface (Figure 4-3 (b₁) and (b₂)). They were also more compact and packed than the batch ones. This difference in structure is probably due to the unsteadiness of the system in batch mode and the steadiness of the system in continuous mode.

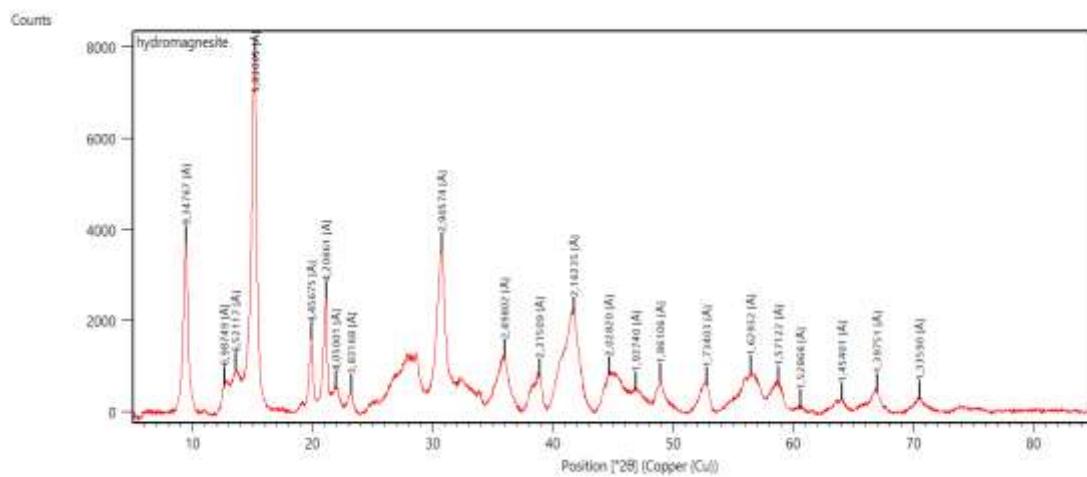


Figure 4-2 XRD patterns of hydromagnesite precipitated at 80 °C from the batch experiment.

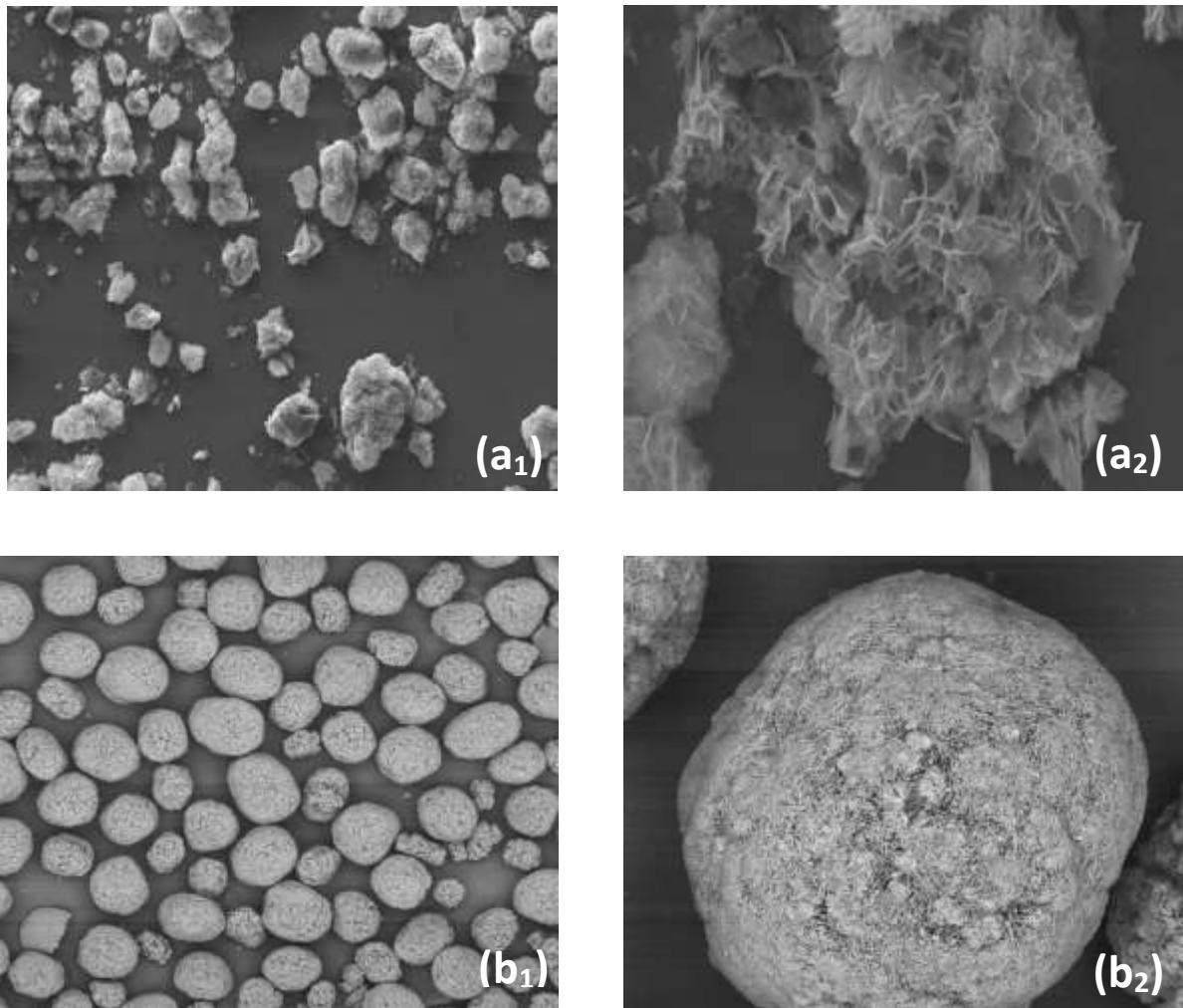


Figure 4-3 SEM images of hydromagnesite at 80 °C.

(a₁) obtained at batch experiment, x 500; (a₂) obtained at batch experiment, x 3600 (b₁) obtained at continuous MSMPR experiment, x 125; (b₂) obtained at continuous MSMPR experiment, x 900.

4.4.2 Continuous mode

4.4.2.1 Effect of residence time and supersaturation on the mean grain size of hydromagnesite (continuous mode)

Figure 4-4 shows the evolution of the mean size of the crystal at 80.0 °C (runs 2, 3, 4, and 6, see **Table 4-2**) at a constant supersaturation ($\sigma \approx 1.5$). It is noted that from a residence time of 1800 s to a residence time of 2700 s, D_{50} increased dramatically from 106.98 to 149.06 μm . A sharp drop to 108.35 is then noted when the residence time is 3600 s. This could be explained by the fact that, after 2700 seconds, the slurry density became very thick, leading to an attrition of the grain size and, hence, to a drop. This observation was confirmed by comparing the mean grain size obtained at $\tau = 2700$ s and $\tau = 3600$ s for the same supersaturation (**Table 4-2**). D_{50} of $\tau = 3600$ s is always smaller than D_{50} of $\tau = 2700$ s (e.g., see run 10 versus run 7).

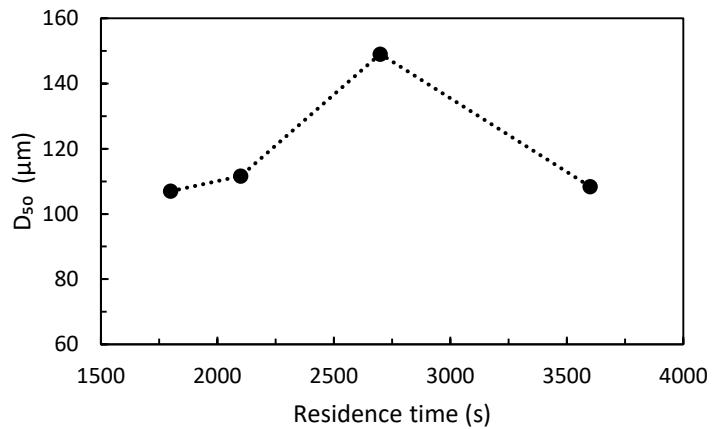


Figure 4-4 Mean crystal size evolution with residence time at $\sigma \approx 1.5$ at 80 °C (runs 2, 3, 4, and 6).

As for supersaturation, the results of grain size analysis (runs 1, 8, 12, and 13) are displayed in Figure 4-5. Grain size increases with supersaturation. Higher supersaturations lead to higher magma density. As a result, nuclei collide more frequently and assemble into larger particles due to the thicker magma density.

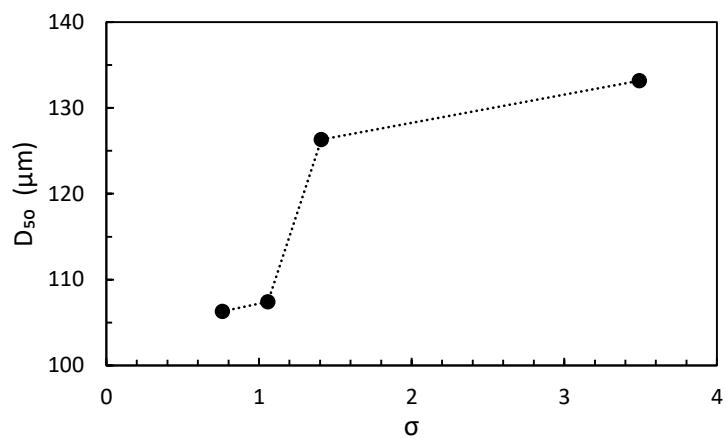


Figure 4-5 Mean crystal size evolution with relative supersaturation at 80 °C and $\tau = 1800$ s (runs 1, 8, 12, and 13).

Table 4-2 Kinetic parameters of hydromagnesite precipitation from 80 to 90 °C in an MSMPR system in an MgO-CO₂-H₂O medium.

Run	T	τ	σ	M _T	G _L × 10 ⁻⁸	G _V × 10 ⁻¹⁶	B ₀ × 10 ¹²	β × 10 ⁻¹⁰	D ₅₀
	°C	(s)		(kg.m ⁻³)	(m.s ⁻¹)	(m ^{3.s⁻¹)}	(number.m ^{-3.s⁻¹)}	(m ^{3.number^{-1.s⁻¹)}}	μm
1	80	1800	1.06	2.50	3.56	3.43	1.21	7.16	107.42
2	80	1800	1.61	2.55	2.16	3.60	8.24	26.96	106.98
3	80	3600	1.61	0.61	1.93	3.64	1.97	47.57	108.35
4	80	2700	1.15	1.95	1.01	2.67	7.08	8.59	149.06
5	80	2100	0.98	2.41	1.74	2.15	1.51	12.35	109.35
6	80	2100	1.51	2.81	1.74	2.68	74.77	10.62	111.68
7	80	2700	3.90	42.81	7.19	6.23	395.05	2.94	147.90
8	80	1800	3.49	15.19	9.97	4.87	594.15	3.43	133.17
9	80	1800	3.45	12.99	7.81	4.06	891.66	3.15	139.34
10	80	3600	3.87	18.19	5.24	5.25	421.29	1.62	114.97
11	80	2700	3.12	20.47	5.38	3.56	222.82	1.13	122.52
12	80	1800	0.76	6.26	2.03	1.00	0.03	2.15	106.31
13	80	1800	1.41	6.68	3.06	1.87	0.19	1.69	138.31
14	80	1800	2.47	18.77	5.06	5.13	9.87	7.98	120.54
15	80	1800	2.49	33.39	3.54	4.32	2.51	1.05	119.46
16	80	1800	1.78	6.26	3.55	2.78	0.42	1.69	133.83
17	80	2700	0.78	11.63	1.35	1.00	0.04	0.47	116.01
18	80	2700	0.93	11.37	2.37	1.13	0.05	0.45	115.45
19	80	3600	0.83	10.82	2.00	1.00	0.05	0.20	110.38
20	80	3600	1.00	10.84	2.03	1.86	0.08	0.24	110.22
21	82.5	1800	2.32	18.52	5.99	5.10	2.34	2.68	125.00
22	85	1800	2.56	27.25	7.16	10.43	2.15	9.56	129.09
23	90	1800	2.00	9.49	2.03	4.04	4.16	0.13	82.46
24	90	1800	2.30	13.26	7.61	15.05	28.61	1.82	84.92
25	90	1800	2.51	14.83	8.09	15.05	17.66	1.82	83.93
26	90	1800	1.48	6.38	11.00	1.68	5.92	4.57	82.40

4.4.2.2 Effect of temperature on the grain size distribution of hydromagnesite

Results of the mean grain size runs of 15, 21, 22, and 24 are displayed in Figure 4-6 for $\sigma \approx 2.4$ and $\tau = 1800$ s at temperatures of 80.0, 82.5, 85.0, and 90.0 °C. It is noted that from 80.0 to 85.0 °C, the mean grain size increased from 119 to 129 µm. This can be attributed to the fact that the growth rate increased with the temperature and was still higher than the nucleation rate. At 90 °C, even if the growth rate increased and was higher than the previous temperatures, a sharp drop is noticed, from 129.09 to 84.92 µm, respectively, from 85.0 to 90.0 °C. This is attributed to the fact that nucleation rate B_0 surged as it increased from $4.2 \cdot 10^{12}$ to $28.6 \cdot 10^{12}$ number.m⁻³.s⁻¹ when the reaction temperature increased from 85.0 to 90.0 °C (Table 4-2). Therefore, nucleation rates, in this case, are remarkably higher than the growth rate, which favors nucleation over growth.

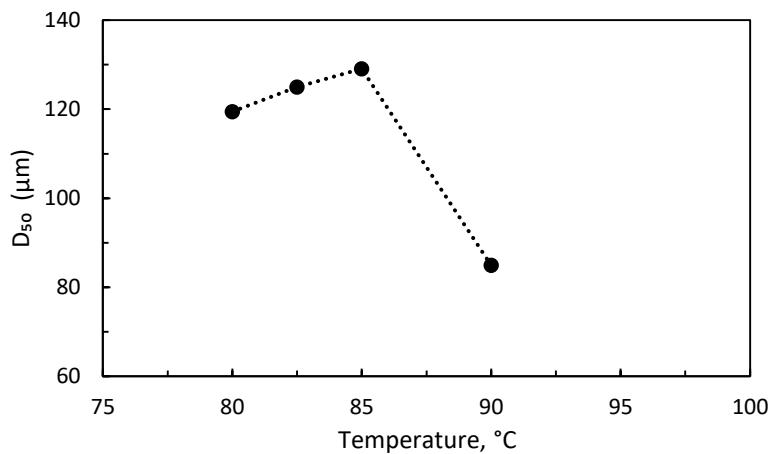


Figure 4-6 Mean crystal size evolution with temperature for $\sigma \approx 2.4$ and $\tau = 1800$ s (runs 15, 21, 22, and 24).

4.4.2.3 Effect of residence time on the relative supersaturation of hydromagnesite

Comparing runs 1, 3, 4, and 5 from the data presented in Table 4-2, it can be noted that the supersaturation increased with a longer residence time. The inlet concentration of the mother liquor of these runs was initially the same. The supersaturation increased from 1.05 to 1.62,

respectively, from $\tau = 1800$ s to $\tau = 3600$ s. These data fitted to a least square regression give the following empirical equation:

Equation 4-20 $\sigma = 7.43 \times 10^{-3} \times \tau^{0.65}$

So, for this system, the designed set of operational parameters, and the same initial concentration, σ increases with an increasing τ .

4.4.2.4 *Population density distribution of hydromagnesite as length and volume coordinates*

Population density data were obtained by using Equation 4-11. The data were used to make the population density plots as length and volume coordinates. A typical example of each reaction temperature of the population density plot of grains versus length L is given in Figure 4-7. Figure 4-7(a), (b), (c), and (d) correspond, respectively, to 80.0, 82.5, 85.0, and 90.0 °C. Population density plots of grain size versus volume coordinates are given in Figure 4-8. Figure 4-8 (a), (b), (c), and (d) correspond, respectively, to 80.0, 82.5, 85.0, and 90.0 °C. The population density plots are linear, satisfying the conditions of an idealized MSMPR crystallizer. Overall, the growth observed in the experiments is size-independent. From this observation, all the growth rates are assumed to be size-independent.

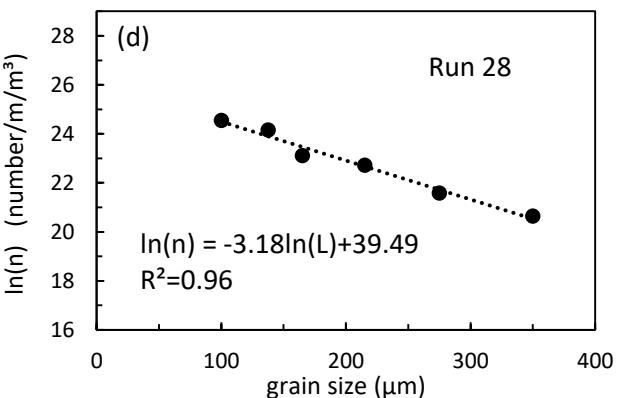
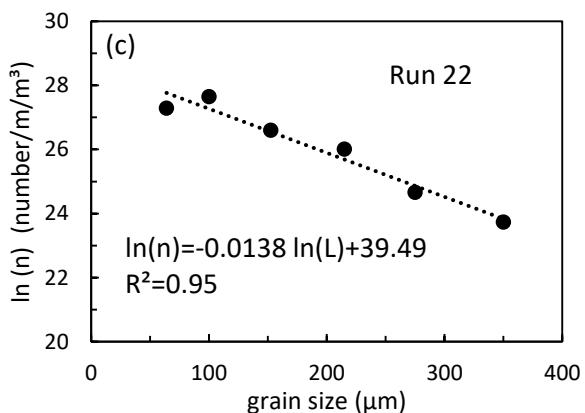
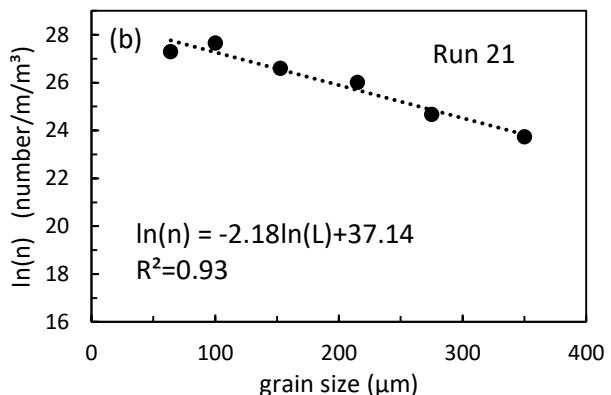
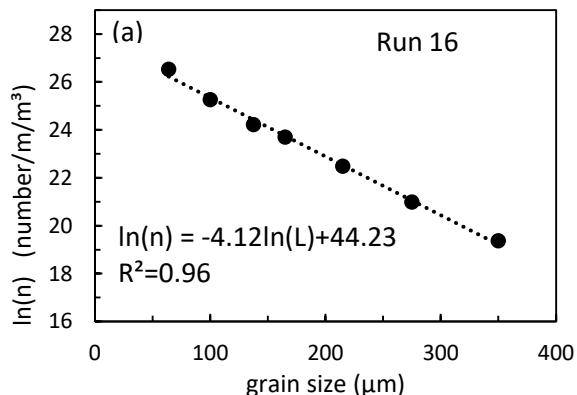


Figure 4-7 Population density plots as length coordinates

(a) run 16, at 80 °C, (b) run 21, at 82.5 °C, (c) run 22, at 85 °C, (d) run 28, at 90 °C.

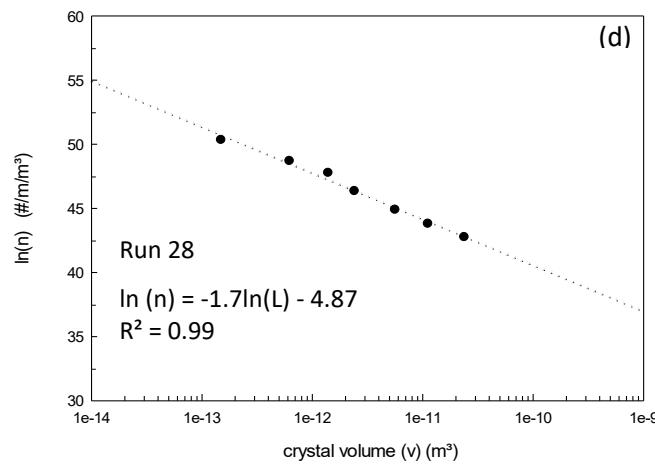
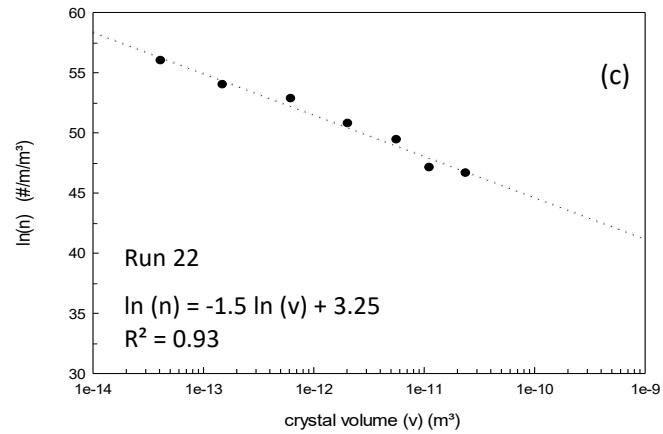
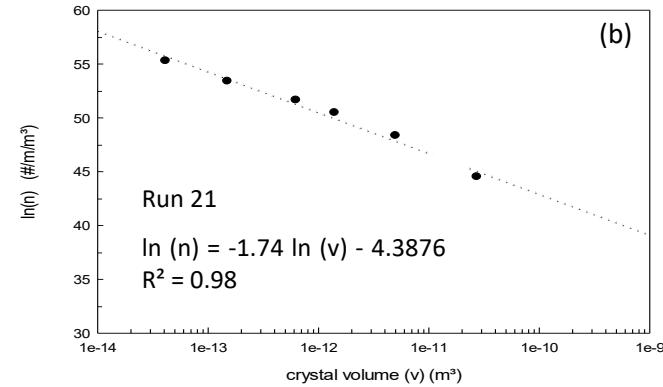
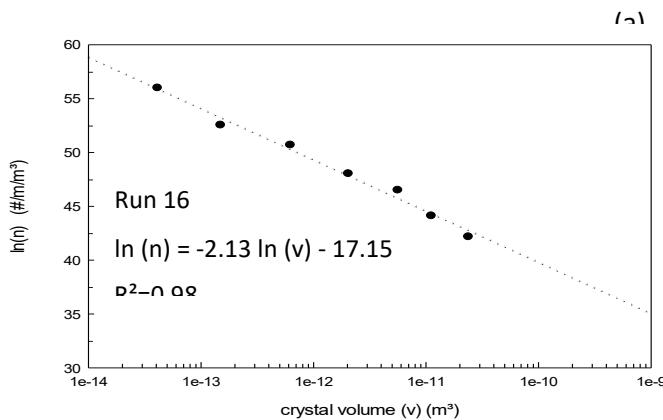


Figure 4-8 Population density plots as volume coordinates

(a) run 16, at 80.0 °C, (b) run 21, at 82.5 °C, (c) run 22, at 85.0 °C, (d) run 28, at 90.0 °C.

4.4.2.5 Estimation of kinetic parameters of hydromagnesite at 80 °C

Linear and volumetric growth at 80 °C

Linear growth rates G_L and Volumetric growth rates G_v were obtained from Equation 4-13 and Equation 4-14. The results of the growth rates are displayed in **Table 4-2. Erreur ! Source du renvoi introuvable.** G_L ranges from 1.01×10^{-8} to $9.97 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$, while G_v ranges from 1.00×10^{-16} to $6.22 \times 10^{-16} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$.

