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

OPTIMISATION DE LA PRÉCIPITATION DES CARBONATES DE MAGNÉSIUM POUR L'APPLICATION DANS UN PROCÉDÉ DE SÉQUESTRATION DE CO₂ PAR CARBONATATION MINÉRALE DE LA SERPENTINE

Par

Maria José Moreno Correia

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de Maîtrise (M.Sc) en Science de la Terre Programme de Maître en Sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Examinateur externe

Carmen Mihaela Neculita Université de Québec en Abitibi-Témiscamingue

Examinateur interne

Mario Bergeron INRS-ETE

Guy Mercier INRS-ETE

Directeur de recherche

Codirecteur de recherche

Jean François Blais INRS-ETE

Codirecteur de recherche

Maria Cornélia Iliuta Université Laval Département de Génie chimique

© Droits réservés de Maria José Moreno Correia, janvier 2018

REMERCIEMENTS

Je tiens à saisir cette occasion pour adresser mes plus profonds et sincères remerciements à mon directeur de recherche, le professeur Guy Mercier, pour m'avoir accordé l'opportunité de travailler sur ce projet de maîtrise. Je vous remercie pour votre encadrement et la confiance qui m'a été accordée.

Je remercie également mes codirecteurs, le professeur Jean François Blais et la professeure Maria Cornélia Iliuta. Merci pour vos conseils et les questionnements qui m'ont beaucoup aidé à mener ce projet de recherche.

Merci à Louis César Pasquier, à qui je dois une grande partie de l'accomplissement de ce travail. Merci beaucoup pour votre aide, pour les explications, pour la gentillesse, et votre patience pendant ces deux ans.

J'adresse également mes remerciements à tous les associés de recherche de l'équipe en spécial à Nassima Kemache pour les recommandations lors de ma préparation au séminaire de présentation des travaux de maîtrise.

Je tiens également à remercier à tous ceux qui ont participé à l'exécution de ce travail. Merci à Clémence Du Breuil Jouveau pour son aide lors de l'étape de traitement des résidus miniers et l'identification des carbonates. Merci à Julien Morcellin pour la conception du cristallisoir sur lequel les essais de recirculation ont été effectués.

Je remercie à mes familles, la biologique et celle qui la vie m'a offert en cadeau, merci aux amis qui sont devenus des frères et à tous ceux qui m'ont encouragé dans mes moments de faiblesse. Merci à mon Chou pour être là quand j'ai eu besoin. Merci pour ton soutien émotionnel, pour l'encouragement et pour m'aider à améliorer mon niveau de français.

RÉSUMÉ

La carbonatation minérale est une technologie qui permet de réduire les émissions de CO₂ des grands émetteurs de gaz à effet de serre. Cette méthode se distingue des technologies de séquestration géologique et océanique par son efficacité et sa sécurité environnementale. Son avantage est la production de carbonates stables qui ne présentent pas de risque de relargage de CO₂ dans l'atmosphère. De plus, les matières premières employées dans le procédé sont des rejets industriels non valorisés jusqu'à présent, comme les gaz des cheminés et des résidus miniers riches en silicates métalliques. Toutefois, la validation du procédé de carbonatation en phase aqueuse est encore un défi à son application à grande échelle dû à l'énergie associée au prétraitement des matières premières et à sa cinétique lente de précipitation des carbonates.

Ce projet vise optimiser la précipitation des carbonates de magnésium. L'objectif est d'évaluer la cinétique de précipitation des carbonates de magnésium afin de réduire le temps de précipitation tout en gardant un bon rendement. Pour cela, une gamme de paramètres influençant la formation des carbonates a été évaluée en fonction du temps et de la température de la réaction. La vitesse d'agitation, l'utilisation de semences (cristaux de carbonate), l'emploi d'une atmosphère de CO₂ et l'effet de la concentration des espèces dissoutes ont été évalués sur la précipitation des carbonates à l'aide d'une solution synthétique de MgCl₂ et de NaHCO₃. Ensuite, les conditions optimales ont été validées dans un procédé de carbonatation minérale.

La température, suivie par la sursaturation de la solution ont été validées comme étant les paramètres les plus importants permettant d'accélérer la cinétique de précipitation. Les expériences menées à échelle laboratoire sur la cinétique en fonction de la température montrent que pour une solution de Mg^{2+} à 0,25 M et de HCO_3^- à 0,11 M l'équilibre est atteint rapidement à 90°C lorsque les essais ont été conduits dans un système ouvert, permettant de précipité 90% du Mg introduit dans le système en 15 min, alors qu'à 40°C le rendement maximal est de 7% en 2 h. Néanmoins, les pertes de CO_2 sont également favorisées aux températures élevées. Les essais menés dans les mêmes conditions dans un réacteur fermé donnent des rendements près de deux fois inférieurs. La vitesse d'agitation, l'ensemencement avec des cristaux de carbonates et l'emploi d'une atmosphère de CO_2 n'ont pas eu d'effet positif sur le taux de précipitation des carbonates dans les conditions testées.

La validation des conditions optimisées sur la carbonatation minérale de la serpentine suite à trois lots de précipitation avec recirculation de l'effluent liquide a démontré qu'il est plus faisable de travailler à 80°C et à un temps de rétention de 30 min. Dans ces conditions, le rendement a été de 74%, offrant ainsi un taux de minéralisation de 0,08 g de CO₂/g de résidu. Cela équivaut à une réduction du temps de précipitation de près de 36 fois par rapport aux essais à 40°C. Ces résultats sont très prometteurs pour la viabilité de l'application du procédé à l'échelle industrielle.

Mots-clés : Séquestration de CO₂ ; carbonatation minérale ; précipitation des carbonates ; carbonate de magnésium.

ABSTRACT

Mineral carbonation is a technology that reduces CO_2 emissions from large GHG emitters. This method is distinguished from geological and oceanic sequestration technologies by its efficiency and environmental safety. Its advantage is the production of stable carbonates which do not pose a risk of release of CO_2 into the atmosphere. In addition, the raw material used in the process are industrial effluents that have not been upgraded to date, such as flue gases and tailings rich in metal silicates. However, the validation of the carbonation process in the aqueous phase is still a challenge to its large-scale application due to the energy associated with the pretreatment of the raw materials and its slow kinetics of carbonate precipitation.

This project aims to optimize the precipitation of magnesium carbonates. The objective is to evaluate the kinetics of precipitation of magnesium carbonates in order to reduce the precipitation time while keeping a good yield. For this, a range of parameters influencing the formation of carbonates was evaluated as a function of the time and temperature of the reaction. The agitation rate, the use of seeds (carbonate crystals), the use of a CO_2 atmosphere and the effect of the concentration of dissolved species were evaluated on the precipitation of carbonates with a synthetic solution of MgCl₂ and NaHCO₃. Then, the optimal conditions were validated in a mineral carbonation process.

The temperature, followed by the supersaturation of the solution, was validated as the most important parameters for accelerating the precipitation kinetics. Experiments carried out on a laboratory scale on kinetics as a function of temperature show that for a 0,25 M Mg²⁺ and 0,13 M HCO_3^- solution the equilibrium is reached quickly at 90°C. when the tests have been carried out in a system allowing 90% of the Mg introduced into the system to precipitate in 15 min, whereas at 40°C. the maximum yield is 7% in 2 h. Nevertheless, CO_2 losses are also favored at high temperatures. The tests carried out under the same conditions in a closed reactor give a yield of almost two times lower. Stirring rate, seeding with carbonate crystals and the use of a CO_2 atmosphere did not have a positive effect on the carbonate precipitation rate under the conditions tested.

Validation of the optimized conditions on the mineral carbonation of serpentine following three precipitation batches with recirculation of the liquid effluent has shown that it is more feasible to work at 80°C and a retention time of 30 min. Under these conditions, the yield was 74%, thus providing a mineralization rate of 0,08 g of CO_2/g of residue. This equates to a reduction in precipitation time of nearly 36 times compared to the 40°C tests. These results are very promising for the viability of the application of the industrial scale process.

Keywords : CO₂ sequestration; mineral carbonation; precipitation of carbonates; magnesium carbonate.

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION	1
2	REVUE DE LITTÉRATURE	3
2.1	ÉMISSIONS DES GAZ A EFFET DE SERRE	3
2.1.1	Émissions de GES au niveau mondial	5
2.1.2	Émissions des GES au Canada	6
2.1.3	8 Émissions des GES au Québec	8
2.2	METHODES DE SEQUESTRATION DU CO2	11
2.2.1	Séquestration géologique	11
2.2.2	Séquestration océanique	12
2.2.3	8 Séquestration par les systèmes biologiques	12
2.2.4	Séquestration par carbonatation minérale	
2.2.5	Procédés de carbonatation minérale développés à l'INRS	
2.3	PRECIPITATION DES CARBONATES DE MAGNESIUM	24
2.3.1	Généralités	24
2.3.2	Modes de cristallisation et précipitation	
2.3.3	Cinétique de précipitation et cristallisation	
2.3.4	Autres facteurs influençant la précipitation des carbonates	
3	PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS	
4	MATÉRIELS ET MÉTHODES	
4.1	MATERIELS	
4.1.1	Solution synthétique	
4.1.2	2 Serpentine	33
4.1.3	B Systèmes de précipitation	
4.2	Methodes	
4.2.1	Modélisation de la précipitation avec PHREEQC	39
4.2.2	Essais avec la solution synthétique	
4.2.3	8 Mode opératoire	
4.2.4	Analyses chimiques et caractérisation minéralogique	
4.2.5	Validation des résultats sur le procédé de carbonatation minérale	47
5	RESULTATS ET DISCUSSION	53
5.1	MODELISATION DE LA PRECIPITATION AVEC PHREEQC	

5.2	OPTIMISATION DE LA PRECIPITATION AVEC LA SOLUTION SYNTHETIQUE	57
5.2.1	Température et temps de séjour	57
5.2.2	Effet de l'ensemencement sur le taux de précipitation	69
5.2.3	Précipitation sous atmosphère de CO ₂	71
5.2.4	Effet de la concentration de magnésium et de carbone inorganique dissous	74
5.2.5	Effet de la vitesse d'agitation le taux de précipitation	
5.3	VALIDATION DES CONDITIONS OPTIMALES DE PRECIPITATION SUR LA CARBONATATION MINE	ERALE DE LA
	SERPENTINE	79
5.3.1	Traitement et caractérisation chimique du résidu	
5.3.2	Carbonatation minérale	81
5.3.3	Précipitation - validation du temps et de température avec la solution post-carbon	atation (essais
	effectués dans le réacteur)	88
5.3.4	Essais effectués dans le cristallisoir (système semi-ouvert) avec recirculation de l	'effluent liquide
	sur 15 boucles de précipitation	
CON	CLUSION ET RECOMMANDATIONS	
RÉFÉ	RENCES	101

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1	Valeur de potentiel de réchauffement planétaire pour les principaux GES
	(CCNUCC, 2014)
Tableau 2.2	Émissions des GES déclarées par les industries en 2014, par province et/ou
	territoire (Environnement Canada, 2016b)7
Tableau 2.3	Conditions optimales pour la carbonatation et le traitement du résidu22
Tableau 2.4	Énergies de Gibbs et conditions cinétiques de précipitation des carbonates de
	magnésium (Hänchen et al., 2008)24
Tableau 4.1	Conditions initiales – Concentration des espèces ioniques40
Tableau 4.2	Description des conditions initiales de la solution calculées par PHREEQC41
Tableau 4.3	Conditions de précipitation lors de l'évaluation de la cinétique de précipitation
	41
Tableau 4.4	Solutions initiales pour les gammes de concentrations de Mg ²⁺ et CID43
Tableau 4.5	Conditions de la carbonatation (Pasquier, 2014)47
Tableau 4.6	Conditions de la précipitation des carbonates dans le réacteur fermé49
Tableau 5.1	Évolution du système de précipitation selon les calculs effectuées par
	PHREEQC55
Tableau 5.2	Résultats d'enlèvement du Mg de la phase liquide pour les deux systèmes
	évalués à différents temps de séjour et températures de précipitation60
Tableau 5.3	Caractérisation chimique des échantillons obtenus pour les différents temps
	de séjours et temps de précipitation66
Tableau 5.4	Valeurs théoriques pour la teneur en carbone, en magnésium et en oxydes de
	magnésium67
Tableau 5.5	Pureté des carbonates en fonction de la température de précipitation pour un
	temps de séjours de 2 h – Système ouvert69
Tableau 5.6	Comparaison des valeurs de précipitation du C et du Mg et du pH final de la
	solution72
Tableau 5.7	Effet de la concentration sur précipitation du magnésium et du carbone77
Tableau 5.8	Comparaison des précipitations en fonction de la vitesse d'agitation –
	Système fermé78
Tableau 5.9	Densité spécifique des fractions obtenues lors de la séparation sur table
	Wifley79

Tableau 5.10	Analyse granulométrique de résidu broyé8	0
Tableau 5.11	Composition chimique des fraction 2 et 3 du résidu après traitement thermique	Э
		0
Tableau 5.12	Efficacité de la carbonatation minérale en fonction du nombre de cuvée de ga	z
	sur le traitement d'un même résidu8	1
Tableau 5.13	Efficacité moyenne de la carbonatation avec la recirculation du résidu et de	
	l'effluent liquide8	2
Tableau 5.14	Lixiviation du magnésium à chaque recirculation du résidu et du effluent	
	liquide8	3
Tableau 5.15	Variation des espèces dissoutes lors de la carbonatation et l'augmentation du	
	cumulatif avec la recirculation de la phase liquide8	5
Tableau 5.16	Influence de la recirculation de l'effluent liquide sur la concentration des	
	espèces dissoutes à l'entrée de la précipitation – Cumulatif sur trois cuvées d	е
	carbonatation8	6
Tableau 5.17	Validation de l'efficacité de la précipitation des solutions post-carbonatation er	า
	fonction du temps de séjour et de la température8	9
Tableau 5.18	Conditions à l'entrée de la précipitation et pourcentages de Mg et de C	
	précipités à la fin du temps de séjour (30 min)9	1
Tableau 5.19	Vitesse de précipitation de Mg et de carbonate en fonction de la température	
		1
Tableau 5.20	Comparatif de l'efficacité de cristallisoir avec et sans recirculation de l'effluent	
	liquide et de sa performance par rapport au réacteur fermé (Valeur pour le	
	cumulatif de trois lots de précipitation)9	6
Tableau 5.21	Composition chimique des carbonates issus du procédé avec R.E.L et sans	
	R.E.L9	7

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Émissions atmosphériques de CO ₂ , de CH ₄ et de N ₂ O au cours des 2 000
	dernières années (Forster et al., 2007) 4
Figure 2.2	Pourcentage d'émissions de CO ₂ par secteur économique en Gt d'équivalent
	CO ₂ par an en 2010 (IPCC, 2015)5
Figure 2.3	Émissions de GES par secteur d'activité au Québec, en 2014 (MDDELCC,
	2016)
Figure 2.4	Émissions de GES par sous-secteur de l'industrie en 2014. a) Répartition des
	émissions de la combustion industrielle. b) Répartition des émissions des
	procédés industriels (MDDELCC, 2016)10
Figure 2.5	Diagramme d'équilibre des phases carbonatées dans l'eau naturelle à 25°C
	(Stumm & Morgan, 1996)19
Figure 2.6	Schéma global du procédé de carbonatation minérale en phase aqueuse
	développé à l'INRS (Pasquier et al., 2016)23
Figure 4.1	Schéma du procédé du traitement du résidu et de la carbonatation minérale
	avec recirculation de l'effluent liquide suite à la précipitation des carbonates 34
Figure 4.2	Système de précipitation. A) Réacteur Fermé. B) Système ouvert
Figure 4.3	Schéma du système de précipitation dans le cristallisoir avec condensation de
	la vapeur
Figure 4.4	Schéma de fonctionnement et de modélisation de la précipitation sur
	PHREEQC40
Figure 4.5	Corrélation entre les tests et leurs concentrations. a) Variation de la
	concentration de CID. b) Variation de la concentration de Mg43
Figure 4.6	Schéma de la précipitation des carbonates en système fermé45
Figure 4.7	Schéma du procédé de recirculation de l'effluent liquide et du résidu minier50
Figure 5.1	Modélisation de la précipitation de nesquehonite en fonction de la température
Figure 5.2	Modélisation de la précipitation de l'hydromagnésite en fonction de la
	température56
Figure 5.3	Précipitation en masse de carbonate en fonction de la température (T) et du
	temps de rétention dans le système fermé58

Figure 5.4	Précipitation en masse de carbonate en fonction de la température (T) et du	
	temps de rétention dans le système ouvert58	
Figure 5.5	Comparaison du pourcentage de carbone précipité et dégazé dans les tests	
	effectués dans le système fermé61	
Figure 5.6	Comparaison du pourcentage de carbone précipité et dégazé dans les tests	
	effectués dans le système ouvert63	
Figure 5.7	Évolution du pH pour les différents temps de rétention en fonction de la	
	température : A) système fermé ; B) système ouvert64	
Figure 5.8	Diffractrogramme des carbonates obtenus dans les conditions optimales68	
Figure 5.9	Effet de l'ensemencement de la solution initiale avec la nesquehonite sur le	
	taux de précipitation. A) Taux de précipitation des ions Mg ²⁺ . B) Taux de	
	précipitation du carbone. C) Masse de carbonate précipitée70	
Figure 5.10	Comparaison de la masse de carbonate obtenue pour le système de	
	précipitation avec pression de CO_2 et sans ajout de CO_2 dans le réacteur72	
Figure 5.11	Effet de l'ajout de CO2 sous la perte de carbone inorganique74	
Figure 5.12	Diffractrogramme des carbonates obtenus (hydromagnésite) à température de	
	100°C avec et sans pression de CO ₂ 74	
Figure 5.13	Précipitation de carbonate en fonction de concentration de Mg et CID. A)	
	Tests à 80°C ; B) Tests à 100°C76	
Figure 5.14	Répartition du carbone inorganique après la carbonatation : A) Essais avec	
	recirculation de l'effluent liquide ; B) Essais sans recirculation de l'effluent	
	liquide	
Figure 5.15	Variation du pH en fonction de la recirculation du solide (3 fois) et de l'effluent	
	liquide sur 15 séries de carbonatation87	
Figure 5.16	Variation du pH lors de la carbonatation sur la recirculation du résidu avec eau	
	distillée	
Figure 5.17	Masse de carbonate précipitée avec la recirculation du résidu et de l'E.L. à	
	80°C et 100°C dans le système fermé90	
Figure 5.18	Comparatif de l'effet de la recirculation de l'effluent liquide (R.E.L) sur le taux	
	d'enlèvement de Mg93	
Figure 5.19	Comparatif de l'efficacité de la précipitation dans le cristallisoir avec et sans	
	recirculation de l'effluent liquide : A) Répartition du magnésium ; B) Répartition	
	du carbone94	

Figure 5.20	Évolution de la masse de carbonate précipité pour le cumulatif du traitement de		
	chaque résidu avec et sans la recirculation de l'effluent liquide (S-R.E.L)95		
Figure 5.21	Diffractogramme du carbonate. R.E.L -1.1 -1.3 (3 cuvées de carbonatation du		
	1e résidu) R.E.L 5.1-5.3 (3 cuvées de carbonatation du 5e résidu-15		
	recirculation du liquide). Sans R.E.L 1.1-1-3 (3 cuvées de carbonatation sans		
	recirculation du liquide)98		
Figure 5.22	Image au MED en électrons rétrodiffusés des carbonates obtenus avec R.E.L.		
	(4000X)		

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

GES	Gaz à effet de serre
°C	Unité de mesure de la température en degrés Celsius
μm	Micrometre
AFOLU	Agriculture, Forestry and Other Land Use
atm	Pression atmosphère
CCNUCC	Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques
CID	Carbone inorganique dissous
COD	Carbone organique dissous
СОТ	Carbone organique total
ECC	Essai de concentration de carbone
ECMg	Essai de concentration de magnésium
Éq.CO ₂	Équivalent CO ₂
r	Coefficient d'activité
а	Activité de l'ion
G	Gaz
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat
Gt	Gigatonne
HFC	Hydrofluorocarbure
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
INRS-ETE	Institut National de la Recherche Scientifique – Centre Eau Terre Environnement
К	Mesure de température en Kelvin
K _H	Constant de Henry
Kiap	Produit d'activité ionique
Kps	Produit de solubilité
Μ	Concentration molaire
MDDELCC	Ministère du Développement Durable, d'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques
MEB	Microscope électronique à balayage
DRX	Diffraction des rayons X
TOC -VCPH	Total Organic Carbon

Mt	Mégatonne
φ	Diamètre
pCO ₂	Pression partielle de CO ₂
PDGES	Programme de Déclaration des Gaz à Effet de Serre
PFC	Perfluorocarbure
рК	Constant d'acidité
ppm	Partie par million
ppté	Précipité
PRP	Potentiel de réchauffement planétaire
PSI	Pression en livre par pouce carré
R	Recirculation du solide
R.E.L.	Recirculation de l'effluent liquide
rpm	Rotation par minute
S	Sursaturation
S.R.E.L	Sans recirculation de l'effluent liquide
т	Température
t	Tonne
S.O	Système ouvert
S.F	Système fermé
D ₁₀	10% des particules inferieur
D ₉₀	90% des particules inferieur
UBC	l'Université de Colombie-Britannique
MMc	Masse molaire de carbone
Δ[CID]	Variation de la concentration de carbone inorganique
Δ[Mg ²⁺]	Variation de la concentration des ions magnésium
mg.L ⁻¹	Concentration en milligramme par litre
tr.min ⁻¹	Vitesse de rotation (tour par minute)
Si	Silicium
g.cm ⁻³	Unité de mesure de densité spécifique en gramme par centimètre cubique
mL	Unité de mesure de volume en millilitre
KJ.mol ⁻¹	Unité de mesure d'énergie de Gibbs en kilojoules par moles
$\Delta G^{0}{}_{f}$	Énergie de Gibbs standard de formation
V	Volume molaire
V	Volume

LISTE DE FORMULES CHIMIQUES

(NH ₄) ₂ SiF ₆	Hexafluorosilicate d'ammonium
$[Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4]$	Hydromagnésite
CaO	Oxyde de calcium
CH ₄	Méthane
CO ₂	Dioxyde de carbone
CO ₃ ²⁻	Ion carbonate
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer
H ₂ CO ₃	Acide carbonique
$H_2CO_3^*$	Dioxyde de carbone aqueux + acide carbonique
HCO ₃ -	Ion bicarbonate
Mg	Magnésium
Mg ²⁺	lon magnésium
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Serpentine
MgCl ₂	Chlorure de magnésium
MgCO ₃	Magnésite
MgCO ₃ .3H ₂ O	Nesquehonite
MgO	Oxyde de magnésium
N ₂ O	Oxyde nitreux
NaHCO ₃	Bicarbonate de sodium
SF ₆	Hexafluorure de soufre
SiO ₂	Oxyde de silicium
O ₂	Gaz oxygêne
С	Carbone
Na	Sodium
NaHCO ₃	Bicarbonate de sodium
SF ₆	Hexafluorure de soufre
SiO ₂	Oxyde de silicium

CHAPITRE I

1 INTRODUCTION

La réduction des émissions des gaz à effet de serre (GES) est actuellement un enjeu majeur au niveau mondial. Ces gaz engendrent de nombreuses conséquences pour l'environnement, notamment sur les changements climatiques, l'équilibre des écosystèmes et la santé humaine. Des recherches menées par le Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat, le GIEC, montrent un rapport direct de ce phénomène avec l'augmentation des émissions de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère, lequel représente 76% des émissions mondiales des GES actuellement (IPCC, 2015).

En réponse à ce problème, la carbonatation minérale émerge comme une méthode prometteuse pour la séquestration du CO₂ produit par les industries. En plus de permettre le traitement des gaz industriels, la carbonatation permet également la valorisation de certains résidus solides industriels, tels que les résidus miniers et d'autres matériels riches en oxydes ou silicates métalliques. Ces matériaux sont la source d'ions qui permet de stocker le CO₂ sous la forme de carbonates chimiquement stables.

Les travaux de carbonatation minérale développés à INRS-ETE sous la direction du professeur Guy Mercier portent sur la carbonatation minérale indirecte en phase aqueuse. La technologie se concentre entre autres, sur l'utilisation des résidus miniers du sud du Québec, lesquels sont composés des minéraux de la famille de la serpentine [Mg₃Si₂O₅(OH)₄]. L'utilisation de ce résidu dans le procédé permet de traiter directement les gaz d'effluents industriels riches en CO₂.

Le procédé développé à l'INRS permet l'obtention de carbonates de magnésium d'une haute pureté ayant un fort potentiel de revente, rendant la technologie ainsi rentable. Néanmoins, la carbonatation minérale en phase aqueuse présente des obstacles quant à son application à grande échelle dû à la cinétique lente de précipitation des carbonates de magnésium. La précipitation est la troisième et dernière étape du procédé de carbonatation minérale. Cette étape est cruciale pour l'efficacité du procédé, puisqu'elle est responsable de la minéralisation et stabilisation du CO₂.

Dans la présente recherche, les efforts sont consacrés à l'amélioration de la cinétique de la précipitation des carbonates de magnésium en régime discontinu afin d'augmenter le taux de

précipitation des carbonates et de réduire le temps de rétention dans le réacteur sans autant affecter les coûts du procédé.