The obtained growth rates are correlated with those of the relative supersaturation employing a least linear square regression using Equation 4-17. The correlation plots are displayed in Figure 4-9. The relationship between supersaturation and G_L and G_v is presented in the following empirical equations:

$$\text{Equation 4-21} \quad G_L = 2 \cdot 10^{-8} \sigma^{0.92}$$

$$\text{Equation 4-22} \quad G_v = 2 \cdot 10^{-16} \sigma^{0.91}$$

Equation 4-21 implies that the linear growth order $g = 0.92$ and that the linear growth increases, slowly, with increasing supersaturation. g normally falls between 1 and 2 (Myerson et al., 2019). The growth rate law shows an almost linear behavior, suggesting that the linear growth mechanism is more likely to be transport limited growth (Lasaga, 1998; Nielsen, 1984). As for Equation 4-22, it implies that volumetric growth order g is 0.91, meaning that G_v also increases slowly with increasing supersaturation. The volumetric growth is also controlled by transport growth. Both the volumetric and linear growth of crystals is ensured via the transport of atoms and their attachment to the steps and kinks of the crystal surface. In our case, in a transport limited growth, the crystals grow as fast as the reactant atoms get to the crystal surface.

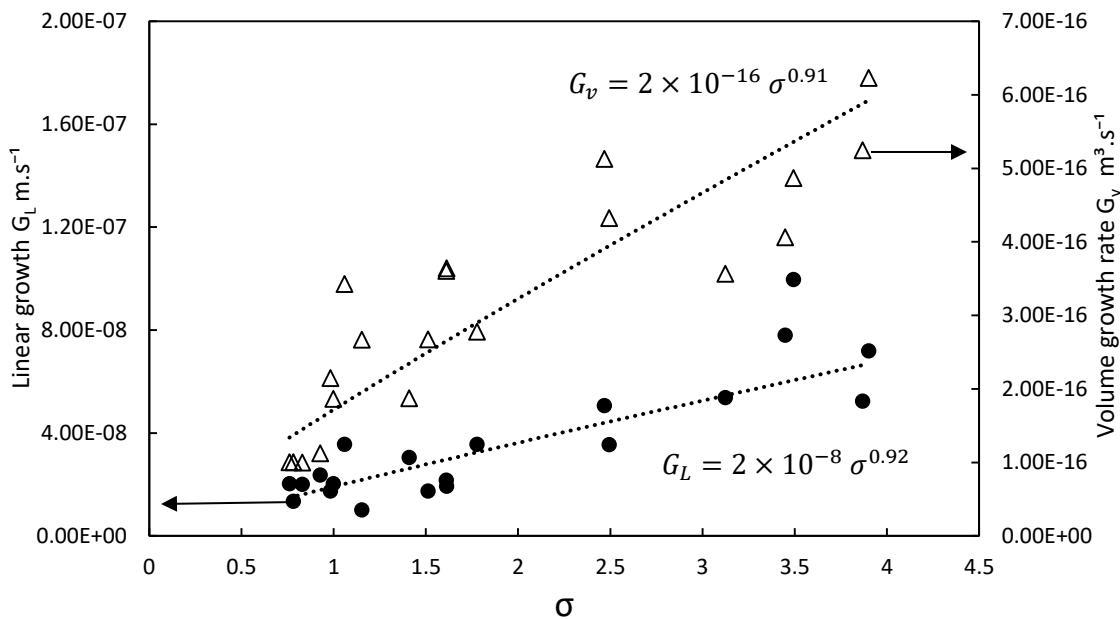


Figure 4-9 Linear and volume growth rate correlation with relative supersaturation.

The experimental observation indicates that a longer residence time increases the growth rate. If term σ in Equation 4-21 et Equation 4-22 is replaced by Equation 4-20, it is found that G_L and G_v are proportional to term $\tau^{0.6}$. This confirms the fact that residence time has a positive impact on the growth rate.

Determination of the nucleation rate at 80 °C

The nucleation rates of hydromagnesite were calculated using Equation 4-13 and then Equation 4-15. The results are displayed in **Table 4-2**. B_0 ranges from 1.90×10^{10} to 8.91×10^{14} number.m⁻³.s⁻¹. It can be noted that runs with high supersaturation have the highest nucleation rates. For example, run 1 with $\sigma = 1.06$ has $B_0 = 1.21 \times 10^{-12}$ number.m⁻³.s⁻¹. Meanwhile, for runs 7, 8, 9, 10 and 11, σ was, respectively, 3.9, 3.49, 3.45, 3.87, 3.12, and B_0 395.05×10^{-12} , 594.15×10^{-12} , 891.66×10^{-12} , 421.29×10^{-12} , 222.82×10^{-12} number.m⁻³.s⁻¹. Such trends reflect the positive effect of supersaturation on the nucleation rate. It can be concluded that higher supersaturations lead to higher nucleation rates. The nucleation rates were correlated with the magma density values and the volumetric growth rates using Equation 4-18. The relationship is given by Equation 4-23.

Equation 4-23

$$B_0 = 8.7 \times 10^{93} M_T^{0.25} G_V^{5.22}$$

The exponent i of G_v reflects the dependence of nucleation on the supersaturation (Youngquist & Randolph, 1972). In this study, i is estimated to be 5.22. This value is high compared to what is found in the literature. For hydromagnesite precipitation at 80 °C, Wang and Li (2012c) found an i exponent of -1.51, while Wang and Li (2012b) obtained an i exponent of -2.08. These negative values reflect size-limiting nucleation. Al-Tarazi et al. (2004) reported $i = -1.71$ for ZnS crystals and attributed this to the fact that agglomeration suppresses the nucleation rate. For the present study, the high value of i reflects the strong dependence of the nucleation phenomenon on supersaturation and volumetric growth. Experimental observations confirm this result. From the results displayed in Table 4-2, it could be noticed that, in general, the higher the supersaturation, the higher the nucleation rates.

The exponent j of M_T reflects the position of the secondary nucleation in the precipitation system. A near-unit value of j indicates the dominance of the secondary nucleation phenomenon. In such a case, the collision between crystals and components of the crystallizer (walls, stirrer, draft tube, etc.) and the crystals dominates the crystallization. In this present study, j was found to be 0.25. This value, close to 0, reflects the fact that the secondary nucleation has little effect on the precipitation of hydromagnesite crystals.

Determination of the agglomeration kernel at 80 °C

The agglomeration of hydromagnesite β is calculated according to Equation 4-13, then Equation 4-16. The results are displayed in Table 4-2, β ranges from $2.69 \cdot 10^{-14}$ to $4.75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{number}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The data were correlated with the volumetric growth rates, the nucleation rate, and the residence time using Equation 4-19. The following relation was obtained:

$$\text{Equation 4-24} \quad \beta = 6.90 \cdot 10^{13} G_v^{0.93} B_0^{-0.1} \tau^{-1.25}$$

From Equation 4-25, the exponents of G_v , B_0 , and τ are, respectively, 0.93, -0.1, and -1.25. It could be deducted that agglomeration in this study increases with lower residence time, lower nucleation rates, and higher volumetric growth. As in the work of Tavare and Patwardhan (1992), in equations like Equation 4-24, G_v can be taken as a measure of the supersaturation, while B_0 can be taken as a measure of the newly formed particles. If each of these two former terms is combined with residence time τ (representing the probability of a crystal remaining inside the

MSMPR crystallizer), product $G_v\tau$ will provide insights into the mean crystal volume in the slurry and product $B_0\tau$ will provide insights into the *number* of crystals in the slurry. Therefore, in substituting term B_0 in Equation 4-24 by Equation 4-23, β is found to be proportional to $M_T^{-0.02}$. M_T is found to have slight negative effects on the agglomeration, which concords with the observation in Figure 4-4. The mean crystal size increased, then sharply dropped at $\tau = 3600$ s, reflecting the effect of breaking the agglomerates. Even if the crystal size increases with supersaturation (see Figure 4-5), at a certain point, the mean size of the grains drops due to the negative effect of the magma density on agglomeration.

4.4.2.6 Effect of temperature on kinetic parameters

Focusing on runs 15, 20, 21, and 24, performed, respectively, at 80, 82.5, 85, and 90 °C at close supersaturations ($\sigma = 2.3 \pm 0.25$), respectively, linear growth rates went from $3.54 \cdot 10^{-8}$ to $5.98 \cdot 10^{-8}$ to $7.15 \cdot 10^{-8}$ to $7.60 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$. Volume growth rates went from $4.32 \cdot 10^{-16}$ to $5.10 \cdot 10^{-16}$ to $1.04 \cdot 10^{-15}$ to $1.55 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. The conclusion is that increasing reaction temperature increases growth rates.

For comparison purposes, four runs were performed at 90.0 °C. There is not enough data to correlate the growth, nucleation, and aggregation rates according to Equation 4-17, Equation 4-18 and Equation 4-19. However, it can be observed that for close supersaturation values, G_L and G_v are generally higher at 90.0 than at 80.0 °C (see run 13 versus run 26; see run 15 versus 22 and 25). Also, at 90.0 °C, it can be observed that the growth rates increase with increasing supersaturation.

4.4.3 Determination of the activation energy of hydromagnesite

An Arrhenius plot was used according to Equation 4-25, considering the effect of both the supersaturation and temperature.

$$\text{Equation 4-25} \quad G_L = A_E e^{(-E_a/RT)} \sigma^g$$

With A_E being the pre-exponential factor, E_a the activation energy, R the gas constant, and T the temperature. The values of G chosen to be fitted in the Arrhenius equation and the Arrhenius plot (Figure 4-10) are obtained from the very close supersaturation, $\sigma = 2.3 \pm 0.25$, at 80.0, 82.5, 85.0, and 90.0 °C (run 15, 20, 21, and 24). The values of the growth rates were divided by the molar

volume of hydromagnesite $V_{m\text{-hydrm}} = 201.57 \text{ cm}^3\text{.mol}^{-1}$. The unit of the growth rates is then transformed into $\text{mol.cm}^{-2}\text{.s}^{-1}$ and adapted to the Arrhenius equation.

The activation energy was estimated to be 77.4 kJ.mol^{-1} (Figure 4-10). Comparison of this value to the one obtained by [Gautier et al. \(2014\)](#), estimated to be $45.5 \pm 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$, reveals that E_a of the present study is 1.7 times higher. This can be attributed to the fact that [Gautier et al. \(2014\)](#) precipitated hydromagnesite from a synthetic solution, using $\text{MgCl}_2\text{-}6\text{H}_2\text{O}$ and Na_2CO_3 . Hence, Cl^- and Na^{2+} ions will be 2M higher Mg^{2+} and CO_3^{2-} . The remarkable presence of such ions reduces water activity and decreases the thickness of the second layer of water molecules surrounding magnesium ions ([Christ & Hostetler, 1970](#)). Magnesium ions have a highly hydrated behavior, with 2 dipolar layers of water molecules surrounding them, the first with six molecules and the second with twelve molecules ([Bol et al., 1970](#)). Hence, the hydromagnesite activation energy barrier will be easier to cross in the presence of salts than a solution with low salt concentration.

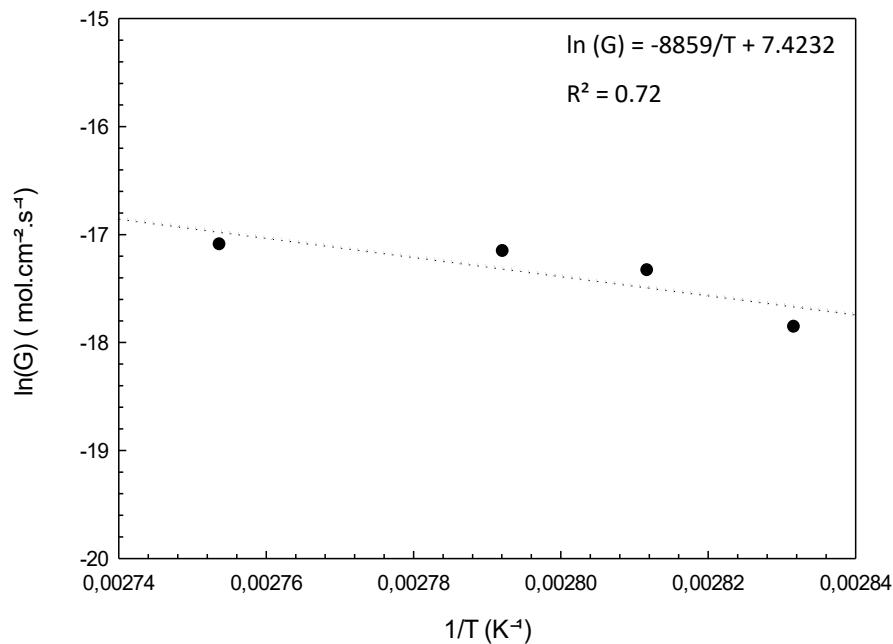


Figure 4-10 Arrhenius plot of hydromagnesite, obtained from runs 15, 22, 23, and 25.

4.4.4 General discussion

Two studies in the literature employed an MSMPR crystallizer at 80 °C for hydromagnesite precipitation studies. The first study, by [Wang and Li \(2012c\)](#), employed an

$\text{MgCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ system. The second one, by [Wang and Li \(2012b\)](#), employed an $\text{MgCl}_2\text{-CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ system. [Gautier et al. \(2014\)](#) also studied hydromagnesite precipitation in a continuous seeded $\text{MgCl}_2\text{6H}_2\text{O-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system, while [U.-N. Berninger et al. \(2014\)](#) studied the precipitation of hydromagnesite in a batch system in a seeded medium already containing dissolved hydromagnesite. Concentrations were regulated by adding $\text{MgCl}_2\text{6H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. The authors obtained the growth rate. Table 3-4 compares the previously mentioned studies and the present study.

Table 4-3 Comparison of kinetics parameters of the present study and works in the literature.

	Medium	S or σ	T °C	G _L (m.s ⁻¹)	G _v (m ⁻³ .s ⁻¹)	B ₀ (number.m ⁻³ .s ⁻¹)	β (m ³ .number ⁻¹ .s ⁻¹)	D ₅₀ μm
(Wang & Li, 2012c)	MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -NaOH-H ₂ O	3.12 < σ < 9.37	80	0.92 10 ⁻⁹ to 3.29 10 ⁻⁹	0.28 10 ⁻¹⁹ to 2.57 10 ⁻¹⁹	0.26 10 ¹⁴ to 5.84 10 ¹⁴	0.72 10 ⁻¹⁷ to 5.66 10 ⁻¹⁷	28.63 to 55.96
(Wang & Li, 2012b)	MgCl ₂ -CO ₂ -NH ₃ -H ₂ O	4.02 < σ < 9.48	80	1.48 10 ⁻⁹ to 5.43 10 ⁻⁹	2.15 10 ⁻²⁰ to 1.82 10 ⁻¹⁹	1.43 10 ¹³ to 2.64 10 ¹⁴	1.49 10 ⁻¹⁶ to 4.18 10 ⁻¹⁵	-
(Gautier et al., 2014)	MgCl ₂ 6H ₂ O-Na ₂ CO ₃ -H ₂ O	1.9 < S < 446	25 to 75	3 10 ⁻¹⁹ to 4 10 ⁻¹⁸	-	-	-	-
(U.-N. Berninger et al., 2014)	MgCl ₂ 6H ₂ O-Na ₂ CO ₃ -H ₂ O added in a solution of dissolved hydromagnesite	0.6 < S < 741	22.5 to 75	2.83 10 ⁻¹⁶ to 6.95 10 ⁻¹⁶	-	-	-	-
The present study	MgO-CO ₂ -H ₂ O	0.7 < σ < 3.9	80	1.01 10 ⁻⁸ to 9.97 10 ⁻⁸	1 x 10 ⁻¹⁶ to 6.22 x 10 ⁻¹⁷	1.90 10 ¹⁰ to 8.91 10 ¹⁴	2.69 10 ⁻¹⁴ to 4.75 10 ⁻⁹	106.98 to 149.06

Comparing the linear growth rate value of the present study to those of Wang and Li (2012b) and Wang and Li (2012c), it can be seen that ours is an order of magnitude higher, $G_L 10^{-9}$ versus $G_L 10^{-8}$. As for the volume growth rate, it is 3 orders of magnitude higher, $G_V 10^{-19}$ versus $G_V 10^{-16}$, which is expected, as volume growth is cubic in comparison to linear growth. These differences justify the grain size obtained in both parties. D_{50} of the present study ranges from 106.31 to 149.06 μm at 80 °C for σ varying from 0.75 to 3.90. Meanwhile, for Wang and Li (2012c), D_{50} ranged from 28.63 to 5.96 μm despite higher supersaturation values (σ ranges from 3.12 to 9.37). It is found that high ionic strength has a negative impact on Mg uptake (Stephenson et al., 2011) and that they are inversely proportional to each other (Zhong & Mucci, 1989). This behavior is linked to interactions that are step-specific between cations composing the medium, like Na^+ and K^+ , and ions that could be reactants, like Ca^{2+} and Mg^{2+} (Stephenson et al., 2011). Another study in an $\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system with an ionic strength from 0.01 to 4.4 M showed that hydromagnesite grew more rapidly in lower ionic strength than in higher ones (Xiong & Lord, 2008). Combining these facts, the differences in hydromagnesite growth between the present studies and those of Wang and Li (2012b) and Wang and Li (2012c) are due to the remarkable difference between ionic strength and grain sizes in both works and the present study. The latter did not exceed 0.5 M in ionic strength, while the formers (Wang & Li, 2012b; Wang & Li, 2012c) worked in an ionic strength that could reach 4M.

The growth values of Gautier et al. (2014) were reported in $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. The growth values of U.-N. Berninger et al. (2014) were reported in $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. In the present study, these values were multiplied by $V_{m\text{-hydrm}}$ to transform them to m.s^{-1} for comparison purposes (see Table 4-3). Discrepancies were noted between the growth rates of Gautier et al. (2014) and U.-N. Berninger et al. (2014) versus the present study and those of Wang and Li (2012b) and Wang and Li (2012c). This is attributed to the differences in the experimental setup and operational parameters (temperatures, unseeded versus seeded medium, etc.).

The nucleation rates of this present study vary between $1.90 \cdot 10^{10}$ and $8.91 \cdot 10^{14}$ $\text{number.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. These rates vary between $0.26 \cdot 10^{14}$ and $5.84 \cdot 10^{14}$ $\text{number.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ for Wang and Li (2012c) and between $1.43 \cdot 10^{13}$ and $2.64 \cdot 10^{14}$ $\text{number.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ for Wang and Li (2012b). The discrepancies may be attributed to the lower values of σ in the present system, which privileges growing over nucleating. Lower supersaturations also explain the higher growth rates of the present investigation compared Wang and Li (2012b) and Wang and Li (2012c).

The agglomeration rates of the present study vary from $2.69 \cdot 10^{-14}$ to $4.75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{number}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Meanwhile, for Wang and Li (2012c) they vary from $0.72 \cdot 10^{-17}$ to $5.66 \cdot 10^{-17} \text{ m}^3 \cdot \text{number}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, and for Wang and Li (2012b) they vary from $1.49 \cdot 10^{-16}$ to $4.18 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{number}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The agglomeration rates of the present study are from one to eight orders of magnitude higher, though both of the mentioned studies set their stirring speed at 300 rpm. This explains the difference between the mean grain sizes (106.98 to 149.06 μm against 28.63 to 55.96 μm for Wang and Li (2012c)) and concords with these results.

Also, while agglomerating, particles grow faster than nuclei, negatively impacting the primary nucleation (Bramley et al., 1997). Thus, it can be stated that the low nucleation rates result from the high agglomeration rates.

4.5 Conclusion

For the first time, hydromagnesite precipitation kinetics were conducted in the MgO-CO₂-H₂O system as the mother solution was obtained from serpentine carbonation. The crystallizer was operated in batch and continuous MSMPR modes. The reaction temperature varied from 80.0 to 90.0 °C and the relative supersaturation ranged from 0.7 to 3.9. At 80.0 °C, the kinetic parameters consisting of linear growth rates ranged from $1.01 \cdot 10^{-8}$ to $9.97 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$. The volume growth rates ranged from $1 \cdot 10^{-16}$ to $6.22 \cdot 10^{-16} \text{ m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Nucleation rates varied from $1.90 \cdot 10^{10}$ to $8.91 \cdot 10^{14} \text{ number.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, while the agglomeration kernel varied from $2.69 \cdot 10^{-14}$ to $4.75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3.\text{number}^{-1}.\text{s}^{-1}$. The mean grain size ranged from 106.31 to 149.06 µm at 80 °C, found to be 125 µm at 82.5 °C at σ=2.3 and 129.09 µm at 85 °C at σ=2.41. As for 90.0 °C, the mean grain size ranged from 82.4 to 84.92 µm. According to the results, an increasing temperature has a negative impact on the grain size. A longer residence time increases the grain size, but once beyond 2700 s, the grain size decreases due to attrition induced by a thicker magma density M_T. This concords with the mathematical correlations proving that M_T has a negative impact on grain size. For 80.0 °C, the linear growth order and volumetric growth order are estimated to be, respectively, 0.92 and 0.91, suggesting a transport limited growth. The nucleation rates and agglomeration kernel increase with an increasing growth rate. The activation energy of hydromagnesite was estimated to be 77.44 kJ.mol⁻¹. From all of this, it can be concluded that the kinetics of hydromagnesite of the present study's system are the fastest (among all the reported values to date) even though the supersaturation levels are lower than those seen in the literature. Thus, the indirect mineral carbonation of serpentine mining waste is decent and even excellent for efficient ex-situ mineral carbonation. Through this study, useful insights are provided to scale up the procedure, especially when it comes to optimizing safe and cost-effective CO₂ storage.

5 QUATRIÈME ARTICLE

Nesquehonite Precipitation Kinetics in an MSMPR Crystallizer of the MgO- CO₂-H₂O System Issued from Activated Serpentine Carbonation

Cinétique de Précipitation de la Nesquehonite dans un Cristallisoir MSMRP pour le Système MgO- CO₂-H₂O Issu de la Carbonatation de la Serpentine Activée.

Sirine Guermech^a; Ilies Tebbiche^b; Lan-Huong Tran^c; Julien Mocellin^d; Guy Mercier^e; Louis-César Pasquier^{f*}

^a Ph.D. Student, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: sirine.guermech@inrs.ca

^b Postdoctoral fellow, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: Ilies.Tebbiche@inrs.ca

Research Associate, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2551, Fax: (418) 654-2600, email: julien.mocellin@inrs.ca

^c Research Associate, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@inrs.ca

^e Professor, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2606, Fax: (418) 654-2606, email: Louis-Cesar.Pasquier@inrs.ca

^f Professor, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre 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@inrs.ca

*Corresponding author:

Phone: (418) 654-2606, Fax: (418) 654 2600, email: Louis-Cesar.Pasquier@inrs.ca

Prêt à soumettre chez *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*

Résumé

Pour la première fois, la précipitation de la nesquehonite en mode continu a été investigué. Le contexte de cette étude est la carbonatation minérale aqueuse. La précipitation de la nesquehonite a été menée dans un cristallisoir de type Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal (MSMPR). La principale température de précipitation étudiée est de 40 °C, mais d'autres températures de 50, 60 et 65 °C ont été abordées pour des fins comparatives. En mode continu, les grains de nesquehonite forment une sphère parfaite constituée d'un assemblage d'aiguille contrairement au mode batch où la nesquehonite est sous forme d'aiguilles individualisées. Durant la précipitation au sein du cristallisoir MSMPR, une dispersion de la croissance a été notée pour sursaturations supérieures à 20. La dispersion de croissance est attribuée à la haute densité des sites de dislocation vis engendrés par les hautes sursaturations. Quant aux tests satisfaisant aux conditions idéales d'un cristallisoir MSMPR, la vitesse de croissance linéaire a varié de $1.11 \cdot 10^{-8}$ à $2.22 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. La vitesse de croissance volumique a varié de $5.13 \cdot 10^{-17}$ à $2.63 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. La nucléation primaire a varié de $8.06 \cdot 10^{04}$ à $7.02 \cdot 10^{05} \text{ number.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ et finalement l'agglomération de kernel a varié de $3.38 \cdot 10^{-11}$ à $6.94 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3.\text{number}^{-1}.\text{s}^{-1}$. La croissance des cristaux est limitée par le transport des atomes vers la surface du cristal. Il est également noté que la nucléation primaire est opprimée par l'agglomération. L'agglomération, quant à elle, est négativement affectée par une haute densité de pulpe.