Ce projet est divisé en trois parties, dont la première porte sur la modélisation de la précipitation à l'équilibre thermodynamique pour deux types de carbonates de magnésium hydratés (la nesquehonite et l'hydromagnésite). La deuxième partie se concentre sur la réalisation des essais de laboratoire sur une solution synthétique de MgCl₂ et NaHCO₃, dont la cinétique de précipitation est évaluée en fonction de la température. En plus, d'autres variables telles que la concentration des espèces d'intérêt, l'emploi d'une faible atmosphère de CO₂, l'ensemencement de la solution avec des cristaux de carbonates et la vitesse d'agitation ont également fait l'objet de l'étude. La troisième partie, vise l'application des conditions optimisées dans le procédé de séquestration de CO₂. Les précipitations sont réalisées à partir d'une solution issue de la carbonatation par un gaz dont la teneur est de 18% de CO₂ et de la dissolution du magnésium à partir de la serpentine. Lors de cette étape, l'effluent liquide est réutilisé à chaque carbonatation, permettant de minimiser les pertes dans le procédé. Cette étude permettra de valider les conditions optimisées dans le procédé et d'évaluer le rendement global du procédé de carbonatation dans les conditions employées quant à la capacité de séquestration du CO₂.

CHAPITRE II

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Émissions des gaz à effet de serre

Depuis la révolution industrielle, les concentrations de CO₂ dans l'atmosphère ont été augmentées. Bien que le CO₂ ne soit pas le GES le plus nuisible, il est le plus émis dans l'atmosphère. Il contribue donc aux altérations climatiques produites au fil du temps. Ces derniers ont d'importants impacts environnementaux, comme l'augmentation des températures globales. Cet événement engendre en effet une augmentation de la fréquence des événements extrêmes, tels que les tempêtes, les sécheresses et les fortes précipitations, l'élévation du niveau de la mer en raison de l'expansion thermique des océans, la fonte des calottes glaciaires et de la banquise arctique (Gautier, 2012; GIEC, 2014; Hansen *et al.*, 2012; Kinnard *et al.*, 2011).

Cette augmentation des émissions de GES peut être constatée à la Figure 2.1. À partir de 1800, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère aurait passé de 280 parties par million (ppm) à 385 ppm en 2005. Ceci correspond à une augmentation de 27,3% dans une courte période de 200 ans, alors que pendant les 1 700 années précédentes les variations étaient significativement moins importantes.

L'ensemble des émissions de GES sont déclarées par équivalent de dioxyde de carbone (éq. CO₂). Ceci est le produit de la quantité de chaque gaz par son potentiel respectif de réchauffement planétaire (PRP), lequel est établi par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC). Le Potentiel de réchauffement planétaire est défini comme la capacité de rétention de la chaleur d'un gaz donné à la surface troposphérique en comparaison avec l'effet de réchauffement de l'émission de la même quantité de CO₂ et sa durée de vie au cours d'une période définie (MDDELCC, 2016).

Le Tableau 2.1 regroupe les valeurs de référence pour les PRP révisés et présentés lors de la Conférence des Parties dans la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques (CCNUCC), tenue à Varsovie en novembre 2013.



Figure 2.1 Émissions atmosphériques de CO₂, de CH₄ et de N₂O au cours des 2 000 dernières années (Forster et al., 2007)

Tableau 2.1Valeur de potentiel de réchauffement planétaire pour les principaux GES (CCNUCC,
2014)

Gaz à effet de serre	PRP sur 100 ans
Dioxyde de carbone (CO ₂)	1
Méthane (CH ₄)	25
Oxyde nitreux (N ₂ O)	298
Hexafluorure de soufre (SF ₆)	22 800
Hydrofluorocarbures (HFC),19 espèces	12 – 14 800
Perfluorocarbures (PFC), 7 espèces	7 390 -12 200

Compte tenu de son PRP, le CO_2 n'est pas le plus nocif pour un potentiel danger pour le réchauffement climatique comparativement au CH_4 et au N_2O qui sont respectivement des PRP de 25 et 298 fois plus nocifs au climat que le CO_2 . Néanmoins, étant donné que le CO_2 est le GES le plus émis (76% de l'ensemble des émissions à l'échelle mondiale en 2010) (IPCC, 2015) et que sa concentration atmosphérique ne cesse de s'accroître, il produit plus d'effet sur les changements climatiques.

2.1.1 Émissions de GES au niveau mondial

Le principales sources d'émission anthropogéniques de CO₂ à l'échelle mondiale sont l'utilisation de combustibles fossiles, les procédés industriels et la déforestation (MDDELCC, 2014). Le rapport du Groupe Intergouvernemental d'Experts sur les Changements climatiques, a démontré que les combustibles fossiles et les procédés industriels ont contribué à l'augmentation d'environ 78% des émissions totales des GES entre 1970 et 2010, avec une contribution d'un pourcentage similaire pendant la période 2000-2010, soit 76% d'un total de 49 Gt CO₂ eq/an des émissions en 2010 (MDDELCC, 2014). Sur ce total, 16% sont des émissions de CH₄, 6,2% du N₂O et 2,0% à partir de gaz fluorés (IPCC, 2015). Cela signifie que pendant ces dernières années, le taux d'émission de CO₂ dans l'atmosphère est d'environ 58 fois plus élevé que dans les années précédentes.

La Figure 2.2 montre que le secteur de production de l'électricité et de la chaleur sommé à l'industrie ont contribué avec 46% des émissions directes de CO_2 suivi par l'agriculture, la foresterie et d'autres utilisations des terres (AFOLU), lesquelles ont été responsables par 24% de CO_2 émis en 2010.



Figure 2.2 Pourcentage d'émissions de CO₂ par secteur économique en Gt d'équivalent CO₂ par an en 2010 (IPCC, 2015)

Quant aux principaux pays émetteurs de GES, jusqu'à 2012, la Chine excellait comme leader en émissions des GES avec un taux de 24,5% des émissions, suivi par les États-Unis (13,9%), l'Union Européenne (9,8%), l'Inde (6,7%), la Fédération de Russie (5,2%), le Japon (3%) et le Brésil (2,3%). Le Canada contribuait avec un pourcentage de 1,6% des émissions mondiales des GES (Environnement Canada, 2016a). D'après *World Resources Institute*, les émissions de 1990 (Environnement Canada, 2016a).

Afin de limiter les émissions de GES et maintenir le réchauffement climatique sous la barre de 2°C, le GIEC et la CCNUCC recommandent que les pays industrialisés envisagent une réduction des émissions des GES d'ici 2050, de l'ordre de 80 à 95% par rapport aux émissions de 1990 (MDDELCC, 2015).

2.1.2 Émissions des GES au Canada

Les émissions totales de GES au Canada se sont élevées de 613 Mt à 726 Mt éq. CO₂ en 2013. Une augmentation de 18% par rapport aux émissions de 1990. Ces émissions sont attribuées à sept principaux secteurs de l'économie: pétrole et gaz (25%), transports (23%), énergie (12%), bâtiments (12%), industrie (11%), agriculture (10%), matières résiduelles et d'autres (7%). La hausse des émissions canadiennes est due essentiellement au secteur de l'exploitation pétrolière et gazière dont les émissions auraient augmenté de 76% entre 1990 et 2015. Également, le secteur de transport associé à l'utilisation des combustibles fossiles aurait contribué à 42% de plus en émissions de GES (Environnement Canada, 2014).

Parmi les provinces canadiennes, l'Alberta est classée en tête des plus grands émetteurs de GES, soit 37,4% de l'ensemble des émissions canadiennes et 53% des émissions issues des installations industrielles déclarées, suivies par l'Ontario (16%), Nouveau Brunswick (9%), Québec (8%) et Colombie Britannique (6%) selon le Tableau 2.2 (Environnement Canada, 2016b).

Province / Territoire	Nb d'installations	Émissions totales	Émission totale (%)
		(Kt d'eq. CO ₂ /an)	
Terre-Neuve-et-Labrador	8	4 806	2
Île-du-Prince-Édouard	1	55	0,02
Nouvelle-Écosse	10	7 829	3
Nouveau Brunswick	12	7 544	3
Québec	84	20 008	8
Ontario	139	43 017	16
Manitoba	12	1 961	1
Saskatchewan	42	23 933	9
Alberta	182	139 266	53
Colombie Britannique	79	14 758	6
Territoires du Nord-Ouest	4	576	0,2
Nunavut	1	180	0,1
Total	574	263 936	100

Tableau 2.2Émissions des GES déclarées par les industries en 2014, par province et/ou territoire
(Environnement Canada, 2016b)

Depuis 1990, la province d'Alberta aurait passé de 175,2 à 273,8 Mt éq.CO₂/an, soit une augmentation de 56,2% de ses émissions totales de GES. Au niveau national, les émissions canadiennes avaient augmentées de seulement 19,5% durant la même période (MDDELCC, 2016). Cette divergence s'explique principalement par le fait que la province possède le plus grand nombre d'installations industrielles et en raison de l'expansion des secteurs de l'exploitation pétrolière et gazière qui se concentrent en Alberta. De plus, la province aurait augmenté ses installations alimentées au charbon pour la production d'énergie, alors que d'autres provinces comme l'Ontario auraient baissé ses émissions à court terme en raison de la fermeture des centrales au charbon.

En ce qui concerne les émissions des GES déclarées par les installations industrielles, le CO₂ représentait 94% des émissions GES pour l'année 2014, alors que les émissions de méthane (CH₄), d'oxyde nitreux (N₂O) et des gaz fluorés, tels que les hydrofluorocarbures (HFC), les perfluorocarbures (PFC) et l'hexafluorure de soufre (SF6), représentaient un total de 6% (Environnement Canada, 2016b). Lors de la déclaration par les industries des émissions de GES au Programme de Déclaration des Gaz à Effet de Serre (PDGES), huit catégories de source d'émissions ont été répertoriées, à savoir : combustion de combustibles de sources fixes,

procédés industriels, évacuation, torchage, sources fugitives, transport sur le site, déchets et eaux usées.

Les principales sources d'émissions des GES, en particulier de CO₂ sont les installations de combustion de combustibles de source fixes, lesquelles représentent 75% de l'ensemble de toutes les sources émettrices. Cette source comprend les émissions issues de la combustion de combustibles pour générer de l'électricité, de la chaleur ou de la vapeur. Les procédés industriels sont la deuxième plus grande source d'émissions des GES déclarées, soit 14%. Ces procédés comprennent des réactions chimiques ou physiques, lesquelles se produisent, en plus grande ampleur dans la production de minéraux, de chaux, de ciment, des métaux tels que le fer, l'acier et l'aluminium, et aussi dans certains procédés qui visent l'obtention des produits chimiques de base (Environnement Canada, 2016b). En vertu des niveaux d'émissions de CO₂, ces installations peuvent présenter un fort potentiel pour l'emploi de leurs effluents gazeux dans les procédés de carbonatation minérale.

Dans ce contexte, afin de réduire ces émissions de CO₂, le Canada a signé l'Accord de Copenhague aux termes de la Convention-cadre des Nations Unies sur les Changements climatiques, où il s'est engagé à réduire 17% de ses émissions de GES en 2020 par rapport aux niveaux de 2005 (Environnement Canada, 2014). Comme les émissions pour l'ensemble de l'économie s'élevaient à 736 Mt/an en 2005, la cible implicite du Canada, en vertu de l'Accord de Copenhague, est de 611 Mt/an en 2020. L'analyse indique que si les consommateurs, les entreprises et les gouvernements ne prennent aucune mesure pour réduire les émissions de GES, les émissions en 2020 s'élèveront à 857 Mt, soit 40% au-dessus de la cible envisagée (Environnement Canada, 2014).

2.1.3 Émissions des GES au Québec

En termes d'émission de GES par habitant, le Québec se situe au premier rang des provinces avec le rapport d'émission de GES par habitant le plus faible des provinces canadiennes. Selon l'inventaire québécois des GES, en 2014, les émissions québécoises étaient de 10,0 t éq.CO₂/habitant, derrière seulement le Yukon avec 7,3 éq.CO₂/habitant. Malgré la croissance démographique de 17,4% et une hausse du PIB de 58,2%, les émissions de GES au Québec auraient subi une diminution de 8,0% par rapport aux émissions de 1990 (MDDELCC, 2016). Cette réduction résulte en grande partie de l'amélioration de l'efficacité énergétique et de la substitution de certains combustibles dans les procédés industriels. De plus, en raison de la

8

fermeture de certaines entreprises, comme la centrale thermique de Sorel Tracy et des changements de volume de production par des questions économiques ou techniques (MDDELCC, 2016).

Quant aux émissions nationales, le Québec aurait contribué avec 11,2% des émissions canadiennes en 2014, soit 82,1 Kt d'éq.CO₂/an. Bien que les émissions par habitant soient faibles en relation à d'autres provinces, le Québec présente la troisième plus significative contribution aux émissions canadiennes, même si elle est deux fois inférieure à celle de l'Ontario, le deuxième plus grand émetteur de GES. La Figure 2.3 montre qu'au Québec, 33,7 Mt éq. CO₂/an, soit 41,0% du total des émissions de GES sont imputables au secteur de transport, suivi par 25,8 Mt éq. CO₂/an (31,4%) attribué au secteur de l'industrie. Ce dernier réunit les émissions de la combustion industrielle (54,4%), les procédés industriels (45,0%) et les émissions fugitives (0,6%).



Figure 2.3 Émissions de GES par secteur d'activité au Québec, en 2014 (MDDELCC, 2016)

La Figure 2.4 donne un aperçu de la répartition des émissions par catégories issues de la combustion industrielle et des procédés industriels. Ceci permet de cibler et mieux distinguer les sous-secteurs industriels dont les émissions de GES sont plus intensives et d'évaluer leurs potentiels de séquestration.

Le sous-secteur de combustion industrielle regroupe les émissions industrielles provenant de l'utilisation des combustibles fossiles pour la génération d'énergie nécessaire à la production de biens et les émissions issues des centrales thermiques exploitées par les entreprises privées. Les principales industries responsables pour les émissions de ce sous-secteur sont les raffineries avec 17,7% des émissions, suivi par les usines de pâtes et papiers (9,0%), les industries chimiques (8,5%), les industries produisant des métaux ferreux (8,1%), les industries des minéraux non métalliques, ainsi que celles qui visent la production de ciment et de la chaux (7,9%) et les industries produisant des métaux non ferreux (3,9%) (Figure 2.4). Dans la catégorie autre, 88,9% des émissions sont dû aux autres manufacturiers, lesquels ne sont pas définis (MDDELCC, 2016)



Figure 2.4 Émissions de GES par sous-secteur de l'industrie en 2014. a) Répartition des émissions de la combustion industrielle. b) Répartition des émissions des procédés industriels (MDDELCC, 2016)

Dans le sous-secteur de procédés industriels, dont les émissions proviennent de l'utilisation non énergétique des combustibles, le GES émis est un sous-produit résultant des procédés industriels, où la production d'aluminium, seule activité relative aux métaux non ferreux au Québec, représentait 45,5% des émissions, la production des métaux ferreux atteignait 17,1% et la production de minéraux non métalliques arrivait à 15,9%.

Tout comme la tendance mondiale, au Québec, le CO₂ représentait 77,6% des émissions totales de GES émis en 2014. Afin de minimiser les émissions de GES et contribuer avec le développement durable, le Comité-conseil sur les Changements climatiques propose que le Québec réduise ses émissions de GES en 37,5% par rapport aux émissions de 1990 à être atteint jusqu'à 2030 et de 80% à l'horizon de 2050 (MDDELCC, 2015).

2.2 Méthodes de séquestration du CO₂

2.2.1 Séquestration géologique

Vu que le CO₂ est le composant le plus abondant de GES émis par les cheminées industrielles, plusieurs méthodes sont en voie d'évaluation pour permettre de séquestrer et stocker le CO₂. La méthode la plus courante est la séquestration géologique, une méthode *in situ* qui permet de stocker le CO₂ dans les formations rocheuses (Bodénan *et al.*, 2006). D'après (Reeve, 2000), cette méthode peut être employée sur trois types de formation géologique : dans les gisements de gaz ou de pétrole épuisés ou exploités non rentables, dans les formations houillères profondes et non exploitables et également dans les aquifères salés profonds.

Au Canada, des projets d'application pratique sur le captage et le stockage géologique du CO_2 sont en voie de développement. Leurs buts sont de réduire le coût du captage de CO_2 , d'évaluer et mieux comprendre le comportement du CO_2 injecté dans les champs de pétrole et d'augmenter le taux de récupération de pétrole avec l'injection de CO_2 dans les champs de pétrole abandonnés. D'autres recherches visent à augmenter le taux de récupération du méthane de gisements houillers profonds par injection de CO_2 et évaluer la capacité de stockage du CO_2 dans les bassins sédimentaires et gisements houillers canadiens (Reeve, 2000).

L'injection de CO₂ dans les puits des champs de pétrole permet d'améliorer le potentiel de récupération de pétrole ou d'un gaz de champ de pétrole. Cette technologie a une importante application par exemple au Colorado, aux États-Unis et à Weybum, au Canada. Toutefois, son application n'est pas assez fréquente pour avoir un impact global sur l'atténuation des émissions de CO₂ (GIEC, 2005).

Le CO₂ est injecté dans les réservoirs d'hydrocarbures ou dans les formations salines à des profondeurs supérieures à 800 m. À cette profondeur en raison de la pression et de la température qui est normalement très élevée le CO₂ se trouve à l'état supercritique et à une densité très proche de certains pétroles bruts. Une baisse de densité associée à des forces géodynamiques engendre un risque quant à la possibilité de remontage du CO₂. Pour cette raison, les sites de stockage de CO₂ nécessitent une surveillance constante. Un relargage du CO₂ dans l'atmosphère serait potentiellement dangereux pour renforcer le réchauffement climatique local, avec une importante implication sur la santé humaine et des écosystèmes des eaux souterraines (GIEC, 2005).

2.2.2 Séquestration océanique

Les océans sont capables d'absorber naturellement le CO₂ à partir de l'atmosphère par des mécanismes de dissolution dans l'eau. En raison de l'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère depuis de l'ère industrielle, les océans auraient stocké environ 500 Gt CO₂ des 1 300 Gt CO₂ rejetés dans l'atmosphère depuis 200 ans. Le taux d'absorption spontané actuel serait de 7 Gt CO₂ par an selon GIEC (2005). De plus, l'injection de CO₂ dans les océans est également employée comme méthode de séquestration du CO₂. Dans ce cas, le CO₂ est acheminé par gazoduc ou par navire et injecté au fond de l'océan (GIEC, 2005). Cependant, cette technique peut engendrer un déséquilibre des écosystèmes marins. Une fois que le CO₂ est injecté dans l'océan, plusieurs espèces carbonatées peuvent se former. Ceci dépend des caractéristiques océanographiques du site d'injection (Kawagucci *et al.*, 2011). Dans les conditions appropriées de pression et température, la dissolution du CO₂ dans l'eau engendre une acidification du milieu, résultante de la formation de l'acide carbonique, ce qui peut impacter la vie marine, notamment des coquillages et d'autres animaux qui possèdent des exosquelettes composés de carbonate de calcium lesquels sont sensibles aux ions hydrogènes (Équation 1).

$$CaCO_3 + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+} + HCO_3^-$$
(1)

Depuis le début de l'ère industrielle, l'absorption non volontaire et naturelle de CO₂ par les océans a entraîné une augmentation de la teneur en ion hydrogène de 26%, soit une diminution du pH de 0,1 dans une échelle que varie de 0 à 14 (IPCC, 2015). Les impacts chimiques et biologiques de l'acidification des eaux marines doivent être considérés lors du choix d'une telle technique de séquestration qui est encore en développement.

2.2.3 Séquestration par les systèmes biologiques

Dans les systèmes biologiques, le CO_2 est aussi absorbé naturellement. Les végétaux, les algues et certaines bactéries phototrophes assimilent le CO_2 de l'atmosphère dans un processus bioénergétique qui utilise l'énergie solaire pour le transformer en carbone organique. Cependant, la majorité du carbone organique synthétisé est remis à l'atmosphère par la respiration des plantes et par la décomposition microbienne de la matière organique (DOE, 2008). Canadella *et al.* (2007) estiment qu'en 2006 environ 30% des émissions annuelles de CO₂ (36 Gt CO₂/an) issues essentiellement de l'utilisation des combustibles fossiles et des changement d'affection des terres étaient absorbées par les systèmes terrestres naturels. 25% seraient capturées par les océans et 45% de ces émissions resteraient dans l'atmosphère. Ces estimations diffèrent légèrement des données fournies par IPCC (2015) pour la période comprise entre 1750 et 2011. Selon ce dernier, les océans auraient absorbé 30%, et 40% seraient le taux de rétention atmosphérique.

Au niveau laboratoire, des recherches sont en voie de développement afin de réduire le CO_2 provenant des centrales thermiques au moyen des procédés biologiques (Sudhakar *et al.*, 2011; Velea *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2017). Le but est d'utiliser le CO_2 dans la photosynthèse afin d'accélérer la croissance de la biomasse des micro-algues. D'après (Velea *et al.*, 2009), dans les conditions optimales, ces microorganismes ont une capacité d'absorption du CO_2 environ 20 fois supérieure aux plantes terrestres. Ces travaux auraient démontré que *Chlorella* sp., pourrait apporter un taux de conversion de CO_2 en masse sèche de microalgues de 66,6%, soit 1,5 g de CO_2 . g⁻¹ jour⁻¹.

Les micro-algues peuvent être employées comme matière primaire pour la production de biocarburants, tel que le biodiesel et d'autres sous-produits de haute valeur ajoutée (Chisti, 2007; Veillette *et al.*, 2012; Velea *et al.*, 2009; Zhu *et al.*, 2017). Néanmoins, les recherches sont encore insuffisantes pour valider son emploi économique à grande échelle et la conformité du biodiesel aux normes de qualité pour utilisation en tant que carburant pour les véhicules.

2.2.4 Séquestration par carbonatation minérale

Une autre alternative pour limiter les émissions des GES est la séquestration de CO₂ émis par les cheminées des industries au moyen d'un procédé de carbonatation minérale. Le procédé permet la production de carbonates chimiquement stables (Hänchen *et al.*, 2008) lesquels peuvent être valorisés postérieurement.

La carbonatation minérale consiste en une réaction chimique spontanée et exothermique entre le CO₂ et les métaux bivalents, tels que le Mg ou le Ca issus de roches silicatées (Hänchen *et al.*, 2008; Pan *et al.*, 2012). Équation 2 (Maroto-Valer *et al.*, 2005).

$$(Mg, Ca)_x Si_y O_{x+2y} + xCO_2 \rightarrow x(Mg, Ca)CO_3 + ySiO_2$$
(2)

Cette méthode peut être appliquée *in situ*, de façon analogue à la séquestration géologique. Au fil de milliers d'années, suite à des processus géodynamiques, des réactions chimiques se produisent entre le CO₂ dissous dans l'eau et les ions métalliques des roches. De cette façon, le CO₂ est converti en minéraux carbonatés (GIEC, 2005).

L'autre approche, sur laquelle le présent travail se concentre, est la carbonatation *ex situ*. Cette technique, semble plus avantageuse, puisqu'elle permet de traiter l'effluent gazeux d'une industrie directement à la sortie de l'usine sans avoir la nécessité de dépenses pour le transport du CO₂ vers les sites de stockage ou une station de traitement éloignée. Toutefois, la technique *ex situ* requiert une haute consommation énergétique lors du traitement du résidu, y compris l'extraction et le broyage (Sanna *et al.*, 2014).

La carbonatation *ex situ* se divise en deux approches majeures, soit la carbonatation directe, dont tout le processus se produit dans le même réacteur en une seule étape. Soit au moyen d'un procédé indirect, pouvant regrouper une série d'étapes (Pan *et al.*, 2012; Sipilä *et al.*, 2008). Plus spécifiquement, la carbonatation indirecte implique généralement deux étapes distinctes qui sont optimisées de manière indépendante. Une première, où les cations métalliques sont extraits de la matrice solide pour être mis en solution, suivie d'une deuxième étape où le CO₂ est injecté dans le réacteur afin de former de l'acide carbonique (Sipilä *et al.*, 2008). Ces deux voies de carbonatation peuvent se dérouler en phase aqueuse ou sèche selon les caractéristiques du matériel solide à être employé dans le procédé, de l'effluent gazeux et les attentes envers le type de carbonate et sa pureté.

2.2.4.1 Matière première et mise en solution des cations métalliques

Les minéraux les plus abondants avec un remarquable potentiel pour la carbonatation minérale sont les silicates de magnésium (Eikeland *et al.*, 2015). Le Québec compte avec l'avantage de posséder des grandes réserves naturelles des minéraux riches en silicates métalliques, en plus des parcs et installations industriels qui aménagent ou rejettent des résidus issus de leurs activités d'extraction.

La région d'Asbestos et de Thetford Mines au sud du Québec dispose de près de 500 Gt de roches ultramafiques, dont la composition est essentiellement de la serpentine (Beaudoin, 2003). Ces roches ont été largement exploitées dans l'extraction de l'amiante depuis les années 1880 (Thibault, 2011) générant 1,5 milliards de tonnes métriques de résidus, en plus de 800 Mt de résidus d'usinage miniers (Beaudoin, 2003). Ces résidus miniers sont disposés en haldes près des mines, où ils sont abandonnés depuis des années. Même après l'extraction des minéraux, les résidus possèdent encore une importante concentration en silicates métalliques, particulièrement les silicates de magnésium permettant sa valorisation en tant que matière première dans la carbonatation minérale.

La quantité de résidu minier disponible au Sud du Québec permettrait de séquestrer la totalité des émissions de CO_2 d'une centrale thermique ou d'une usine pendant plus de 200 ans, dont le taux d'émission ressemble à celui du Suroît (Beaudoin, 2003), soit de 2,17 à 2,45 Mt d'équivalents de CO_2 par an (UQCN, 2002).

Actuellement, le principal obstacle à l'application à grande échelle de la carbonatation indirecte des minéraux silicatés en phase aqueuse est l'énergie associée à la préparation des matières premières (Romanov *et al.*, 2015). Ceci implique aussi bien l'exploitation minière que le broyage et, dans le cas de la serpentine, la déshydroxylation par traitement thermique, car ceux-ci ont le plus grand impact sur le bilan net de CO₂ et le coût du processus. Selon (Romanov *et al.*, 2015), les recherches actuelles sont orientées vers trois questions principales :

- Réduction des besoins d'énergie d'activation;
- Amélioration de la cinétique chimique de dissolution et de précipitation;
- Exploration des matières premières alternatives.

Plusieurs études ont déjà été effectuées dans le sens d'améliorer la mise en solution des cations Mg²⁺, étant donné que cette étape a été identifiée comme limitante pour le procédé de

carbonatation minérale en raison de sa cinétique lente de dissolution du résidu (Guthrie *et al.*, 2001). Ces études ont constaté que la dissolution du résidu, comme la serpentine, est généralement favorisée par la diminution de la granulométrie du résidu et par l'efficacité du traitement thermique, aussi bien que le pH du milieu qui doit être acide pour lessiver les cations (Gerdemann *et al.*, 2007). Li *et al.* (2009) et Trittschack (2013) ont démontré que la déshydroxylation de la serpentine (Équation 3) serait plus efficace à 650°C pendant 30 min. Selon le premier, à des températures supérieures à celle-ci, la dissolution des cations diminuerait en raison de la formation d'une nouvelle forme cristalline. En effet, Martinez (1961) avait démontré, par diffraction thermique et diffraction de rayon X, la formation de l'olivine à 740°C. D'autres auteurs auraient observé la formation de la forsterite (Mg₂SiO₄) à partir de 800°C, suivie par l'apparition de la enstatite (MgSiO₃) aux environs de 1 000°C (Jolicoeur & Duchesne, 1981; Martin, 1977).

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 \rightarrow Mg_2SiO_4 + MgSiO_3 + 2H_2O$$
(3)

L'activation chimique ou bien l'extraction directe des ions à partir des résidus de la serpentine a été également étudiée via la lixiviation acide (Équation 4). (Bales & Morgan, 1985) postule que le lessivage des cations est un mécanisme contrôlé par la composition chimique de la surface minérale, dont les groupements hydroxydes et oxydes à la surface sont des sites potentiels pour l'adsorption des protons ou des ligands. Selon (Maroto-Valer *et al.*, 2005), l'activation avec l'acide sulfurique aurait montré des meilleurs résultats en comparaison à une activation avec d'autres acides (HCl, H₃PO₄ et CH₃COOH) et sous vapeur à la température de 650°C. Néanmoins, la nécessité de l'ajout d'une base pour remonter le pH lors de la précipitation (pH-Swing) rend le procédé très onéreux pour une application industrielle à grande échelle.

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \rightarrow 3Mg^{2+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$$
 (4)

Par contre, dans le procédé de l'INRS, l'acidité du milieu n'est pas une condition requise. De ce fait, le pH reste basique. La réaction générale de carbonatation en phase aqueuse avec la serpentine est représentée par l'Équation 5 (Chen *et al.*, 2006) en supposant que tous les ions Mg²⁺ sont convertis sous forme de carbonate de magnésium anhydride, le MgCO₃.

$$Mg_{3}Si_{2}O_{5}(OH)_{4} + H_{2}O + 3CO_{2} \rightarrow 3MgCO_{3} + 2SiO_{2} + 3H_{2}O\Delta H = -64KJ /mole$$
(5)

La mise en solution des ions d'intérêt par carbonatation à partir de la forme déshydroxylée de la serpentine se produit à la température pièce selon l'Équation 6.

$$Mg_{2}SiO_{4(s)} + 2H_{2}O_{(l)} + 4CO_{2(g)} \rightarrow 2Mg_{(aq)}^{2+} + 4HCO_{3(aq)}^{-} + SiO_{2(s)} \Delta H = -280KJ/mole (6)$$

La majorité des travaux de carbonatation minérale avec les silicates de magnésium soit en voie sèche ou humide ont été développés dans des conditions très énergivores, comme celui de Guthrie *et al.* (2001) réalisé par voie directe en phase aqueuse à température de 195°C et une pression de CO_2 de 129 atm. Eikeland *et al.* (2015) ont aussi démontré que pour obtenir un bon taux réactionnel, la taille des particules devrait être inférieure à 100 µm. D'après ces études, une température de 190°C, une pression de 100 bars en plus de l'ajout de 0,5 M de NaHCO₃ serait nécessaire pour la conversion de 70% en 2 h et de 100% au bout de 4 h.

Zevenhoven *et al.* (2016) ont également travaillé sur la carbonatation de la serpentine pour le traitement directe d'un gaz de combustion d'un four à chaux en Finlande, et d'une centrale électrique à gaz naturel à Singapour par voie sèche et humide. La pression partielle de CO_2 à l'entrée du carbonateur était de 20 bars dans les deux cas. Cependant, la pression totale était de 80 bars dans le premier cas, alors qu'elle était de 400 bars pour la centrale électrique. Dans les deux procédés, la température de réaction était d'environ 500°C. Sous telles conditions, la capacité de traitement était de 550 kg de roche par heure, permettant la séquestration d'environ 190 kg CO_2/h (Zevenhoven *et al.*, 2016). Dans leurs expériences, l'hydromagnésite a été identifiée comme le carbonate formé dans la voie humide malgré la température employée.

2.2.4.2 Principe réactionnel de la carbonatation minérale en phase aqueuse

Le procédé de carbonatation minérale en phase aqueuse est possible grâce à des mécanismes de dissolution du CO₂ dans un système aqueux. Cela génère l'acidification nécessaire à la lixiviation des cations. Lorsque CO₂ est mis en contact avec l'eau il peut se former différentes espèces carbonatées selon le pH du milieu conformément les Équations 7 à 10 ci-dessous.
$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)}$$

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- \leftrightarrow CO_3^{2^-} + H^+$$
(10)

La Figure 2.5 montre la prédominance de ces espèces carbonatées en fonction du pH. À des pH faibles où la présence d'ion hydrogène est plus abondante, l'espèce carbonatée prédominante est le H₂CO₃*. Celui-ci ne compte pas seulement l'acide carbonique en tant que tel, mais également le CO₂ aqueux. Le H₂CO₃ est très instable en milieu aqueux, ce que défavorise l'efficacité de la séquestration lorsque le CO₂ est injecté dans un système dont le pH initial est neutre voire acide. Lorsque le pH est égale à 6,35 (constante de dissociation pK₁), les concentrations de H₂CO₃* et de l'ion bicarbonate (HCO₃⁻) sont égales, ce qui implique que ces espèces sont en équilibre chimique.

En milieu alcalin, la déprotonation de l'acide carbonique est favorisée par la présence des ions OH⁻. De ce fait, la dissolution de CO₂ est accélérée et le HCO_3^- sera l'espèce majoritaire à un pH entre 6,35 et 10,33. Également, à pH supérieur à 10,33 (pK₂) l'équilibre de l'Équation 10 se déplace vers la droite et la formation de l'ion carbonate (CO₃²⁻) est favorisée.



Figure 2.5 Diagramme d'équilibre des phases carbonatées dans l'eau naturelle à 25°C (Stumm & Morgan, 1996)

En plus du pH, le taux de dissolution du CO_2 est régi par la pression partielle du gaz et par la température à laquelle la réaction se déroule (Sander, 1999). La loi de Henry établi une relation directe entre la concentration du CO_2 dissous dans un système liquide et le produit de la constante de Henry (K_H) par la pression partielle du gaz selon l'Équation 11.

$$[CO_{2(dissous)}]_{Total} = K_H * P_{CO_{2(g)}}$$
(11)

Cependant, comme il a été énoncé antérieurement, il faut prendre en compte la température du système à laquelle la réaction se produit lors de la conversion du $CO_{2(g)}$ en $H_2CO_3^*$. L'Équation 12 exprime la dépendance de la constante (K_H) en fonction de la température (Sander, 2015).

$$K_{\rm H} = K_{\rm H}^{\theta} \times \exp\left[\!\left[\left(\frac{-\Delta_{sol}H}{R}\right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15\rm{K}}\right)\right]\!\right]$$
(12)

Où, $K_{H^{\theta}}$ est la constante de Henry dans les conditions standard de température (298,15 K). Cette relation démontre qu'une augmentation de la température engendre la diminution de la constante de dissolution du gaz (K_H) et, par conséquent, la dissolution du CO₂ est réduite, favorisant le

déplacement des équations de dissolution vers la gauche. Les aspects abordés dans cette section sont d'une importance fondamentale, pas seulement pour la mise en solution lors de carbonatation, mais également pour l'étape de précipitation des carbonates, puisque la disponibilité du carbone et sa spéciation dans la solution sont des éléments que régissent l'efficacité globale du procédé.

2.2.5 Procédés de carbonatation minérale développés à l'INRS

Les travaux de séquestration de CO₂ via la carbonatation minérale réalisés par l'équipe de INRS-ETE, s'intéressent à l'utilisation des résidus miniers riche en magnésium comme la serpentine. Le procédé a été conçu pour une application indirecte en phase aqueuse. Celle-ci a été évaluée afin de déterminer le potentiel de séquestration de ces matériaux pour le traitement d'un gaz de combustion, dont la composition ressemble à celle d'un effluent gazeux d'une cimenterie contenant environ 18% de CO₂. Ce procédé de carbonatation minérale est composé par cinq étapes successives:

- Traitement physique du résidu ;
- Carbonatation en phase aqueuse (dissolution du CO₂ et lixiviation du Mg) ;
- Séparation de la phase liquide du résidu par filtration ;
- Précipitation des carbonates ;
- Recirculation de la phase liquide.

Au fil des dernières années, plusieurs paramètres ont été optimisés pour obtenir un meilleur rendement de la carbonatation sur les résidus de serpentine, y compris la solubilité du CO₂ et de la mise en solution des ions magnésium. Ces derniers ont été évaluées en fonction de la densité de pulpe et du ratio volume de gaz et volume de liquide, aussi bien que sur le temps de réaction lors de la carbonatation. Les travaux de (Pasquier *et al.*, 2014a) ont démontré que le meilleur taux d'enlèvement de CO₂ et de lixiviation du Mg ont été obtenus à une densité de pulpe de 15% et un temps de réaction du gaz de 15 min avec une pression de 10,5 bars.

En plus de la serpentine, d'autres résidus contenant une forte teneur en ions métalliques ont été évalués par l'équipe du professeur Guy Mercier dans le procédé de carbonatation en appliquant les mêmes conditions évaluées sur la serpentine. Les travaux de Dimet (2016) et Beaulieu (2017) ont porté sur la carbonatation des résidus miniers riches en fer provenant de la compagnie minière Cliffs Natural Resources. Ils ont testé la réactivité du résidu pour l'enlèvement du CO₂ dans un gaz dont la composition est similaire aux émissions des gaz d'une usine de production de boulettes de fer et également avec 18,2% de CO₂ comme lors des travaux sur la serpentine.

Beaulieu (2017) avait conclu que le résidu de fer ne donne pas une bonne efficacité lorsque les tests ont été menés en voie directe. De même, dans le cas où les tests ont été effectués sur le procédé indirect en phase aqueuse, en utilisant l'acide sulfurique pour lixivier les ions avant la carbonatation, le taux de lixiviation était très faible (4%).

Dimet (2016) avait également démontré que les résidus de fer comme la fayalite et la magnétite ne donnent pas un bon potentiel de carbonatation comparativement aux résidus silicatés magnésiens et calciques. Ces derniers ont fait l'objet d'étude dans les travaux de (Ghacham, 2016), où des déchets de béton à une teneur comprise entre 20 et 30% de calcium exprimé en oxyde de calcium (CaO), en plus des scories d'aciérie avec 33% de calcium exprimé en CaO ont été employés. Dans ces études, le meilleur rendement a été obtenu par la carbonatation des déchets de béton avec un enlèvement de 66% du CO₂. En comparaison, l'emploi des résidus magnésiens de serpentine permettait plus de 80% d'efficacité en enlèvement du CO₂ dans les mêmes conditions (Pasquier, 2014).

Vue la faisabilité technique de l'application de la serpentine, les essais ont été menés postérieurement vers une extraction maximale du magnésium en appliquant seulement l'acidification du milieu résultant de la dissolution du CO₂. Un enlèvement moyen de 62,5% du CO₂ contenu dans le gaz et 64% de lixiviation du magnésium ont été observés au cours de 12 cuvées de carbonatation en utilisant un même solide (Pasquier *et al.*, 2014a).

D'autres recherches ont porté sur l'application du procédé de carbonatation minérale de la serpentine à échelle pilote dans une cimenterie. Le processus a été évalué en fonction de la pression du gaz, de la réactivation du résidu post-réaction et de l'effet de la recirculation d'eau résiduelle. Ce dernier n'a pas affecté l'efficacité du procédé (Mouedhen, 2015). Cependant, les concentrations des espèces ioniques dans la solution lors de la recirculation dans le procédé et leurs impacts sur le rendement massique n'ont pas été encore précisés.

Les conditions optimales de réaction et du traitement du résidu de la serpentine sont décrits au Tableau 2.3 ci-dessous.

Conditions	Valeurs	Unités	Références
Prétraitement de la serpentine			
Granulométrie du résidu	< 35	μm	(Mouedhen, 2015)
Traitement thermique	650	°C	(Li et al., 2009)
Temps de déshydroxylation	30	min	(Li et al., 2009)
Réaction de carbonatation minérale			
Densité de pulpe	15	% p/p	(Pasquier, 2014)
Ratio volume de gaz/volume de liquide	3		(Pasquier, 2014)
Agitation	600	rpm	(Pasquier, 2014)
Température	25	°C	(Pasquier, 2014)

 Tableau 2.3
 Conditions optimales pour la carbonatation et le traitement du résidu

Un des avantages d'opérer par voie indirecte est la haute pureté des carbonates obtenus, puisque les résidus sont séparés de la phase liquide avant la précipitation des carbonates. Cette haute pureté du produit lui attribue un fort potentiel de revente. Cette approche permettrait de compenser les coûts énergétiques engendrés par certaines étapes du procédé, comme le traitement du résidu et l'énergie requise lors de la précipitation. Cependant, cette dernière étape nécessite une attention majeure quant à la compréhension des conditions opératoires et l'amélioration de la cinétique de précipitation des carbonates pour une application industrielle.

Dans la présente étude, les résidus miniers de serpentinite, composés par des minéraux phyllosilicatés d'origine de la famille des serpentines (Trittschack, 2013) sont également employés. Ces minéraux riches en magnésium constituent donc le matériel solide nécessaire à la production des carbonates de magnésium. Ces derniers ont de nombreuses applications dans l'industrie, tels que dans la production des céramiques, briques réfractaires, des verres, des talcs, tant qu'utilisé comme source de magnésium pour la production d'engrais et agents de chaulage.

La Figure 2.6 illustre les étapes du procédé développé à l'INRS, y compris le traitement du résidu, le transport, la carbonatation du résidu en phase aqueuse dans six réacteurs de carbonatation avec la réutilisation du résidu et de l'effluent liquide, suivi par la précipitation des carbonates dans un réacteur séparé.



Figure 2.6 Schéma global du procédé de carbonatation minérale en phase aqueuse développé à l'INRS (Pasquier et al., 2016)

2.3 Précipitation des carbonates de magnésium

2.3.1 Généralités

Une fois que les métaux bivalents contenus dans les résidus sont mis en solution, ils réagissent dans une dernière étape avec les ions bicarbonates issus de la solubilisation du CO₂ afin de former des minéraux carbonatés. Cette étape se produit dans réacteur réservé uniquement à la précipitation.

La précipitation des carbonates est un processus dépendant de l'énergie de Gibbs associé à la formation de chaque type de carbonate, et aussi du contrôle cinétique, tels que la pression et la température. Ces conditions sont exprimées au Tableau 2.4. Cependant il faut souligner que les valeurs de l'énergie de Gibbs (ΔG^{0}_{f}) ne sont pas reliées aux conditions expérimentales.

m	agnésium (Hänchen et al., 2008)			
Minéraux	Formules	∆G _r ̂ (KJ.mol⁻¹)	Température (°C)	Pression (bar)
Magnésite	MgCO₃	-1027.83	60 – 200	100
Nesquehonite	MgCO ₃ .3H ₂ O	-1723.95	25 – 40	1
Hydromagnésite	[(MgCO ₃)₄⋅ Mg(OH)₂⋅4H ₂ O]	-5864.66	40 - 100*	3

Tableau 2.4 Énergies de Gibbs et conditions cinétiques de précipitation des carbonates de

* Au-dessus de 40°C divers formes de carbonates hydratés sont généralement formés.

La magnésite est le carbonate le plus stable dans une large gamme de températures et pressions partielles de CO₂ (Kittrick & Peryea, 1986). C'est donc la forme la plus souhaitable de carbonates. La difficulté de la précipitation du carbonate de magnésium anhydre (magnésite) est fréquemment attribuée au caractère fortement hydraté des ions Mg²⁺ en solution. Les formes hydratées de carbonates de magnésium précipitent beaucoup plus facilement que la forme anhydre, et donc la formation de magnésite est souvent soit précédée par la précipitation d'hydromagnésite ou d'autres formes de carbonates hydratés (Deelman, 2001).

Une explication pour ce comportement a été proposée par (Hänchen et al., 2008). Ce dernier suggère que la formation initiale des composés hautement hydratés, tels que la nesquehonite, provient du fait que les molécules d'eau ont une forte interaction électrostatique avec les ions formant ainsi une barrière autour des cations Mg²⁺. Cette interaction produit une énergie d'hydratation élevée favorisant la formation des carbonates de magnésium hydratés. D'autre côté, la réduction de l'activité de l'eau avec des environnements fortement salins peut favoriser la déshydratation en réduisant l'épaisseur de la couche secondaire d'hydratation (Chrsit & Hostetler, 1970).

2.3.2 Modes de cristallisation et précipitation

La précipitation est considérée comme une forme particulière de cristallisation résultant d'une réaction chimique (Jones, 2002; O'Grady, 2014). Les mécanismes fondamentaux pour la précipitation des carbonates impliquent initialement la formation d'une phase solide dénommée germes cristallins. Ceux-ci ont lieu lors d'un processus de nucléation à partir d'une solution sursaturée. Ensuite, les germes subissent des phénomènes de croissance (Gautier, 2012). En plus du degré de saturation de la solution, le taux de nucléation des carbonates est contrôlé par le pH et la température à laquelle la précipitation se produit (Giammar *et al.*, 2005; Hänchen *et al.*, 2008). Une fois qu'un noyau critique de la phase solide est formé, la stabilité de la solution mère est affaiblie en raison de la tendance de l'augmentation de la taille du noyau (Jones, 2002).

La nucléation se produit en raison du regroupement et de l'agrégation des molécules ou des ions dans une solution produisant des noyaux dont la taille est assez grande pour viabiliser son développement. Ce mécanisme peut se produire de deux façons, soit par nucléation primaire ou par nucléation secondaire.

La nucléation primaire est la forme la plus répandue parmi les mécanismes de nucléation. Elle se produit normalement à haut niveau de sursaturation sans l'utilisation de matières cristalline et peut être effectuée soit de façon homogène, c'est-à-dire spontanément, sans l'interférence d'un agent précipitant solide. Soit de manière hétérogène, où l'induction est créée par des noyaux étrangers des particules en suspension ou par la présence des surfaces dans la solution lorsque celle-ci présente des niveaux de sursaturation plus faibles.

2.3.3 Cinétique de précipitation et cristallisation

Dans les conditions standards de pression et de température, la cinétique de précipitation dépend uniquement de la saturation (Saldi, 2009). La saturation est donnée par le rapport entre le produit de l'activité ionique de la solution (Kiap) et le produit de solubilité du précipité (Kps) (Équation 13). Lorsque le Kiap/Kps est supérieur à 1, la solution est dite sursaturée (Fetter, 2014).

$$S = \frac{K_{iap}}{K_{ps}}$$
(13)

Pour la précipitation des carbonates hydratés comme l'hydromagnésite, la sursaturation est exprimée par l'Équation 14 (Gautier *et al.*, 2014).

$$S = \frac{a_{Mg^{2+}}^{5} \cdot a_{CO_{3}}^{2} - a_{OH}^{2} - a_{H_{2}O}^{4}}{Kps_{hydromagnésite}}$$
(14)

Le produit de solubilité est une constante déterminée expérimentalement par le produit d'activité des ions et ses respectifs coefficients d'activité (r) multiplié par l'activité chimique de l'eau (Équation 15) (Gautier *et al.*, 2014).

$$Kps = K_{iap} * \left(\gamma_{Mg^{2+}}^5 \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}^2 \cdot \gamma_{OH^{-}}^2 \cdot a_{H_2O}^4 \right)$$
(15)

Le taux de nucléation dans un processus activé thermiquement peut être exprimé par l'équation d'Arrhenius (Équation 16) (Mullin, 2001).

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G}{K_B T}\right)$$
(16)

Où :

- J: Taux de nucléation ;
- A: Facteur pré-exponentiel;
- ΔG: Énergie de Gibbs de formation du solide ;
- K_B : Constante de Boltzmann = 1,3805 x 10⁻²³ J.mol⁻¹K⁻¹;
- T: Température (K).

Dans un processus de nucléation homogène, le taux de nucléation est exprimé par l'introduction de la notion d'énergie critique (ΔG_{crit}) à l'équation d'Arrhenius comme énoncée par l'Équation 17. Le (ΔG_{crit}) est énergie nécessaire pour former un noyau stable.

$$J = A \exp\left[\frac{16\pi\gamma^3 V^2}{3K_B{}^3 T^3 (\ln S)^2}\right]$$
(17)

Selon cette équation, les principales variables qui régissent le taux et la vitesse de nucléation, sont : la température (T) ; la sursaturation (S), la tension interfaciale (Υ) entre la surface cristalline en développement et la solution sursaturée, et le volume molaire (V). Dans un procédé de nucléation hétérogène, un facteur (φ) tenant compte de la diminution de la barrière énergétique nécessaire à la nucléation est multiplié à cette équation (Jones, 2002).

Dans les cas des mécanismes de nucléation secondaire, la précipitation ou cristallisation est initiée lorsque les cristaux du soluté sont initialement présents dans la solution. Mullin (2001) indique que l'inoculation de substances isomorphes ou l'ensemencement des solutions sursaturées avec des petites particules du solide à être cristallisé serait possiblement la meilleure méthode pour initier la cristallisation. D'après Mullin (2001), cette technique est couramment utilisée dans la cristallisation industrielle afin de contrôler la distribution de la taille des cristaux produits, et pourrait empêcher la formation des phases cristallines thermodynamiquement instables ou de polymorphes.

D'autres éléments physiques ont également été évalués sur la nucléation lors de la précipitation, tels que le choc mécanique provoqué par l'agitation, le frottement, les décharges d'étincelles, la

lumière ultraviolette, les rayons X et les irradiations sonore et ultrasonique. Cependant, aucune de ces méthodes n'est actuellement applicable à grande échelle (Mullin, 2001).

La croissance des cristaux comprend un processus d'intégration et de diffusion des ions à travers la phase liquide vers les faces du cristal initialement formé (Jones, 2002). Dans les solutions liquides, deux mécanismes majeurs expliquent le processus de croissance d'un cristal. Le premier est le transfert de masse de la solution à la surface des cristaux par diffusion, convection, ou par une combinaison de ces deux mécanismes. Le deuxième est l'incorporation de la matière dans le réseau cristallin par l'intégration de la surface. Ce dernier mécanisme aussi appelé de réaction de surface, peut se produire par l'adsorption de l'unité de croissance première à la surface du cristal jusqu'à qu'elle soit incorporée dans le réseau (Jones, 2002). Il est basé sur la théorie de Gibbs-Volmer, dont le principe explicatif réfère à la thermodynamique. Selon la théorie, l'intégration des unités de croissance à un réseau cristallin serait précédée par une perte d'un degré de liberté pour ensuite migrer sur la face cristalline par diffusion afin de créer une couche complètement adsorbée, laquelle sera en équilibre dynamique avec la solution. Lors de la croissance, les ions se lieront dans le réseau dans les positions où les forces d'attraction sont les plus fortes, c'est-à-dire, aux centres actifs (Mullin, 2001).

2.3.4 Autres facteurs influençant la précipitation des carbonates

Les aspects discutés ci-dessous sont rapportés dans le cas d'une réaction de carbonatation en une seule étape. C'est-à-dire, le traitement du gaz et la précipitation dans un même réacteur. La présente étude s'intéresse à un système où les carbonates précipitent après séparation de la phase liquide dans un second réacteur. Cependant, ces éléments sont importants pour comprendre que le processus dans son ensemble offre des axes de réflexion importants pour la réalisation de ce travail.