Mots-clés : Nesquehonite, cristallisoir MSMPR, taux de croissance, nucléation, agglomération, CO₂, séquestration du carbone, carbonatation, dispersion de la croissance.

Abstract

For the first time, continuous nesquehonite precipitation was investigated. The context of this study is indirect aqueous carbonation. The precipitation was operated in a Mixed-Suspension-Mixed-Product-Removal (MSMPR) crystallizer. The investigated temperature was 40 °C, but the study also covered 50, 60, and 65 °C for comparison purposes. In a continuous mode, the nesquehonite grains obtained are a perfect spherical assemblage of needles instead of the individual needles usually obtained in a batch mode. During precipitations in the MSMPR crystallizer, growth dispersion was noticed when supersaturation values were >20. Growth dispersion is attributed to the high density of dislocation screw sites induced by high supersaturation. Meanwhile, for the idealized MSMPR tests, the linear growth rate varied from $1.11 \cdot 10^{-8}$ to $2.22 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. Volumetric growth rates varied from $5.13 \cdot 10^{-17}$ to $2.63 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. Primary nucleation varied from $8.06 \cdot 10^{04}$ and $7.02 \cdot 10^{05} \text{ number.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Finally agglomeration kernel varied from $3.38 \cdot 10^{-11}$ to $6.94 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3.\text{number}^{-1}.\text{s}^{-1}$. The growth of the crystals is a limited transport growth. It is also found that agglomeration suppresses primary nucleation. In addition, agglomeration is negatively affected by high solid density due to attrition.

Keywords: Nesquehonite, MSMPR crystallizer, growth rates, nucleation, agglomeration, CO₂, carbon sequestration, carbonation, growth dispersion.

5.1 Introduction

From 2006 to 2015, the increase in the global temperature reached 0.87 °C (IPCC, 2018). It is estimated that global warming will increase by about 0.2 °C each decade (IPCC, 2018). In numerous regions and seasons throughout the planet, global warming has been experienced (IPCC, 2018). Greenhouse gases are believed to be the major cause of global warming today (IPCC, 2018). Because carbon dioxide (CO₂) represents 76% of the total emitted greenhouse gases (GIEC, 2007), and because it has been determined that limiting the cumulative anthropogenic emission of CO₂ is the principal action to take for purposes of limiting global warming (IPCC, 2018), efforts to counteract its emissions have risen. Mineral carbonation is an ex-situ method that safely stores carbon; it was first mentioned by Seifritz (Seifritz, 1990). Inspired by natural phenomena, this method consists of bivalent cations reacting with CO₂ to form stable carbonates. The bivalent cations can be obtained from various materials such as basaltic rocks, rock-forming silicates (e.g., serpentine, olivine, and pyroxenes), and industrial waste containing considerable quantities of magnesium, calcium, and iron (Sipilä et al., 2008). Magnesium and calcium have been assessed as being the best candidates for mineral carbonation due to their abundance and low price (Sipilä et al., 2008). Serpentine, a magnesium-bearing rock, has gained special attention due to its high availability and acceptable reactivity. A major step in the mineral carbonation process is the precipitation of the dissolved cations and CO₂ to form carbonate. From this perspective, this study will focus on the precipitation of nesquehonite, a magnesium carbonate.

Magnesium carbonate precipitation is a complex, multistage reaction (Hänchen et al., 2008; Swanson et al., 2014). A wide range of magnesium carbonates can be formed based on the ambient temperature. Nesquehonite (MgCO₃.3H₂O), a hydrated form of magnesium carbonate, is formed at temperatures below 54.85 °C (Zhang et al., 2006) or 52 °C (Davies & Bubela, 1973). Above the latter temperature, nesquehonite is transformed into hydromagnesite (MgCO₃.Mg(OH)₂.4H₂O). Numerous studies investigating the kinetics of nesquehonite or hydromagnesite precipitation are found in the literature. Cheng and Li (2010b) investigated the kinetics of nesquehonite precipitation in an MgCl₂-NaCO₃ system. It was found that increasing temperature shortens the induction period. The same authors reported that the activation energy of nesquehonite is 69.8 kJ.mol⁻¹. Hänchen et al. (2008) studied the precipitation of magnesium carbonate in an Mg-carbonate system. Among the results, it was reported that nesquehonite precipitated at 25 °C and CO₂ partial pressure of 1 bar. Cheng and Li (2009) studied nesquehonite

precipitation from 10 to 40 °C in an MgCl₂-NaCO₃ system and reported that lower supersaturation increased the grains' dimension, while an increase in temperature reduces the filtration time. Wang et al. (2008) studied the precipitation of nesquehonite in MgCl₂-(NH₄)₂CO₃ and investigated the effect of various operational parameters (temperature, stirring speed, titration speed, etc.) on the formation of the mineral. All the mentioned studies on nesquehonite precipitation were carried out in batch mode. To the best of our knowledge, no study of nesquehonite precipitation in continuous mode has been reported. Available studies concern hydromagnesite. In the case of hydromagnesite, Wang and Li (2012b) employed the MSMPR crystallizer operating along with a population balance equation in a continuous mode to study the precipitation of hydromagnesite via a solution of MgCl₂-6H₂O and dissolved CO₂ at 80 °C. The study revealed the effect of operational conditions on the precipitation kinetics and showed a growth order of 2.30, reflecting that surface integration is the dominant growth phenomenon. Wang and Li (2012c) employed the same method as the latter authors, using a synthetic solution of MgCl₂-Na₂CO₃-NaOH-H₂O at 80°C. The authors revealed that the growth mechanism is controlled by both surface integration and mass transfer. The MSMPR method, along with population density analysis, enable an assessment of different kinetic parameters occurring simultaneously under the same conditions, namely, growth rates, nucleation rates, and agglomeration kernel (Larson & Randolph, 1988). Another major advantage of an MSMPR crystallizer is that it allows one to distinguish between growth rates and agglomeration rates (Hatakka et al., 1997). To date, and to the best of our knowledge, the precipitation kinetics of nesquehonite in continuous mode have never been investigated in any system. Moreover, all nesquehonite-focused studies synthetized this mineral via a synthetic solution composed of chemical reactants (e.g., MgCl₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, etc.) or in a reject brine context. In the present paper, nesquehonite is precipitated via an aqueous indirect carbonation procedure detailed in Mercier et al. (2013), Pasquier et al. (2014a), Pasquier et al. (2014b), Kemache et al. (2016), Mercier et al. (2016), and Pasquier et al. (2016). The carbonation process consists of three major steps: the pre-treatment of the mining residues of serpentine (I), the carbonation step in which, simultaneously, magnesium is leached and CO₂ is dissolved (II), the precipitation phase in which magnesium carbonates are formed (III). (This process is detailed in section 5.2.1, Serpentine pre-treatment and carbonation phase.) Comparing carbonated solution to synthetic ones, differences are found. Both the solutions show different ionic strengths and have different chemical compositions (e.g., chloride ions that are 2M as concentrated as magnesium in synthetic solutions versus their quasi absence in carbonated solution; the presence

of impurities such as iron and calcium in carbonated solution and their absence in synthetic ones). Adding this to the absence of studies on nesquehonite precipitation in continuous mode, our concern was aroused with regard to how well the data available in the literature can describe our system.

This paper focuses on the kinetics of nesquehonite formation in an MSMPR using a carbonated solution of thermally activated serpentine. Through this, kinetics will be assessed and checked for whether they are acceptable for effective carbon sequestration at temperatures from 40 to 65 °C.

5.2 Materials and methods

5.2.1 Serpentine pre-treatment and carbonation phase

Serpentine residues were collected from a chromite mining site in the Appalachian region of southern Quebec, Canada. These residues were crushed by a jaw crusher, then ground by a ball mill. All the residues underwent a heat treatment to enhance magnesium leaching during carbonation. The heat treatment was operated at 650 °C for 30 minutes in a rotary kiln. A final grinding via an Isamil took place after the heat treatment operation. The final grain size of serpentine was reduced to 10 µm on average. The activated serpentine composition was 45% of MgO, 47% of SiO₂, 1.33 % of Al₂O₃, 1.87 % of Fe₂O₃, 0.08 % of CaO, and 12.3% of loss on ignition.

The precipitation solutions were obtained via indirect carbonation of the treated serpentine as mentioned above. Different concentrations of the initial precipitation solutions were obtained by varying the pulp density of serpentine during carbonation. The carbonation occurred at 80 PSI of a 100% CO₂ feed gas for 30 minutes at room temperature and a stirring speed of 600 rpm. A 4L Parr reactor, model 4550 (Parr Instrument Company®, Moline, Illinois) was employed for the carbonation reaction. The carbonation parameters were monitored by a *ParrCom* recorder.

Once the carbonation procedure was finished, the solution was filtered via vacuum filtration using a Whatman 934-AH glass microfiber filter at a pore size = 1.5 µm. The solution was then placed in the feeding tank of the precipitation setup.

5.2.2 Supersaturation calculation

Equation 5-1 describes the dissolution of nesquehonite.



The activity product of nesquehonite Q is obtained according to the following:

$$\text{Equation 5-2} \quad Q = (a_{\text{Mg}^{2+}}) \cdot (a_{\text{CO}_3^{2-}}) \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^3$$

With a referring to the activity coefficient of the correspondent ion.

Supersaturation is the ratio of the activity product of nesquehonite and its solubility product $K_{sp-nesq}$. S is obtained according to the following equation:

$$\text{Equation 5-3} \quad S = \frac{Q}{K_{sp-nesq}}$$

Davies model, valid for a solution with ionic strength <0.5 (Samson et al., 1999), was used to calculate the activity coefficient of each specie. Activity coefficients and supersaturations were calculated using PHREEQC V3 software (Parkhurst & Appelo, 2013). Note that the solubility product of nesquehonite is subject to conflicting data in the literature (e.g., $\log K_{sp-nesq} = -5.27$ at 40 °C for Marion (Marion, 2001), $\log K_{sp-nesq} = -5.45$ at 40 °C for Wang and Li (2012a), and $\log K_{sp-nesq} = -5.34$ at 35 °C for Harrison et al. (Harrison et al., 2019)). Also, in our experiments, we have observed that nesquehonite precipitated even below these solubility limits. Therefore, we believe that these values are overestimated because they were estimated from synthetic solutions and, hence, failed to accurately describe the real solubility due to the different complex interactions. Therefore, we decided to carry out a nesquehonite solubility study in a pure system, as in this work. This is detailed in a separate work, which is currently under publication. Hence, in our case, logarithm values of solubility were found to be -6.09 at 40 °C, -6.27 at 50 °C, -6.37 at 60 °C, and -6.43 at 65 °C.

5.2.3 Batch precipitation experiments

Batch experiments were conducted in a glass-jacketed crystallizer (Figure 5-1) of 500 ml capacity with a liquid circulating bath-type Thermo Fisher Scientific R28 6200. A four-bladed propeller, angled at 45° and made from PTFE, ensured the stirring inside the crystallizer. The stirring speed was set to 300 rpm. The crystallizer is equipped with pH and temperature probes. Both of these parameters were monitored via an XL600 Accumet Fisher Scientific multimeter with a double-junction ColeParmer electrode with an Ag/AgCl reference cell. The batch runs were performed at

40, 50, 60, and 65 °C. The reaction lasted 30 minutes. The solutions used in the batch experiments were prepared by the carbonation procedure described in section 5.2.1. The initial concentration of Mg²⁺ was 0.1 mol·L⁻¹. The DIC concentration was 0.09 mol·L⁻¹. Batch tests will serve as a comparison with the continuous ones. The grains obtained from batch mode will be compared to those obtained in continuous mode.

5.2.4 Continuous precipitation experiments

An MSMPR crystallizer was set for the continuous experiments using the glass jacketed crystallizer (Figure 5-1). The initial solution was placed in a nine-liter feeding tank. The latter was kept cold at 16 ± 0.5 °C to prevent unwanted precipitation outside the crystallizer. Two peristaltic pumps pumped the solution in and out. The inlet pump flow rate Φ was obtained according to Equation 5-4, as it depends on volume V and residence time τ of the experiment.

$$\text{Equation 5-4} \quad \Phi = V/\tau$$

As for the outlet pump, it works intermittently and ensured an isokinetic withdrawal. It is the shape factor of a sphere; the explanation will be given in section 5.3.1. All the parameters (S_{nesq} , k_v , T °C, etc.) are summarized in Table 5-1.

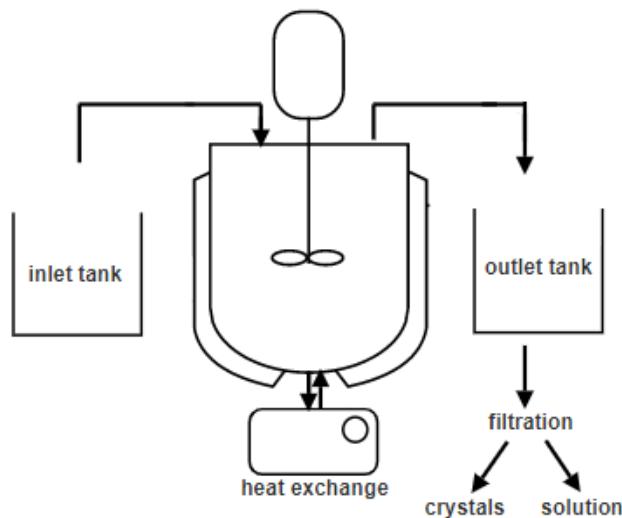


Figure 5-1 Schematic representation of the setup of the MSMPR continuous crystallizer.

Table 5-1 Parameters of the continuous experiments of nesquehonite precipitation.

Relative supersaturation σ ($\sigma = S - 1$)	5.22 – 33.24
Residence time(s)	900 - 1800 - 2700 - 3600 - 4500 - 5400
Crystallization volume (ml)	500
Reaction temperature (°C)	40 - 50 - 60 - 65
Stirring speed (rpm)	300
Shape factor	$\pi/6$
Mg ²⁺ /CID molar ratio	1.1
Initial Mg ²⁺ (mol.L ⁻¹)	0.09 - 0.38

5.2.5 Sample characterization

To chemically analyze solids (serpentine and the obtained carbonates), the latter were fused by lithium metaborate (Corporation Scientifique Claisse, Quebec, Canada) after a loss on ignition tests in order to be analyzed by Inductively Coupled Plasma Spectrometry of Emission (ICP-AES, Varian Vista AX CCD Simultaneous ICP-AES, Palo Alto, CA, USA). A 0.2 ml sample was taken from the batch experiments and 2 ml samples were taken from the initial solution and continuous MSMPR experiments. These samples were acidified with HNO₃ for further ICP-AES analysis. DIC was measured via infrared spectroscopy TOC-VCPh, Shimadzu. All of the initial concentrations of the mother liquor of the carbonated solutions were found to be composed of 90 wt.% of Mg²⁺ and DIC and 10 wt.% of impurities. The presence of impurities has no significant effect on the ionic strength of the solution (contributing with + 0.004 M). The major impurity is silica, representing 6 wt.% on average. The second major impurity is calcium, representing, on average, 3 wt.% of the solution. The rest of the impurities, representing 1 wt.%, are composed of sodium, potassium, and iron.

The grain size of the crystals obtained from the continuous experiments was measured by a laser particle size analyzer, HORRIBA-LA950. The morphology of the grains was examined using a scanning electron microscope (SEM) (FEI Inspect F50). The mineral phase was checked by X-ray diffraction using an Aeris research edition, Malvern PANalytical diffractometer with Cu anode.

5.2.6 Population balance and determination of kinetic parameters

As proposed by Larson and Randolph (1988), the general equation of population balance, expressed as volume coordinates, is as follows:

$$\text{Equation 5-5} \quad \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial Gn}{\partial L} + D(L) - B(L) + n \frac{dlnV}{dt} + \sum_k \frac{n_k \Phi_k}{V} = 0$$

Where n stands for the population density number, G stands for the growth rate, t stands for time, V stands for volume, Φ stands for flow rate, k stands for the distribution parameters, and V stands for volume. $D(L)$ and $B(L)$ stand for the death function and birth function, respectively.

The population balance is the mathematical description of crystal numbers, taking into account each of their properties (volume, length, shape, etc.). The population density n_i for i interval, expressed in number.m.m⁻³ is obtained as follows:

$$\text{Equation 5-6} \quad n_i = \frac{m M_T}{\rho k_v (L_i)^3 \Delta L_i}$$

M_T is the slurry density in kg.m⁻³, k_v is the shape factor, ρ is the crystal density, ΔL_i is the crystal length, and L_i is the mean crystal length size between L_i and L_{i+1} . The population densities can be calculated using length size L_i or their corresponding volume size V_i .

To obtain kinetic parameters, equation 5-5 is multiplied by the size, then integrated from zero to infinity with respect to the size employed (length L or volume V), assuming that growth is size-independent (which is the case of an MSMPR crystallizer operating under steady state).

The method of moments is proposed by Larson and Randolph (1988). This method simplifies the population balance (Costa et al., 2007) and is first-order accurate (Falola et al., 2013). The moment μ_j is obtained as in the following equation:

$$\text{Equation 5-7} \quad \mu_j = \int_0^\infty n_{(L)} L^j dL m$$

Numerically, the j^{th} moment is obtained as follows:

$$\text{Equation 5-8} \quad \mu_j = \sum_{i=1}^k n_j L_i^j \Delta L_i$$

For $j = 0, 1, 2, \dots$ and $k-1$

From the first three moments, μ_0 , μ_1 , and μ_2 , growth rates G , nucleation rates B_0 , and agglomeration kernel β can be obtained according to the following equations:

$$\text{Equation 5-9} \quad G = \frac{\mu_1}{\mu_0 \tau}$$

$$\text{Equation 5-10} \quad B_0 = \frac{\mu_2 \mu_0^2}{2 \mu_1^2 \tau}$$

$$\text{Equation 5-11} \quad \beta = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\mu_2}{\mu_1^2} - \frac{2}{\mu_0} \right)$$

These kinetic parameters are correlated to one another to assess their relationship and dependence on one another via the following equations:

$$\text{Equation 5-12} \quad G = k_g \sigma^g$$

$$\text{Equation 5-13} \quad B_0 = K_G G_v^i M_T^j$$

$$\text{Equation 5-14} \quad \beta = K_\beta G_v^h B_0^p \tau^q$$

k_g , K_G , and K_β are empirical constants depending on the experiments. Exponent g designs the growth order. σ is the relative supersaturation ($\sigma = S - 1$). The rest of the exponents will be explained throughout this paper.

5.3 Results and discussion

5.3.1 Nesquehonite mineralogy and morphology

5.3.1.1 Batch mode

The mineral phase of the obtained grains from 40 to 65°C was checked by XRD analysis (Figure 5-2). At 40 and 50 °C, all peaks correspond to those of pure nesquehonite. No other mineral phase was found. At 60 °C, the XRD patterns show a raise of a peak at 5.66 [Å]. This peak corresponds to dypingite and suggests the beginning of the transition from nesquehonite to hydromagnesite via dypingite. At 65 °C, the 5.66 [Å] peak of dypingite disappeared and hydromagnesite peaks were raised. Another peak of dypingite appeared at 10.57 [Å] along with other peaks of hydromagnesite. This suggests that the transition is more mature and accentuated at 65 °C than

at 60 °C, thereby confirming the instability of nesquehonite at higher temperatures, as suggested in the literature (Davies & Bubela, 1973; Hänchen et al., 2008; Harrison et al., 2019; Hopkinson et al., 2008; Langmuir, 1965; Zhang et al., 2006). At 60 and 65 °C, the mineral phase is not pure nesquehonite, though it constitutes the major phase. Despite this, the kinetics of nesquehonite precipitation were calculated at these temperatures for comparison purposes. Nesquehonite precipitated in batch mode resulted in crystals having the shapes of needles, which is common and expected (Figure 5-3-a). This needle-like shape is seen by many authors through SEM examination (Correia, 2017; Hänchen et al., 2008; Hopkinson et al., 2012; Wang & Li, 2012b; Wang & Li, 2012c; Wang et al., 2008).

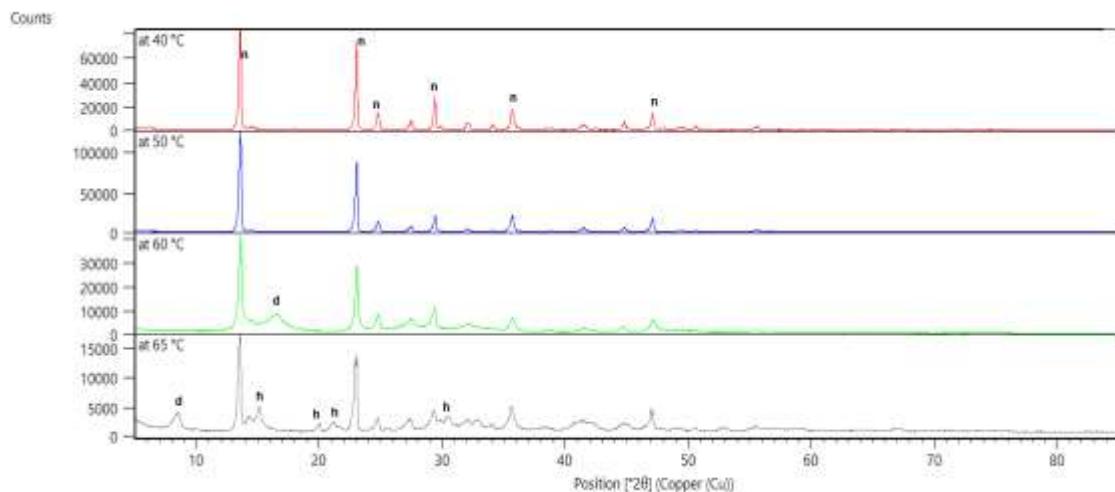


Figure 5-2 XRD patterns of nesquehonite at 40, 50, 60, and 65 °C.

n stands for major peaks of nesquehonite. d stands for dysingite peaks and h stands for hydromagnesite peaks.

5.3.1.2 *Continuous mode*

Steady state was reached between 4 and 6 τ . When precipitating in a continuous mode and under steady-state conditions, the grains shapes was a perfect sphere of assembled needles growing from a common inner center, as presented in Figure 5-3-b-c. All the grains, under the steady state, had the same shape and presented high homogeneity. Considering this fact, the shape factor was assumed to be that of a sphere, $k_v = \pi/6$ (see Figure 5-3-b-c). At 60 and 65 °C, the grains showed

an identical morphology to those of 40 and 50 °C. Some runs with high supersaturation (runs 20 to 23, runs 28, 29, and 36) produced a mixture of spherical needles and individual needles, which might look like a grain mixture obtained from batch and continuous modes. This phenomenon can be referred to as growth dispersion ([White & Wright, 1971](#)) and will be further explained in this paper.