2.3.4.1 Ajout de sels

Des recherches ont démontré qu'en plus de la température et de la pression, l'ajout des sels inorganiques présente des effets notables sur la précipitation des carbonates. Pour la wollastonite, l'olivine et la serpentine, le taux de précipitation a été amélioré avec l'augmentation de la pression partielle du CO₂ et par l'ajout d'une solution saline alcaline tamponnée comprenant 1 M de NaCl et 0,64 M de NaHCO₃ (Béarat *et al.*, 2006). L'ajout de NaHCO₃ à la solution aqueuse favorise généralement la nucléation des carbonates minéraux. En effet, en augmentant la

28

concentration d'ions carbonates dans la solution, la concentration d'ions de magnésium requise pour précipiter des carbonates diminue (Béarat *et al.*, 2006). Eikeland *et al.* (2015) ont démontré que pour l'olivine, l'ajout de NaCl et NaHCO₃ a permis une conversion de 70% en 2 h et de 100% en 4 h pour les réactions avec des particules de 10 µm avec les conditions supercritiques. Malgré ces taux de conversion, d'autres auteurs soulignent la problématique de régénération du sel postréaction et son rapport avec la diminution de la pureté des carbonates produits et l'infaisabilité de son application industrielle due à l'utilisation des conditions supercritiques (Gerdemann *et al.*, 2007).

2.3.4.2 Concentration des espèces dissoutes

Puisque la dissolution des minéraux est normalement plus efficace en milieu acide et que la précipitation des carbonates nécessite un environnement alcalin, les auteurs Krevor and Lackner (2009), proposent de rendre le milieu de solution sous-saturé par rapport au minéral qui doit se faire dissoudre, mais sursaturé par rapport à la phase carbonatée.

Les travaux de Pronost *et al.* (2011) indiquent que plus la teneur en CO_2 est élevée, plus la réaction est rapide et complète. Lorsque la concentration de CO_2 est augmentée, l'équilibre de la réaction de carbonatation est déplacé vers le produit selon l'Équation 2. Le CO_2 aura ainsi une tendance à réagir avec le résidu minier et à former des carbonates de magnésium plus rapidement. Dans ce projet, on propose d'augmenter la teneur en CO_2 dans le réacteur de précipitation pour évaluer l'effet de la sursaturation du milieu en HCO_3^- sur la cinétique de précipitation, aussi bien que sur le pH et le rendement du procédé.

Une technique permettant la production de magnésite quasiment pure a été développée à partir d'olivine en une étape de dissolution et deux étapes de précipitation. La carbonatation nécessite un environnement acide qui est obtenu avec la dissolution du CO₂ sous pression (50-150 bars) à 100-170°C, alors que la précipitation se produit dans un autre réacteur à pression de CO₂ entre 60 et 80 bars et à une température de 140-250°C (Gorset *et al.*, 2010). Néanmoins, la quantité d'énergie requise dans cette méthode rend le procédé non compatible économiquement d'un point de vue industriel.

Des températures et pH élevés, une forte salinité, une pression partielle du CO₂ élevée et de faibles concentrations de magnésium pour les systèmes fermés ont été rapportées par Hänchen (2008), comme les principales conditions pour accélérer la formation des carbonates anhydre.

Toutefois, ce type de carbonate engendre des coûts très élevés liés à la consommation d'énergie et des produits chimique.

En résumé, il existe de nombreuses lacunes dans la connaissance détaillée de la précipitation du carbonate de magnésium suite au procédé de carbonatation minérale. La cinétique de précipitation du carbonate de magnésium doit être étudiée pour les paramètres opératoires que sont la température, la concentration des espèces anioniques et cationiques en présence, le pH, la pression partielle de CO₂, l'agitation et l'effet de l'ensemencement des cristaux de carbonate de magnésium. Ces paramètres ont été identifiés comme étant ceux ayant les effets les plus importants de façon générale sur la précipitation.

CHAPITRE III

3 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS

La séquestration du CO_2 au moyen de la carbonatation minérale en phase aqueuse est une méthode en voie de développement depuis quelques années. Cette méthode est jugée la plus sécuritaire des techniques de séquestration de CO_2 pour la réduction des émissions industrielles de ce gaz. Cependant, il existe encore des défis pour valider son application. La précipitation des carbonates, dernière étape du procédé, est un des aspects essentiels qui doit être optimisé. L'évaluation des paramètres qui contrôlent l'étape de précipitation permettra de choisir les conditions idéales pour augmenter le taux de précipitation des carbonates et mieux comprendre leurs influences sur le système. Parmi les éléments déjà connus, l'effet de la température pourrait être associé à la concentration des espèces ioniques (Mg²⁺ et CO_3^{2-}) sous une atmosphère de CO_2 pour améliorer la cinétique et minimiser le dégazage du CO_2 lors de la précipitation.

La température est un paramètre déjà très étudié et semble avoir le plus grand impact sur la cinétique de précipitation lors de la formation des carbonates de magnésium anhydre (MgCO₃), qui le plus souvent sont obtenus dans des conditions de température et pression très élevées. Cependant, il existe d'autres formes de carbonate de magnésium hydraté métastables qui peuvent être produites, comme la nesquehonite ou l'hydromagnésite. Actuellement, le procédé mis au point à l'INRS présente une cinétique de précipitation trop lente. Soit 18 h pour une précipitation de 95% (p/p) de nesquehonite à une température de 40°C. Ceci aurait comme conséquence une infaisabilité économique de l'application de ces conditions à échelle industrielle, vu le faible taux de production journalier. Considérant cette problématique, le présent travail vise dans un premier moment l'optimisation du temps de séjour de la solution dans le réacteur lors de l'étape de précipitation, tout en gardant un taux de rendement favorable.

Les approches présentées dans ce travail sont basées sur l'hypothèse qu'en augmentant la température dans le réacteur avec un niveau de sursaturation idéale pour les espèces d'intérêt, le temps de rétention dans le réacteur lors de la précipitation des carbonates pourrait être minimisé. Cependant, d'autres aspects réactionnels, particulièrement la perte de CO₂ dans le système en vertu de l'augmentation de la température doivent être considérés.

Un autre aspect important est que lors de la recirculation de l'effluent liquide dans le réacteur de carbonatation, la perte d'espèces dissoutes non précipitées pourrait être minimisée et l'efficacité globale de la séquestration de CO₂ par le procédé de carbonatation minérale pourrait être

significativement améliorée. Il reste donc à savoir quel serait son impact sur le bilan massique du procédé.

La finalité de cette recherche est donc de trouver les meilleures conditions opératoires de précipitation des carbonates de magnésium en régime discontinu à l'aide d'une solution synthétique pour ensuite valider les résultats optimaux dans le procédé complet de carbonatation minérale. Les objectifs spécifiques sont détaillés ci-dessous :

- Évaluer l'effet de la température sur la vitesse de précipitation des carbonates de magnésium pour différents temps de séjour afin de déterminer la température et le temps optimal de rétention dans le réacteur ;
- Intégrer l'effet de la température et du temps de séjour dans le bilan massique du Carbone (C) minéralisé et dégazé sous forme de CO₂ lors de la précipitation dans un système de précipitation fermé et ouvert ;
- Analyser le comportement du système sous l'application d'une légère pression partielle de CO₂ dans le réacteur. Ici le but est de vérifier si l'ajout de CO₂ en phase gazeuse pourrait minimiser les pertes de CO₂ à partir de la solution et/ou accélérer la cinétique de précipitation par un apport supplémentaire de carbone inorganique dans la phase liquide ;
- Effectuer des tests de précipitation en présence des cristaux d'ensemencement ajoutés dans le réacteur avant le debout de la précipitation afin d'évaluer l'influence sur le taux de précipitation ;
- Évaluer l'influence du rapport molaire de C/Mg sur le rapport massique de carbonate précipité à travers de variation de la concentration des espèces ioniques de Mg²⁺ et de CO₃²⁻ dans la solution initiale ;
- Vérifier l'impact de la recirculation de l'effluent liquide sur le taux de précipitation et sur la pureté des carbonates lors des essais de carbonatation avec la serpentine.

CHAPITRE IV

4 MATÉRIELS ET MÉTHODES

4.1 Matériels

4.1.1 Solution synthétique

L'optimisation de la précipitation des carbonates a été réalisée initialement au moyen d'une solution synthétique contenant environ 2 800 mg.L⁻¹ de Mg et de carbone inorganique dissous (CID) et 50 mg.L⁻¹ de Si. La solution a été préparée à partir des sels de bicarbonate de sodium (NaHCO₃), de chlorure de magnésium (MgCl₂), et d'un étalon liquide de silicium de hexafluorosilicate d'ammonium (NH₄)₂SiF₆ dilués dans l'eau déminéralisée. Les concentrations des ions Mg²⁺, HCO₃⁻ et de Si ont été choisies en fonction de la concentration de ces espèces dans la solution post-carbonatation de la serpentine, pour un cumulatif de six solutions lors des essais réalisés par Pasquier (2014).

4.1.2 Serpentine

Le résidu mineur de serpentine provient de la mine Jeffrey localisée dans la ville Asbestos, en Estrie. Afin d'augmenter l'efficacité du procédé de mise en solution des ions Mg²⁺, le résidu a subi une série de traitement physique avant la réalisation des tests de carbonatation minérale, selon le schéma ci-dessous (Figure 4.1).



Figure 4.1 Schéma du procédé du traitement du résidu et de la carbonatation minérale avec recirculation de l'effluent liquide suite à la précipitation des carbonates

4.1.2.1 Élimination des fibres

Étant donné que le résidu Jeffrey était déjà concassé, le matériel a subi directement une étape de séparation de fibres par différence de densité au moyen d'un système de flottation dans l'eau. La masse initiale de résidu de 12,1 kg a été répartie dans trois chaudières contenant de l'eau et homogénéisée pendant environ 15 sec. Suite à la décantation des particules plus denses, le surnageant (les fibres) a été prélèvé. Cette étape a été répétée jusqu'à que la quantité des particules en suspension soient minime.

4.1.2.2 Séparation densimétrique

Suite à l'élimination des fibres, le solide a été soumis à une étape de séparation gravimétrique sur une table de Wilfley. L'équipement permet la séparation de sept fractions écartées selon leurs densités. Après la séparation, les fractions recueilles ont été séchées à 60°C dans une étuve. La densité de chaque fraction a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à gaz *(Micromeritics Accupyc, modèle 1330)*. Après trois cuvées de séparation, une masse de 5,318 kg de résidu provenant des fractions 2 et 3, dont la densité de 2,62 g.cm⁻³ a été obtenue.

4.1.2.3 Broyage

Le broyage est une étape primordiale pour l'efficacité du traitement thermique et, par conséquent, de la lixiviation du magnésium. Dans ce procédé, plus la granulométrie des particules est petite, plus la surface spécifique du solide est importante. Ceci permet une meilleure déshydroxylation de la serpentine et donc, l'augmentation de la réactivité du solide lors de la carbonatation. Le broyage a été réalisé à l'aide d'un vibrobroyeur à disque *(Retsch®, modèle RS-200)*. Les fractions 2 et 3 issues de la séparation gravimétrique ont été homogénéisées et broyées pendant 5 min à une vitesse de rotation de 1 000 tr.min⁻¹. Les paramètres de broyage sont pour une masse de 50 grammes d'échantillon.

Suite au broyage, la granulométrie du solide a été déterminée à l'aide d'un analyseur granulométrique (*modèle LA-950V2,Horiba*). Les analyses ont montré que le résidu présent une taille moyenne de 28 µm.

4.1.2.4 Traitement thermique

Le traitement thermique est le procédé qui permet l'activation du résidu. C'est-à-dire, rendre les cations bivalents tels que le Mg²⁺ et d'autres éléments plus réactifs lors de l'attaque des ions H⁺ issus de la carbonatation. Ceci permet de rendre le Mg²⁺ disponible en une concentration plus élevée en solution pour l'étape de précipitation. Cette activation est possible grâce à la déshydroxylation de la serpentine à des températures élevées. Pour ce faire, une masse de 20 g du résidu post-broyage a été étalée dans un poêlon de façon homogène et mise dans une fournaise en céramique (*Thermolyne Sybron corporation Furnatrol 133, modèle : F-A1730, Fisher Scientific*) chauffée préalablement à 650°C. Le temps de résidence dans la fournaise a été de 30 min pour chaque lot de solide traité. Suite au traitement thermique, le solide est prêt pour la carbonatation minérale.

4.1.3 Systèmes de précipitation

Trois systèmes de précipitation ont été évalués lors de cette étude. Le premier était un système fermé où les conditions de température, d'agitation et de pression étaient contrôlées et suivies par un contrôleur à l'intérieur d'un réacteur de 300 mL à tête fixe (*Mini Bench top reactor modèle 4560, Parr Instrument Company®*). Le réacteur était doté d'un système de refroidissement à l'eau. Le deuxième système, dit ouvert, était composé par un erlenmeyer de 250 mL de capacité, plongé dans un bécher de 500 mL en bain-marie. Le système était chauffé à l'aide d'une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique. La température était contrôlée avec un thermomètre gradué. Le refroidissement était réalisé par enlèvement de l'eau chaude du bainmarie avec une seringue de 20 mL et l'ajout de l'eau froide dans le bécher. Ces deux systèmes (Figure 4.2) ont été évalués lors des essais de cinétique de précipitation de carbonates avec la solution synthétique.



Figure 4.2 Système de précipitation. A) Réacteur Fermé. B) Système ouvert

Dans un deuxième temps, des tests ont eu lieu dans un cristallisoir semi-fermé, mis au point pour augmenter la cinétique de précipitation. Le cristallisoir possède un système de condensation de la vapeur d'eau. La condensation était forcée à l'aide d'une pompe à vide, permettant de concentrer les ions en solution plus rapidement. L'agitation était créée par le mouvement de circulation du liquide à l'intérieur du cristallisoir. Le liquide était pompé dans un tuyau par une pompe péristaltique à partir de la base du cristallisoir vers l'entrée située perpendiculairement à sa paroi verticale. La température était contrôlée par une sonde et enregistreur (*Acorn® Temp 6 serie RTD thermometer - OAKTON*). Le système de chauffage était composé d'un bain-marie, dans lequel le cristallisoir était plongé pendant la précipitation. Le refroidissement de la solution post-précipitation a été réalisé dans un bain d'eau froide à l'extérieur du cristallisoir selon la Figure 4.3.



Figure 4.3 Schéma du système de précipitation dans le cristallisoir avec condensation de la vapeur

4.2 Méthodes

4.2.1 Modélisation de la précipitation avec PHREEQC

La première étape de l'optimisation du procédé de précipitation des carbonates de magnésium a été effectuée par des simulations de la réaction de précipitation sur le logiciel PHREEQC interactive (*version 3.3.3, svn 10424*). Les modélisations ont été faites sur la base de données wateq4f.date, utilisée comme source des données thermodynamiques pour les espèces chimiques.

Le programme permet d'estimer les espèces ioniques majoritaires en solution, les espèces intermédiaires, le nombre de moles du précipité formé et de gaz produit, aussi bien que la pression générée à l'équilibre dans un système triphasique (solide, liquide et gazeux).

Les tests ont été modélisés sur un volume fixe de 150 mL de la phase liquide et 150 mL de phase gazeuse, soit un volume total 300 mL à pression variable. Un équilibre a été imposé au système pour les trois phases. Le carbonate (nesquehonite ou hydromagnésite), initialement absent dans le réacteur, en équilibre avec la solution, et la solution également en équilibre avec la phase gazeuse (Figure 4.4). La pression initiale pour les composants gazeux CO₂, N₂, O₂ et la vapeur d'eau (H₂O) est considérée comme nulle. De ce fait, le logiciel prend en compte seulement les valeurs produites par la réaction.

Les précipitations ont été modélisées à différentes températures, à savoir : 25, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 125 et 150°C. Les concentrations molaires et le nombre de moles des ions dans la solution initiale sont fournis au Tableau 4.1.

D'autres informations comme l'activité de l'eau, la force ionique et l'alcalinité aussi bien que l'erreur calculé par le logiciel aux concentrations indiquées ci-dessus sont donnés au Tableau 4.2.

Modo



Figure 4.4 Schéma de fonctionnement et de modélisation de la précipitation sur PHREEQC

lons	Concentration (M)	Nb moles
HCO₃ ⁻	2,346 x 10 ⁻⁰¹	3,519 x 10 ⁻⁰²
Na+	2,346 x 10 ⁻⁰¹	3,519 x 10 ⁻⁰²
CI-	1,856 x 10 ⁻⁰³	2,784 x 10 ⁻⁰²
Mg ²⁺	9,280 x 10 ⁻⁰²	1,392 x 10 ⁻⁰²
NH ₄ +	5,140 x 10 ⁻⁰⁴	7,710 x 10 ⁻⁰⁵
Si ⁺⁴	2,570 x 10 ⁻⁰⁴	3,855 x 10 ⁻⁰⁵
F [.]	1,542 x 10 ⁻⁰³	2,313 x 10 ⁻⁰⁴

 Tableau 4.1
 Conditions initiales – Concentration des espèces ioniques

рН	Activité	Force	Alcalinité totale	Erreur
	d'eau	ionique	(eq.L ⁻¹)	(%)
7,6	0,986	4,216 x 10 ⁻⁰¹	2,333 x 10 ⁰¹	0,04 (± 0,01)

Tableau 4.2 Description des conditions initiales de la solution calculées par PHREEQC

4.2.2 Essais avec la solution synthétique

4.2.2.1 Optimisation de la température et du temps de précipitation

Afin d'évaluer la cinétique de formation des carbonates, des tests ont été réalisés avec quatre temps de séjour (temps de chauffage ou temps de rétention). Pour chaque temps de séjour, quatre températures ont été employées visant à déterminer les conditions idéales capables de fournir un taux de précipitation élevé sans une perte significative de CO₂. Les conditions de température, temps de précipitation et vitesse d'agitation sont spécifiées au Tableau 4.3.

Paramètres	Condition 1-4	Condition 5-8	Condition 9-12	Condition 13-16
Temps (min)	15	30	60	120
Température (°C)	40 (±6)	40 (±6)	40 (±6)	40 (±6)
	60 (±4)	60 (±4)	60 (±4)	60 (±4)
	80 (±3)	80 (±3)	80 (±3)	80 (±3)
Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)	100 (±2)	100 (±2)	100 (±2)	100 (±2)
	150 (±5)	150 (±5)	150 (±5)	150 (±5)

 Tableau 4.3
 Conditions de précipitation lors de l'évaluation de la cinétique de précipitation

Les essais ont été effectués dans deux systèmes de précipitation (système ouvert et système fermé) décrits dans la section 4.1.3 et les expériences ont été exécutées selon le mode opératoire décrit à la section 4.2.3.

4.2.2.2 Effet de l'ensemencement sur le taux de précipitation

L'ajout d'un carbonate de magnésium a été évalué afin de vérifier si la présence des noyaux de nesquehonite au début de la précipitation pourrait accélérer la cristallisation des carbonates en fournissant des sites de nucléation à la solution synthétique décrite dans la Section 4.1.1. Pour cela, une masse de nesquehonite équivalente à environ 15% de la teneur en magnésium

contenue dans la solution ($200 \pm 2 \text{ mg Mg.L}^{-1}$), a été ajoutée dans le réacteur avec la solution synthétique avant de mesurer le pH initial. Après l'obtention du carbonate sec, la masse de nesquehonite ajoutée initialement a été soustraite de la valeur obtenue post-précipitation afin de déterminer le taux de précipitation dans ces conditions.

4.2.2.3 Effet de l'emploi d'une atmosphère de CO₂

L'emploi d'une atmosphère de CO₂ a été appliqué sur le procédé de précipitation afin d'évaluer son impact sur le taux de carbone et magnésium minéralisé et sur la perte de CO₂ à partir de la solution synthétique. La pression appliquée (15 psi) a été choisie en fonction de la pression finale obtenue après le refroidissement du réacteur dans des tests précédents. Un gaz CO₂ 100% *(Linde HIQ® Certificat)* a été injecté dans le réacteur et purgé pendant 10 sec avant d'attendre la pression de 15 psi. Une fois celle-ci atteinte, la vanne était fermée et les tests ont été menés selon les conditions décrites à la Section 4.2.3.

4.2.2.4 Effet de la concentration de Mg et C

L'effet de la concentration des espèces chimiques, le Mg²⁺ et le CID, dans la solution synthétique initiale a fait l'objet d'étude sur la vitesse de formation des carbonates. L'effet de la concentration de ces ions a été évalué distinctement. C'est-à-dire, lorsque la concentration de Mg²⁺ a été variée, la concentration de CID tout comme celle de Si ont été maintenues constantes. De même, des tests de la variation de CID ont été effectués dans un deuxième temps. Une gamme de solutions de différentes concentrations a été préalablement définie. La variation de la concentration des ions d'intérêt a été faite au moyen de la préparation de huit différentes solutions avec MgCl₂ utilisé comme source de Mg²⁺ et de NaHCO₃, source de CID sous forme d'ions bicarbonates. Les valeurs des concentrations de la gamme des solutions utilisées lors de cette étude ont été déterminées à partir d'une concentration moyenne d'environ 2 800 mg.L⁻¹ de CID et de Mg. Les valeurs des concentrations employées, aussi bien que les rapports molaires, les forces ioniques et le pH sont données au Tableau 4.4.

Gamme	[CID]i (M)	[Mg²+]i (M)	Ratio [CID]/[Mg]	Force ionique (M)	pH initial
Variation de la concentration de CID					
ECC 1	0,10	0,11	0,91	0,45	7,29
ECC 2	0,25	0,11	2,26	0,51	7,37
ECC 3	0,33	0,11	2,94	0,58	7,39
ECC 4	0,44	0,11	3,91	0,65	7,50
Variation de la concentration de Mg					
ECMg 1	0,24	0,06	4,14	0,35	7,47
ECMg 2	0,25	0,11	2,26	0,51	7,37
ECMg 3	0,24	0,17	1,40	0,70	7,22
ECMg 4	0,23	0,22	1,04	0,87	7,17

Tableau 4.4 Solutions initiales pour les gammes de concentrations de Mg²⁺ et CID

ECC : Essais de concentration de concentration de carbone; ECMg : Essais de concentration de Mg.

Les corrélations entre les tests et leurs respectives concentrations initiales de Mg et de CID sont données dans les graphiques suivants (Figure 4.5).



Figure 4.5 Corrélation entre les tests et leurs concentrations. a) Variation de la concentration de CID. b) Variation de la concentration de Mg

Ces tests ont été réalisés pendant un temps de rétention de 30 min, à des températures de 80°C et 100°C. Tous les tests ont été faits en duplicata selon la méthode décrite à la section 4.2.3.

4.2.2.5 Effet de l'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation dans le réacteur lors des essais a également été évalué sur la précipitation des carbonates de magnésium à partir de la solution synthétique. Ces essais visaient à évaluer si l'augmentation de la vitesse d'agitation pourrait être un paramètre pouvant influencer la cinétique et, par conséquent, le taux de précipitation. Pour ces tests, la concentration des ions d'intérêt était la même que dans la solution initiale décrite dans la section 4.1.1.

Les tests ont été faits sous trois vitesses d'agitation, à savoir 150, 300 et 450 tr. min⁻¹ (±5) pendant 30 min à température de 80°C. Voir le mode opératoire, section 4.2.3 pour les détails.

4.2.3 Mode opératoire

Les essais de précipitation ont été effectués à partir d'un volume initial de 150 mL de solution synthétique. Après la vérification du pH, la solution a été mise dans la cuve et le réacteur a été fermé en s'assurant que toutes les vannes étaient fermées. Ensuite, la plaque de chauffage a été placée au-dessous de la cuve et le réacteur allumé. La température de précipitation aussi bien que la vitesse d'agitation ont été fixées sur le contrôleur. Une fois la température désirée atteinte (environ 15 min), le chronomètre a été démarré pour le temps de précipitation souhaité.

Afin de déterminer la perte de carbone sous forme de CO₂ lors de la précipitation dans chaque condition étudiée, la pression dans le réacteur a été suivie au fil du temps. Précisément, tout après la fermeture du réacteur et après le refroidissement du réacteur. Le réacteur a été complètement refroidi avant son ouverture afin de permettre à la vapeur d'eau de condenser. De cette façon, la pression dans le réacteur était proportionnelle à la masse de CO₂ dans la phase gazeuse.

Pour les tests en système ouvert, étant donné que les échanges de chaleur en bain-marie se font plus lentement, la solution a été introduite dans l'erlenmeyer une fois la température souhaitée atteinte. Ensuite, le chronomètre a été lancé après la stabilisation de la température du milieu. Dans les deux cas, le temps total de refroidissement était égal à 1 h. Après ce dernier, le pH a été mesuré et le solide récupéré par filtration sous vide sur des membranes de papier (*Fisher Scientific 09-804-42A*), dont le diamètre des pores ϕ était de 1,6 µm. La solution finale a été récupérée pour l'analyse et le solide était rincé deux fois avec 100 mL d'eau distillée afin d'éliminer le sodium résiduel. Ultérieurement, les carbonates ont été séchés dans une étuve à 60°C pendant 24 h. Les étapes majeures sont illustrées à la Figure 4.6.



Figure 4.6 Schéma de la précipitation des carbonates en système fermé

Tous les tests ont été faits en triplicata. Après chaque essai, le réacteur et l'erlenmeyer ont été nettoyés au moyen d'un rinçage avec une solution d'acide nitrique à 2 % (HNO₃) afin d'éliminer les traces de carbonates incrustés sur les parois et sur les hélices de la cuve et, finalement, rincés à l'eau distillée avant la réalisation des nouveaux essais.

4.2.4 Analyses chimiques et caractérisation minéralogique

Le pH des solutions a été mesuré avant et après la précipitation à l'aide d'un pH-mètre modèle *Accument Basic AB 15 pH-Meter (Fisher Scientific)* préalablement étalonné avec des tampons standards pH 4, 7 et 10 (*Fisher Chemical*).

La répartition des éléments (Mg, C, Na et Si) dans le système, après la précipitation, a été suivie au moyen d'analyses d'échantillons de la solution, prélevés avant et après la précipitation des carbonates. Ceci permet de déterminer l'efficacité de la méthode au terme des essais. Les échantillons liquides ont été acidifiés par dissolution dans une solution matrice d'acide à fusion, composée d'un mélange d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,5% et d'acide nitrique (HNO₃) à 10%, et analysés par Spectrométrie d'Émission Atomique - Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES) *(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, modèle Varian 725-ES).*

La quantification du carbone inorganique dissous (CID) dans la solution initiale et postprécipitation a été réalisée par spectroscopie infrarouge au TOC-VCPH, méthode IC (*Shimadzu*). La caractérisation chimique des carbonates précipités et la détermination de la pureté ont été faites au moyen d'analyses des échantillons de carbonates secs, fusionnés avec du métaborate de lithium (LiBO₂) sur fluxeur (*Fluxy Claisse Scientific*® *Inc.*) et solubilisés dans l'acide à fusion pour des analyses à l'ICP-AES. La teneur en carbone minéralisé a été quantifiée par un analyseur à combustion de Carbone, Hydrogène, Azote et Soufre (CHNS) (*Leco*® *TuSpec Micro*, USA).

L'identification des carbonates a été réalisée à l'Université de Colombie-Britannique (UBC), à Vancouver, par diffraction de rayons X (DRX). Les échantillons ont été préparés selon la méthode Smeared mount, où la poudre de carbonate est appliquée sur une lame pétrographique à l'aide d'éthanol anhydre et séché. Les diffractogrammes ont été acquis sur l'appareil (*Diffractomètre Siemens, modèle D5000*) en géométrie Bragg–Brentano θ –2 θ . Un tube de cuivre a été utilisé comme source de radiation (Cu K α), dont la tension d'accélération des électrons était de 40 kV et l'intensité du courant de 40 mA. Le balayage a été fait sous une variation de l'angle (2 θ) comprise entre 3 et 80 degrés. La taille du pas d'analyse est 0.03° pour un temps de comptage de 7 sec par pas. Les phases minérales ont ensuite été identifiées grâce à la base de données ICDD PDF-4 sur le logiciel DIFFRAC^{plus} EVA (Bruker, Allemagne).

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée comme méthode complémentaire d'identification des échantillons obtenus. Des contrastes topographiques, donnant des images de la morphologie des carbonates ont été obtenus par un détecteur d'électrons rétrodiffusés 4 Quadrant (QBSD) sous l'appareil (Carl Zeiss EVO® 50 Smart SEM, USA).

Les échantillons ont été préparés par déposition des poudres homogénéisés sur des disques adhésifs de carbone à double face, fixés sur des talons en aluminium classique de 12,7 mm et leurs surface ont été métallisées par pulvérisation cathodique avec l'or (Module de compacteur SPITM sputter, USA), afin que la surface soit suffisamment conductrice. L'analyse a été faite sous une tension d'accélération des électrons de 15 kV à une distance de travail de 8,5 mm.

46

4.2.5 Validation des résultats sur le procédé de carbonatation minérale

4.2.5.1 Carbonatation minérale en phase aqueuse de la serpentine

La mise en solution du Mg²⁺ a été réalisée au moyen du procédé indirect de carbonatation minérale en phase aqueuse. Les essais ont été réalisés avec une densité de pulpe de 15% (m/v). Une masse équivalente à 11,25 g de résidu a été mise dans la cuve avec un volume de 75 mL d'eau déminéralisée. Ensuite, le pH a été mesuré. Afin de simuler un effluent industriel gazeux riche en CO₂, un gaz de composition : 18% de CO₂, 4% de O₂ et 78% de N₂ (*Linde HiQ®*) a été utilisé.

Le gaz était injecté dans le réacteur à travers d'un tube, dont la sortie du gaz était immergée dans la solution. Les essais de carbonatation ont été réalisés sous une pression initiale d'environ 150 psi, à deux cuvées successives de gaz pendant 15 min chacune. Les conditions de réactions sont décrites au Tableau 4.5.

Conditions	Unités	Valeurs
Densité de pulpe	%	15
Ratio gaz/ volume		3
Pression initiale	psi	150
Agitation	tr.min ⁻¹	600 ± 5
Température	°C	20 ± 3
Temps de séjour du gaz	Min	15

 Tableau 4.5
 Conditions de la carbonatation (Pasquier, 2014)

Dans un deuxième temps, en vertu du design et de la taille du cristallisoir, le volume du liquide, la masse du résidu et la pression du gaz à l'entrée de la carbonatation ont été modifiés tout en gardant une densité de pulpe de 15%, soit 15 g du résidu et un volume liquide de 100 mL. Néanmoins, le ratio volume de gaz/volume de liquide était de 2. La pression moyenne du gaz à l'entrée de la carbonatation a été changée à 227 psi. L'agitation et le temps de carbonatation pour chaque lot de traitement du gaz n'ont pas été altérés.

Après chaque lot de carbonatation, le gaz a été échantillonné dans un sac Tedlar bags (2 L) doté d'une valve de fermeture et ensuite le pourcentage de CO₂ non traité a été mesuré par un analyseur de CO₂ à infrarouge (*Quantek Instruments, modèle 906*). Ceci permet de déterminer

le rendement du procédé de carbonatation par rapport au potentiel de séquestration de CO₂, c'est-à-dire, le pourcentage de CO₂ transféré ou dissous dans la phase liquide. Suite aux deux cuvées de carbonatation, le réacteur a été ouvert et le pH final mesuré. Le liquide a été récupéré par filtration sous vide et échantillonné afin de déterminer les concentrations des cations métalliques lixiviés et de carbone dissous après la carbonatation.

Étant donné que la filtration engendre une perte de CO₂ et, par conséquent, un changement du pH, celui-ci a été vérifié également après la filtration.

La loi des gaz parfaits (Équation 18), est appliquée afin de déterminer la masse de carbone à l'entrée et à la sortie de la carbonatation.

$$PV = nRT$$
(18)

Masse de carbone (g) =
$$\frac{PV}{RT} * MM_C$$
 (19)

Où :

P: Pression du gaz CO₂ (Pa) ;

- V: Volume occupé par le gaz dans le réacteur (m³) ;
- R: Constante des gaz parfaits (8,314 m³. Pa.mol⁻¹.K⁻¹);

T: Température (K);

MMc : Masse molaire du carbone (12,01 g.mol⁻¹).

Une fois les masses déterminées, le rendement de la carbonatation a été calculé par la relation entre le carbone séquestré (carbone traité ou dissous) et le carbone initial introduit dans le réacteur (Équation 20). Cette formule a été utilisée également pour calculer l'efficacité de la précipitation.

Rendement = efficacité =
$$\frac{\text{masse C}_{(\text{entrée})} - \text{masse C}_{\text{sortie}}}{\text{masse C}_{\text{entrée}}} \times 100$$
 (20)

4.2.5.2 Validation de la précipitation avec la solution post-carbonatation dans le système fermé

Des tests de précipitation à partir de la solution post-carbonatation ont été effectués dans le réacteur fermé selon les conditions décrites au Tableau 4.6. Les tests ont été réalisés en duplicata suivant le mode opératoire (Section 4.2.3) et les échantillons ont été traités conformément à la Section 4.2.4.

Conditions	Unités	Description
Volume initial	mL	65
Pression initiale	Psi	0
Agitation	tr.min ⁻¹	150 ± 5
Température	°C	80 ± 2; 100 ± 1
Temps de précipitation	Min	30, 120
Temps de refroidissement	н	1

 Tableau 4.6
 Conditions de la précipitation des carbonates dans le réacteur fermé

Ces tests ont permis de valider, dans un premier temps, l'effet de la température et du temps de rétention sur la minéralisation du Mg et du C, afin de cibler les conditions dans lesquelles les essais de recirculation du résidu et de l'effluent liquide devraient être effectués lors des essais postérieurs.

4.2.5.3 Recirculation de l'effluent liquide et du résidu minier

La recirculation de la phase liquide est primordiale dans ce travail pour réduire les coûts engendrés par l'utilisation des grands volumes d'eau lors du procédé et limiter les pertes de Mg et C dissous. Ceci pourrait non seulement réduire les coûts du procédé de carbonatation, mais aussi, augmenter le taux de précipitation des carbonates avec l'apport supplémentaire d'ions. Pour ce faire, après la récupération du carbonate, le liquide post-précipitation, aussi bien que le résidu minier, ont été recirculés trois fois dans le réacteur, comme le montre la Figure 4.7. Afin de maintenir un volume liquide constant, l'effluent liquide post-précipitation a été complété avec l'eau déminéralisée jusqu'à attendre le volume de 100 mL avant la réalisation des nouvelles cuvées de carbonatation. Le pourcentage de réduction en consommation d'eau a été évalué lors de chaque boucle.



Figure 4.7 Schéma du procédé de recirculation de l'effluent liquide et du résidu minier

Quant au résidu minier, au total, six cuvées de gaz ont été traitées sur chaque solide. Les essais de recirculation de l'effluent liquide et du résidu minier ont été réalisés en mode discontinu dans le même réacteur fermé, mais en étapes distinctes. Dans l'ensemble, cinq solides ont été traités six fois chacun, pour un total de 30 cuvées de gaz traité dans une boucle de 15 précipitations, suivi de la recirculation de l'effluent liquide dans procédé.

4.2.5.4 Précipitation dans le cristallisoir avec recirculation de l'effluent liquide

Les tests de précipitation dans le cristallisoir ont été effectués à température de $80 \pm 3^{\circ}$ C. Une fois la température à l'intérieur du réacteur stable, la solution post-carbonatation a été introduite dans le cristallisoir par pompage sous vide. Le débit de recirculation du liquide a été réglé à 85 mL.min^{-1} . Le temps de rétention pour chaque lot de précipitation était de 30 min suite à la stabilisation de la température (environ 15 min). La vapeur d'eau a été pompée vers le condensateur pendant 1 min à chaque intervalle de 5 min et le condensat a été récupéré dans un récipient fermé. Une fois le temps de précipitation complété, la phase liquide a été récupérée et refroidie dans l'eau froide pendant 15 min avant la filtration. Suite à la filtration, des échantillons ont été prélevés et la phase liquide a été recirculée dans l'étape de carbonatation avec le même solide jusqu'à trois fois. Au bout de trois cuvées de précipitation, l'eau condensée a été échantillonnée dans une fiole de 2 mL et analysée au TOC-V CPH (*Shimadzu*).

Il est important de souligner qu'entre chaque lot de précipitation, le cristallisoir contenant le carbonate précipité et un volume résiduel de solution, demeure plongé dans le bain d'eau chaude

pendant environ 1 h (temps nécessaire à l'obtention d'une nouvelle solution post-carbonatation). Les carbonates ont été récupérés seulement après trois cuvées de précipitation, soit un temps de rétention total d'environ 4 h 50 min.

Compte tenu de l'existence d'un volume résiduel de solution dans le cristallisoir après la première cuvée de précipitation pour le traitement de chaque solide, il a fallu effectuer une correction du volume et de la concentration de la solution initiale lors de la deuxième et de la troisième précipitation d'une solution issue de la carbonatation d'un même résidu. La formule de correction est illustrée à l'Équation 21. Ceci permet d'avoir un bilan massique plus précis des espèces d'intérêt.

$$C_{\text{réelle}} = \frac{[(V_i * C_i) + (V_r * C_r)]}{(V_i + V_r)}$$
(21)

Où :

Créelle : Concentration réelle après dilution dans le cristallisoir ;

- V_i: Volume de la solution à l'entrée du cristallisoir ;
- C_i: Concentration initiale des ions à l'entrée du cristallisoir ;
- V_r: Volume résiduel retenu dans le cristallisoir ;
- C_r: Concentration des ions dans le volume résiduel.

Lors de la recirculation de l'effluent liquide, une attention particulière a été accordée aux concentrations des espèces ioniques et leurs impacts dans le processus de carbonatation aussi bien que sur le taux de précipitation du carbonate et sa pureté.

CHAPITRE V

5 RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Modélisation de la précipitation avec PHREEQC

Les premières modélisations ont été effectuées pour la formation de la nesquehonite à partir de la solution synthétique. La quantité de moles de la nesquehonite, ainsi que l'ensemble des espèces présente dans la phase gazeuse et liquide sont estimées pour chaque température à l'équilibre thermodynamique.

La Figure 5.1 montre le comportement du système à l'énergie minimale de Gibbs pour la formation d'un complexe activé capable d'induire un rapide changement de phase. Le système est évalué pour une variation de température de 25 à 150 degrés.



Figure 5.1 Modélisation de la précipitation de nesquehonite en fonction de la température

Un taux maximal de précipitation de nesquehonite est obtenu à 120°C. Au-dessus de cette valeur, le nombre de moles de nesquehonite dans la phase d'assemblage décroît graduellement.
Cela pourrait s'expliquer par la formation préférentielle d'autres espèces carbonatées. La diminution du pH entre 25 et 100°C est expliquée par la libération des ions H⁺ du complexe MgHCO₃⁺ lors de la formation de la nesquehonite (réactions 22 et 23).

$$Mg^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow MgHCO_3^+$$
 (22)

$$MgHCO_3^+ + 3H_2O \leftrightarrow MgCO_3 * 3H_2O + H^+$$
(23)

D'un autre côté, l'augmentation du pH après 100°C est le résultat de la libération du CO₂ à partir de la phase liquide qui, par conséquent, engendre la réduction de l'acidité.

Quant à la spéciation de la phase liquide à l'équilibre, l'ion HCO_3^- prédomine entre les espèces carbonatées. Le Mg^{2+} et le complexe $MgHCO_3^+$ sont respectivement les plus abondants pour toutes les températures. Cela s'explique par la gamme de pH de la solution, qui se situe entre 7,2 et 7,6. L'augmentation de la température induit une diminution de la solubilité du CO_2 , et dans notre cas, à 100°C la concentration du CO_2 aqueux augmente de 57,3% par rapport à sa concentration à 25°C.

Le Tableau 5.1 montre les pourcentages de précipitation des carbonates et les pertes de CO₂ dans le réacteur par rapport à la température la plus faible, soit 25°C. Ces valeurs ont été calculées en fonction du nombre de moles de nesquehonite dans la phase d'assemblage et de CO₂ final dans la phase gazeuse, lesquelles sont rapportées à la Figure 5.1.

Т (°С)	Variation de la masse précipitée (%)	Variation du CO₂ perdu (%)	Mg précipité (%)	Rapport CID/Mg final
25	0,00	0,00	0,00	2,53
25	*	*	29,02	3,18
40	21,23	45,15	36,85	3,36
50	31,22	59,28	42,20	3,51
60	38,59	67,76	47,26	3,66
70	43,97	73,14	51,80	3,82
80	47,88	76,74	55,68	3,98
90	50,69	79,23	58,86	4,12
100	52,67	81,03	61,32	4,24
110	54,01	82,35	63,11	4,32
120	54,83	83,34	64,25	4,36
130	55,20	84,08	64,78	4,35
150	54,65	85,07	64,00	4,20

Tableau 5.1 Évolution du système de précipitation selon les calculs effectuées par PHREEQC

Température de référence pour calculer le pourcentage de nesquehonite précipitée en fonction de l'augmentation de la température.

*

Ces résultats indiquent que l'augmentation de la température de 25 à 100°C a amélioré la précipitation de 52,7%. Ce taux de précipitation est 2,5 fois supérieur à la précipitation à 40°C. La variation entre la quantité de nesquehonite précipitée après 100°C est minimale et ne compenserait pas l'énergie nécessaire pour chauffer la solution. Le même comportement est observé dans la phase gazeuse. Par contre, la perte de CO₂ n'est pas limitée par l'augmentation de la température. Au contraire, elle continue d'accroitre progressivement.

Un autre aspect important à retenir est le rapport molaire du CID et du Mg lorsque le système atteint son équilibre. Comme les modélisations sont faites avec les concentrations de Mg et CID obtenues à partir des essais de carbonatation minérale, le rapport molaire initial CID/Mg utilisé est de 2,5 ; la précipitation est donc limitée par la quantité de Mg en solution. En effet, à partir de 100°C, la quantité de Mg dans la phase liquide disponible pour la précipitation est 4,2 fois inférieure à la concentration de CID. Théoriquement, la stœchiométrie pour la précipitation de la nesquehonite, tout comme celle de la magnésite est de 1 : 1 (Équation 24).

$$Mg_{(aq)}^{2+} + CO_{3(aq)}^{2-} \leftrightarrow MgCO_3 + nH_2O$$
(24)

Étant donné que la formation des carbonates de magnésium est tributaire de la température à laquelle la précipitation se produit, d'autres modélisations ont été faites pour étudier la formation de l'hydromagnésite, puisque celle-ci est plus susceptible de précipiter à des températures supérieures à 40°C.

Dans un système dont la phase solide serait la hydromagnésite (Figure 5.2), la quantité de carbonate précipitée en nombre de moles est environ quatre fois inférieure à la formation de la nesquehonite dans les mêmes conditions. Cependant, le taux de Mg précipité en hydromagnésite est supérieur (respectivement de 75,9% et de 89,8% à 100°C et 150°C). Ceci s'explique par la stœchiométrie de la formation de l'hydromagnésite dont le rapport stœchiométrique est de 5 : 1 (Équation 25). Soit 5 moles de Mg²⁺ pour la formation de 1 mole d'hydromagnésite.



Figure 5.2 Modélisation de la précipitation de l'hydromagnésite en fonction de la température

$$5Mg^{2+} + 4CO_3^{2-} + 6H_2O \leftrightarrow Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 * 4H_2O + 2H^+$$
(25)

Dans ce cas, comme la quantité d'ions H⁺ produite pour la formation d'une mole d'hydromagnésite est deux fois supérieure aux précipitations de la nesquehonite, le pH du milieu

à l'équilibre est légèrement plus faible que dans les modélisations de la nesquehonite. Cela associé à la température, génère une diminution de la concentration des espèces carbonatées liées à une plus importante perte de CO₂ à partir de la solution.

Ces observations ont servi de base pour la compréhension de l'effet de la température sur la précipitation des carbonates hydratés (nesquehonite et hydromagnésite) dans un réacteur fermé à volume constant et ont guidé le choix des températures à utilisées lors des tests en laboratoire.

5.2 Optimisation de la précipitation avec la solution synthétique

5.2.1 Température et temps de séjour

Ces essais ont été réalisés à l'aide de la solution synthétique sous deux systèmes de précipitation. Le premier est un système fermé, tel que celui simulé dans les modélisations, lequel est plus souvent employé dans le milieu industriel. Le deuxième, comprend un système ouvert qui permet l'élimination des vapeurs d'eau (section 4.1.3).

Les résultats concernant la masse de carbonate précipitée en fonction du temps pour les différentes températures dans les deux systèmes évalués, sont présentés aux Figures 5.3 et 5.4. Les graphiques montrent une prédominance notoire de l'effet de la température sur la cinétique de précipitation par rapport à l'effet du temps de séjour. La courbe d'évolution de la précipitation pour la variation du temps comprise entre 15 et 120 min, montre qu'à 40°C, la masse précipitée augmente seulement de 2,4% lorsque le temps est augmenté 8 fois dans le réacteur fermé. Dans le système ouvert, l'augmentation est de 13,2% sous les mêmes conditions.



Figure 5.3 Précipitation en masse de carbonate en fonction de la température (T) et du temps de rétention dans le système fermé



Figure 5.4 Précipitation en masse de carbonate en fonction de la température (T) et du temps de rétention dans le système ouvert

La cinétique de précipitation est nettement améliorée à 100°C comparativement aux tests réalisés à des températures plus faibles. L'élévation de la température de 40°C à 100°C permet d'augmenter 27 fois le taux de précipitation de Mg en 15 min. Les résultats obtenus à 80 et 100°C

montrent que les différences de précipitation peuvent être considérées négligeables avec l'augmentation du temps, puisqu'une masse significative de carbonate est obtenue à partir des premières 15 min de précipitation, et cela ne varie pas significativement au fil du temps. Dans le système fermé à 100°C, 53,9 ± 0,8% et 64,0 ± 0,7% du Mg est précipité sous forme de carbonate hydraté après 15 et 120 min, respectivement.

La comparaison des figures 5.5 et 5.6 révèle que le système ouvert présente une meilleure efficacité de précipitation dans tous les tests. Les différences plus significatives ont été vérifiées à $90 \pm 2^{\circ}$ C, où la masse de carbonate précipitée augmente de 39% par rapport aux tests réalisés dans le réacteur fermé à 100°C, malgré le fait que pour ce dernier, la température soit 10 degrés plus élevée que dans le système ouvert.

Les résultats obtenus à des températures équivalentes, par exemple à 80°C, montrent que le système ouvert permet d'avoir plus du double de carbonate précipité. Dans le réacteur, la masse obtenue se chiffrait en 633 mg alors que dans l'erlenmeyer cette valeur passe à 1 326 mg pour un temps de séjour de 30 min, soit une augmentation de 52,3% du taux de précipitation.

Pour mieux évaluer la cinétique de précipitation en fonction des deux systèmes, il faut considérer également les taux d'enlèvement du Mg, puisque celui-ci est l'élément limitant pour la précipitation dans les concentrations employées pour ces expériences. Pour cela, le bilan massique est calculé à partir des analyses chimiques de la solution initiale et finale afin de déterminer l'efficacité d'enlèvement du Mg et du CID pour chaque temps de rétention. La comparaison des pourcentages d'enlèvement du Mg dans les deux systèmes (Tableau 5.2) montre que pour la température la plus faible (40°C), la quantité maximale d'enlèvement de Mg converti en carbonate après 2h de précipitation est seulement de 4,6 \pm 1,9% dans le système fermé, et de 9,3 \pm 2,5% dans le système ouvert.

	Précipitation de Mg (%)					
	15 min	30 min	60 min	120 min		
Système fermé						
T 40	1,98	2,19	4,34	4,56		
Т 60	6,07	7,62	13,62	31,55		
Т 80	18,25	40,28	45,23	49,01		
T 100	53,90	55,65	63,85	64,03		
Système ouvert						
T 40	4,17	5,61	5,98	9,29		
Т 60	11,94	13,71	36,70	54,28		
Т 80	68,05	81,42	85,88	96,57		
Т 90	89,65	93,28	94,56	98,93		

 Tableau 5.2
 Résultats d'enlèvement du Mg de la phase liquide pour les deux systèmes évalués à différents temps de séjour et températures de précipitation

En augmentant la température à 80°C, 81,4% du Mg total est précipité en seulement 30 min dans le système ouvert. Après 2 h, cette valeur s'élève à 96,6%. De même, à 90°C le taux de magnésium minéralisé est de 89,7% après 15 min de précipitation. Au bout de 2 h, la précipitation est considérée complète, vu que 98,9% du Mg se retrouve minéralisé sous forme de carbonate. Par contre, dans le système fermé, à 100°C le taux d'enlèvement maximum est seulement de 64%. Cette différence est dû à l'effet d'évaporation de l'eau qui permet d'augmenter la concentration des ions Mg²⁺, HCO₃⁻ et CO₃²⁻ dans la solution et de créer une légère sursaturation permettant ainsi d'accélérer la cinétique de formation des carbonates lorsque les essais ont été conduits en système ouvert. L'augmentation de la température de 40°C à 90°C pour les essais en système ouvert ont permis de réduire le temps de précipitation de 36 fois par rapport aux travaux de Pasquier et al. (2014b). Ce comportement pourrait aussi être attribué au fait que les forces intermoléculaires entre les molécules d'eau présent dans la sphère d'hydratation des ions Mg²⁺, HCO₃⁻ et/ou CO₃²⁻ sont affaiblis par l'énergie fourni lors du chauffage. De ce fait, plus la température augmente, plus l'énergie fourni au système est élevée, ce qui permet de réduire la couche d'hydratation de ces ions. Une fois les molécules d'eau libérées, la liaison MgCO₃ peut s'établir et la précipitation a lieu plus facilement.

En outre, des observations expérimentales au niveau macroscopique dans les systèmes ouverts, révèlent que le mécanisme de nucléation s'initie à la surface de la solution. C'est-à-dire, à la limite de la frontière entre la phase liquide et la phase gazeuse, où a lieu le détachement des

molécules d'eau permettant ainsi de réduire la couche d'hydratation des ions Mg²⁺ à la surface. Un autre aspect important devant être considéré lors de la précipitation est la perte de carbone inorganique dans le système par dégazage du CO₂. Celui-ci est une conséquence essentiellement de la température et du pH du milieu. Les Figures 5.5 et 5.6 présentent la répartition du carbone enlevé de la solution. Celui-ci peut être observé soit sous forme de carbonate précipité (barre bleu) soit sous forme de perte de carbone (barre grise). Ici, les pertes ont été considérées comme toute la masse de carbone entrée dans les systèmes ne se trouvant ni dans la phase liquide, ni dans les carbonates à la fin de la précipitation.