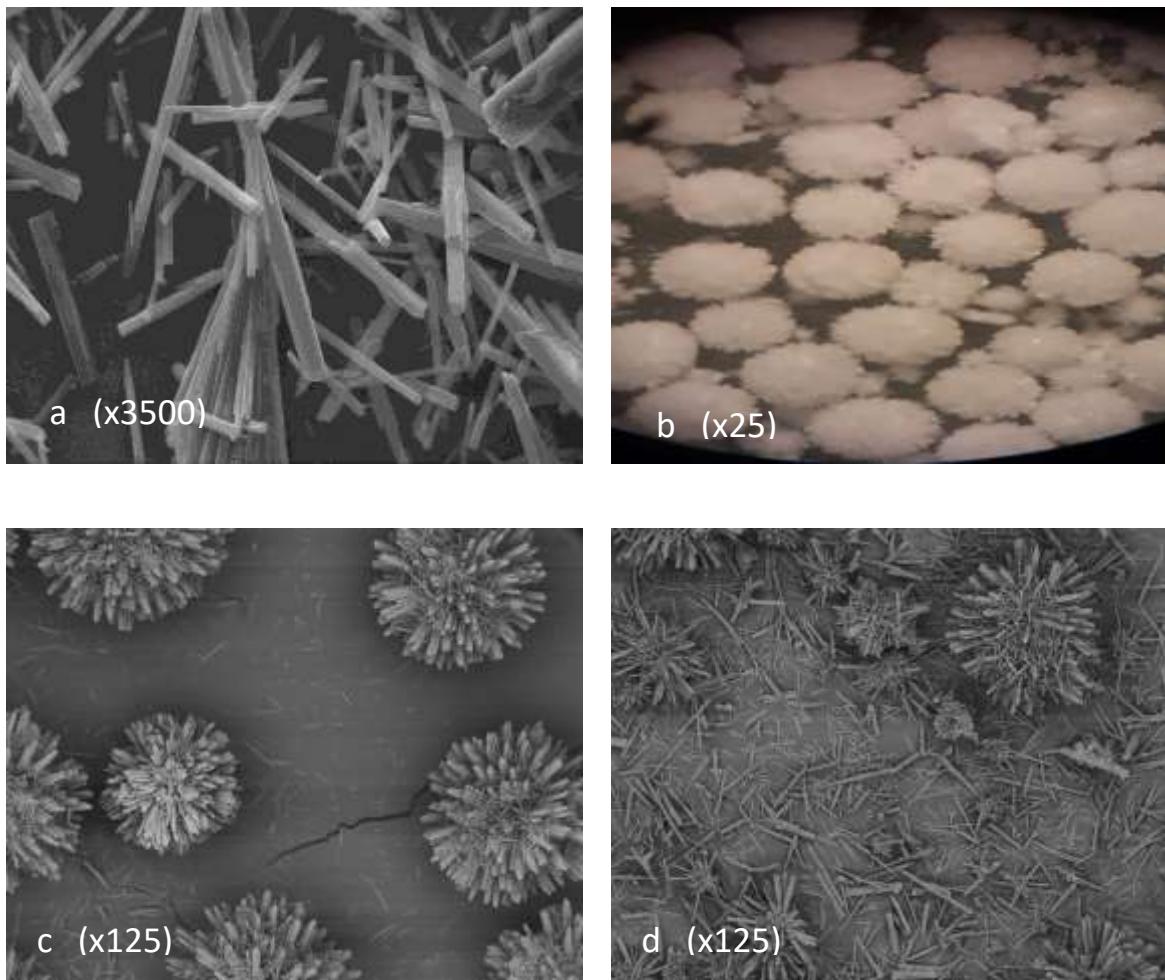


Figure 5-3 SEM images of nesquehonite

(a) batch mode, x3500 (b) continuous mode, no growth dispersion x25 (c) continuous mode, no growth dispersion x 125 (d) continuous mode, growth dispersion occurred x125.

Table 5-2 Kinetic parameters of the performed runs under different experimental conditions

Run	T (°C)	τ (s)	S	σ	G _L 10 ⁻⁸ (m.s ⁻¹)	G _v 10 ⁻¹⁶ (m ³ .s ⁻¹)	B ₀ 10 ⁵ (number.m ⁻³ .s ⁻¹)	β 10 ⁻¹⁰ (m ³ .number ⁻¹ .s ⁻¹)	M _T (kg.m ⁻³)	D ₅₀ (μm)
1	40	1800	6.51	5.51	-	-	-	-	-	-
2	40	900	10.45	9.45	3.23	3.96	3.30	8.35	5.08	153.95
3	40	1800	10.57	9.57	6.32	2.86	1.09	4.51	5.84	145.53
4	40	2700	10.45	9.45	2.26	2.83	1.25	1.89	7.24	116.41
5	40	3600	11.47	10.47	-	-	-	-	-	-
6	40	900	12.30	11.30	4.93	2.98	1.95	13.81	6.40	243.30
7	40	1800	12.68	11.68	3.23	2.96	1.39	0.34	21.30	240.96
8	40	2700	14.19	13.19	6.26	4.89	1.33	0.90	7.40	148.40
9	40	3600	13.39	12.39	3.60	2.91	0.81	0.89	19.20	261.01
10	40	5400	12.34	11.34	3.38	2.78	1.41	1.36	8.62	200.17

Table 5-3 Kinetic parameters of the performed runs under different experimental conditions (suite 1)

Run	T (°C)	τ (s)	S	σ	G _L 10 ⁻⁸ (m.s ⁻¹)	G _v 10 ⁻¹⁶ (m ³ .s ⁻¹)	B ₀ 10 ⁵ (number.m ⁻³ .s ⁻¹)	β 10 ⁻¹⁰ (m ³ .number ⁻¹ .s ⁻¹)	M _T (kg.m ⁻³)	D ₅₀ (μm)
11	40	900	8.17	7.17	2.51	2.26	1.10	3.03	7.00	155.76
12	40	1800	6.22	5.22	1.11	1.77	2.90	5.76	13.76	231.93
13	40	2700	15.46	14.46	4.48	4.95	2.70	17.94	4.70	128.81
14	40	3600	19.16	18.16	-	-	-	-	-	-
15	40	900	21.87	20.87	6.71	6.35	1.41	53.83	13.00	207.77
16	40	1800	15.38	14.38	2.66	4.74	1.75	5.01	6.54	249.49
17	40	2700	15.68	14.68	3.52	4.14	1.43	5.95	4.80	169.46
18	40	3600	15.20	14.20	3.84	4.81	1.25	5.02	4.18	151.71
19	40	4500	14.04	13.04	3.32	3.81	2.66	4.96	7.66	97.64
20	40	1800	20.67	19.67	-	-	-	-	-	-

Table 5-4 Kinetic parameters of the performed runs under different experimental conditions (Suite 2).

Run	T (°C)	τ (s)	S	σ	G _L 10 ⁻⁸ (m.s ⁻¹)	G _v 10 ⁻¹⁶ (m ³ .s ⁻¹)	B ₀ 10 ⁵ (number.m ⁻³ .s ⁻¹)	β 10 ⁻¹⁰ (m ³ .number ⁻¹ .s ⁻¹)	M _T (kg.m ⁻³)	D ₅₀ (μm)
21	40	1800	22.14	21.14	-	-	-	-	-	-
22	40	1800	23.54	22.54	-	-	-	-	-	-
23	40	1800	30.42	29.42	-	-	-	-	-	-
24	50	900	15.75	14.75	-	-	-	-	-	-
25	50	1800	18.63	17.63	1.68	1.50	1.81	2.21	18.14	198.37
26	50	2700	14.43	13.43	4.40	9.60	2.95	10.06	11.12	244.50
27	50	1800	18.99	17.99	8.70	26.30	4.26	1.33	20.52	169.13
28	50	900	26.25	25.25	-	-	-	-	-	-
29	50	1800	33.29	32.29	-	-	-	-	-	-
30	60	1800	15.94	14.94	1.58	0.51	1.30	69.40	0.56	80.60

Table 5-5

Kinetic parameters of the performed runs under different experimental conditions (Suite 3).

Run	T (°C)	τ (s)	S	σ	$G_L \cdot 10^{-8}$	$G_v \cdot 10^{-16}$	$B_0 \cdot 10^5$	$\beta \cdot 10^{-10}$	M _T	D ₅₀
					(m.s ⁻¹)	(m ³ .s ⁻¹)	(number.m ⁻³ .s ⁻¹)	(m ³ .number ⁻¹ .s ⁻¹)	(kg.m ⁻³)	(μm)
31	60	900	13.41	12.41	2.12	0.58	1.40	65.10	0.51	77.70
32	60	1800	5.83	4.83	5.47	1.07	2.36	62.39	3.20	420.00
33	60	2700	17.42	16.42	1.12	0.96	2.73	3.98	14.96	169.93
34	60	3600	14.99	13.99	-	-	-	-	-	-
35	60	1800	25.55	24.55	22.21	9.11	2.07	8.85	8.08	136.85
36	60	900	34.24	33.24	-	-	-	-	-	-
37	65	1800	31.44	30.44	-	-	-	-	-	-
38	65	900	17.51	16.51	4.32	1.91	1.82	10.99	14.89	80.89
39	65	1800	10.00	9.00	6.53	11.40	1.84	0.82	18.10	154.25
40	65	2700	26.84	25.84	1.18	1.45	7.02	3.20	24.90	67.59

5.3.2 Nesquehonite precipitation in continuous mode

All the calculated parameters and the characteristics of each performed run in a continuous mode are provided in Table 5-2 to Table 5-5. Runs from 1 to 23 are performed at 40 °C (Table 5-2, Table 5-3 and Table 5-4). Runs from 24 to 29 (Table 5-4) are performed at 50 °C. Runs from 37 to 40 °C (Table 5-5) are performed at 65 °C.

5.3.2.1 *Effect of supersaturation*

All the obtained values of supersaturation S (Table 5-2 to Table 5-5) ranged from 6.22 to 34.24 (and, consequently, σ ranged from 5.22 to 33.24). It is noted that run 1 did not precipitate. This test was performed in triplicate to confirm the results. At run 1, $\sigma = 5.51$, the experiments kept running until 10 residence times, but no precipitation occurred. Runs 5, 14, and 34 were all performed at $\tau = 3600$ s. During these runs, precipitation was slight and barely visible. These tests were also performed in triplicate to confirm the negligible precipitation. The values of σ , respectively, were 10.46, 18.16, and 13.99. At similar or even lower supersaturations and at different residence times (e.g., runs 10, 19, 26, and 32), precipitation occurred normally. This is probably because at $\tau = 3600$ s, grain collision and growth rates were not sufficient to make the nuclei grow into stable ones, which indirectly suggests that the activation energy of nesquehonite was never reached.

5.3.2.2 *Growth dispersion*

The growth dispersion was first described and set as a notion by White and Wright ([White & Wright, 1971](#)). These authors reported a variation in size range while precipitating sucrose in batch mode. Generally, growth dispersion is nuclei growing individually at different rates under identical conditions ([Garside & Ristić, 1983](#)). Growth dispersion has many aspects. Nuclei, being born in the same environment and under the same steady-state conditions, can have different growth rates. Also, the growth rates of nuclei born in the same environment can fluctuate over time. In other cases, nuclei can grow according to their size. Growth dispersion is then referred to as size-dependent growth. Size-dependent growth occurs when certain-sized particles are undersaturated in comparison to others and, hence, grow slower ([Myerson et al., 2019](#)). Growth dispersion can be observed in populations as an excessive amount of fines and/or large particles

and a non-linear, convex population density distribution curve ([Larson & Randolph, 1988](#)). In the literature, the phenomenon of growth dispersion is linked mainly to Burton, Cabrera and Frank's (BCF) spiral growth theory ([Burton et al., 1951](#)). The BCF theory explained how the facets of minerals grow via dislocation screws (a spiral growth, following a pyramid shape and ending with a screw component on the mineral facet) ([Burton et al., 1951](#)). Valčić ([Valčić, 1975](#)) presented evidence linking the screw dislocations on the crystal surface to growth dispersion. In fact, the screw dislocation present on a crystal's surface has a great influence on the growth rate. Therefore, any changes (in terms of density or localization) or damages that may affect the dislocation screws have a direct effect on the growth rate. Damage can be done by the collision of crystal with crystal, crystal with impeller, or crystal with the crystallizer's walls.

In the present study, growth rate dispersion has been observed in population density curves as well as in crystals themselves (Figure 5-3-d). Examples of population density curves with growth dispersion obtained at 40, 50, 60, and 65 °C ([Table 5-4 for Erreur ! Source du renvoi introuvable.runs 20 and 29; Table 5-5 for runs 36 and 37](#)) are illustrated in Figure 5-4.

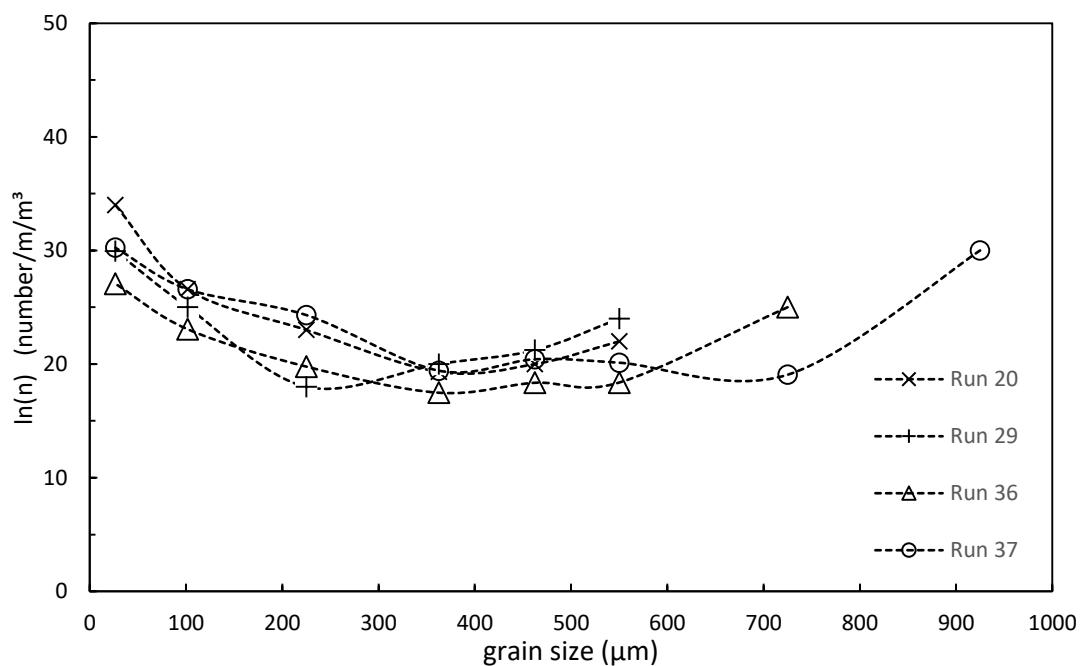


Figure 5-4 Population density distribution curves.

The curve is found to be convex, reflecting excessive precipitation of large and fine particles. Such figures represent a case of growth dispersion ([Larson & Randolph, 1988](#)). All grains obtained when

growth dispersion occurred were examined by SEM (Figure 5-3-d). The crystals are found to grow differently from one another in terms of shape and show a mixture of spherical needles and isolated individualized needles. Such discrepancies imply a heterogeneous shape factor. Therefore, tests with growth dispersion are excluded from the set of experiments of the idealized MSMPR crystallizer. Examining the parameters of runs with growth dispersion (see Table 5-3 for runs 20; Table 5-4 for runs 23, 28 and 29, 36, and 37), they are found to have higher supersaturations in common as compared to the rest of the runs. It can be concluded that precipitation in a continuous mode where $\sigma > 20$ on average resulted in a growth dispersion phenomenon for temperatures ranging from 40 to 65 °C. Hence, the occurrence of the growth dispersion emerges with high densities in two aspects. First, supersaturation increases the magma density of the solution, leading to an elevated rate of collision between crystals themselves and crystals and other components of the crystallizer. These collisions impacted the distribution of the dislocation screws, which led to the growth dispersion. Second, high supersaturation led to an increase in the dislocation screw density, which itself led to growth dispersion.

5.3.2.3 *Population density distribution curves obtained from MSMPR experiments*

Population density distribution data and population density curves were obtained according to Equation 5-6. A typical example of the plots obtained is displayed in Figure 5-5. Whether as length coordinates or as volume coordinates, nesquehonite density plots, being linear, confirm that the precipitation occurred in an idealized MSMPR environment. The operating parameters (temperature, concentration, flow rate at the inlet and outlet, etc.) were stable throughout the experiments.

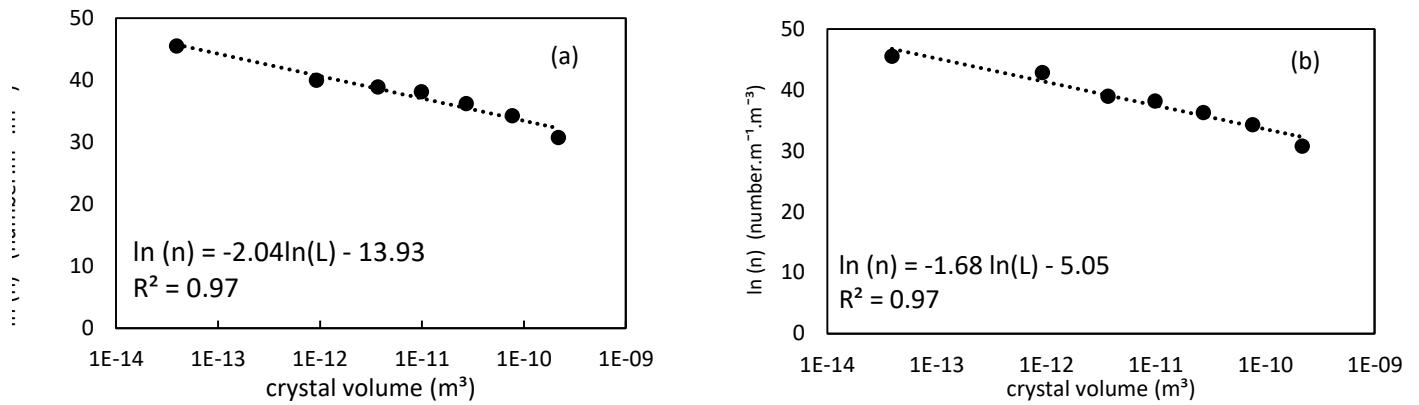


Figure 5-5 Population density curves of run 35

(a) as length coordinates, (b) as volume coordinates.

5.3.2.4 Nesquehonite growth rate kinetics at 40 °C in an idealized MSMPR

Population density (obtained from Equation 5-6) is used in Equation 5-8 and then in Equation 5-9. G_L and G_v were obtained. The results are displayed in Table 5-2 to Table 5-5. G_L varied from $1.11 \cdot 10^{-8}$ to $2.22 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, while G_v varied from $5.13 \cdot 10^{-17}$ to $2.63 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Linear and volumetric growth rates were correlated according to Equation 5-12 by the least square method. The following were obtained:

$$\text{Equation 5-15} \quad G_L = 3 \cdot 10^{-9} \sigma^{1.08}$$

$$\text{Equation 5-16} \quad G_v = 4 \cdot 10^{-17} \sigma^{0.93}$$

Equation 5-15 and Equation 5-16 highlight the relationship between σ and growth rates. The growth order g is, then, 1.08 for G_L and 0.93 for G_v . The almost linear relationship between G_L and σ and G_v and σ implies limited transport growth (Nielsen, 1984). Growth rates depend on the rate of transport of atoms on the surface of the crystal.

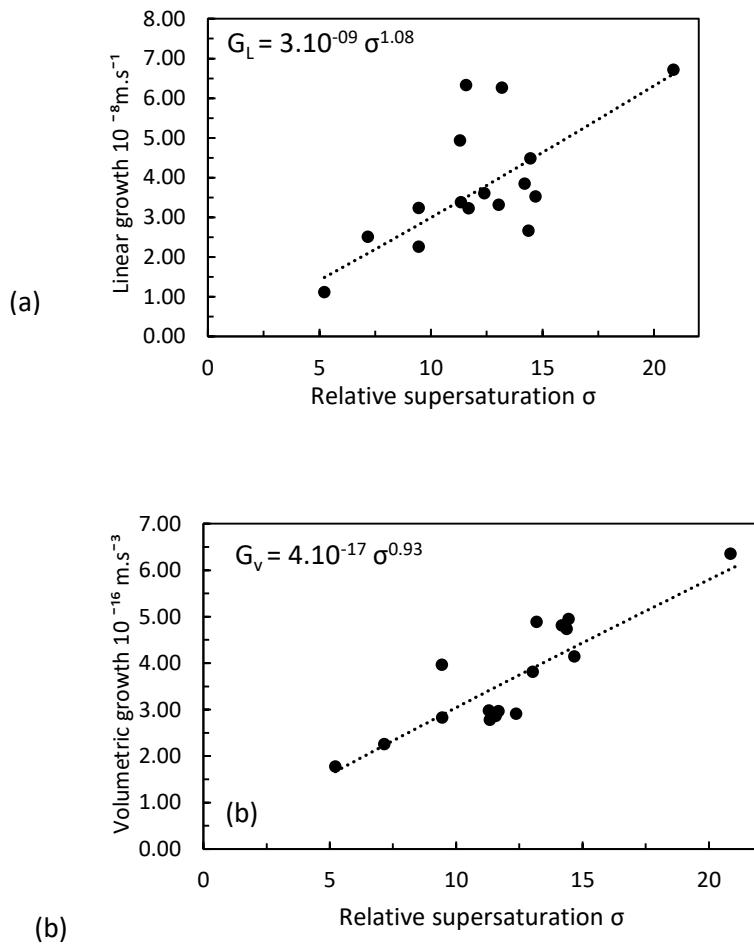


Figure 5-6 Correlation of linear and volumetric growth kinetics with supersaturation.

(a) linear growth, (b) volumetric growth.

Via Equation 5-10, nucleation rates B_0 were obtained. In the investigated temperature range, B_0 ranged from $8.06 \cdot 10^{4}$ and $7.02 \cdot 10^{5}$ number. $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. The correlation of nucleation value with volumetric growth and magma density according to Equation 5-13 gave the following:

$$\text{Equation 5-17} \quad B_0 = 1.03 \cdot 10^{05} G_v^{-0.03} M_T^{-0.21}$$

Equation 5-17 shows the effect of G_v and M_T . The exponent i reflects how dependent the nucleation is on the system (Youngquist & Randolph, 1972). i is -0.03 and shows weak dependence

on the system. The exponent j related to M_T is -0.21. The term $G_v^{-0.03}$ reflects the negative impact on the nucleation rates, no matter how small. Reviewing Table 5-2 to Table 5-5**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, one can see that B_0 slightly decreases with G_v . The negative i exponent reflects the dominance of the agglomeration phenomenon over the primary nucleation ([Bramley et al., 1997](#)). This comes after noting high values of agglomeration and weak values of nucleation.

Agglomeration rates were obtained via Equation 5-11. The agglomeration kernel varied from $3.38 \cdot 10^{-11}$ to $6.94 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{number}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Correlation via Equation 5-18 gave the following:

$$\text{Equation 5-18} \quad \beta = 3.24 \cdot 10^{10} G_v^{1.49} B_0^{1.14} \tau^{-0.84}$$

The exponents related to G_v and B_0 are, respectively, 1.49 and 1.14, indicating that the agglomeration kernel increases with volumetric growth and nucleation rates. The exponent related to residence time τ is -0.84, indicating that the agglomeration kernel decreases with residence time. This concords with the D_{50} values that decrease with residence time and with what is explained in section 5.3.2.5 and Figure 5-7. It is observed that an increase in residence time decreases the mean grain size, which concords with the drop in agglomeration rates. To highlight the effect of the magma density M_T on agglomeration, the primary nucleation term B_0 in equation 5-18 is substituted by Equation 5-17. β is proportional to $M_T^{-0.24}$, indicating that a higher magma density negatively impacts agglomeration (in concordance with the general decreasing trend of β with the increasing M_T) probably because of the attrition taking place.

5.3.2.5 Effect of temperature on the mean grain size

At $\tau = 1800 \text{ s}$ and $\sigma \approx 14.5$, runs 16, 25, and 30 were performed, respectively at 40, 50, and 60 °C. In comparing them, it is found that D_{50} decreased from 249.49 to 80.6 µm. This concords with both linear and volumetric growth corresponding values. They decrease with increasing temperature, respectively, at 40, 50, and 60 °C. G_L decreased from $2.66 \cdot 10^{-8}$ to $1.58 \cdot 10^{-8} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. G_v decreased from $4.74 \cdot 10^{-16}$ to $1.58 \cdot 10^{-16}$ to $0.51 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. The same trend is noted at run 6 and run 31, performed, respectively, at 40 and 60 °C at $\tau = 900 \text{ s}$ and $\sigma \approx 11.85$. D_{50} decreased from 233.3 to 77.7 µm. The corresponding linear and volumetric growth decreased from $4.93 \cdot 10^{-8}$ to

$2.12 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ and from $2.98 \cdot 10^{-16}$ to $0.58 \cdot 10^{-16}$ to $0.51 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$. Overall, checking through the data provided in Table 5-2 to Table 5-5 reveals that the general trend is a decrease in grain size with increasing temperature. This can be justified by the fact that temperature favors to nucleation overgrowth. B_0 did not show great variation with temperature, but β rates skyrocketed. This observation enhances the conclusion that β rates are taking over primary nucleation and justifies the weak i exponent of -0.03 in Equation 5-17. This increase indirectly explains that an increase in temperature favors nucleation (and, consequently, agglomeration) overgrowth. Therefore, it can be concluded that for the case of nesquehonite precipitation in continuous mode, increasing temperature decreases grain size as well as growth rates but increases nucleation and agglomeration rates.