Figure 5.5 Comparaison du pourcentage de carbone précipité et dégazé dans les tests effectués dans le système fermé

Pour les températures modérées, le taux de carbone précipité est insignifiant comparativement à la quantité de carbone perdu. À 40°C, les pertes sont environ trois fois supérieures au taux de carbone précipité pour les temps de 60 et 120 min, pouvant atteindre jusqu'à 60 fois en 30 min. Cette tendance est aussi observée dans les tests effectués à 60°C jusqu'à un temps de rétention de 60 min, et dans tous les tests effectués dans le système ouvert à 40°C et jusqu'à 30 min de précipitation à 60°C. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait qu'à de faibles températures, l'énergie fournie au système n'est pas assez importante pour induire une rapide nucléation d'une quantité importante des germes. Néanmoins, elle est suffisante pour déplacer

l'équilibre des espèces carbonatées de la phase aqueuse vers la formation de l'espèce moins stable comme le CO₂ aqueux qui sera prêt à être libéré de la solution.

L'augmentation de la température a comme effet la réduction de la solubilité du CO₂, surtout à des pH au-dessous de 7. De ce fait, une fraction du carbone inorganique aura la tendance à se trouver dans la solution sous la forme d'acide carbonique (H₂CO₃). Comme l'acide carbonique est très instable, le CO₂ peut se libérer plus facilement par l'effet de la moindre perturbation de l'équilibre.

Étant donné que le taux le précipitation augmente considérablement à 120 min dans le réacteur fermé, le pourcentage de carbone précipité excède les pertes d'un facteur de 0,55 et la précipitation du carbone devient favorisée par rapport aux pertes. Le même comportement est observé dans le système ouvert, pour les précipitations réalisées à partir de 60 min à 60°C. Cette tendance se maintient également pour les températures de 80 et 100°C, pour lesquelles le rapport moyen de précipitation sous la perte de carbone ($C_{ptté}/C_{perdu}$) est de 0,52 ± 0,06 pour les tests effectués dans le réacteur, et de 0,60 ± 0,05 pour ceux réalisés dans le système ouvert.

Toutefois, l'augmentation de la température ne favorise pas exclusivement la précipitation, mais aussi la perte de carbone. Dans le système fermé, les pertes atteignent un taux maximal de 19,1% et la précipitation du carbone est chiffré à 37,5%, soit un enlèvement total de carbone de 56,6% à 100°C pour un temps de rétention de 120 min. Dans les systèmes ouverts (Figure 5.6), cette valeur s'élève à 95,3% étant 35,2% dû aux pertes sous forme de CO₂.



Figure 5.6 Comparaison du pourcentage de carbone précipité et dégazé dans les tests effectués dans le système ouvert

D'après ces résultats, il semblerait qu'aux températures de 80 et 100°C, l'équilibre est atteint après un temps de rétention de 60 min, vu que le taux de précipitation du carbone et du Mg dans le système fermé n'augmente pas, même quand le temps de précipitation est augmenté de deux fois. Selon le principe de Le Chatellier, pour que le système en équilibre continue d'évoluer vers la formation du produit, l'équilibre doit être perturbé soit par l'augmentation de la température ou de la concentration des réactifs, c'est-à-dire, des ions Mg²⁺ et HCO₃⁻.

Dans le système fermé, ce changement n'a pas été effectué après les 60 min (T80), ce que lui permet de demeurer en équilibre. Néanmoins, dans le système ouvert, l'effet de l'évaporation d'eau permet de sursaturer la solution continuellement. De ce fait, le système continue à évoluer en produisant plus de carbonates jusqu'à que tous les réactifs soient consommés. Pour cette raison, le taux de précipitation diffère dans les deux systèmes, malgré l'emploi des mêmes conditions de précipitation.

Les tendances décrites dans cette section sont encore renforcées par le comportement du pH. La Figure 5.7 A montre une rapide diminution du pH pour les températures élevées (T80 et T100). Ceci confirme l'hypothèse que le système fermé atteint la stabilité à partir de 60 min à des températures de 80°C, dont le pH est de 6,72 ± 0,03. Pour les tests réalisés à 100°C, bien qu'il y ait une augmentation du taux de précipitation des carbonates entre 15 et 120 min, le pH se maintient quasiment constant au tours de $6,51 \pm 0,02$ à partir de 15 min de précipitation.



Figure 5.7 Évolution du pH pour les différents temps de rétention en fonction de la température : A) système fermé ; B) système ouvert

Par contre, dans le système ouvert, la précipitation n'engendre pas de diminution du pH. L'effet de l'évaporation d'eau et la libération du CO_2 à partir de la solution, engendrent un comportement antagoniste. Ainsi, le pH aura tendance à augmenter au lieu de diminuer. Il atteint 9,18 ± 0,04 pour les tests de 2 h à 90°C.

Bien que les précipitations soient plus efficaces à 60 min, il a été décidé que le temps de séjour optimal est de 30 min, car les différences de précipitation entre ces deux sont insignifiantes. L'augmentation du taux de précipitation est respectivement de 4,95 et 8,20% pour les températures de 80 et 100°C dans le système fermé, et de 4,46 et 1,28% dans le système ouvert par rapport à la précipitation du Mg. Quant à la masse de carbonate précipité, la différence maximale pour ces températures est de 7,43% à 80°C dans le système ouvert.

5.2.1.1 Caractérisation des carbonates

Les analyses chimiques des carbonates obtenus ont permis d'avoir une caractérisation préliminaire permettant d'identifier le type de carbonate précipité dans chaque condition. L'identification est réalisée initialement au moyen d'une comparaison entre la teneur de magnésium, de carbone, des oxydes de magnésium (MgO) dans les solides analysés et les données de référence minéralogique pour différents type des carbonates. Ensuite, les échantillons obtenus dans les conditions optimales ont été analysés par DRX, permettant de valider le type de carbonate obtenu.

Les carbonates obtenus à 40°C présentent une composition chimique égale à celle de la nesquehonite, dont la teneur en carbone est de 8,68%. Au fur et à mesure que la température augmente, la teneur en C, en Mg et en oxyde de magnésium augmentent (Tableau 5.3). Les valeurs de référence pour les carbonates sont aussi exprimées au Tableau 5.4 ci-dessous.

Essai	ssai 15 min		30 min	30 min 6		60 min		120 min				
	C (%)	Mg (%)	MgO (%)	C (%)	Mg (%)	MgO (%)	C (%)	Mg (%)	MgO (%)	C (%)	Mg (%)	MgO (%)
Système ouvert												
T 40°C	8,61	16,89	28,01	8,64	13,61	22,56	8,87	15,74	26,10	8,66	17,43	28,90
T 60°C	9,06	17,83	29,57	9,09	15,83	26,25	9,92	22,95	38,05	9,95	22,64	37,55
T 80°C	9,73	23,97	39,74	10,19	21,76	36,08	10,63	24,58	40,75	10,22	24,78	41,09
T 90°C	10,52	24,44	40,53	10,19	22,49	37,29	10,63	24,38	40,43	10,26	25,07	41,56
Système fermé												
T 40°C		16,89	28,01		16,89	28,01	8,41	17,07	28,31	8,83	14,91	24,72
T 60°C	8,85	16,81	27,87	8,92	16,01	26,55	9,59	21,59	35,80	9,74	23,42	38,83
T 80°C	9,43	21,48	35,62	9,88	21,64	35,89	10,52	24,81	41,13	10,24	24,29	40,28
T 100°C	11,81	23,31	38,64	10,32	22,44	37,22	10,88	24,73	41,00	10,45	25,05	41,53

 Tableau 5.3
 Caractérisation chimique des échantillons obtenus pour les différents temps de séjours et temps de précipitation

Carbonate	% de C	% de Mg	% de MgO	
Nesquehonite	8,68	17,57	29,13	
Dypingite	9,89	25,02	41,50	
Hydromagnésite	10,27	25,99	43,09	
Magnésite	14,25	28,83	47,80	

Tableau 5.4Valeurs théoriques pour la teneur en carbone, en magnésiummagnésium

La comparaison chimique du carbonate obtenu à 60°C, surtout quant à la teneur en carbone, indique que les carbonates précipités correspondent à la dypingite $[Mg_5(CO_3)_4(OH)_2*5H_2O]$. Les résultats rapportés au Tableau 5.3 montrent que la dypingite est également précipitée dans les tests réalisés à 80°C pour une courte période de précipitation (15 à 30 min). Pour les températures de 90 et 100°C dans tous les tests, les carbonates seraient précipités sous forme d'hydromagnésite $[Mg_5(CO_3)_4(OH)_2*4H_2O]$.

Comme les températures de 80 à 100°C ont été jugés optimales, seulement ces échantillons ont été sélectionnés pour la caractérisation minéralogique. Les diffractogrammes des carbonates issus des deux systèmes, ouvert (S.O.) et fermé (S.F.) sont présentés à la Figure 5.8. Les résultats ont été comparés en fonction du temps considéré idéal (30 min) et le temps maximal de précipitation (2 h) afin de vérifier si en plus de la température, le temps de précipitation pour lesquels les essais ont été réalisés, pourrait avoir des effets sur la cristallographie des carbonates.



Figure 5.8 Diffractrogramme des carbonates obtenus dans les conditions optimales

Les diffractogrammes montrent que les cinq échantillons analysés, présentent des pics caractéristiques de l'hydromagnésite. Les différences de température et du temps de rétention, n'ont pas induit de changement de phase cristalline. Les pics élargis, notamment ceux de faible intensité, caractéristiques des phases amorphes, signalent que les carbonates ne présentent pas une structure complètement cristallisée. Cette caractéristique amorphe est normalement associée à des cristaux de très petites tailles. Ceci pourrait indiquer un besoin d'augmenter le temps de précipitation afin de permettre que les cristaux se développent, si des carbonates bien cristallisés sont désirés.

Les analyses chimiques ont permis de déterminer la pureté des carbonates exprimé en pourcentage. La pureté a été calculée par le rapport entre la concentration (mg.L⁻¹) de Mg et la somme de la concentration de tous les cations métalliques quantifiés à l'ICP-AES. Les résultats obtenus montrent que la pureté dépend de la température. À 40°C, les carbonates précipités possèdent 39% d'impureté. Cela est dû au fait que les réactifs possèdent des impuretés de calcium (Ca), d'aluminium (AI), de potassium (K) et des traces d'autres métaux. De plus, lors de tests, une quantité fixe de Si est ajoutée dans les solutions afin d'évaluer si cet élément aurait une tendance à précipiter dans le système. Également, la source d'ions HCO₃⁻ fourni une teneur de 65% en sodium (Na) par rapport à la composition globale de la solution synthétique. Comme cet élément est très soluble, il ne précipite pas facilement sous forme de carbonate. Cependant, il pourrait être assimilé dans la structure cristalline des carbonates lors de la croissance des

68

cristaux, ou simplement adsorbés à la surface des carbonates. De plus, un des contaminants plus abondants du MgCl₂ est le Ca. Celui-ci précipite quasi totalement dans les basses températures, alors que le Mg, à cause de son caractère fortement hydraté, nécessite des températures plus élevées pour précipiter. Les pourcentages de Mg et des impuretés des carbonates sont rapportées au Tableau 5.5.

Teneur (%)	T 40	Écart	Т 60	Écart	T 80	Écart	T 90	Écart
Mg	60,96	0,54	89,77	0,56	91,49	0,21	90,59	0,29
Са	34,95	0,50	8,64	0,35	5,92	0,09	5,83	0,05
Na	2,55	0,03	0,54	0,17	0,46	0,13	1,08	0,26
Si	0,21	0,05	0,17	0,02	1,33	0,11	1,79	0,08
К	0,10	0,05	0,17	0,09	0,11	0,05	0,09	0,05
AI	0,22	0,02	0,26	0,02	0,27	0,03	0,24	0,03

 Tableau 5.5
 Pureté des carbonates en fonction de la température de précipitation pour un temps de séjours de 2 h – Système ouvert

Le pourcentage le plus élevé de Mg dans les carbonates est obtenu à une température de 90°C dans le système ouvert, dont la pureté est de 90,6 \pm 0,3%. Dans le système fermé, à 100°C cette valeur augmente légèrement à 93,7 \pm 0,7%. D'après les analyses, cette différence pourrait être attribuée à la plus grande sursaturation de la solution en ions Na et Si produite par l'effet de l'évaporation de 75% du volume d'eau dans le système ouvert, alors que dans le système fermé le volume se maintient constant.

5.2.2 Effet de l'ensemencement sur le taux de précipitation

Des essais ont été effectués avec inoculation de carbonate de magnésium (nesquehonite) dans le système afin d'évaluer si les cristaux ajoutés pourraient avoir un effet positif sur le taux de précipitation. La masse de nesquehonite ajoutée dans la solution synthétique initiale correspondait à environ 15% de la concentration de Mg dans la solution initiale, l'équivalent à 358 ± 1 mg de nesquehonite. Les tests ont été réalisés uniquement dans le système fermé à différentes températures (T40, T60, T80 et T100) pendant 30 min.

Les résultats obtenus ont été comparés avec les tests effectués sans ajout de carbonate (blanc). D'après les résultats (Figure 5.9), l'ensemencement de la solution avec la nesquehonite n'affecte pas de manière significative le taux de précipitation. Les résultats montrent qu'il existent deux processus qui se produisent simultanément : la précipitation des carbonates à partir de la solution synthétique et la dissolution d'une fraction du carbonate ajouté dans le réacteur. Pour la température de 40°C, la précipitation est non mesurable car la vitesse de dissolution de la nesquehonite semble être plus importante que celle de la précipitation pour le temps de séjour adopté.



Figure 5.9 Effet de l'ensemencement de la solution initiale avec la nesquehonite sur le taux de précipitation. A) Taux de précipitation des ions Mg²⁺. B) Taux de précipitation du carbone. C) Masse de carbonate précipitée

La plupart des recherches à propos de l'effet de l'ensemencement des systèmes de cristallisation se concentrent sur le contrôle de la taille des cristaux produits. Selon ces études, la quantité de

semences et la taille des cristaux utilisés pour l'ensemencement doivent être prédéfinies et contrôlées expérimentalement (Klein *et al.*, 1994; O'Grady, 2014). Puisque ces aspects n'était pas contrôlés dans nos essais, il serait nécessaire que d'autres essais soient réalisés pour différentes masses de semences de carbonate dont la morphologie et la taille de cristaux sont connues et homogènes, afin de mieux comprendre leur effet sur le rendement et la cinétique de précipitation des carbonates de magnésium.

Bien que les tests réalisés dans nos expérimentations n'ont pas démontré l'efficacité de l'ensemencement sur le taux de précipitation, les travaux de Swanson *et al.* (2014) ont trouvé que les semences de magnésite accéléreraient la croissance de la magnésite anhydre et de la hydromagnésite à des températures entre 80 et 150°C. D'après ces études, l'emploi d'un suspension des semences de taille et de morphologie homogènes de magnésite augmenterait de 6% le taux de conversion de Mg(OH)₂ en hydromagnésite, en plus de réduire le temps total de précipitation de 60 à 45 min pour des essais réalisés sous pression constante de 15 atm de CO₂.

5.2.3 Précipitation sous atmosphère de CO₂

Des précipitations sous pression modérée de CO_2 ont été effectuées afin d'évaluer si la présence de CO_2 dans la phase gazeuse pourrait limiter les pertes de carbone inorganique de la phase liquide et en même temps améliorer le rendement de la précipitation par la création d'une légère sursaturation de la solution en ions HCO_3^- . Les tests ont été effectués sous une pression de 15 psi (1 bar) de CO_2 pur. Les conditions de précipitation, ainsi que les concentrations initiales de la solution, le temps, et les températures ont été maintenues comme dans les essais précédents.

Les résultats obtenus montrent une inhibition de la précipitation sous atmosphère de CO₂ pour toutes les températures auxquelles les tests ont été effectués (Figure 5.10). Cette inhibition est moins importante lorsque la température augmente. L'efficacité de la précipitation diminue de 98,8% à 60°C, de 86,6% à 80°C et 18% à 100°C par rapport à la masse précipitée dans les tests antérieurs, effectués sans emploi d'une atmosphère de CO₂ initiale.



Figure 5.10 Comparaison de la masse de carbonate obtenue pour le système de précipitation avec pression de CO₂ et sans ajout de CO₂ dans le réacteur

Le Tableau 5.6 met en valeur les résultats des proportions massiques de C et de Mg précipités, aussi bien que le pH final de la solution mesuré après l'ouverture du réacteur pour les deux groupes d'expériences. Ce dernier permet de comprendre les raisons pour lesquelles le taux de précipitation est réduit avec l'emploi d'une pression de CO₂ si faible.

Température	Tests sans	s pression CO ₂		Tests ave	c pression CO ₂ =	1 bar
	C ppté (%)	Mg ppté (%)	pH _{Final}	C ppté (%)	Mg ppté (%)	pH _{Final}
T40	0,05	0,07	7,43	0,10	0,18	6,52
T60	3,71	4,89	7,38	0,05	0,08	6,50
T80	21,17	36,33	6,85	2,75	4,61	6,48
T100	32,71	53,94	6,51	24,81	47,50	6,42

 Tableau 5.6
 Comparaison des valeurs de précipitation du C et du Mg et du pH final de la solution

Les données montrent que le pH final des solutions post-précipitation issues des tests sous atmosphère de CO_2 se situe proche de la valeur de pKa1 = 6,4 pour toutes les températures. Cette diminution du pH sans la formation de carbonate à 40°C et 60°C résulte de la dissolution du CO_2 dans la phase liquide. En effet, le suivi de la pression dans le réacteur avait montré une diminution de la quantité de CO_2 en phase gazeuse au lieu d'une augmentation comme observée lors des tests réalisés sans ajout de CO_2 . En considérant que la vapeur d'eau est condensée à

une température au-dessous de 25 degrés, la pression résultante équivaut à la pression des moles de CO₂ dans la phase gazeuse.

La pression finale dans le réacteur à 40°C a baissé de 15 à 6,0 ± 0,6 psi. Ceci équivaut à un transfert en masse de carbone de la phase gazeuse à la phase liquide équivalent à 42,6 ± 2,9 mg. À 60°C, la dissolution du carbone de la phase gazeuse est de $38,2 \pm 2,9$ mg. Cette tendance est observée également à 80°C, où 23,5 ± 2,5 mg de carbone sont transférés vers la solution. En principe, plus la température augmente, plus le transfert de CO₂ de la phase gazeuse vers la solution est limité. Cependant, la quantité de CO₂ dissoute est assez importante pour générer une légère acidification de la solution. Celle-ci réduit le rendement de la précipitation puisque les ions bicarbonates et carbonates sont moins disponibles.

Par ailleurs, à 100°C le comportement de la phase gazeuse est altéré. Dans ce cas, une légère augmentation de la pression (3 psi) a été observée après le refroidissement du réacteur. Cela résulte du relargage de 16,8 ± 2,7 mg de carbone de la phase liquide vers la phase gazeuse.

L'analyse de l'ensemble des données indique que la dissolution d'une partie du CO₂ serait produite initialement avant que la température du système atteigne la stabilité. En conséquence, le pH dans les essais avec pression de CO₂ est inférieur à ceux des essais effectués sans pression de CO₂, de même que les précipitations de Mg et de C.

Ces observations indiquent que l'ajout de CO₂ lors de la précipitation réduit le relargage de CO₂ à zéro pour des températures entre 40 et 80°C (Figure 5.11), mais diminue significativement le taux de précipitation.

Pour les précipitations à 100°C, les pertes de carbone inorganique sont de 4,2 \pm 0,7%. D'autre part, lors des essais réalisés sans pression de CO₂ initiale, les pertes sont de 2,7 \pm 0,5% pour T40 ; 6,0 \pm 1,2% pour T60; 10,6 \pm 1,2% pour T80 et 16,5 \pm 0,8% pour T100.

Les diffractogrammes montrent que les produits obtenus à 100°C dans les deux conditions ne diffèrent pas (Figure 5.12).



Figure 5.11 Effet de l'ajout de CO₂ sous la perte de carbone inorganique



Figure 5.12 Diffractrogramme des carbonates obtenus (hydromagnésite) à température de 100°C avec et sans pression de CO₂

5.2.4 Effet de la concentration de magnésium et de carbone inorganique dissous

L'effet de la concentration des espèces d'intérêts, les ions Mg²⁺ et le CID, a été évalué par rapport aux taux de précipitation des carbonates. Chaque variable a été évaluée individuellement. Ici, les essais ont été réalisés seulement pour les deux températures jugées optimales, soit 80 et 100°C pendant 30 min de chauffage. Les valeurs de Mg et CID de référence, permettant de comparer l'effet de la variation de la concentration de ces espèces, sont ceux de ECC2 et ECMg2 (Tableau 4.4), dont la concentration initiale est la même lors des tests précédents. Les concentrations en solution, le rapport du CID et Mg²⁺, aussi bien que le pH et la force ionique des solutions pour les deux groupes d'expériences sont rapportées au Tableau 4.4 (section 4.2.2.4).

Le rapport [CID]/[Mg²⁺] met en évidence que l'augmentation de la concentration du carbone inorganique, rend la solution jusqu'à 4 fois plus sursaturée en carbone dissous pour ECC4, alors que l'augmentation du Mg²⁺ fourni un ratio [CID]/[Mg²⁺] maximal égal à 1. En comparant les concentrations de ECC2, la concentration de CID est 2,3 fois supérieur à celle de Mg²⁺. Le Mg est donc l'élément limitant pour toutes les solutions dont le CID est varié. Selon la stœchiométrie de la réaction, il était attendu que doubler la concentration de Mg²⁺ lors du test ECMg4 engendrait une augmentation de la précipitation.

Les données indiquent que les ions Mg²⁺ ont un effet plus marqué sur la force ionique de la solution car la charge est deux fois supérieure aux charges des autres ions dans la solution. De ce fait, l'augmentation de la concentration de Mg²⁺ permet d'augmenter d'avantage la force ionique. Cette augmentation est favorable à la précipitation. Cependant, les résultats de précipitation indiquent que cet effet est contrebalancé par la diminution du pH lors de l'augmentation du Mg²⁺, car les concentrations des ions Cl⁻ sont deux fois supérieures à la concentration de Mg²⁺.

Les résultats obtenus révèlent que le taux de précipitation augmente significativement avec l'augmentation de la concentration des ions HCO_3^- . Les premiers tests ont été effectués avec un rapport molaire de CID et Mg proche de 1, soit 0,1 mol.L⁻¹ de CID et 0,11 mol.L⁻¹ de Mg²⁺. Dans ces conditions, la masse moyenne de carbonate précipité à 80°C est de 61,3 ± 8,2 mg. L'augmentation de la concentration de CID de ECC1 (0,10 M) à ECC2 (0,25 M), dont le rapport [CID]/[Mg] = 2,3, a permis d'augmenter le taux de précipitation à 90,3%. Cependant, l'accroissement de la précipitation par rapport à ECC1, montre que l'augmentation du CID et du rapport [CID]/[Mg] d'un facteur 4 permet d'élever la masse de carbonate précipité de seulement 3,5%. Par contre, en comparant la courbe de croissance de la masse à la Figure 5.13, cette interprétation semble incohérente, étant donné que la masse augmente de 22,4% (ECC3) et de 36,5% (ECC4) par rapport à la masse précipité lors de ECC2, valeur de référence pour les tests antérieurs.



Figure 5.13 Précipitation de carbonate en fonction de concentration de Mg et CID. A) Tests à 80°C ; B) Tests à 100°C

Les tests réalisés lors de la variation de la concentration de Mg démontrent que l'augmentation de la teneur de cet ion dans la solution initiale présente un effet moins important sur le taux de précipitation comparativement à la variation du CID. Lorsque la concentration de Mg est augmentée, le rapport [CID]/[Mg] diminue. Dans ces essais, des augmentations de 25,5% entre ECC1 et ECC2 et de 6,9 et 17,0% entre ECC3 et ECC4 sont observées, comparativement à la masse précipitée lors de ECC2. Soit un taux de précipitation 2,1 fois inférieur à la valeur obtenue pour le même ordre d'augmentation de la concentration de CID.

Les tests effectués sous les mêmes concentrations à une température de 100°C ont présenté des différences de précipitation moins significatives par rapport à la variation de CID et de Mg²⁺. La masse de carbonate précipité en ECC4 lors de la variation de CID est 27,6% supérieure à celle obtenue lors de ECC2. Pour la variation de Mg²⁺, cela est de 18,2%. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Hänchen *et al.* (2008), où il est démontré qu'un faible ratio [Mg²⁺]/[CO₃²⁻] était plus efficace pour la précipitation des carbonates et permettait d'accélérer la transformation de l'hydromagnésite en magnésite.

L'effet de la variation de la concentration de chaque espèce (Mg²⁺ et CID) sur la précipitation du Mg et du C, ne peut être comparé que sur le taux de précipitation de l'espèce dont la concentration est constant dans la solution initiale. Le pourcentage de précipitation de Mg²⁺ à 80°C lors de ECC4 est de 58,1%, une augmentation de 21,8% lorsque [CID] = ECC2 est augmentée de 44,9%. D'autre part, le taux de carbone précipité augmente seulement de 5,7% avec une augmentation de 51,5% de [Mg²⁺] = ECMg 4. Ce rendement est maximisé à 77,0% à

 100° C pour [CID] = ECC4, et à 42,2% pour [Mg²⁺] = ECMg4. L'augmentation du taux de précipitation pour ces concentrations respectives par rapport à ECC2 et ECMg2 est de 23,1% et 9,5%. Les données comparatives de l'efficacité de précipitation de Mg et C sont rapportées au Tableau 5.7 ci-dessous.

Température	Δ[CID] _{initial} (M)	Mg précipité (%)	Écart	Δ[Mg ²⁺] _{initial} (M)	% C précipité (%)	Écart
	ECC 1	02,82	0,18	ECMg 1	15,91	0,14
Т 80	ECC 2	36,33	1,11	ECMg 2	21,17	0,68
	ECC 3	46,70	0,95	ECMg 3	23,44	0,53
	ECC 4	58,12	0,08	ECMg 4	26,83	0,31
	ECC 1	28,29	0,35	ECMg 1	21,98	0,51
Т 100	ECC 2	53,94	0,47	ECMg 2	32,71	0,20
	ECC 3	69,57	0,20	ECMg 3	39,47	1,09
	ECC 4	77,04	0,20	ECMg 4	42,23	0,24

 Tableau 5.7
 Effet de la concentration sur précipitation du magnésium et du carbone

Le fait que la sursaturation en CID soit plus favorable à la précipitation, peut être expliqué par l'arrangement spatiale des ions HCO_3^- et $CO_3^{2^-}$. Le carbone entouré par les trois atomes d'oxygène présentent une structure symétrique disposée dans un arrangement trigonal. Cette structure possède un grand rayon ionique pouvant réduire la couche d'hydratation de l'ion Mg^{2+} par compétition. En plus, l'augmentation de la concentration de carbone dissous engendre une diminution de la stabilité de l'eau, car les pôles négatifs de l'oxygène dans la structure des ions HCO_3^- et $CO_3^{2^-}$ attirent les hydrogènes des molécules d'eau formant des ponts d'hydrogènes. Pour attendre sa stabilité, les ions carbonates précipitent sous forme de MgCO₃ hydraté lorsque la saturation est atteinte.

D'une autre côté, malgré la plus grande probabilité des chocs effectifs entre le Mg^{2+} et les ions HCO_3^{-} et CO_3^{2-} lors de l'augmentation de la concentration de Mg^{2+} , celui-ci interagit plus facilement avec la paire d'électrons de la molécule d'eau polarisée en raison de sa charge positive. Pour cette raison, l'augmentation de la concentration de cet ion ne permet pas de hausser significativement le taux de précipitation.

Les interactions entre le Mg^{2+} et l'ion CO_3^{2-} sont plus fortes que celles avec le HCO_3^{-} . De plus, dans le cas des ions carbonatés, l'abondance de ces anions dans la solution, dont la charge

électronique est négative fait augmenter les proximités des ions de charge opposée et, par conséquent, les interactions électrostatiques entre les cations Mg^{2+} et les anions carbonatés seront plus fortes. Ceci permet d'augmenter le taux de précipitation avec la sursaturation de la solution en CID, notamment les espèces HCO_3^{-} et CO_3^{2-} .

5.2.5 Effet de la vitesse d'agitation le taux de précipitation

Les essais portant sur l'étude de la vitesse d'agitation n'ont pas démontré un effet significatif sur le taux de précipitation des carbonates. La masse moyenne de carbonate précipité varie de seulement de 2,1% lorsque la vitesse de rotation est doublée, et de 3,4% lorsque elle est triplée. Même si les résultats ont montré une légère augmentation de la précipitation, cette différence est négligeable. Le même constat est observé sur les pourcentages de précipitation de Mg et C (Tableau 5.8).

Agitation (rpm)	Carbonate (mg)	Mg précipité (%)	C précipité (%)	
150 (±5)	610,80	35,17	20,71	
	656,30	37,39	21,95	
	631,00	36,43	20,86	
300 (±5)	639,80	35,95	22,64	
	634,00	36,42	22,60	
	664,50	37,41	23,41	
450 (±5)	661,40	37,06	22,86	
	654,80	36,57	22,96	
	647,70	37,08	21,83	

 Tableau 5.8
 Comparaison des précipitations en fonction de la vitesse d'agitation – Système fermé

5.3 Validation des conditions optimales de précipitation sur la carbonatation minérale de la serpentine

5.3.1 Traitement et caractérisation chimique du résidu

Après la séparation magnétique, la masse de serpentine récupérée dans les fractions 1, 2 et 3 à partir 12,1 kg de résidu est de 5,3 kg. La densité spécifique de ces fractions est de 2,58 g.cm⁻³ et de 2,64 g.cm⁻³. Ces valeurs sont près des valeurs référencées pour les minéraux du groupe de la serpentine, dont la densité varie entre 2,55 et 2,74 g.cm⁻³ (Waples & Waples, 2004).

Les fractions denses, caractéristiques des minéraux magnétiques, ont été recueillies dans les réservoirs 4, 5, 6 et 7. La densité spécifique de la fraction 4 est de 3,74 g.cm⁻³ et celle résultant du regroupement des fractions 5, 6 et 7 est de 4,22 g.cm⁻³. Les masses récupérées dans chaque fraction, ainsi que leur densité sont exposées au Tableau 5.9.

Séparation magnétique	Masse (kg)	Densité (g.cm ⁻³)	Std dev
Fraction 1 et 2	1,69	2,58	0,0033
Fraction 3	3,63	2,64	0,0022
Fraction 4	0,08	3,74	0,0069
Fraction 5,6 et 7	0,06	4,22	0,0051

 Tableau 5.9
 Densité spécifique des fractions obtenues lors de la séparation sur table Wifley

Suite à la séparation magnétique, les fractions 2 et 3 ont été homogénéisées et broyées. Les paramètres de broyage employés ont permis d'obtenir une granulométrie moyenne de 28 μ m, dont 90% des particules (D₉₀) ont une taille inférieure à 81,41 μ m. La distribution de la taille des grains est rapportée dans le Tableau 5.10. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Pasquier (2013), dont la taille moyenne était de 28,4 μ m et la médiane de 10,3 μ m.

Distribution de la taille des particules	Moyenne (µm)	Écart-type
Taille médiane	11,89	2,44
Taille moyenne	28,84	4,22
Std dev	42,68	4,14
D ₁₀	1,49	1,04
D ₉₀	81,41	11,02

 Tableau 5.10
 Analyse granulométrique de résidu broyé

La composition chimique du résidu traité thermiquement exprimée en oxydes (Tableau 5.11) montre que le Mg est l'élément majeur dans le résidu. Les oxydes de magnésium (MgO) et de silicium (SiO₂) sont majoritaires avec respectivement 43,5 et 42,0% (p/p) de la composition chimique. Les oxydes de fer (Fe₂O₃) représentent 8,2% (p/p) du matériel. Ces trois oxydes représentent 93,7% (p/p) du résidu après les étapes de prétraitement.

Oxydes	Teneur (% p/p)
TiO ₂	0,12
Al ₂ O ₃	1,80
CaO	0,95
CuO	0,03
Fe ₂ O ₃	8,19
MgO	43,50
MnO	0,11
NiO	0,29
SiO ₂	42,01
Na ₂ O	0,52
Cr ₂ O ₃	0,29

 Tableau 5.11
 Composition chimique des fraction 2 et 3 du résidu après traitement thermique

5.3.2 Carbonatation minérale

5.3.2.1 Essais préliminaires

Les essais de carbonatation minérale en phase aqueuse ont été réalisés selon la méthodologie présentée par (Pasquier, 2014). Une pulpe contenant 15% de solides a été mise en contact avec le gaz contenant 18,2% de CO₂. Il en résulte une fraction liquide concentrée en Mg et en CID à partir de laquelle les carbonates sont précipités. Plusieurs séries de cuvée de gaz ont été traitées successivement pendant 15 min. La fraction liquide a été récupérée après deux cuvées de gaz et les carbonates ont été précipités pendant 30 min. La phase liquide a ensuite été mélangée à nouveau avec le solide précédemment utilisé pour quatre nouvelles cuvées de gaz. Dans un premier temps, les solutions issues de la carbonatation ont permis de valider la température et le temps de précipitation.

Lors des essais de carbonatation, l'efficacité du traitement du CO₂ était de 88,9% pour le traitement de la première cuvée de gaz. Lors du traitement de la deuxième cuvée de gaz, une diminution de 2,3% sur le rendement a été observée. Par la suite, l'efficacité a diminué significativement au fur et à mesure que le solide a été recirculé dans la carbonatation.

Les rendements à chaque cuvée de gaz sont rapportés au Tableau 5.12. Au sixième lot, l'efficacité a baissé à 28% (G6), soit une diminution de 60,9% de l'efficacité par rapport à G1. Les rendements moyens pour chaque étape complète de carbonatation (deux cuvées de gaz) sont également rapportés au Tableau 5.13.

Gaz	P _{gaz} entrée (psi)	P _{co2} entrée (psi)	P _{co2} sortie (psi)	CO₂ traité (%)	Ecart-type (%)
G 1	156,50	28,48	3,19	88,91	1,34
G 2	160,75	29,26	3,91	86,53	1,16
G 3	156,25	28,44	10,88	61,89	2,24
G 4	153,25	27,89	16,25	41,83	1,41
G 5	158,25	28,80	15,27	47,14	2,40
G 6	154,25	28,07	20,20	28,03	1,39

 Tableau 5.12
 Efficacité de la carbonatation minérale en fonction du nombre de cuvée de gaz sur le traitement d'un même résidu

Recirculation	P _{gaz} entrée (psi)	P _{co2} entrée (psi)	P _{co2} sortie (psi)	CO ₂ traité (%)	Ecart-type (%)
R1 = (G1 + G2)	158,63	28,87	3,55	87,72	2,60
R2 = (G3 + G4)	154,75	28,16	13,57	51,86	1,74
R3 = (G5 + G6)	156,25	28,44	17,74	37,59	1,25

 Tableau 5.13
 Efficacité moyenne de la carbonatation avec la recirculation du résidu et de l'effluent liquide

Le transfert de masse de CO_2 de la phase gazeuse à la phase liquide après les deux premières cuvées de gaz est de 0,71 ± 0,04 g. Ceci fourni un taux d'absorption de 8,2 mg CO_2 /g pulpe faisant baisser le pH de 10,5 à 7,7. Cependant, le bilan massique entre la masse de carbone inorganique à l'entrée de la carbonatation et celle dans la solution post-carbonatation indique qu'une moyenne d'environ 16,2% du C inorganique dilué initialement dans la phase liquide serait perdu lors de la filtration.

Cette perte fait baisser le rendement global de la carbonatation minérale de 87,7% à 71,5 \pm 2,2% pour R1. Ces pertes se produisent lors de la filtration. En effet, une couche épaisse de mousse produite par dispersion du gaz (le CO₂) à l'interface liquide a été observée. De plus, le pH de la solution augmente légèrement après la filtration (0,20 \pm 0,02).

Quant à la dissolution du magnésium, 14,4% du Mg contenu initialement dans le résidu est lixivié après le traitement des deux cuvées de gaz (R1). Lorsque le résidu est recirculé, le taux de dissolution diminue à 7,1% et à 3,7% respectivement après la quatrième et la sixième cuvée. Au bout de trois étapes complètes de carbonatation (R1 + R2 + R3), la lixiviation totale est de 25,2%. Les écarts ont été calculés pour quatre séries d'essais de recirculation. Les valeurs de la masse de Mg entrée dans le réacteur de carbonatation à partir du résidu et leurs dissolutions obtenues à chaque recirculation du solide sont rapportées au Tableau 5.14.

Recycle du solide	Mg _{entrée} carbonatation (mg)**	Mg dissous (mg)	Taux de lixiviation (%)	Ecart-type (%)
R1	2851,38	410,84	14,41	0,12
R2	2440,54	173,79	7,12	0,59
R3	2266,75	83,66	3,69	0,31

Tableau 5.14 Lixiviation du magnésium à chaque recirculation du résidu et du effluent liquide

** Masse initiale de Mg contenue dans de le résidu minier à chaque utilisation du résidu.

5.3.2.2 Validation de la recirculation de l'effluent liquide sur 15 cuvées de carbonatation

Les essais de carbonatation ont été effectués sur cinq différents solides. Ces derniers ont été recirculés trois fois, et la phase liquide post-précipitation, aussi appelé effluent liquide est recirculé 15 fois. L'analyse de l'effet de la recirculation sur la carbonatation a ainsi également été effectuée.

Lors de la recirculation, l'efficacité de la carbonatation n'est pas affectée. La répartition du carbone injecté dans le réacteur de carbonatation à chaque recirculation du solide (R1, R2 et R3) est rapportée aux Figures 5.14 A) et B). Celles-ci permettent de comparer le pourcentage de gaz non réagi et les pertes lors de la filtration pour les essais effectués avec et sans recirculation de l'effluent liquide. Le carbone dans le liquide représente l'efficacité réelle après soustraction des pertes lors de la filtration.



Figure 5.14 Répartition du carbone inorganique après la carbonatation : A) Essais avec recirculation de l'effluent liquide ; B) Essais sans recirculation de l'effluent liquide

La comparaison des deux graphiques montre que la recirculation de l'effluent liquide n'a pas d'effet significatif sur la dissolution du CO_2 . D'autre part, la dissolution du magnésium est légèrement améliorée. Lors des tests sans recirculation, le Mg lixivié pour les trois séries de réaction est de 24,1 ± 0,1%. Pour les mêmes conditions, avec recirculation de l'effluent liquide, la valeur moyenne de lixiviation pour cinq séries de carbonatation est de 25,6 ± 0,3%.

En revanche, la recirculation de l'effluent liquide engendre une légère augmentation de la concentration totale de carbone dissous et de Mg dans la phase liquide à chaque utilisation d'un nouveau solide. Les valeurs rapportées au Tableau 5.15 ne prennent pas en compte la recirculation du solide (le résidu), ni les pertes avec le volume d'eau retenu par le solide.

	Dissolution dans la carbonatation		Cumulatif (carbonatation + recirculation)		Augmentation avec l'apport liquide	
Recirculation solide	Mg lixivié (mg)	Carbone dissous (mg)	Mg total (mg)	Carbone total (mg)	Mg (%)	C _{total} (%)
Résidu 1 R1 - R.E.L	487,02	365,70	487,02	365,70		
Résidu 2 R1 - R.E.L	461,13	355,40	517,79	408,00	10,94	12,89
Résidu 3 R1 - R.E.L	482,95	362,26	543,14	416,10	11,08	12,94
Résidu 4 R1 - R.E.L	470,22	368,40	544,75	430,50	13,68	14,43
Résidu 5 R1 - R.E.L	477,77	428,31	554,52	495,10	13,84	13,49
Moyenne	475,82	376,01	529,44	423,08	12,39	13,44
Écart	(10,34)	(29,64)	(27,32)	(46,93)	(1,59)	(0,71)
Résidu 1 – S- R.E.L	487,51	397,80	487,51	397,80		

 Tableau 5.15
 Variation des espèces dissoutes lors de la carbonatation et l'augmentation du cumulatif avec la recirculation de la phase liquide

En termes de pourcentage, la recirculation de l'effluent liquide (R.E.L) a permis d'augmenter la masse de Mg dans la solution post-carbonatation d'environ 10,9% et celle de CID de 12,9% à partir de l'utilisation du deuxième solide. Cela monte à 13,8% et 13,5% respectivement, lorsque l'effluent liquide a été recirculé pour la treizième fois. Ce qui équivaut à la première carbonatation du Résidu 5 R1– R.E.L.

Les masses cumulées de Mg et de CID à l'entrée de la précipitation après chaque traitement complet du solide (Tableau 5.16) démontre que l'apport de matière par la recirculation de l'effluent liquide engendre une augmentation de ces espèces au fur et à mesure que l'effluent liquide est circulé. Néanmoins, pour le Solide 3, la concentration de CID est légèrement inférieure à celle observée pour le Solide 2. Cela pourrait être dû au fait qu'une partie des carbonates précipitent rapidement avant l'analyse de la solution en raison de la concentration élevée de la solution post-carbonatation en R1.

Résidu traité 3 fois	Recirculation E.F.L	Mg²+ cumulatif (mg)	∆ Mg²+ (%)	CID cumulatif (mg)	Δ CID (%)
Résidu A	S-R.E.L	881,02		762,02	
Résidu 1	3X	977,20	*	825,87	*
Résidu 2	3X	1012,12	3,45	880,36	6,19
Résidu 3	3X	1045,30	6,51	854,59	3,36
Résidu 4	3X	1045,96	6,57	902,79	8,52
Résidu 5	3X	1047,24	6,69	967,91	14,67
Cumulatif (5 résidus)	15X	5127,82	14,09	4431,51	14,02

 Tableau 5.16
 Influence de la recirculation de l'effluent liquide sur la concentration des espèces dissoutes à l'entrée de la précipitation – Cumulatif sur trois cuvées de carbonatation

*

Valeurs de référence pour le calcul de la variation de la concentration.

Un autre aspect à aborder est le comportement du pH. L'efficacité de la carbonatation, aussi bien que celle de la précipitation, sont dépendantes de ce paramètre. La Figure 5.15 montre que le pH n'a pas été affecté par la recirculation de l'effluent liquide. La variation est plus remarquable lors de l'emploi d'une eau pure (eau distillée) avec le résidu dans la première carbonatation, dont le pH est de 10,2. Pour les essais suivants, le pH varie du même ordre de grandeur, soit 1,15 point par rapport au Résidu 1 R1 - R.E.L, lorsque le liquide est recirculé avec un nouveau solide dans la carbonatation. De même que l'efficacité de la séquestration de CO₂ (dissolution) et la lixiviation du magnésium dans l'étape de carbonatation, le pH de la pulpe avant et après la carbonatation est également influencé par la composition du résidu et la disponibilité du Mg à la surface des grains. Cela est illustré par la diminution progressive du pH initial et du pH post-carbonatation à chaque trois séries successives de carbonatation sur le même solide.



Figure 5.15 Variation du pH en fonction de la recirculation du solide (3 fois) et de l'effluent liquide sur 15 séries de carbonatation

Tel que mentionné antérieurement, le pH de la pulpe post-précipitation diffère de celui mesuré après la séparation de la phase liquide du résidu. Cette différence est très faible pour le traitement des nouveaux solides et devient plus prononcée lorsque le solide est recirculé. Encore une fois, ces différences sont expliquées par la prédominance des espèces carbonatées dans la solution.

Lorsque le résidu est recirculé trois fois, le pH post-carbonatation descend à $6,4 \pm 0,1$, auquel la formation de HCO₃⁻ est moins importante, donnant lieu à la formation des espèces acides moins stables. À ce pH, les espèces carbonatées seraient réparties de façon équimolaire entre le H₂CO₃ et le HCO₃⁻. Cela signifie que 50% du carbone dissous se trouve sous forme d'acide. Tandis qu'à un pH = 7, la concentration en acide est réduite à seulement 5,2% et à 2,3% pour un pH égal à 8 (Fetter, 2014). Ceci confirme l'hypothèse de la libération du CO₂ lors de la filtration lorsque le même résidu est traité trois fois, faisant baisser l'efficacité réelle de carbonatation à 21 et 23% (R3) (Figure 5.16). Une fois le CO₂ libéré, la concentration des ions hydrogènes libres diminue ce qui fait remonter le pH légèrement. Le même comportement est observé lors des essais sans recirculation de l'effluent liquide (Figure 5.16).



Figure 5.16 Variation du pH lors de la carbonatation sur la recirculation du résidu avec eau distillée

5.3.3 Précipitation - validation du temps et de température avec la solution postcarbonatation (essais effectués dans le réacteur)

La précipitation des carbonates suite à l'obtention des solutions issues des premiers essais de carbonatation a permis de valider les résultats obtenus lors des essais effectués sur la solution synthétique. Les essais réalisés avec un temps de rétention de 30 et de 120 min confirment que la différence de précipitation pour les deux temps de rétention est négligeable. À 80°C, le taux de précipitation de Mg augmente de 6,2% lorsque le temps de rétention est augmenté de quatre fois. Cette différence est moins importante à 100°C (3,0%). Le même comportement est observé pour les variations du carbone minéralisé lors de la précipitation en fonction du temps (Tableau 5.17). Ceci permet de conclure qu'en effet, dans nos conditions de travail, le temps optimal est de 30 min.

Quant à la température, la comparaison des taux de précipitation en fonction de T80 et de T100 montre que l'augmentation de 20°C pourrait ne pas compenser l'élévation du taux de

précipitation, étant donné que la minéralisation du Mg augmente au maximum de 9,7% en 30 min et de 6,5% en 2 h.

Temps de séjour	Température (°C)	Mg précipité (%)	C précipité (%)	Vitesse de précipitation de Mg (mg.mL ⁻¹ . s ^{.1})
30 min	T 80	58,47 ± 0,68	44,56 ± 0,58	1,95E-03
	T 100	68,15 ± 1,34	49,93 ± 4,10	2,18E-03
120 min	T 80	64,63 ± 1,05	47,56 ± 0,58	5,37E-04
	T 100	71,11 ± 0,30	53,67 ± 3,23	5,79E-04

 Tableau 5.17
 Validation de l'efficacité de la précipitation des solutions post-carbonatation en fonction du temps de séjour et de la température

Vu qu'il existe une différence entre la cinétique de précipitation obtenue en T80 et T100, et cela ne doit pas être négligé sans une étude plus approfondie, des nouveaux essais ont été effectués, permettant de comparer encore une fois l'effet de la température. Néanmoins, cette fois-ci, les précipitations ont été réalisées après les trois cuvées de carbonatation avec la recirculation de l'effluent liquide et du résidu. Ceci a permis de mieux comprendre les différences d'efficacité, aussi bien que la cinétique de précipitation aux températures en question.

Les résultats rapportés à la Figure 5.17, montre qu'en effet, lors du premier lot de carbonatation, les précipitations à 100°C engendrent une augmentation de la masse de carbonate précipité de 9,0% par rapport à T80. Cependant, lors du deuxième et du troisième essais de carbonatation, les précipitations sont légèrement plus faibles que celles observées à 80°C. Cette inversion de l'efficacité est justifiée par le fait qu'à 80°C, la quantité d'ions Mg²⁺ et de HCO₃⁻ restant dans l'effluent liquide et recirculée dans les cuvées successives est plus importante. De ce fait, les concentrations initiales de R2 et de R3 lors des tests à 80°C, sont plus élevées, permettant ainsi de précipiter plus de carbonates qu'à 100°C. Ceci peut être constaté au Tableau 5.19. Les différences de précipitations obtenues entre T80 et T100 sont alors contrebalancées. Le cumulatif des trois cuvées de précipitation a démontré que la masse total de carbonate précipité pour les deux températures est similaire avec un écart de 3,39 mg sur la moyenne de T80 et de T100.


Précipitation (Recirculation du résidu et de l'E.L.)

Figure 5.17 Masse de carbonate précipitée avec la recirculation du résidu et de l'E.L. à 80°C et 100°C dans le système fermé

Malgré le fait que les masses de carbonate précipité soient égales, le taux de précipitation de Mg augmente de 14,6% et celui de C augmente de 4,5% à 100°C pour le cumulatif des trois cuvées de précipitation (Σ R1-R3) (Tableau 5.18). Toutefois, les pertes de carbone lors de la précipitation à T100 sont près de trois fois supérieures à celles obtenues à T80. C'est-à-dire, 20,3% du carbone inorganique de la solution initiale est perdu lors de la précipitation à 100°C, alors qu'à 80°C les pertes sont limitées à 7,3%. Les vitesses de précipitation de la masse de Mg et de carbonate précipité sont rapportées au Tableau 5.19.

Essai	T (°C)	C entrée (mg)	C précipité (%)	C perdu (%)	Mg entrée (mg)	Mg précipité (%)	pH initial	pH final
R1	80	262,55	43,28	0,31	357,80	52,54	7,9	7,4
R2	80	243,80	30,50	11,01	282,55	42,66	7,5	7,3
R3	80	176,55	24,23	12,42	194,17	35,42	7,5	7,4
R1	100	280,57	47,54	13,94	351,66	66,60	7,9	7,1
R2	100	226,89	32,40	26,93	237,19	55,37	7,7	7,1
R3	100	140,45	29,30	22,11	150,68	50,08	7,5	7,3
∑ R1-R3	80	682,89	33,79	7,28	834,52	45,14	7,66*	7,35*
∑ R1-R3	100	647,92	38,29	20,25	739,53	59,73	7,66*	7,16*

Tableau 5.18Conditions à l'entrée de la précipitation et pourcentages de Mg et de C précipités à
la fin du temps de séjour (30 min)

**Moyenne du pH des solutions obtenues avec les trois cuvées de carbonatation (pH post-filtration).

Essais	Température (°C)	Vitesse de précipitation de Mg (mg.mL ⁻¹ .s ⁻¹)	Vitesse de précipitation de carbonate (mg.mL ⁻¹ .s ⁻¹)
R1	80	1,72E-03	7,35E-03
R2	80	1,10E-03	4,76E-03
R3	80	6,27E-04	2,71E-03
R1	100	2,02E-03	8,14E-03
R2	100	1,11E-03	4,31E-03
R3	100	6,40E-04	2,42E-03
Moyenne	80	1,15E-03	4,94E-03
Moyenne	100	1,26E-03	4,96E-03

 Tableau 5.19
 Vitesse de précipitation de Mg et de carbonate en fonction de la température

Afin d'éviter des pertes élevées de carbone dissous par l'effet de la température, il est plus prudent de travailler à température de 80°C au lieu de 100°C, car les pertes de CO₂ par rapport à l'entrée dans la carbonatation seront minimisées.