5.3.2.6 *Effect of residence time on the mean grain size*

Runs with the same supersaturation and different residence times were plotted against the mean average size D_{50} in Figure 5-7. For $\sigma \approx 14.07$, D_{50} at run 16 is $249.96 \mu\text{m}$ at $\tau = 1800 \text{ s}$. D_{50} dropped to $97.64 \mu\text{m}$ when τ reached 4500 s . The same trend is observed for runs 6, 7, and 10 at $\sigma \approx 11.44$, when D_{50} dropped from 243.30 to 240.96 to $200.17 \mu\text{m}$, respectively, at $\tau = 900 \text{ s}$, to $\tau = 1800 \text{ s}$ to $\tau = 5400$. It can be concluded that, generally, residence time reduces the mean grain size.

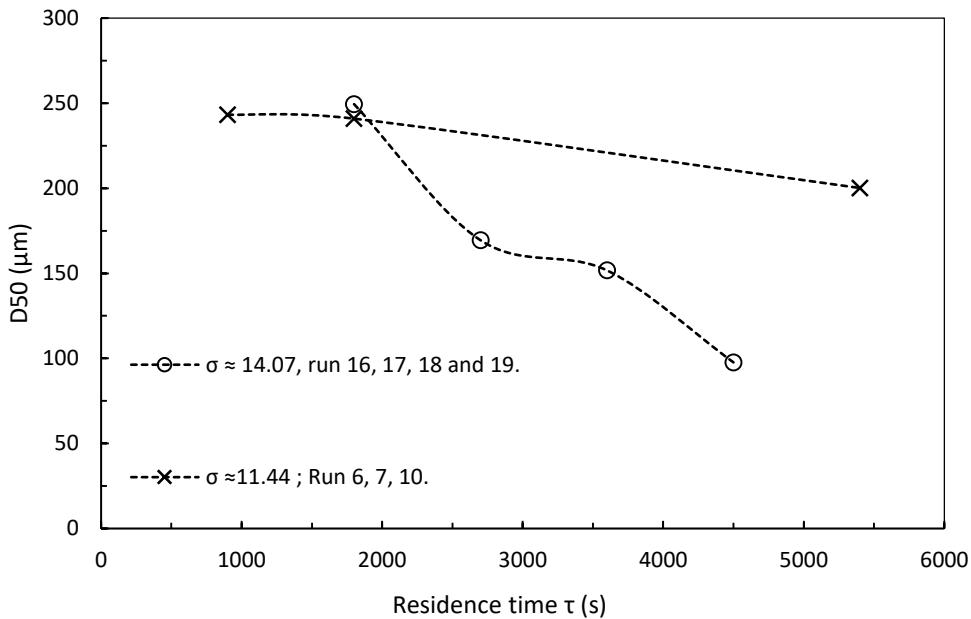


Figure 5-7 Residence time versus D_{50} at constant supersaturation.

5.3.2.7 Comparison of kinetic rates with literature

Because no study of continuous precipitation of nesquehonite has been found, the comparison will be based on other minerals of magnesium carbonate in continuous or batch mode, especially as kinetics rates are available only for other minerals. Table 5-3 compares kinetic parameters obtained in the literature in the context of the precipitation of magnesium carbonates. Overall, it is noted that the kinetic parameters of the present study are faster and that the grain size is much bigger regardless of the variation of temperature and supersaturation. Growth kinetics are one to nine orders of magnitude higher (e.g., for hydromagnesite, [Wang and Li \(2012c\)](#) linear and volumetric growth rates varied between $0.92 \cdot 10^{-9}$ and $3.29 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ and $0.28 \cdot 10^{-19}$ and $2.57 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, while for [Gautier et al. \(2014\)](#), linear growth rates varied from $3 \cdot 10^{-19}$ to $4 \cdot 10^{-18} \text{ m.s}^{-1}$. Considering the precipitation medium of the works mentioned in **Erreur ! Source du renvoi introuvable**. Table 5-3, the ionic strength is much higher than the ionic strength of the present study, due to the considerable presence of ions like Cl^- and Na^+ . High ionic strength limits magnesium uptake ([Stephenson et al., 2011](#)). In fact, magnesium uptake decreases with increasing ionic strength ([Zhong & Mucci, 1989](#)). Thus, the high growth rates and the fast kinetics

of the present study are attributed mainly to the weak ionic strength of the precipitation solution, which did not exceed 0.5 M.

The range of B_0 rates in this study, as compared to the rates in the literature, are found to be relatively low (an order of 10^5 for the present study versus an order of 10^{14} number.m $^{-3}$.s $^{-1}$ for Wang and Li (2012b), an order of 10^{13} number.m $^{-3}$.s $^{-1}$ for Wang and Li (2012b), an order of 10^{14} number.m $^{-3}$.s $^{-1}$ for Al-Tarazi et al. (2004) for ZnS precipitation, and an order 10^{-8} number.l $^{-1}$.h $^{-1}$ for Tavare and Patwardhan (1992) and references therein for various crystals). The low B_0 values coupled with high agglomeration suggests that the primary nucleation is not only a size limiting phenomenon but also suppressed by agglomeration.

When the agglomeration rates of hydromagnesite are compared to those found in the literature, it is observed that the agglomeration rates are much higher. The hydromagnesite agglomeration rates of Wang and Li (2012c) varied from $0.72 \cdot 10^{-17}$ to $5.66 \cdot 10^{-17}$ m 3 .number $^{-1}$.s $^{-1}$ and the mean grain size varied from 28.63 to 55.96 μ m, while for Wang and Li (2012b), β varied from $1.49 \cdot 10^{-16}$ to $4.18 \cdot 10^{-15}$ m 3 .number $^{-1}$.s $^{-1}$. Both the latter works performed their tests at 80 °C in a continuous MSMPR crystallizer. Meanwhile, for the present study, β varied from $3.38 \cdot 10^{-11}$ and $6.93 \cdot 10^{-9}$ m 3 .number $^{-1}$.s $^{-1}$ and the mean grain size varied from 67.58 to 420 μ m. β are, on average, eight orders of magnitudes higher than those comparable rates present in the literature, despite differences in temperature. These high values are well reflected in the mean grain size obtained, which is from one to ten times bigger than the hydromagnesite and nesquehonite grain size present in the literature.

Table 5-6 Comparison of kinetic parameters of a few studies found in the literature

Mineral	Medium and mode	T °C	S or σ	G _L (m.s ⁻¹)	G _v (m ³ .s ⁻¹)	B ₀ (number.m ⁻³ .s ⁻¹)	β (m ³ .number. 1.s ⁻¹)	D ₅₀ μm	Reference
Nesquehonite	MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O Batch mode	10 to 40	1 < S < 60	-	-	-	-	17.18 to 57.70	Cheng and Li (Cheng & Li, 2009)
Nesquehonite	MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -H ₂ O Batch mode The study focused on the induction period at various temperatures and supersaturation.	15 to 35	1.06 < S <1.48	-	-	-	-	-	Cheng and Li (Cheng & Li, 2010b)
Hydromagnesite	MgCl ₂ -Na ₂ CO ₃ -NaOH-H ₂ O Continuous mode	80	3.12 < σ < 9.37	0.92 10 ⁻⁹ to 3.29 10 ⁻⁹	0.28 10 ⁻¹⁹ to 2.5710 ⁻¹⁹	0.26 10 ¹⁴ to 5.84 10 ¹⁴	0.72 10 ⁻¹⁷ to 5.66 10 ⁻¹⁷	28.63 to 55.96	Wang and Li (Wang & Li, 2012c)
Hydromagnesite	MgCl ₂ -CO ₂ -NH ₃ -H ₂ O Continuous mode	80	4.02 < σ < 9.48	1.48 10 ⁻⁹ to 5.43 10 ⁻⁹	2.15 10 ⁻²⁰ to 1.82 10 ⁻¹⁹	1.43 10 ¹³ to 2.64 10 ¹⁴	1.49 10 ⁻¹⁶ to 4.1810 ⁻¹⁵	-	Wang and Li (Wang & Li, 2012b)
Hydromagnesite	MgCl ₂ 6H ₂ O-Na ₂ CO ₃ -H ₂ O Continuous mode	25 to 75	1.9 < S < 446	3 10 ⁻¹⁹ to 4 10 ⁻¹⁸	-	-	-	-	Gautier et al. (Gautier et al., 2014)
Hydromagnesite	MgCl ₂ 6H ₂ O-Na ₂ CO ₃ -H ₂ O added to a solution of dissolved hydromagnesite Batch mode	22.5 to 75	0.6 < S < 741	2.83 10 ⁻¹⁶ to 6.9510 ⁻¹⁶	-	-	-	-	U.-N. Berninger et al. (U.-N. Berninger et al., 2014)
Magnesite	MgCl ₂ -NaHCO ₃ -NaCl- NaOH-HCl-H ₂ O Continuous mode	100 to 200	20.1 < S < 70.2	2.42 10 ⁻¹² to 2.64 10 ⁻⁹	-	-	-	-	Saldi et al. (Saldi et al., 2012)
Nesquehonite	MgO-CO ₂ -H ₂ O Continuous mode	40 to 65	5.22 < σ < 33.24	1.11 10 ⁻⁸ to 22.21 10 ⁻⁸	0.51 10 ⁻¹⁶ to 26.30 10 ⁻¹⁶	0.81 10 ⁵ to 7.02 10 ⁵	0.34 10 ⁻¹⁰ to 69.40 10 ⁻¹⁰	67.59 to 420.00	The present study

5.4 Conclusion

The precipitation of nesquehonite in a precipitation mode was investigated within the context of indirect aqueous carbonation. The precipitation occurred in an MSMPR setup. The precipitation temperature ranged from 40 to 65 °C. Batch mode precipitations were performed for comparison purposes. At 40 and 50°C, the precipitated mineral was nesquehonite. At 60 and 65 °C, dypingite presence was detected. In batch mode, nesquehonite morphology showed individualized grains, while in continuous mode, nesquehonite morphology showed a spherical assemblage of needles.

Three phenomena were observed during continuous precipitation.

- (1) The absence of precipitation despite good supersaturation values.
- (2) The occurrence of growth dispersion for highly supersaturated runs (nesquehonite grains showed a mixture of individual needles and a spherical assemblage of needles).
- (3) The normal precipitation of nesquehonite during continuous precipitation in an idealized MSMPR (nesquehonite grains showed a spherical assemblage of needles).

The first phenomenon was observed at runs with $\tau = 3600$ s. This is probably because grain collision and kinetics were not sufficient to grow stable nuclei. For the second phenomenon, high supersaturations ($\sigma > 20$) induced growth dispersion due to the high density of dislocation screw sites on the mineral facets and to the high slurry density that promotes grain collision. As for the grains obtained in an idealized MSMPR, kinetic rates were calculated. Linear growth rates varied from $1.11 \cdot 10^{-8}$ to $2.22 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. Volumetric growth rates varied from $5.13 \cdot 10^{-17}$ to $2.63 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Primary nucleation varied from $8.06 \cdot 10^{04}$ and $7.02 \cdot 10^{05} \text{ number.m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. The agglomeration kernel varied from $3.38 \cdot 10^{-11}$ to $6.94 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{number}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. It was also found that an increasing residence time decreases the grain size and an increasing temperature decreases grain size as well as growth rates but improves nucleation and agglomeration rates.

The kinetic rates are higher than those in the literature. They also justify the important grain size of the obtained nesquehonite grains. Finally, it could be concluded that the kinetics of nesquehonite precipitation within our indirect aqueous carbonation procedure are fast, excellent, and encouraging for an effective carbon storage operation. In addition, it can be highlighted that our carbonation system is promising for carbon sequestration.

6 DISCUSSION GÉNÉRALE

Cette section met en relief et discute les principaux résultats des travaux effectués.

6.1 La précipitation des carbonates de magnésium à partir de serpentine thermiquement activée

Les principaux résultats de l'étude sont cités ci-dessous. Ces résultats permettent d'évaluer l'impact de la présente étude quant à la précipitation de carbonates de magnésium, quant à la carbonatation minérale de façon générale, quant à la séquestration du carbone et enfin quant aux changements climatiques.

La précipitation des carbonates de magnésium est étudiée à partir d'une solution obtenue en utilisant une pulpe de serpentine thermiquement activée soumise à un flux gazeux de CO₂ sous pression. La solution est caractérisée par la présence de 7 wt% d'impureté (Ca²⁺, SiO₂). Les impuretés n'ont aucun effet sur la pureté des carbonates et sur le déroulement de la réaction. Contrairement aux travaux reportés dans la littérature, la solution de précipitation est caractérisée par une faible force ionique, même à hautes sursaturation. La faible force ionique ($I < 0.6$ M) constitue un point fort, elle favorise la vitesse de croissance et la cinétique de précipitation d'une façon générale (voir section 4.5 et section 5.3.2.7). Ce qui a mené à une granulométrie remarquablement supérieure par rapport à ce qui a été reporté dans la littérature (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

- La transition de la nesquehonite vers l'hydromagnésite se fait par l'intermédiaire de la phase transitoire de la dypingite. Cette transition dépend strictement de la température.
- Des différences ont été observées entre le mode (batch 0 et le mode continu les grains de la nesquehonite et de l'hydromagnésite deviennent plus ordonnés et tassés au mode continu qu'au mode cuvée. La nesquehonite est connue avec sa forme en aiguilles individualisées. Mais en la précipitant en mode continu et sous un régime permanent, la nesquehonite s'est présentée sous forme d'un assemblage d'aiguilles parfaitement sphérique. On a donc assumé que le facteur de forme volumique est celui d'une sphère ($k_v = \pi/6$). Ce fait a facilité l'étude en mode continu (voir Figure 5-3). Quant à l'hydromagnésite, les sphères du mode continu sont plus régulières et plus tassées que celle du mode cuvée. L'assemblage des feuillets constituant les sphères est plus rigide au mode continu qu'au mode cuvée (voir Figure 4-3).
- Le logarithme de solubilité de la nesquehonite log K_{sp-nesq} à 30, 40, 50 °C est -6.02, -6.09 et -6.27 respectivement. La nesquehonite issue d'une solution carbonatée a une solubilité inférieure à celle

issue d'une solution synthétique à haute force ionique. Ce fait est probablement dû à une meilleure cristallinité chez la première que chez la dernière. Les logarithmes de la solubilité de l'hydromagnésite $\log K_{sp\text{-}hydrom}$ sont de -37.41, -37.83, -38.09 et -39.07 respectivement pour les températures 30, 40, 50 et 78.5 °C.

- La cinétique de précipitation est rapide et favorable pour la précipitation des carbonates de magnésium et par conséquent favorable pour une excellente séquestration du CO₂.

6.2 Comparaison entre la cinétique de précipitation de la nesquehonite et celle de l'hydromagnésite

Des différences ont été notées lors de la précipitation de nesquehonite et de l'hydromagnésite, notamment la taille des grains. Le traitement des données a souligné également de différences en termes de paramètres cinétiques tels que la croissance et l'agglomération. Le Tableau 6-1 résume les paramètres cinétiques de chaque minéral. On remarque également que :

- 1- La moyenne de la croissance linéaire de la nesquehonite est de $4.47 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ et de $4.44 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ chez l'hydromagnésite.
- 2- L'intervalle de croissance volumique de la nesquehonite de $4.57 \cdot 10^{-16} \text{ m.s}^{-1}$ et de $4.36 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ chez l'hydromagnésite.
- 3- La nucléation primaire est de $2.12 \cdot 10^{-5} \text{ nombre.m}^{-3}\text{s}^{-1}$ chez la nesquehonite et de $103 \cdot 10^{-5} \text{ nombre.m}^{-3}\text{s}^{-1}$ chez l'hydromagnésite.
- 4- L'intervalle de l'agglomération de la nesquehonite (variant de $0.338 \cdot 10^{-10}$ à $6.98 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3\text{.number}^{-1}\text{s}^{-1}$) est supérieur à celui de l'hydromagnésite (variant de $2.69 \cdot 10^{-14}$ à $4.75 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3\text{.number}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Les vitesses de croissance sont comparables chez la nesquehonite et chez l'hydromagnésite. L'agglomération de la nesquehonite est bien supérieure à celle de l'hydromagnésite. Cette conclusion concorde également avec la taille moyenne des grains, également supérieur chez la nesquehonite (de 77.70 à 420.00 µm) que chez l'hydromagnésite (de 82.40 à 149.06 µm). Un taux d'agglomération supérieurs conduit à une granulométrie plus large.

Quant à la nucléation primaire, on note qu'elle est largement supérieure chez l'hydromagnésite que chez la nesquehonite, et ce pour les raisons suivantes :

1. Pour des températures élevées, la nucléation sera privilégiée au dépend de la croissance. Ce qui était le cas pour l'hydromagnésite.
2. On trouve des valeurs de nucléation primaire remarquablement basses chez la nesquehonite vu les basses températures de la réaction de précipitation employées et vu l'importante agglomération qui supprime l'effet de la nucléation primaire. Ce sont donc les basses valeurs de la nucléation primaire qui explique le bas rendement de la nesquehonite par rapport à l'hydromagnésite.

De nouveau, ces deux constatations concordent avec la différence en taille des grains entre l'hydromagnésite et la nesquehonite. Une nucléation importante réduit la taille des grains

Tableau 6-1 Comparaison entre les paramètres cinétiques de la nesquehonite et ceux de l'hydromagnésite.

	Température °C	temps de résidence (s)	Sursaturation relative	Croissance linéaire (G_L) 10^{-8} m.s^{-1}	Croissance volumique (G_v) $10^{-16} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$	Nucléation primaire B_0 $\text{number.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$	Agglomération β $\text{m}^3.\text{number}^{-1}.\text{s}^{-1}$	Densité de pulpe M_T kg.m^{-3}	Taille moyenne des grains D_{50} μm
Nesquehonite	40 - 65	900	5.22	1.11	0.517	$0.8 \cdot 10^5$	$0.338 \cdot 10^{-10}$	0.51	77.70
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hydromagnésite	80 - 90	1800	0.7	1.01	1.00	$1.90 \cdot 10^{10}$	$2.69 \cdot 10^{-14}$	0.61	82.40
	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3600	3.9	9.97	6.22	$8.91 \cdot 10^{14}$	$4.75 \cdot 10^{-9}$	42.81	149.06	

La nesquehonite et l'hydromagnésite n'ont pas réagi aux conditions opératoires de la même façon. Le Tableau 6-2 résume les principales différences du comportement des deux minéraux vis-à-vis des conditions opératoires.

Tableau 6-2 Comportement de la nesquehonite et de l'hydromagnésite vis-à-vis des conditions opératoires.

	Effet de l'augmentation du temps de résidence	Effet de l'augmentation de la température	Effet de l'augmentation de la sursaturation	Effet de l'augmentation de la densité de pulpe	Type de croissance
Nesquehonite	Réduit la taille moyenne des grains.	Réduit la taille moyenne des grains.	Engendre une dispersion de la croissance. Réduit la taille des grains.	Réduit le taux d'agglomération et la taille des grains.	Croissance limitée par le transport.
Hydromagnésite	Augmente la taille des grains jusqu'à $\tau = 2700$ s puis conduit à une chute de la taille des grains au-delà de $\tau = 2700$ s.	Réduit la taille moyenne des grains.	Augmente la taille des grains.	Réduit légèrement l'agglomération et la taille des grains.	Croissance limitée par le transport.

Le temps de résidence réduit la taille des grains pour la nesquehonite, probablement dû à l'attrition entre les grains eux même et entre les grains et les composantes du cristallisoir. Quant à l'hydromagnésite, il est observé que la taille des grains augmente avec le temps de résidence à la limite de 2700 s. Au-delà de cette valeur, la granulométrie chute. La densité de pulpe M_T a aussi un rôle important sur la taille des grains. L'agglomération de la nesquehonite est proportionnelle à $M_T^{-0.24}$. L'agglomération de l'hydromagnésite est proportionnelle à $M_T^{-0.02}$. Ceci concorde avec les observations expérimentales montrant qu'une augmentation de la densité de pulpe réduit la taille des grains, probablement dû à l'attrition mécanique. La température réduit la taille des grains pour la nesquehonite et l'hydromagnésite vu qu'un tel changement privilégiera la nucléation au dépend de la croissance.

En augmentant la concentration initiale et par conséquent la sursaturation, on engendre une réduction de la taille moyenne des grains chez la nesquehonite et une augmentation de la taille moyenne des grains chez l'hydromagnésite. Pour la nesquehonite, la réduction de la taille des grains s'explique par une diminution de la vitesse de croissance couplée à une augmentation de la nucléation primaire. Aussi, l'augmentation de la sursaturation pour $S > 21$ engendre une dispersion de la croissance sur le niveau de la distribution des grains (voir Figure 5-4) et sur le niveau de morphologie des gains (Figure 5-3-d). Ces derniers sont comparables à un mélange des grains issus d'une précipitation en mode batch et d'une précipitation en continu. Pour l'hydromagnésite, l'augmentation de la taille des grains avec la sursaturation s'explique par une augmentation de la l'agglomération dans le cadre d'un temps de résidence adéquat (<2700 s).

Quant au type de croissance pour les deux minéraux, il est limité par le transport des atomes à la surface du grain. Ceci se traduit par une relation linéaire entre la sursaturation et la croissance. L'ordre de la croissance g est de 0.94 pour l'hydromagnésite et de 1.08 chez la nesquehonite (réflétant une croissance linéaire).

6.3 Procédé global et réduction du CO₂

La réaction de la précipitation est la fondation du procédé reposant sur une réaction chimique de précipitation. À travers elle, on peut déterminer si le procédé satisfait à ses fins ou non. L'étude de la cinétique de la précipitation de la nesquehonite et de l'hydromagnésite permet de pousser et approfondir les connaissances sur le procédé et de mieux maîtriser la séquestration du CO₂. Une telle étude permet à répondre à la question suivante : Que choisir pour une meilleure séquestration, la nesquehonite ou l'hydromagnésite ?

Le Tableau 6-3 indique le taux de conversion du magnésium dissout en magnésium solide (en carbonate) selon la concentration initiale, la température et le temps de résidence. Pour les mêmes concentrations initiales, l'hydromagnésite convertit plus de magnésium en solide que la nesquehonite, et ce vu que la température de précipitation de l'hydromagnésite est plus élevée que celle de la nesquehonite. Par exemple, pour une concentration de début de 2000 ppm, on a converti 10.01 et 39.05 % de magnésium à 40 et 60 °C respectivement. À 80 °C, 51.42 % du magnésium est converti en solide.

Tableau 6-3 Taux du magnésium converti en carbonate en fonction de la température et du temps de résidence en mode continu.

Concentration initiale (ppm)	Température (°C)	Temps de résidence (seconde)	Magnésium converti en solide (%) - précipitation de la nesquehonite	Magnésium converti en solide (%) - précipitation de l'hydromagnésite
2000	40	1800	10.01	-
	60	1800	39.05	-
	80	1800	-	51.42
	80	2700	-	53.53
	90	1800	-	65.22
4000	40	1800	23.62	-
	40	2700	25.23	-
	40	3600	27.15	-
	50	900	23.14	-
	50	1800	25.99	-
	50	2700	33.5	-
	80	1800	-	60.13
	90	1800	-	80.01
6000	40	1800	39.81	-
	40	2700	43.95	-
	40	3600	48.05	-
	80	1800	-	71.16
	80	2700	-	75.74
	80	3600	-	77.51
8000	40	900	11.2	-
	40	1800	40.30	-
	40	2700	42	-
	40	3600	48	-
	80	1800	-	79.85
	80	2700	-	82.41

Pour une concentration 4000 ppm et pour un temps de résidence de 1800 s, 23.62 % du magnésium a été converti en solide sous forme de nesquehonite à 40 °C, alors qu'à 80 °C, 60.13% de magnésium a été converti en solide sous forme d'hydromagnésite.

En partant d'une concentration initiale croissante, sous la même température et sous le même temps de résidence, le rendement de la réaction augmente quel que soit pour la nesquehonite ou pour l'hydromagnésite. Cette observation est déjà constatée dans l'article 1 (voir section **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Par exemple, pour 2000 ppm à 40 °C, le magnésium converti est de 10.01 % pour un temps de résidence de 1800 s. Cette valeur s'élève à 39.05 % pour une concentration de départ de 6000 ppm.

Pour une même concentration de départ et en augmentant le temps de résidence, on note une augmentation légère et parfois négligeable du taux de magnésium converti. À 80 °C et pour une concentration de départ de 2000 ppm, le taux de conversion de magnésium est de 51.42 % à un temps de résidence de 1800 s et de 53.53 % à un temps de résidence de 2700 s. Toujours à 80 °C, pour des temps de résidence de 1800, 2700 et 3600 s, le taux de conversion de magnésium a évolué respectivement de 71.16 vers 75.74 vers 77.51 %. Pour cela, il sera donc insignifiant et inutilement couteux d'augmenter le temps de résidence.

Comme un meilleur taux de conversion du magnésium reflète un meilleur taux de séquestration du carbone, on choisira 80 °C comme température optimale avec le temps de résidence le plus court, soit 1800 s pour une opération de précipitation en mode continu. Quant à la pureté des carbonates synthétisés, les analyses ont montré une pureté de 99 % pour chacune de la nesquehonite et de l'hydromagnésite. Le 1% d'impureté est partagé entre le calcium et la silice. Aussi, le choix de l'hydromagnésite repose sur le fait qu'elle est plus stable et résistante que la nesquehonite.

6.4 Implications de l'étude de la cinétique de précipitation de carbonates de magnésium sur le captage, stockage et utilisation du carbone

Les déchets miniers de la serpentine au sud du Québec sont abondant et ont un potentiel de séquestration de 625 Mt de CO₂ ([Huot et al., 2003](#)). Aussi, les roches silicatées, source de magnésium, sont abondant à travers le monde ([Huijgen & Comans, 2003](#); [Sipilä et al., 2008](#)). Ces faits couplés à un procédé de carbonatation efficace et rapide promettent une séquestration de carbone décente et convenable sur le plan environnemental (stockage du carbone) et économique (utilisation du carbone). Ce qui est le cas pour cette étude : la réaction de précipitation, s'est avérée rapide et favorable pour la formation de la nesquehonite et de l'hydromagnésite et encourageante pour la séquestration.

6.4.1 Implications sur le stockage du carbone

La nesquehonite et l'hydromagnésite sont des minéraux stables à des températures ambiantes (Xiong & Lord, 2008). Ils sont donc d'une importante utilité en matière de captage et stockage du carbone. En considérant les conditions climatiques actuelles et l'occurrence des pluies acides, il devient décisif de vérifier la stabilité de ces minéraux dans des telles conditions, puisque un dégagement de CO₂ peut engendrer un déséquilibre local et être néfaste pour le sol (Teir et al., 2006). Teir et al. (2006) ont étudié la stabilité des carbonates de magnésium en condition simulant leur comportement si assujettis à des pluies acides. Il a été reporté que le dégagement gazeux pour les carbonates de magnésium est négligeable même à des pH<1. Ces auteurs ont donc souligné que le stockage des carbonates de magnésium est sécuritaire même dans des conditions climatiques rigides. Ceci est donc rassurant quant au stockage du CO₂ sous forme de nesquehonite et hydromagnésite.

Les points mis en relief dans la section 6.3 et le Tableau 6-3 permettent de jouer sur le taux de séquestration visée et de le régler vis-à-vis des taux du CO₂ émis par le procédé pour assurer un stockage signifiant.

Cette étude n'est pas uniquement utile pour la carbonatation aqueuse indirecte, mais aussi pour la carbonatation aqueuse directe. Les carbonates de magnésium précipiteront directement sans passer par la séparation de la pulpe de serpentine de la solution. Les implications pour le stockage resteront les mêmes mais les implications pour l'utilisation du carbone changeront.

6.4.2 Implications sur l'utilisation du carbone

Les points mis en relief dans la section 6.2 et résumés dans le Tableau 6-2 permettent de jouer sur les paramètres du procédé et de la nature des carbonates produits (sursaturation, phase minérale des carbonates, granulométrie des carbonates etc...), et ce selon les besoins d'utilisation.

Les carbonates de magnésium peuvent être utilisés dans les produits cosmétiques vu leur bonne capacité d'absorption d'eau et d'huile et leur propriétés non irritante sur la peau humaine (Bamford et al., 2021). Cependant la granulométrie exigée est de l'ordre du nanomètre, il sera possible donc que les carbonates de magnésium purs produits par l'intermédiaire des procédés de carbonatation nécessiteront un broyage.

La nesquehonite a été reportée en tant qu'un ingrédient de base pour la fabrication de produit isolant de poids léger (briques, panneaux, blocs) (Glasser et al., 2016). La nesquehonite pure (comme c'est le cas pour la présente thèse) est activée thermiquement puis utilisée pour la fabrication de produits

thermiquement isolant répondant aux bons critères et contenant 30 % de CO₂. Le CO₂ dégagé lors de l'activation thermique est récupéré.

L'hydromagnésite a été employée comme agent neutralisant lors de la fermentation d'extrait de concombre en vue de synthétiser des traitements pour les maladies de peau et pour les inflammations musculaires (Nguyen et al., 2019). L'hydromagnésite synthétisée dans le cadre de cette thèse est un bon candidat pour une telle utilisation vue sa pureté. Cependant la méthode employée par Nguyen et al. (2019) engendre un dégagement du CO₂. Une récupération du CO₂ rendra le procédé bénéfique pour l'environnement et pour la santé humaine, surtout que selon ces auteurs l'emploi de l'hydromagnésite a remarquablement améliorée la qualité du produit.

La production de la magnésie à travers le monde est massive. Elle est produite principalement par calcination de la magnésite suite à son exploitation (Shand, 2006). La Chine est le plus grand producteur de magnésie avec une moyenne de 2.7 Mt par an (Shand, 2006). La production de la magnésie entraîne des émissions importantes de CO₂. 23 t éq. CO₂ ont été estimées émises par la Chine suite à la production de la magnésie (Ren et al., 2016). Au Canada, 118 000 tonnes de magnésite sont exploitées annuellement aboutissant à la production de 54 000t de magnésie par calcination (Shand, 2006). La calcination de la nesquehonite et de l'hydromagnésite obtenus par carbonatation minérale et dotés d'une haute pureté sont des excellents candidats pour la production de la magnésie. Cependant, le CO₂ dégagé par calcination doit être récupéré et réintégré dans le procédé de production de carbonates de magnésium pour assurer la séquestration du carbone et maintenir ses émissions négatives.

7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet de carbonatation des déchets miniers de serpentine abondant au sud du Québec développé au sein de l’Institut National de Recherche Scientifique. Comme ce procédé comprend plusieurs onglets, les travaux de recherche de cette thèse se sont concentrés sur une partie clé et déterminante pour la séquestration du carbone, qui est la précipitation des carbonates de magnésium. Cette thèse se concentre sur la cinétique et les enjeux de la précipitation de carbonates de magnésium en utilisant la serpentine thermiquement activée et le dioxyde du carbone émis des cheminés industrielles.

En premier lieu, la précipitation en mode cuvée a été étudiée pour comprendre les différents enjeux qu'il faut aborder pour une meilleure compréhension du comportement des carbonates lors de leurs synthèses. Ensuite, une étude de solubilité a été conduite, puisque la compréhension de la solubilité est une étape clé pour étudier correctement la cinétique. Le produit de solubilité de la nesquehonite à 25 °C est de $1.18 \cdot 10^{-6}$. Cette dernière est nettement inférieure de ce qui est reporté dans la littérature et souligne les particularités de notre système. Le produit de solubilité de l'hydromagnésite à 25 °C est de $6.16 \cdot 10^{-38}$.

Finissant avec ces étapes, les aspects cinétiques de la précipitation de chacune de la nesquehonite et de l'hydromagnésite et leurs effets sur les grains produits en qualité et en quantité ont été dévoilés.

D'après ces travaux, les conclusions tirées sont les suivantes :

- La température de la réaction ainsi que la concentration initiale de la solution mère jouent un rôle primordial quant au rendement de la réaction en les augmentant.
- Notre système est favorable pour une cinétique rapide et efficace vu les basses forces ioniques des solutions générées.
- Les paramètres cinétiques, à savoir la vitesse de croissance, la nucléation primaire et l'agglomération sont rapides surtout en les comparant aux valeurs reportées dans la littérature.
- Le temps de résidence pour une précipitation en continu est optimal à 1800 s quel que soit la température de la réaction ou la concentration de la solution initiale. Augmenter le temps de résidence augmente légèrement le rendement de la réaction, diminuant ainsi la rentabilité énergétique du procédé. Toutefois, la température optimale est de 80 °C. Cette dernière assure un meilleur taux de conversion du magnésium dissout en magnésium solide et un meilleur taux de carbonatation.

- Les carbonates synthétisés, que ce soit en mode batch ou en mode continu, ont une pureté élevée de 99%.

Ces travaux de recherche ont mené vers d'autres perspectives intéressantes à aborder :

- Puisque ces travaux ont été réalisés à l'échelle du laboratoire, il sera intéressant de les réaliser à l'échelle pilote pour valider aspects abordés dans des conditions proches du contexte industriel.
- La précipitation de la magnésite n'a jamais été abordée dans le cadre de notre procédé, et ce vu les hautes températures qu'elle nécessite pour précipiter. Toutefois, la magnésite est le minérale séquestrant le plus de carbone parmi tous les carbonates de magnésium. Donc il sera intéressant de vérifier le potentiel de séquestration de notre procédé lors de la précipitation de la magnésite et valider s'il couvre les coûts énergétiques engendrés.
- Il sera aussi important de valoriser les carbonates de magnésium produits et explorer les différentes possibilités d'utilisation sans compromettre à la séquestration du CO₂.

REFERENCES

- Al-Tarazi M, Heesink ABM, Azzam MOJ, Yahya SA & Versteeg GF (2004) Crystallization kinetics of ZnS precipitation; an experimental study using the mixed-suspension-mixed-product-removal (MSMPR) method. *Crystal Research and Technology* 39(8):675-685.
- 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):273-281.
- Assima GP, Larachi F, Beaudoin G & Molson J (2012) CO₂ Sequestration in Chrysotile Mining Residues—Implication of Watering and Passivation under Environmental Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(26):8726-8734.
- Assima GP, Larachi F, Molson J & Beaudoin G (2014a) Comparative study of five Québec ultramafic mining residues for use in direct ambient carbon dioxide mineral sequestration. *Chemical Engineering Journal* 245:56-64.
- Assima GP, Larachi F, Molson J & Beaudoin G (2014b) Emulation of ambient carbon dioxide diffusion and carbonation within nickel mining residues. *Minerals Engineering* 59:39-44.
- Auzende AL, Daniel I, Reynard B, Lemaire C & Guyot F (2004) High-pressure behaviour of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals* 31(5):269-277.
- Azdarpoor A, Asadullah M, Mohammadian E, Hamidi H, Junin R & Karaei MA (2015) A review on carbon dioxide mineral carbonation through pH-swing process. *Chemical Engineering Journal* 279:615-630.
- Bamford E, Grahn A, Århammar C, Ajaxon I & Annerén C (2021) Mesoporous magnesium carbonate for use in powder cosmetics. *International Journal of Cosmetic Science* 43(1):57-67.
- Béarat H, McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Gormley D, Nunez R, Carpenter RW, Squires K & Wolf GH (2006a) Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: Role of passivating layer formation. *Environ. Sci. Technol.* 40(15):4802-4808.
- Béarat H, McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Gormley D, Nunez R, Carpenter RW, Squires K & Wolf GH (2006b) Carbon Sequestration via Aqueous Olivine Mineral Carbonation: Role of Passivating Layer Formation. *Environmental Science & Technology* 40(15):4802-4808.
- Bénézeth P, Saldi GD, Dandurand J-L & Schott J (2011) Experimental determination of the solubility product of magnesite at 50 to 200°C. *Chemical Geology* 286(1):21-31.
- Benhalal E, Rashid MI, Rayson MS, Prigge J-D, Molloy S, Brent GF, Cote A, Stockenhuber M & Kennedy EM (2018) Study on mineral carbonation of heat activated lizardite at pilot and laboratory scale. *Journal of CO₂ Utilization* 26:230-238.
- Benson S (2005) Underground geological storage. *IPCC Special Report on Carbon Capture and Storage* :195-276.
- Benson SM & Orr FM (2008) Carbon Dioxide Capture and Storage. *MRS Bulletin* 33(4):303-305.
- Bol W, Gerrits GJA & van Panthaleon Eck CL (1970) The hydration of divalent cations in aqueous solution. An X-ray investigation with isomorphous replacement. *Journal of Applied Crystallography* 3(6):486-492.

- Botha A & Strydom CA (2001) Preparation of a magnesium hydroxy carbonate from magnesium hydroxide. *Hydrometallurgy* 62(3):175-183.
- Bramley AS, Hounslow MJ, Newman R, Paterson WR & Pogessi C (1997) The Role of Solution Composition on Aggregation During Precipitation. *Chemical Engineering Research and Design* 75(2):119-124.
- Burton WK, Cabrera N & Frank FC (1951) The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 243(866):299-358.
- CCNUCC (2015) Accord de Paris. (Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques).
- Cebrucean D, Cebrucean V & Ionel I (2014) CO₂ Capture and Storage from Fossil Fuel Power Plants. *Energy Procedia* 63:18-26.
- Chaix E, Guillaume C & Guillard V (2014) Oxygen and Carbon Dioxide Solubility and Diffusivity in Solid Food Matrices: A Review of Past and Current Knowledge. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 13(3):261-286.
- Cheng W & Li Z (2009) Precipitation of nesquehonite from homogeneous supersaturated solutions. *Crystal Research and Technology* 44(9):937-947.
- Cheng W & Li Z (2010a) Controlled Supersaturation Precipitation of Hydromagnesite for the MgCl₂-Na₂CO₃ System at Elevated Temperatures: Chemical Modeling and Experiment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49(4):1964-1974.
- Cheng W & Li Z (2010b) Nucleation kinetics of nesquehonite (MgCO₃·3H₂O) in the MgCl₂-Na₂CO₃ system. *Journal of Crystal Growth* 312(9):1563-1571.
- Cheng W, Li Z & Demopoulos GP (2009) Effects of Temperature on the Preparation of Magnesium Carbonate Hydrates by Reaction of MgCl₂ with Na₂CO₃. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 17(4):661-666.
- Christ CL & Hostetler PB (1970) Studies in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O (II); the activity-product constant of magnesite. *American Journal of Science* 268(5):439-453.
- Correia MJM (2017) *Optimisation de la précipitation des carbonates de magnésium pour l'application dans un procédé de la séquestration du CO₂ par carbonatation minérale de la serpentine*. . (Institut Nationale de la Recherche Scientifique). 105 p
- Costa CBB, Maciel MRW & Filho RM (2007) Considerations on the crystallization modeling: Population balance solution. *Computers & Chemical Engineering* 31(3):206-218.
- Davies PJ & Bubela B (1973) The transformation of nesquehonite into hydromagnesite. *Chemical Geology* 12(4):289-300.
- Déqué M, Calmanti S, Christensen OB, Dell Aquila A, Maule CF, Haensler A, Nikulin G & Teichmann C (2017) A multi-model climate response over tropical Africa at +2°C. *Climate Services* 7:87-95.
- Dlugogorski BZ & Balucan RD (2014) Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31:353-367.
- Domingo C, Loste E, Gómez-Morales J, García-Carmona J & Fraile J (2006) Calcite precipitation by a high-pressure CO₂ carbonation route. *The Journal of Supercritical Fluids* 36(3):202-215.

- Doney SC, Bopp L & Long MC (2014) Historical and future trends in ocean climate and biogeochemistry. *Oceanography* 27(1):108-119.
- Dong H, Unluer C, Yang E-H, Jin F & Al-Tabbaa A (2019) Microstructure and carbon storage capacity of hydrated magnesium carbonates synthesized from different sources and conditions. *Journal of CO₂ Utilization* 34:353-361.
- Dong M, Cheng W, Li Z & Demopoulos GP (2008) Solubility and Stability of Nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) in NaCl, KCl, MgCl₂, and NH₄Cl Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* 53(11):2586-2593.
- Dong M, Li Z, Mi J & Demopoulos GP (2009) Solubility and Stability of Nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) in Mixed NaCl + MgCl₂, NH₄Cl + MgCl₂, LiCl, and LiCl + MgCl₂ Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* 54(11):3002-3007.
- Dunsmore H (1992) A geological perspective on global warming and the possibility of carbon dioxide removal as calcium carbonate mineral. *Energy Conversion and Management* 33(5):565-572.
- Eby GN (2016) *Principles of environmental geochemistry*. Waveland Press, USA. 514 p
- ECCC (2021) Rapport d'inventaire national 1990-2019 : sources et puits de gaz à effet de serre au Canada. (Environnement et changements climatiques Canada), p 14.
- Eikeland E, Blichfeld AB, Tyrsted C, Jensen A & Iversen BB (2015) Optimized carbonation of magnesium silicate mineral for CO₂ storage. *ACS applied materials & interfaces* 7(9):5258-5264.
- Evans BW (2004) The Serpentinite Multisystem Revisited: Chrysotile Is Metastable. *International Geology Review* 46(6):479-506.
- Fagerlund J, Nduagu E, Stasiulaitiene I & Zevenhoven R (2010) Progress with the carbonation of serpentinite-derived magnesium hydroxide using a pressurised fluidised bed. *Proceedings of i-SUP* :18-21.
- Falola A, Borissova A & Wang XZ (2013) Extended method of moment for general population balance models including size dependent growth rate, aggregation and breakage kernels. *Computers & Chemical Engineering* 56:1-11.
- Farhang F, Oliver TK, Rayson M, Brent G, Stockenhuber M & Kennedy E (2016) Experimental study on the precipitation of magnesite from thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal* 303:439-449.
- Fedorová A, Hreus M, Raschman P & Sučík G (2012) Dissolution of magnesium from calcined serpentinite in hydrochloric acid. *Minerals Engineering* 32:1-4.
- Feng B, Lu Y-p, Feng Q-m, Ding P & Luo N (2013) Mechanisms of surface charge development of serpentine mineral. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23(4):1123-1128.
- Fernández AI, Chimenos JM, Segarra M, Fernández MA & Espiell F (2000) Procedure to Obtain Hydromagnesite from a MgO-Containing Residue. Kinetic Study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39(10):3653-3658.
- Garside J & Ristić RI (1983) Growth rate dispersion among ADP crystals formed by primary nucleation. *Journal of Crystal Growth* 61(2):215-220.

- Gautier Q, Bénézeth P, Mavromatis V & Schott J (2014) Hydromagnesite solubility product and growth kinetics in aqueous solution from 25 to 75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 138(Supplement C):1-20.
- Gerdemann SJ, O'Connor WK, Dahlin DC, Penner LR & Rush H (2007) Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 41(7):2587-2593.
- GIEC (2005) Piégeage et stockage du dioxyde de carbone. (Rapport spécial du GIEC, Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat), p 58.
- GIEC (2007) Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. Équipe de rédaction principale, Pachauri,R.K. et Reisinger, A. . GIEC, Genève, Suisse), p 103.
- GIEC (2014) Changements climatiques 2014: Rapport de synthèse. Contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. GIEC, Genève, Suisse), p 161.
- Glasser FP, Jauffret G, Morrison J, Galvez-Martos J-L, Patterson N & Imbabí MS-E (2016) Sequestering CO₂ by Mineralization into Useful Nesquehonite-Based Products. *Frontiers in Energy Research* 4(3).
- Global CSS Institute (2017) *The Global Status of CCS : 2017*. Australia
- Goff F & Lackner KS (1998) Carbon dioxide sequestering using uitramaf IC rocks. *Environmental Geosciences* 5(3):89-101.
- Goldberg P, Chen Z-Y, O'Connor W, Walters R & Ziolk H (2001) CO₂ Mineral Sequestration Studies in the U.S. (United States, 2001-05-31) Research Org.: National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA (United States).
- 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.
- Hao Z & Du F (2009) Synthesis of basic magnesium carbonate microrods with a “house of cards” surface structure using rod-like particle template. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70(2):401-404.
- Hariharan S & Mazzotti M (2017) Growth Kinetics of Synthetic Hydromagnesite at 90 °C. *Crystal Growth & Design* 17(1):317-327.
- Harrison AL, Mavromatis V, Oelkers EH & Bénézeth P (2019) Solubility of the hydrated Mg-carbonates nesquehonite and dypingite from 5 to 35 °C: Implications for CO₂ storage and the relative stability of Mg-carbonates. *Chemical Geology* 504:123-135.
- Hatakka H, Oinas P, Reunanen J & Palosaari S (1997) The effect of supersaturation on agglomeration. *ACTA POLYTECHNICA SCANDINAVICA CHEMICAL TECHNOLOGY SERIES CH* :76-78.
- Hill R, Canterford J & Moyle F (1982) New data for lansfordite. *Mineralogical magazine* 46(341):453-457.
- Hopkinson L, Ken Rutt & Cressey G (2008) The Transformation of Nesquehonite to Hydromagnesite in the System CaO-MgO-H₂O-CO₂: An Experimental Spectroscopic Study. *The Journal of Geology* 116(4):387-400.

- Hopkinson L, Kristova P, Rutt K & Cressey G (2012) Phase transitions in the system MgO–CO₂–H₂O during CO₂ degassing of Mg-bearing solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 76:1-13.
- Huijgen WJJ & Comans RNJ (2003) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review. (Energy research Centre of the Netherlands ECN).
- Huijgen WJJ, Ruijg GJ, Comans RNJ & Witkamp G-J (2006) Energy Consumption and Net CO₂ Sequestration of Aqueous Mineral Carbonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(26):9184-9194.
- Huot F, Beaudoin G, Hébert R, Constantin M, Dipple G & Raudsepp M (2003) Le piégeage du CO₂ anthropique dans les parcs à résidus d'amiante du sud du Québec: Concept et valorisation. *Université Laval, Géologie et génie Géologique, Faculté des sciences et de génie, Québec, Canada* 167.
- IPCC (2005) IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. Édit Marco Mazzotti JCA, Rodney Allam, Klaus S. Lackner, Francis Meunier, Edward Rubin, Juan Carlos Sanchez, Katsunoriyogo & Ron ZevenhovenCambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA), p 321-338.
- IPCC (2013) Annex III: Glossary [Planton, S. (ed.)]. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.).
- IPCC (2018) Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty).
- IPCC (2019a) Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems.).
- IPCC (2019b) IPCC Special Report on the Ocean and Cryosphere in a Changing Climate.).
- Kakizawa M, Yamasaki A & Yanagisawa Y (2001) A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. *Energy* 26(4):341-354.
- 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.
- Khunthongkeaw J, Tangtermsirikul S & Leelawat T (2006) A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Construction and Building Materials* 20(9):744-753.
- Koenigsberger E, Königsberger L-C & Gamsjager H (1999) *Low-temperature thermodynamic model for the system Na₂CO₃ – MgCO₃ – CaCO₃ – H₂O*. 3105-3119 p
- Kumar J, Warnecke G, Peglow M & Heinrich S (2009) Comparison of numerical methods for solving population balance equations incorporating aggregation and breakage. *Powder Technology* 189(2):218-229.
- Kwon S, Fan M, DaCosta HF & Russell AG (2011a) Factors affecting the direct mineralization of CO₂ with olivine. *Journal of Environmental Sciences* 23(8):1233-1239.

- Kwon S, Fan M, Dacosta HF, Russell AG & Tsouris C (2011b) Reaction kinetics of CO₂ carbonation with Mg-rich minerals. *The Journal of Physical Chemistry A* 115(26):7638-7644.
- Lackner KS (2003a) Climate change. A Guide to CO₂ Sequestration. *Science* 300(5626):1677-1678.
- Lackner KS (2003b) A guide to CO₂ sequestration. *Science* 300(5626):1677-1678.
- Lackner KS, Butt DP & Wendt CH (1997) Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management* 38:S259-S264.
- Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce EL & Sharp DH (1995a) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20(11):1153-1170.
- Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce Jr EL & Sharp DH (1995b) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20(11):1153-1170.
- Langmuir D (1965) Stability of Carbonates in the System MgO-CO₂-H₂O. *The Journal of Geology* 73(5):730-754.
- Larachi F, Gravel J-P, Grandjean B & 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.
- Larson MA & Randolph AD (1988) *Theory of Particulate Processes: Analysis and Techniques of Continuous Crystallization*. Academic Press, New York. 369 p
- Lasaga AC (1998) *Kinetic theory in the earth sciences*. Princeton university press. 811 p
- Linke WF & Seidell A (1958) Solubilities, inorganic and metal-organic compounds: a compilation of solubility data from the periodical literature.
- Marion GM (2001) Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65(12):1883-1896.
- 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):1627-1645.
- MELCC (2019) Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2017 et leur évolution depuis 1990. (ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction générale de la réglementation carbone et des données d'émission, Québec), p 44.
- Mercier G, Blais J-F, Cecchi E, Veetil SP, Pasquier L-C & Kentish S (2013) *Carbon dioxide chemical sequestration from industrial emissions by carbonation*. Attribué.
- Mercier G, Blais JF, Cecchi E, Veetil SP, Pasquier LC & Kentish S (2016) Carbon dioxide chemical sequestration from industrial emissions by carbonation. (Google Patents).
- Mersmann A (2001) *Crystallization Technology Handbook*. CRC Press, USA, 2nd. 804 p
- Munz I, Korneliussen A, Gorset O, Johansen H, Kihle J, Flaathen T & Sandvik K (2006) Added value of industrial minerals and CO₂ storage: New possibilities for Norwegian mineral industry. *8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. p 19-22.

- Musvoto EV, Ekama GA, Wentzel MC & Loewenthal RE (2000) Extension and application of the three-phase weak acid/base kinetic model to the aeration treatment of anaerobic digester liquors. *Water SA* 26(4):417-438.
- Myerson AS, Erdemir D & Lee AY (2019) *Handbook of Industrial Crystallization*. Cambridge University Press, Cambridge. 538 p
- Nduagu E (2008) Mineral carbonation: preparation of magnesium hydroxide [Mg (OH) 2] from serpentinite rock. *M. Sc.(Eng) Thesis, Åbo Akademi University, Finland*.
- Nguyen VK, Tran T, Crimmins T, Luong V-T & Kang HY (2019) Fermentation of Cucumber Extract with Hydromagnesite as a Neutralizing Agent to Produce an Ingredient for Dermal Magnesium Products. *Materials* 12(10):1701.
- Nielsen AE (1984) Electrolyte crystal growth mechanisms. *Journal of Crystal Growth* 67(2):289-310.
- O'Connor W, Dahlin D & GE G (2005) Aqueous mineral carbonation, final report. (Albany Research Center), p 21.
- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Gerdemann SJ, Rush GE, Walters RP & Turner PC (2001) Research status on the sequestration of carbon dioxide by direct aqueous mineral carbonation. (United States, 2001-01-01) Pittsburgh Coal Conference, University of Pittsburgh, 1249 Benedum Hall, Pittsburgh, PA 15261, Research Org.: Albany Research Center (ARC), Albany, OR (United States).
- O'Connor W, Dahlin D, Rush G, Gerdemann S, Penner L & Nilsen D (2005) Aqueous mineral carbonation. *Final Report–DOE/ARC-TR-04-002*.
- Olajire AA (2013) A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO 2. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109:364-392.
- Park A-HA & Fan L-S (2004) CO2 mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 59(22):5241-5247.
- Park A-HA, Jadhav R & Fan L-S (2003) CO2 Mineral Sequestration: Chemically Enhanced Aqueous Carbonation of Serpentine. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 81(3-4):885-890.
- Parkhurst DL & Appelo C (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. (US Geological Survey).
- Pasquier L-C (2014) *Procédé de piégeage du CO₂ industriel par carbonatation minérale de résidus miniers silicatés (serpentinite) et valorisation des sous-produits*. (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec). 250 p
- 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(Supplement C):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.

Pasquier L-Cs, Mercier G, Blais J-Fo, Cecchi E & Kentish S (2014c) 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.

Pokrovsky OS, Schott J & Thomas F (1999) Processes at the magnesium-bearing carbonates/solution interface. I. a surface speciation model for magnesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63(6):863-880.

Puel F, Veesler S & Mangin D (2005) Cristallisation Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : extractions fluide/fluide et fluide/solide base documentaire* : TIB332DUO(ref. article : j2710).

Puthiya Veetil S (2014) *Carbonatation directe gaz-solide des résidus miniers de serpentinite pour séquestrer chimiquement le CO₂*. Doctorat en sciences de la terre (Université du Québec, Québec). 166 p

Reichle D, Houghton J, Kane B & Ekmann J (1999) Carbon sequestration research and development. (Oak Ridge National Lab., TN (US); National Energy Technology Lab., Pittsburgh, PA (US); National Energy Technology Lab., Morgantown, WV (US)).

Ren W, Xue B, Lu C, Zhang Z, Zhang Y & Jiang L (2016) Evaluation of GHG emissions from the production of magnesia refractory raw materials in Dashiqiao, China. *Journal of Cleaner Production* 135:214-222.

Robie RA & Hemingway BS (1973) The enthalpies of formation of nesquehonite, MgCO₃·3H₂O, and hydromagnesite, 5MgO·4CO₂·5H₂O. *Journal of Research of the US Geological Survey* 1:543-547.

Saldi GD, Jordan G, Schott J & Oelkers EH (2009) Magnesite growth rates as a function of temperature and saturation state. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73(19):5646-5657.

Saldi GD, Schott J, Pokrovsky OS, Gautier Q & Oelkers EH (2012) An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100–200°C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83:93-109.

Saldi GD, Schott J, Pokrovsky OS & Oelkers EH (2010) An experimental study of magnesite dissolution rates at neutral to alkaline conditions and 150 and 200°C as a function of pH, total dissolved carbonate concentration, and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(22):6344-6356.

Samson E, Lemaire G, Marchand J & Beaudoin JJ (1999) Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions. *Computational Materials Science* 15(3):285-294.

Sanna A, Dri M & Maroto-Valer M (2013) Carbon dioxide capture and storage by pH swing aqueous mineralisation using a mixture of ammonium salts and antigorite source. *Fuel* 114:153-161.

Sanna A & Maroto-Valer MM (2014) CO₂ Sequestration Using a Novel Na-salts pH Swing Mineral Carbonation Process. *Energy Procedia* 63:5897-5903.

Sayles FL & Fyfe WS (1973) The crystallization of magnesite from aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37(1):87-99.

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

- Shand MA (2006) *The chemistry and technology of magnesia*. John Wiley & Sons. 266 p
- Shock EL, Sassani DC, Willis M & Sverjensky DA (1997) Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(5):907-950.
- Sipilä J, Teir S & Zevenhoven R (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2005–2007. *Abo Akademi Rep. VT* 1.
- Solomon T (2001) The Definition and Unit of Ionic Strength. *Journal of Chemical Education* 78(12):1691.
- Stephenson AE, Hunter JL, Han N, DeYoreo JJ & Dove PM (2011) Effect of ionic strength on the Mg content of calcite: Toward a physical basis for minor element uptake during step growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75(15):4340-4350.
- Swanson E, Fricker K, Sun M & Park A-H (2014) Directed precipitation of hydrated and anhydrous magnesium carbonates for carbon storage. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16.
- Tavare NS & Patwardhan V (1992) Agglomeration in a continuous MSMPR crystallizer. *AIChE Journal* 38(3):377-384.
- Tebbiche I, Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F & Kentish S (2020) Thermally activated serpentine leaching under flue gas conditions in a bubble column reactor operated at ambient pressure and temperature. *Hydrometallurgy* 195:105391.
- Teir S, Eloneva S, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2006) Stability of calcium carbonate and magnesium carbonate in rainwater and nitric acid solutions. *Energy Conversion and Management* 47(18):3059-3068.
- Teir S, Eloneva S & Zevenhoven R (2005) Production of precipitated calcium carbonate from calcium silicates and carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* 46(18):2954-2979.
- Teir S, Kuusik R, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2007a) Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. *International Journal of Mineral Processing* 85(1):1-15.
- Teir S, Revitzer H, Eloneva S, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2007b) Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing* 83(1):36-46.
- Truesdell AH & Jones BF (1974) WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. US Geol. Surv* 2(2):233-248.
- U.-N. Berninger u, Jordan G, Schott J & Oelkers EH (2014) The experimental determination of hydromagnesite precipitation rates at 22.5–75°C. *Mineralogical Magazine* 78(6):1405-1416.
- Valčić AV (1975) The influence of dislocations on the growth rate of saccharose crystals. *Journal of Crystal Growth* 30(1):129-136.
- Vautard R, Gobiet A, Sobolowski S, Kjellström E, Stegehuis A, Watkiss P, Mendlik T, Landgren O, Nikulin G, Teichmann C & Jacob D (2014) The European climate under a 2 °C global warming. *Environmental Research Letters* 9(3):034006.
- Veetil SP, Pasquier L-C, Blais J-F, Cecchi E, Kentish S & Mercier G (2015) Direct gas–solid carbonation of serpentinite residues in the absence and presence of water vapor: a

- feasibility study for carbon dioxide sequestration. *Environmental Science and Pollution Research* 22(17):13486-13495.
- Voigt M, Marieni C, Clark DE, Gíslason SR & Oelkers EH (2018) Evaluation and refinement of thermodynamic databases for mineral carbonation. *Energy Procedia* 146:81-91.
- Wagman DD, Evans WH, Parker VB, Schumm RH & Halow I (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units.
- Wang D, Fang Y, Zhang Y & Chang J (2019) Changes in mineral composition, growth of calcite crystal, and promotion of physico-chemical properties induced by carbonation of β -C₂S. *Journal of CO₂ Utilization* 34:149-162.
- Wang D & Li Z (2012a) Chemical Modeling of Nesquehonite Solubility in Li + Na + K + NH₄ + Mg + Cl + H₂O System with a Speciation-based Approach. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20(2):267-276.
- Wang D & Li Z (2012b) Gas–Liquid Reactive Crystallization Kinetics of Hydromagnesite in the MgCl₂–CO₂–NH₃–H₂O System: Its Potential in CO₂ Sequestration. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(50):16299-16310.
- Wang J & Li Z (2012c) Crystallization and Agglomeration Kinetics of Hydromagnesite in the Reactive System MgCl₂–Na₂CO₃–NaOH–H₂O. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 51(23):7874-7883.
- Wang X & Maroto-Valer M (2011a) Integration of CO₂ capture and storage based on pH-swing mineral carbonation using recyclable ammonium salts. *Energy Procedia* 4:4930-4936.
- Wang X & Maroto-Valer MM (2011b) Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO₂ mineral carbonation. *Fuel* 90(3):1229-1237.
- Wang Y, Li Z & Demopoulos GP (2008) Controlled precipitation of nesquehonite ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) by the reaction of MgCl₂ with (NH₄)₂CO₃. *Journal of Crystal Growth* 310(6):1220-1227.
- Watch C (2021) https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions?end_year=2018&start_year=1990. (Consulté le 02 septembre 2021)
- White E & Wright P (1971) Magnitude of size dispersion effects in crystallization. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*. p 81-87.
- Xiong Y (2011) Experimental determination of solubility constant of hydromagnesite (5424) in NaCl solutions up to 4.4m at room temperature. *Chemical Geology* 284(3):262-269.
- Xiong Y & Lord AS (2008) Experimental investigations of the reaction path in the MgO–CO₂–H₂O system in solutions with various ionic strengths, and their applications to nuclear waste isolation. *Applied Geochemistry* 23(6):1634-1659.
- Yadav S & Mehra A (2021) A review on ex situ mineral carbonation. *Environmental Science and Pollution Research* 28(10):12202-12231.
- Youngquist GR & Randolph AD (1972) Secondary nucleation in a class II system: Ammonium sulfate-water. *AIChE Journal* 18(2):421-429.
- Zevenhoven R, Eloneva S & Teir S (2006) Chemical fixation of CO₂ in carbonates: routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today* 115(1):73-79.

- Zevenhoven R, Fagerlund J, Nduagu E, Romão I, Jie B & Highfield J (2013) Carbon Storage by Mineralisation (CSM): Serpentinite Rock Carbonation via Mg(OH)₂ Reaction Intermediate Without CO₂ Pre-separation. *Energy Procedia* 37(Supplement C):5945-5954.
- Zevenhoven R & Kavaliuskaite I (2004) Mineral carbonation for long-term CO₂ storage: an exergy analysis. *International Journal of Thermodynamics* 7(1):23-31.
- Zevenhoven R & Kohlmann J (2001) CO₂ sequestration by magnesium silicate mineral carbonation in Finland. *Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage* 26.
- Zevenhoven R, Kohlmann J & Mukherjee AB (2002) Direct dry mineral carbonation for CO₂ emissions reduction in Finland. *27th international conference on coal utilization and fuel systems, Clearwater, FL, USA*.
- Zevenhoven R, Slotte M, Åbacka J & Highfield J (2016) A comparison of CO₂ mineral sequestration processes involving a dry or wet carbonation step. *Energy* 117:604-611.
- Zevenhoven R & Teir S (2004) Long term storage of CO₂ as magnesium carbonate in Finland. *Proceedings of the Third Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration*. p 3-6.
- Zevenhoven R, Teir S & Eloneva S (2008) Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy* 33(2):362-370.
- Zhang Z, Zheng Y, Ni Y, Liu Z, Chen J & Liang X (2006) Temperature- and pH-Dependent Morphology and FT-IR Analysis of Magnesium Carbonate Hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B* 110(26):12969-12973.
- Zhao S, Gao J, Ma S, Li C, Ma Y, He Y, Gong J, Zhou F, Zhang B & Tang W (2019) Mechanism and Modelling of Reactive Crystallization Process of Lithium Carbonate. *Processes* 7(5):248.
- Zhong S & Mucci A (1989) Calcite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions. *Chemical Geology* 78(3):283-299.

8 ANNEXES

Les figures qui suivent font partie de l'annexe du deuxième article intitulé **Produit de solubilité de nesquehonite et d'hydromagnésite synthétisés dans le cadre d'un procédé de carbonatation aqueuse indirect.**

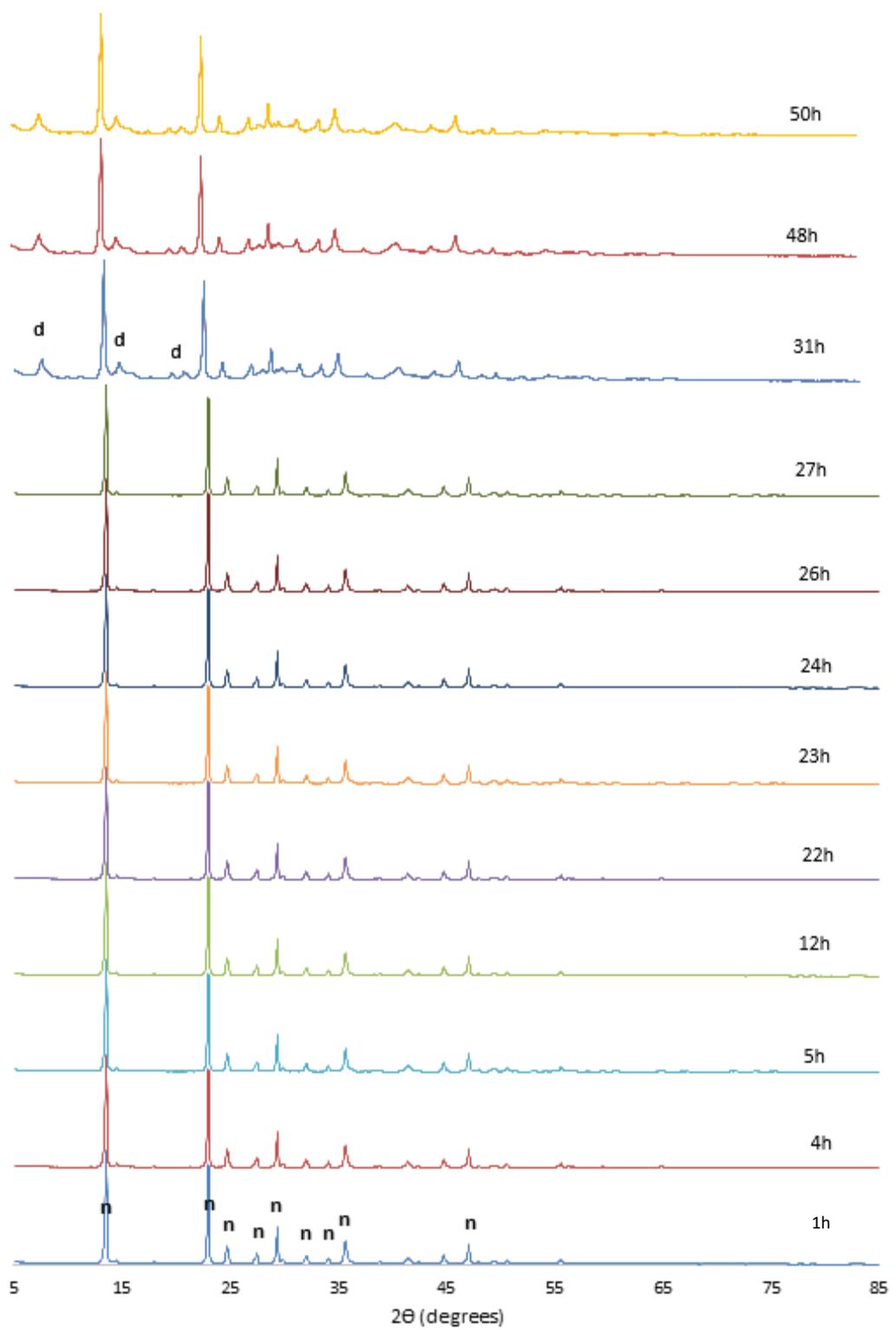


Figure 8-1: XRD pattern of retrieved solid sampled for selected time at 30 ° C of nesquehonite solubility experiment. n stands for major peaks of nesquehonite. d stands for major peaks of dypingite.

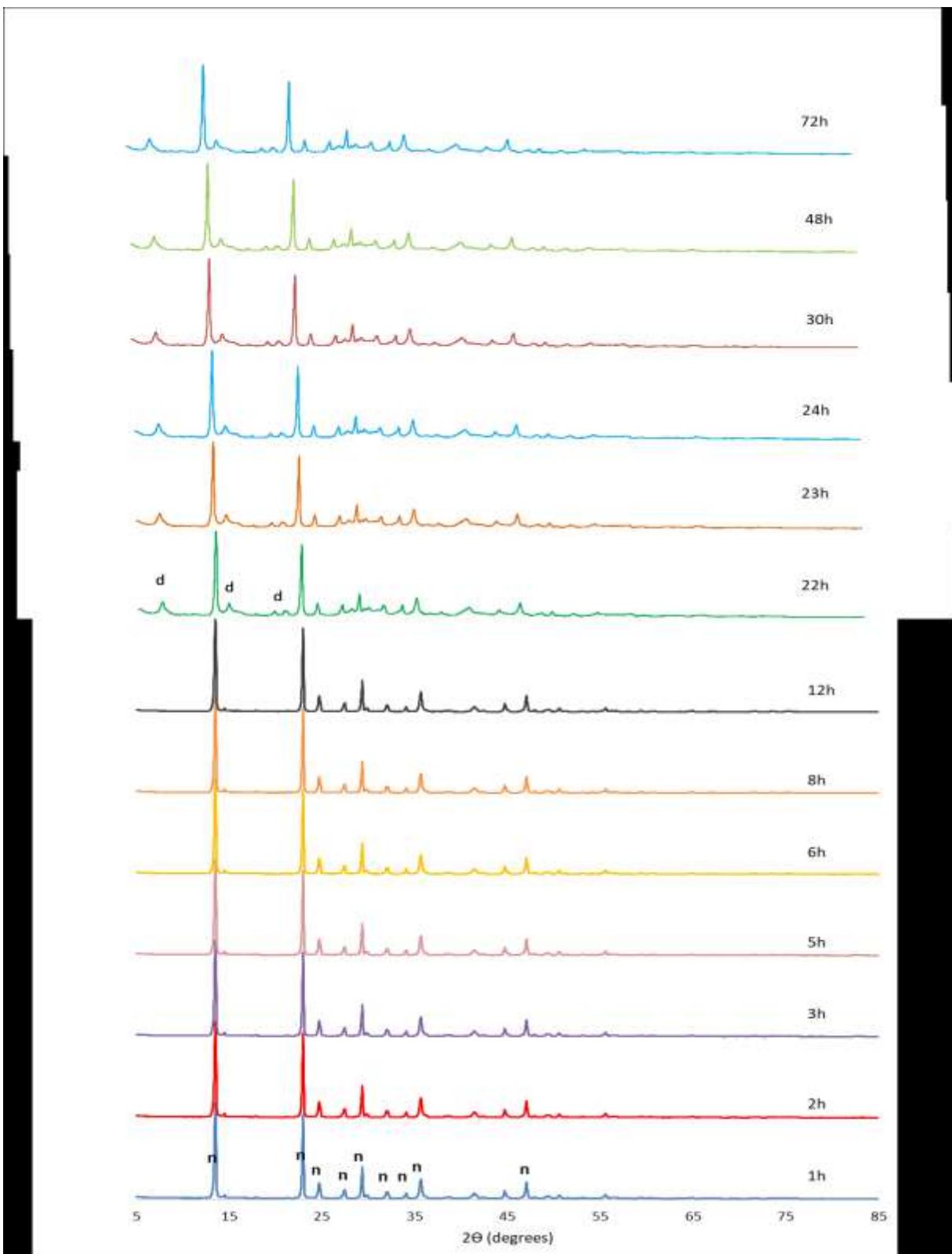


Figure 8-2: XRD pattern of retrieved solid sampled for selected time at 40°C of nesquehonite solubility experiment. n stands for major peaks of nesquehonite. d stands for major peaks of dypingite.

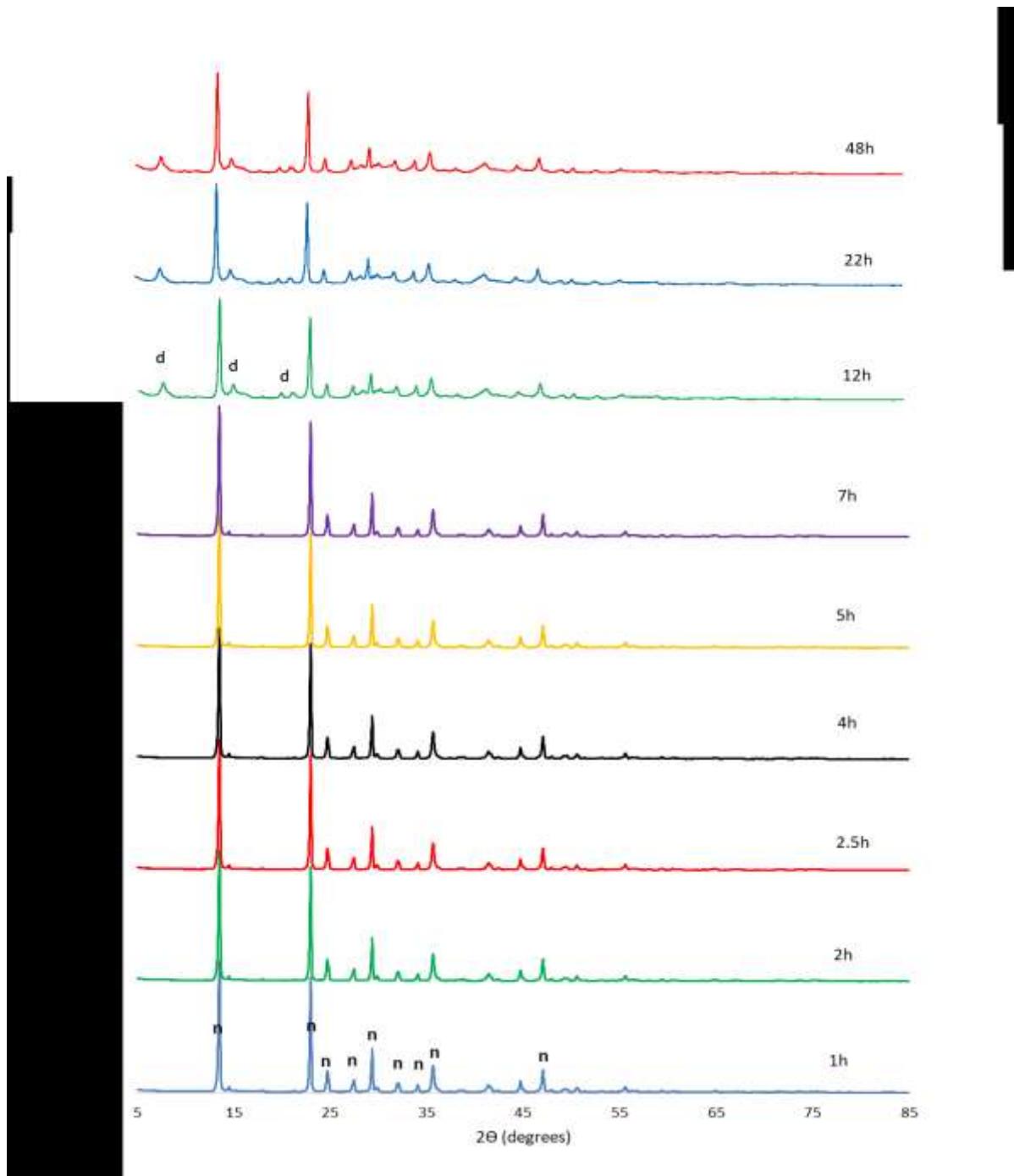


Figure 8-3: XRD pattern of retrieved solid sampled for selected time at 50°C of nesquehonite solubility experiment. n stands for major peaks of nesquehonite. d stands for major peaks of dypingite.

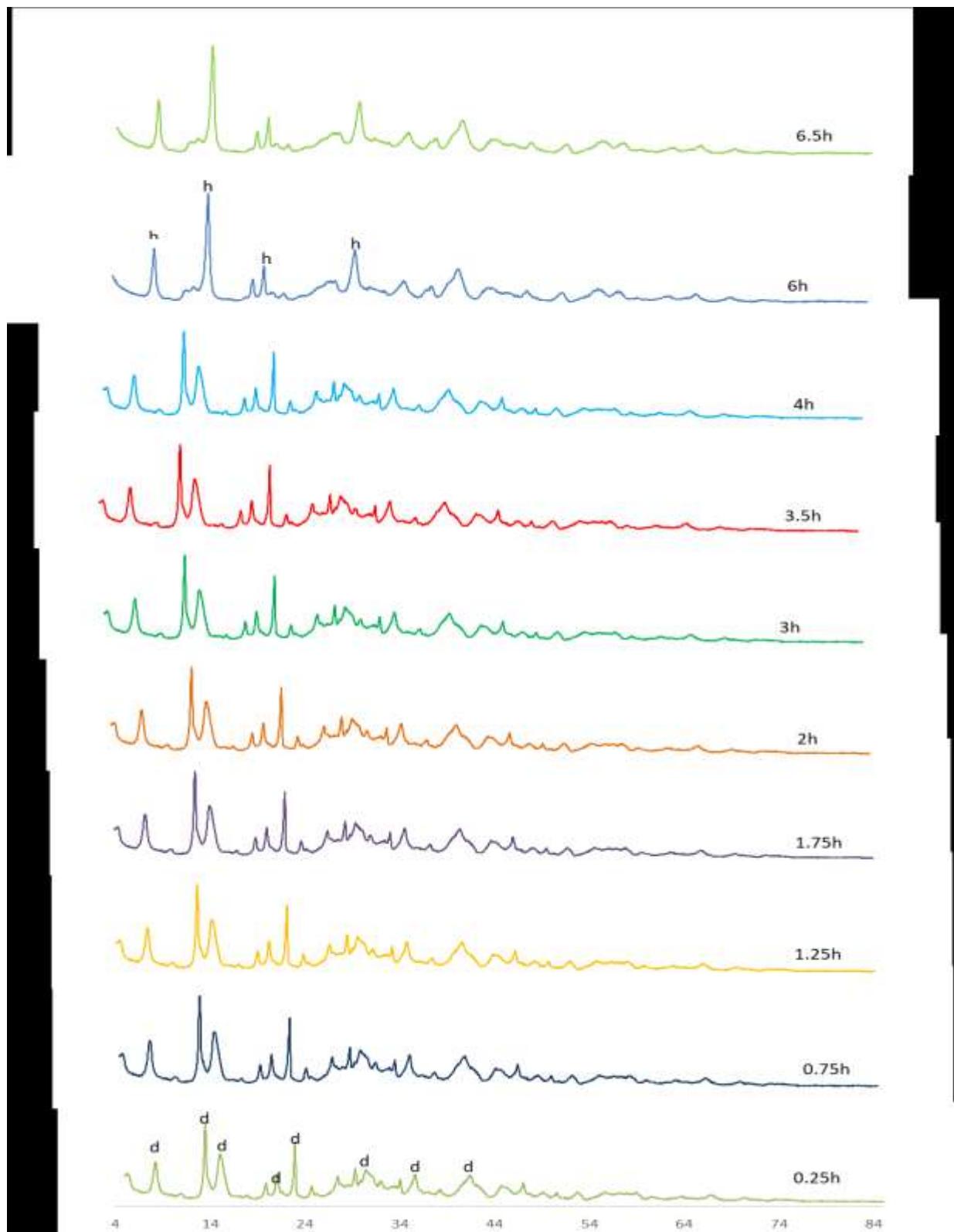


Figure 8-4: XRD pattern of retrieved solid sampled for selected time at 78.5 °C of nesquehonite solubility experiment. d stands for major peaks of dypingite. h stands for major peaks of hydromagnesite.

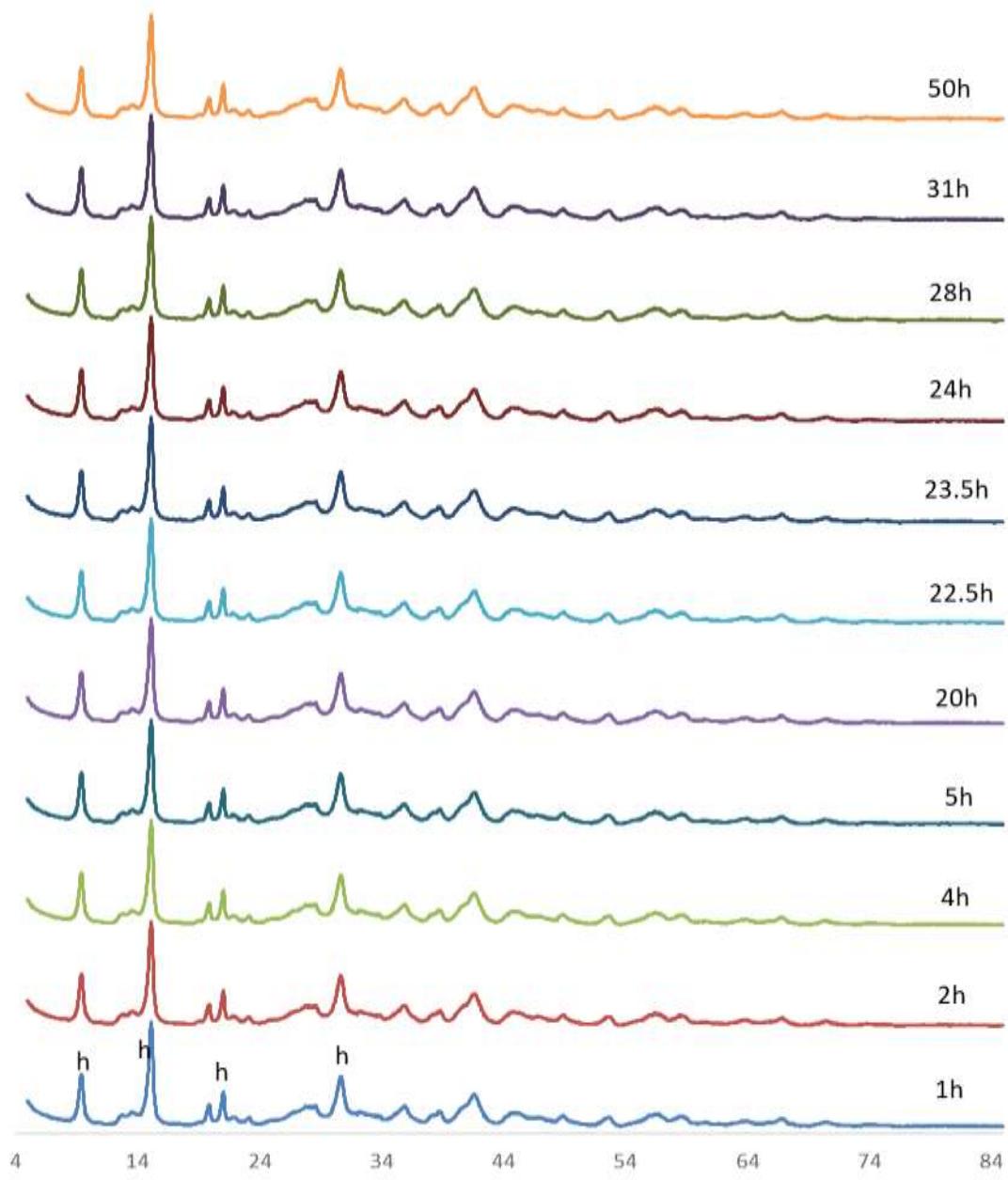


Figure 8-5: XRD pattern of retrieved solid sampled for selected time at 30 ° C of hydromagnesite solubility experiment. h stands for major peaks of hydromagnesite.

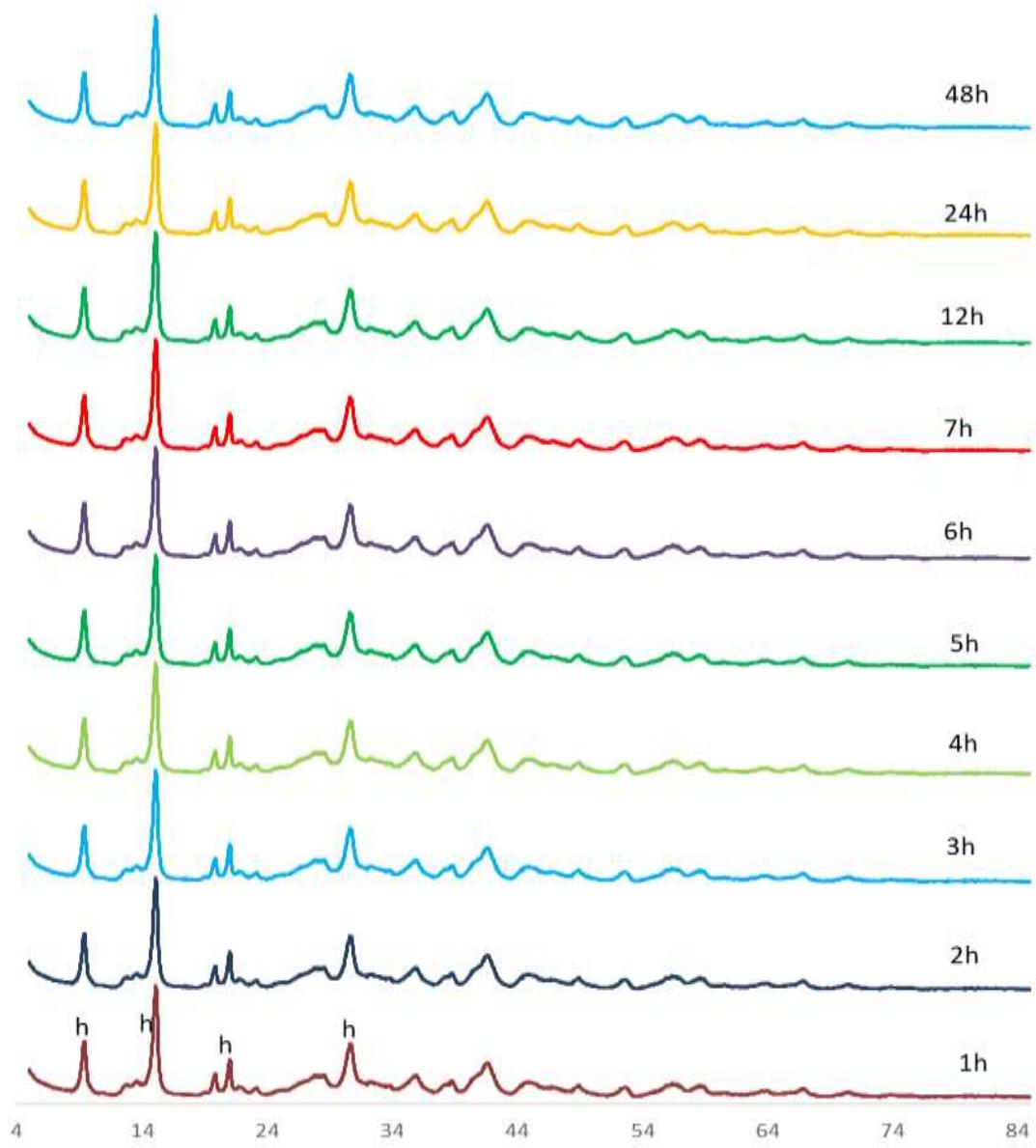


Figure 8-6: XRD pattern of retrieved solid sampled for selected time at 40 °C of hydromagnesite solubility experiment. h stands for major peaks of hydromagnesite.

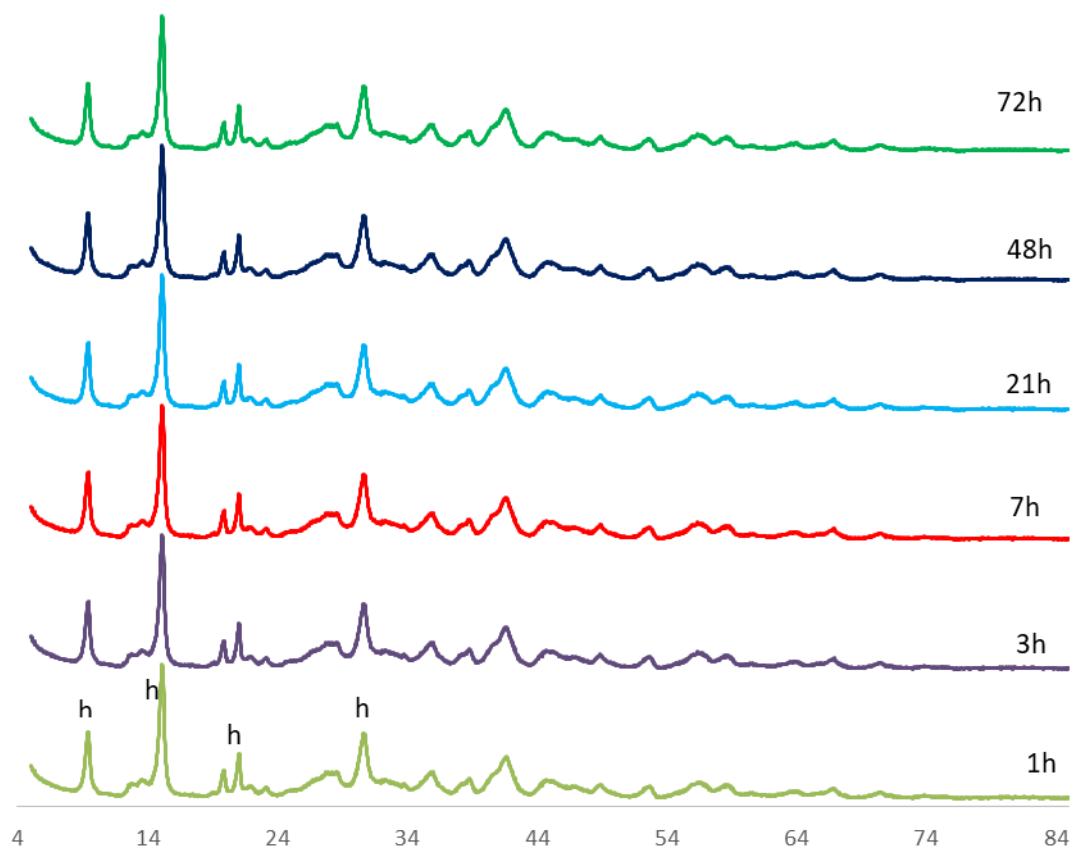


Figure 8-7: XRD pattern of retrieved solid sampled for selected time at 50 °C of hydromagnesite solubility experiment. h stands for major peaks of hydromagnesite.

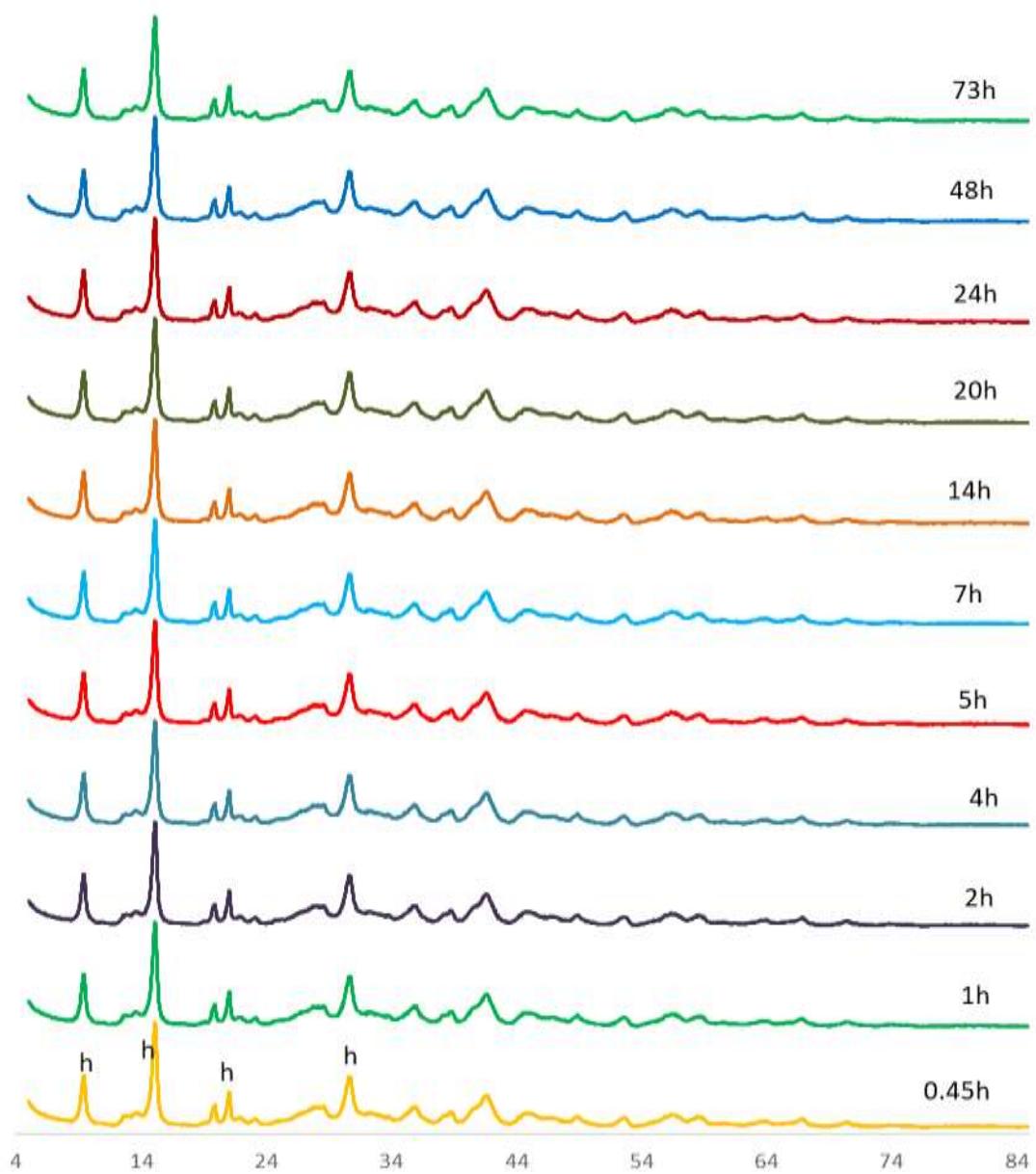


Figure 8-8: XRD pattern of retrieved solid sampled for selected time at 78.5 °C of hydromagnesite solubility experiment. h stands for major peaks of hydromagnesite.

Table 8-1: Error measurements of nesquehonite solubility tests.

time	$\Delta \text{ [Mg}^{2+}]$ $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$\Delta \text{ [CO}_3^{2-}]$ $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	$\Delta \text{ pH}$
30 °C			
1	0.68	3.33	0.02
4	1.06	3.27	0.02
5	1.50	3.01	0.02
12	3.37	2.63	0.02
22	3.37	2.57	0.02
23	2.09	2.48	0.02
24	3.89	2.29	0.02
26	5.78	2.71	0.02
27	6.20	2.98	0.02
31	0.30	1.74	0.02
48	1.57	1.18	0.02
50	5.14	1.37	0.02
40 °C			
1	6.01	2.95	0.02
2	0.84	2.84	0.02
3	3.31	2.83	0.02
5	0.42	2.74	0.02
6	2.79	2.68	0.02
8	3.24	2.64	0.02
12	1.60	2.87	0.02
22	1.88	2.17	0.02

23	0.59	1.91	0.02
24	0.98	1.85	0.02
30	0.98	1.92	0.02
48	8.55	1.71	0.02
72	2.00	1.47	0.02
50 °C			
1	6.18	1.88	0.02
2	9.37	2.49	0.02
2.5	2.91	2.34	0.02
4	7.44	1.72	0.02
5	3.96	1.60	0.02
7	1.23	2.68	0.02
12	1.50	0.68	0.02
22	0.51	0.03	0.02
48	1.84	0.03	0.02
78.5 °C			
0.25	1.02	0.32	0.02
0.25	1.08	0.26	0.02
0.75	0.50	0.28	0.02
1.25	4.84	0.20	0.02
1.75	4.01	0.28	0.02
2	3.15	0.31	0.02
3	2.10	0.20	0.02
3.5	1.94	0.23	0.02

4	0.50	0.30	0.02
6	1.36	0.30	0.02

Table 8-2: Error measurements of hydromagnesite solubility tests.

time	$\Delta [\text{Mg}^{2+}]$ $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	$\Delta [\text{CO}_3^{2-}]$ $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	ΔpH
30 °C			
1	0.92	1.03	0.02
2	4.52	0.73	0.02
4	0.28	0.87	0.02
5	0.81	0.92	0.02
20	0.81	0.74	0.02
22.5	7.42	1.25	0.02
23.5	0.73	1.32	0.02
24	0.68	1.31	0.02
28	0.73	1.51	0.02
31	0.79	1.37	0.02
50	0.77	1.37	0.02
40 °C			
1	0.97	0.99	0.02
2	2.13	0.87	0.02
3	1.43	1.18	0.02
4	1.45	0.15	0.02
5	4.51	0.15	0.02
6	2.49	0.19	0.02
7	1.66	0.14	0.02
12	6.03	1.24	0.02

24	1.59	0.94	0.02
48	3.53	0.91	0.02
50 °C			
1	6.28	1.06	0.02
3	6.29	1.08	0.02
7	6.50	0.89	0.02
21	6.31	1.00	0.02
48	6.32	0.15	0.02
72	6.48	0.14	0.02
78.5 °C			
0.45	1.61	0.51	0.02
1	1.19	0.53	0.02
2	1.33	0.51	0.02
4	1.62	0.52	0.02
5	2.59	0.45	0.02
7	1.89	0.48	0.02
14	1.61	0.56	0.02
20	1.65	0.47	0.02
24	3.44	0.51	0.02
48	1.34	0.72	0.02
73	2.57	0.51	0.02