5.3.4 Essais effectués dans le cristallisoir (système semi-ouvert) avec recirculation de l'effluent liquide sur 15 boucles de précipitation

Les essais de précipitation dans le cristallisoir ont été réalisés suite à chaque étape de carbonatation lors du traitement des cinq résidus, dont le solide est carbonaté trois fois. Au total, 15 essais de précipitation ont été effectués avec la recirculation de l'effluent liquide. Les résultats ont été comparés avec des essais sans recirculation de l'effluent liquide afin de déterminer son impact sur le rendement de la précipitation. Les carbonates ont été récupérés seulement après chaque trois lots de précipitation. Cela équivaut au traitement de chaque résidu.

Lors de la précipitation, il est possible d'évaluer le rendement de la carbonatation pour chaque lot à partir des valeurs des concentrations à l'entrée et à la sortie de la précipitation. Étant donné que les variations de l'enlèvement de Mg ne changent pas significativement en fonction du résidu traité, les résultats seront présentés initialement pour les moyennes des précipitations issues de chaque traitement des cinq résidus.

L'enlèvement du Mg a été déterminé après 30 min de précipitation à une température de 80°C. Selon ces résultats, la recirculation de l'effluent liquide n'aurait pas affecté l'efficacité d'enlèvement de magnésium pour les essais de précipitation des premiers lots de traitement des résidus (R1), pour lesquels l'efficacité d'enlèvement est maximisée à 80%. Le rendement diminue lorsque les concentrations des ions Mg²⁺ et de HCO₃⁻ à l'entrée du cristallisoir sont plus faibles. Ainsi, lors du deuxième lot (R2), le taux d'enlèvement diminue à 74%. Néanmoins, il est possible d'observer une sensible augmentation du taux de précipitation pour les essais effectués avec R.E.L. Lorsque la précipitation a été effectuée sur la solution résultant de la troisième carbonatation du résidu (R3), une augmentation de 11,6% du taux de précipitation de Mg a été observée pour les essais dont l'effluent liquide a été réutilisé. Ceux-ci sont représentés à la Figure 5.18.



Figure 5.18 Comparatif de l'effet de la recirculation de l'effluent liquide (R.E.L) sur le taux d'enlèvement de Mg

Néanmoins, vu que les précipités ont été accumulés dans le cristallisoir, le bilan massique de Mg et de C a été calculé en fonction du cumulatif des trois lots de précipitation. Dans ce cas, le taux de conversion de Mg²⁺ en carbonate rapporté à la Figure 5.19 A), est en moyenne de 73,1 ± 2,1% de la totalité de Mg introduit dans le cristallisoir. Ces résultats ont été obtenus par le rapport massique de Mg précipité dans le carbonate et de Mg à l'entrée de la précipitation. La différence entre le bilan massique moyen et le taux d'enlèvement de 2% est dû au fait que le rapport massique prend en compte la masse totale de carbonate, laquelle est récupérée seulement au bout des trois lots de précipitation. De ce fait, l'adsorption des ions Mg²⁺ et HCO₃⁻ continue à se produire à la surface des carbonates pendant que le cristallisoir est plongé dans le bain-marie avant l'introduction d'une nouvelle solution. Sur l'ensemble des résultats, la recirculation de l'effluent liquide n'a pas d'effet significatif sur le taux de minéralisation de Mg et C. Par contre, il semblerait que les pertes de CO₂ soient légèrement augmentées avec la recirculation du liquide (Figure 5.19 B).

Les variations observées sont dues à la difficulté de maintenir la température du bain-marie constante tout au long des essais de précipitation. Même si ces variations sont minimes, de l'ordre de 3°C maximum, il est possible que cela ait une influence sur le rendement global étant donné que les carbonates demeurent dans le cristallisoir pendant un temps moyen de (4 h 40 min ± 10 min), en raison des successives étapes de carbonatation, de la filtration,

93

stabilisation de la température, refroidissement de la solution post-précipitation et échantillonnage.





Figure 5.19 Comparatif de l'efficacité de la précipitation dans le cristallisoir avec et sans recirculation de l'effluent liquide : A) Répartition du magnésium ; B) Répartition du carbone

Cependant, la masse de carbonate est récupérée après les trois lots pour les essais réalisés sans recirculation de l'effluent liquide est plus faibles. Cela est dû au fait que le cumulatif de Mg²⁺

et de CID pour les trois cuvées à l'entrée de la précipitation sont respectivement d'environ 9,8% et 7,7% plus faibles que dans les essais effectués avec R.E.L.



Précipitation par résidu traité

Figure 5.20 Évolution de la masse de carbonate précipité pour le cumulatif du traitement de chaque résidu avec et sans la recirculation de l'effluent liquide (S-R.E.L)

Les travaux de Kemache *et al.* (2016) ont démontré que le rendement de la précipitation de Mg à des températures inférieures à 40°C sur 6 h avait augmenté de 47,0% avec la recirculation du liquide. Cependant, dans ce cas, puisque le rendement après la première cuvée est faible (28,3%), la recirculation de l'effluent liquide engendre une plus importante augmentation de la concentration des espèces dissoutes à l'entrée de la précipitation. Lors du troisième lot, la masse de Mg initiale est trois fois supérieure et celle du CID et près de deux fois supérieure à celle des essais sans recirculation du liquide. Ceci fait doubler le taux de précipitation. Dans la présente recherche, la faible influence de la recirculation du liquide est expliquée par le fait que la température exerce une influence plus importante sur la précipitation que l'apport des ions, qui, dans ce cas, est limitée à un maximum de 13%.

Quant à la performance du cristallisoir par rapport aux précipitations dans le réacteur fermé, il est possible d'observer une augmentation d'environ 30% du taux de précipitation de Mg²⁺ pour les essais effectués dans le cristallisoir.

		p			
Système de précipitation	Recirculation E.F.L	Mg ²⁺ cumulatif (mg) _{entrée}	CID _{total} cumulatif (mg) _{entrée}	Carbonate ppté (mg) _{sortie}	Taux de Mg ppté (%)
Cristallisoir	S-R.E.L	881,02	762,02	2641,54	74,38
Cristallisoir	3 X	977,20	825,87	2944,55	74,64
Réacteur	3 X	834,52	682,89	1761,30	45,14

Tableau 5.20 Comparatif de l'efficacité de cristallisoir avec et sans recirculation de l'effluent liquide et de sa performance par rapport au réacteur fermé (Valeur pour le cumulatif de trois lots de précipitation)

La capacité moyenne de stockage du magnésium et du carbone est déterminée pour le procédé de carbonatation minérale et de la précipitation ainsi développés. Le calcul est effectué par le rapport entre la masse de Mg et C minéralisé lors de la précipitation et la masse totale de Mg dans le résidu et de C dans le gaz introduit dans le réacteur de carbonatation. Après les trois cuvées de carbonatation, suivies de la précipitation, $20,1 \pm 0,7\%$ du Mg est transformé en carbonate. Pour les essais sans recirculation, le stockage de Mg était de $16,9 \pm 0,8\%$. Quant au stockage du CO₂, le C à l'entrée de la carbonatation convertie en carbonate est de $34,6 \pm 1,7\%$ avec R.E.L et de $29,2 \pm 2,3\%$ pour les essais sans R.E.L. Ces valeurs reflètent l'efficacité réelle du procédé de carbonatation pour les six cuvées de gaz traitées. La quantité moyenne de carbonate produite au bout de ces expériences est de $0,50 \pm 0,02$ g carbonate/g CO₂ introduit dans la carbonatation. La capacité de stockage de CO₂ est de $0,080 \pm 0,003$ g CO₂/g de résidu.

L'analyse du liquide récupéré lors de la condensation de la vapeur d'eau après les trois cuvées de précipitation n'a pas démontré une présence significative de carbone dissous. Les concentrations détectées ont été de seulement $4,56 \pm 0,94$ mg.L⁻¹. À titre de comparaison, la concentration de carbone dissous dans l'eau déminéralisée est inférieure à la limite de détection, soit 0,05 mg.L⁻¹. Cela signifie qu'une partie du CO₂ libéré lors de la précipitation aurait été dissoute dans les vapeurs condensées.

La recirculation du liquide lors de la carbonatation a permis de réduire la consommation totale d'eau de 72,8%. Lors des premiers lots, près de 50% d'eau introduite dans le cristallisoir est recyclé dans la carbonatation, l'autre moitié est retenue dans le cristallisoir avec les carbonates précipités. Lors du troisième lot, 90% du volume d'eau introduit est récupéré. Cette augmentation est due au fait que la masse de carbonate précipitée est moins importante. De ce fait, la capacité de rétention d'eau devient plus faible, car les surfaces d'adsorption sont moins abondantes.

La composition chimique des carbonates déterminée par l'analyse des cations métalliques à l'ICP-AES montre que les carbonates obtenus dans le procédé présent une haute pureté. La teneur de Mg sur 26 éléments est de 96,8 ± 0,3%. Le contaminant le plus abondant est le Si dont sa teneur est de 1,34 ± 0,34%. La recirculation de l'effluent liquide n'a pas d'influence sur la pureté du produit ainsi obtenu. Un échantillon de carbonate commercial identifié comme magnésite a été analysé afin de comparer la pureté de notre produit avec celui commercialisé. Les résultats montrent que les carbonates obtenus dans le procédé INRS avec la carbonatation des résidus de serpentine présentent une pureté légèrement plus élevée que celle de l'échantillon commercial (95,92%) dont les impuretés majoritaires sont le Si et le Zn (2,37%). Les proportions d'oxydes sont calculées à partir de la comparaison de ces données et de l'analyse de carbone volatil avec les valeurs théoriques pour la hydromagnésite. Les valeurs sont similaires aux valeurs théoriques de l'hydromagnésite rapportés au Tableau 5.21. La teneur des oxydes de magnésium est légèrement plus faible que la valeur de référence en raison de la présence des impuretés.

Essais	Mg (%)	C (%)	MgO (%)	CO₂ (%)	H ₂ O (%)
Résidu 1	24,83	10,12	41,16	37,08	21,76
Résidu 2	24,80	10,21	41,12	37,41	21,47
Résidu 3	24,85	10,11	41,21	37,06	21,73
Résidu 4	25,00	10,21	41,45	37,42	21,13
Résidu 5	25,12	10,25	41,64	37,58	20,78
Moyenne	24,92	10,18	41,32	37,31	21,37
Sans R.E.L	24,40	10,16	40,46	37,24	22,30
Commercial	24,42	10,32	40,48	37,83	21,69
Hydromagnésite*	25,99	10,27	43,09	37,64	19,26

Tableau 5.21 Composition chimique des carbonates issus du procédé avec R.E.L et sans R.E.L

Valeur théorique utilisée comme référence pour déterminer la composition (Barthelmy, 2012).

Les analyses de DRX (Figure 5.21) et l'image de la morphologie des carbonates (Figure 5.22) confirment que les carbonates produits sont de l'hydromagnésite (Hy) $[Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4]$ précipitée sous forme d'agrégat lamellaire. L'identification des pics des diffractogrammes montrent que les carbonates présentent deux autres phases mineures dont les pics sont caractéristiques de dolomite (Do) (CaMg(CO_3)_2 et de calcite (CaCO_3). Des morphologies et des

signaux de diffraction similaires sont observés par Ballirano *et al.* (2013) et Montez (2014) pour l'identification de l'hydromagnésite.



Figure 5.21 Diffractogramme du carbonate. R.E.L -1.1 -1.3 (3 cuvées de carbonatation du 1e résidu) R.E.L 5.1-5.3 (3 cuvées de carbonatation du 5e résidu-15 recirculation du liquide). Sans R.E.L 1.1-1-3 (3 cuvées de carbonatation sans recirculation du liquide)



Figure 5.22 Image au MED en électrons rétrodiffusés des carbonates obtenus avec R.E.L. (4000X)

CHAPITRE VI

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur l'étude de la précipitation des carbonates de magnésium, la dernière étape de la carbonatation minérale en phase aqueuse des résidus de serpentine. Le but du projet est de trouver les conditions les plus favorables permettant d'améliorer le rendement de la précipitation en réduisant le temps de la réaction de précipitation.

Les modélisations effectuées à l'aide d'un outil de calcul thermodynamique ont permis de comprendre le comportement du système et la spéciation des ions Mg²⁺ et HCO₃⁻ sur les différentes températures éprouvées lors de la précipitation.

Les expériences conduites à échelle laboratoire ont montré que la température est le paramètre le plus important pour accélérer la cinétique de précipitation des carbonates de magnésium. L'augmentation de la température de 40°C à 100°C a permis d'élever 26 fois le taux de précipitation des carbonates à partir des premières 15 min suite à la stabilisation de la température, dont le rendement était de 53,9%. Le rendement de la précipitation, représenté le plus souvent par le taux de minéralisation de Mg²⁺, atteint le maximum de 64% dans les essais conduits en système fermé à 100°C.

La sursaturation créée par l'effet de l'évaporation de l'eau de la solution est considérée le deuxième facteur dominant la cinétique de précipitation. Dans les essais en système ouvert, ce phénomène permet d'atteindre une précipitation complète en seulement 2 h. Cependant, il faut souligner que malgré le fait que dans ces essais la précipitation soit complète, les carbonates ainsi précipités ne possèdent pas un arrangement cristallin très défini. Ce qui révèle la nécessité d'une étude sur le temps de maturation des carbonates afin d'avoir des produits bien cristallisés.

Le temps de séjour et la température à laquelle la réaction est soumise engendrent aussi un effet inverse sur le rendement d'un procédé de séquestration de CO₂ par la méthode en question. L'augmentation de la température surtout à des temps prolongés régénère le CO₂ initialement dissous lors de la carbonatation. Dans les essais effectués en système fermé, 19,2% du carbone inorganique introduit dans le réacteur à partir de la solution est perdu sous forme de CO₂. Dans le système ouvert, cette valeur s'élève à 35,2% pour le rendement de 98,9% d'enlèvement du magnésium.

L'effet de l'ensemencement et de la vitesse d'agitation n'ont pas influencé le taux de précipitation. La réalisation des essais en atmosphère de CO₂ sous une pression de 1 bar n'a pas été efficace dans notre procédé de précipitation. La dissolution du CO₂ engendre une baisse du pH du milieu rendant les ions HCO₃⁻ moins disponibles, faisant diminuer ainsi le taux de précipitation. Pour réduire ces effets indésirables, il est nécessaire de tamponner le milieu, ou bien d'ajouter une base à des concentrations prédéfinies permettant de contrebalancer la formation de l'ion hydrogène.

Les essais sur l'effet de la concentration des espèces d'intérêt (le Mg^{2+} et le carbone inorganique dissous) ont montré que la sursaturation de solution en ions HCO_3^- améliore le taux de précipitation du Mg de 21,8% lorsque la concentration initiale de CID est doublée. Néanmoins, étant donné que dans notre procédé ces ions proviennent de la dissolution du CO_2 , il serait nécessaire l'additionner un agent alcalinisant comme l'hydroxyde de sodium pour ramener le pH à un niveau tolérable pour les précipitations (supérieur à 7), ce qui augmenterait davantage le coût du procédé.

Les essais réalisés sur les solutions issues du procédé de carbonatation minérale ont permis de valider les températures et le temps de séjour pour les conditions réelles. Finalement, la température de 80°C et temps de séjour de 30 min sont jugés comme optimaux pour les précipitations en système fermé, puisque la variation du taux de précipitation de Mg et de C observée lorsque les conditions ont été altérées à 100°C et 120 min ne permet pas d'augmenter significativement le rendement.

Les tests effectués dans le cristallisoir (système semi-fermé) ont permis d'augmenter le taux de minéralisation du Mg de 30% par rapport aux tests effectués dans le réacteur fermé. Dans ces conditions, le rendement global de la carbonatation pour la conversion du CO₂ gazeux en carbone minéralisé est de 34,6%. Bien que cette valeur semble faible, ces essais ont permis de réduire le temps de précipitation de 36 fois assurant un taux de précipitation de Mg et de C moyen de 73% et 65% respectivement dans seulement 30 min.

Cependant, il est possible que l'augmentation du débit de sortie des vapeurs et du diamètre du cristallisoir permettant une plus grande surface de libération des molécules d'eau puisse améliorer le rendement de la précipitation. Finalement, la minimisation des pertes de CO₂ lors de la précipitation au moyen d'un système de récupération de CO₂ et de la réinjection du gaz récupéré dans l'étape de carbonatation est nécessaire afin d'augmenter l'efficacité globale du procédé.

RÉFÉRENCES

- Bales RC & Morgan JJ (1985) Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(11):2281-2288.
- Ballirano P, De Vito C, Mignardi S & Ferrini V (2013) Phase transitions in the MgCO2H2O system and the thermal decomposition of dypingite, Mg5(CO3)4(OH)2·5H2O: Implications for geosequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology* 340:59-67.
- Béarat H, McKelvy MJ, Chizmeshya AV, Gormley D, Nunez R, Carpenter R, Squires K & Wolf GH (2006) Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation: role of passivating layer formation. *Environmental science & technology* 40(15):4802-4808.
- Beaudoin G (2003) La troisième voie pour le Protocole de Kyoto : la séquestration du carbone : Consultation générale sur la mise en oeuvre du Protocole de Kyoto au Québec. Département de géologie et de génie géologique, Faculté des sciences et de génie, Université Laval :15p.
- Beaulieu C (2017) Réaction de Squestration du CO2 à la Cheminée dans l'Industrie du Fer par Carbonatation Minérale de Résidus Miniers avec Utilisation d'Acide Pour Amorcer la Dissolution du Fer. Mémoire de maîtrise en Science de la Terre, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, QC, Canada, 133p.
- Bodénan F, Bailly L, Piantone P, Seron A & Touzé S (2006) Carbonatation minérale Potentiels in et ex-situ, analyse bilantielle et expérimentations en laboratoire. Rapport BRGM RP54781-FR. :45 p.
- Canadella JG, Quéré CL, Raupacha MR, Fielde CB, Buitenhuisc ET, Ciaisf P, Conwayg TJ, Gillettc NP, Houghtonh RA & Marlandi G (2007) Contributions to accelerating atmospheric CO2 growth from economic activity, carbon intensity, and efficiency of natural sinks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104(47):18866-18870.
- CCNUCC (2014) Rapport de la Conférence des Parties sur sa dix-neuvième session, tenue à Varsovie du 11 au 23 novembre 2013. Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques. FCCC/CP/2013/10/Add.3:54p.
- Chen Z-Y, O'Connor WK & Gerdemann SJ (2006) Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results. *Environmental Progress* 25(2):161-166.
- Chisti Y (2007) Biodiesel from microalgae. *Biotechnol Advences* 25(3):294-306.
- Chrsit CL & Hostetler PB (1970) Studies in the system MgO-SIO2-CO2-H2O (II): The activity product constant of magnesite. *American Journal of science* 268:439-453.
- Deelman J (2001) Breaking Ostwald's rule. Chemie Der Erde-Geochemistry 61(3):224-235.
- Dimet C (2016) Séquestration du CO2 Issu de l'Industrie du Fer par Carbonatation Minérale de Résidus Miniers et de Roches Mafiques : le Cas de l'Hématite et de la Fayalite. Mémoire de maîtrise en Science de la Terre, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, QC, Canada, 157p.
- DOE (2008) Carbon Cycling and Biosequestration Integrating Biology and Climate Through Systems Science. U.S. Department of Energy Office of Science Office of Biological and

Environmental Research (Carbon Cycling and Biosequestration Workshop Report: <u>http://genomicsgtl.energy.gov/carboncycle/</u>).

- 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.
- Environnement Canada (2014) Tendances en matière d'émissions au Canada. *Environnement Canada*. :82p.
- Environnement Canada (2016a) Indicateurs canadiens de durabilité de l'environnement : Émissions de gaz à effet de serre à l'échelle mondiale. *Environnement et Changement climatique Canada. Disponible à : <u>www.ec.gc.ca/indicateurs-indicators/default.asp?lang=fr&n=54C061B5-1</u>. Consulté le 16 mars 2017.*
- Environnement Canada (2016b) Programme de déclaration des émissions de gaz à effet de serre par les installations : aperçu des émissions déclarées pour 2014. *Environnement et Changement climatique Canada. Disponible à : <u>www.ec.gc.ca/ges-ghg/default.asp?lang=Fr&n=040E378D-1</u>. Consulté le 16 mars 2017.*
- Fetter JCW (2014) Applied Hydrogeology. *Pearson Education Limited, United States of America* 4th Ed.:615p.
- Gautier Q (2012) Cinétiques de précipitation de minéraux carbonatés magnésiens, influence de ligands organiques et conséquences pour la séquestration minérale du CO2. *Thèse de doctorat en Science Engénierie et Environnement ('Université Paris-Est, France)*:270p.
- 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* 138:1-20.
- Gerdemann SJ, O'connor WK, Dahlin DC, Penner LR & Rush H (2007) Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Environ. Sci. Technol* 41(7):2587-2593.
- Ghacham AB (2016) Séquestration Minérale Directe du CO2 par des Matériaux Calciques. Thèse de doctorat en sciences de la terre, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau Terre Environnement. Québec, QC, Canada. 214p.
- Giammar DE, Bruant RG & Peters CA (2005) Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology* 217(3-4):257-276.
- GIEC (2005) Piégeage et stockage du dioxyde de carbone. Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat :66p.
- 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 [Sous la direction de l'équipe de rédaction principale, . *R.K. Pachauri et L.A. Meyer, GIEC, Genève, Suisse* :161 p.
- Gorset O, Johansen H, Kihle J, Munz IA & Raaheim A (2010) Method for Industrial Manufacture of Pure MgCO3 From an Olivine Containing Species of Rock. *United States Patent US 7,682,589 B2*.
- Guthrie GDJ, Carey JW, Bergfeld D, Byler D, Chipera S & Ziock H-J (2001) Geochemical Aspects of the Carbonation of Magnesium Silicates in an Aqueous Medium. *ResearchGate* :15p.

- Hänchen M, Prigiobbe 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.
- Hansen J, Sato M & Ruedy R (2012) Perception of climate change. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109(37):E2415-E2423.
- IPCC (2015) Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change. Part of the Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. :161p.
- Jolicoeur C & Duchesne D (1981) Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibers: evidence for matrix effects. *Canadian Journal of Chemistry* 59(10):1521-1526.
- Jones AG (2002) Crystallization Process Systems. Butterworth-Heinemann, Oxford :355p.
- Kawagucci S, Chiba H, Ishibashi J-I, Yamanaka T, Toki T, Muramatsu Y, Ueno Y, Makabe A, Inoue K, Yoshida N, Nakagawa S, Nunoura T, Takai K, Takahata N, Sano Y, Narita T, Teranishi G, Obata H & Gamo T (2011) Hydrothermal fluid geochemistry at the Iheya North field in the mid-Okinawa Trough: Implication for origin of methane in subseafloor fluid circulation systems. *Geochemical Journal* 45:109 - 124.
- 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.
- Kinnard C, Zdanowicz CM, Fisher DA, Isaksson E, de Vernal A & Thompson LG (2011) Reconstructed changes in Arctic sea ice over the past 1,450 years. *Nature* 479(7374):509.
- Kittrick J & Peryea F (1986) Determination of the Gibbs free energy of formation of magnesite by solubility methods. *Soil Science Society of America Journal* 50(1):243-247.
- Klein J-P, Boistelle R & Dugua J (1994) Cristallisation industrielle Aspects pratiques. *Techniques de l'engenieur. Réf. : J2788.*
- Krevor SC & Lackner KS (2009) Enhancing process kinetics for mineral carbon sequestration. Energy Procedia 1(1):4867-4871.
- Li W, Li W, Li B & Bai Z (2009) Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO2 sequestration by mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design* 87(2):210-215.
- Maroto-Valer MM, Fauth DJ, Kuchta ME, Zhang Y & Andrésen JM (2005) Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO2 sequestration. *Fuel Processing Technology* 86(14-15):1627-1645.
- Martin C (1977) The thermal decomposition of chrysotile. *Mineralogical Magazine* 41(320):453-459.
- Martinez E (1961) The Effect of Particle Size on the Thermal Properties of Serpentine Minerals. *The American Mineralogist* 46:901-912.
- MDDELCC (2014) Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2011 et leur évolution depuis 1990. Québec, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction des politiques de la qualité de l'atmosphère, 20p.

- MDDELCC (2015) Cible de réduction d'émissions de gaz à effet de serre du Québec pour 2030. *Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques* :58 p.
- MDDELCC (2016) Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2014 et leur évolution depuis 1990. *Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte Contre les Changements Climatiques. Gouvernement du Québec* :32p.
- Montez HG (2014) Magnesite and hydromagnesite preparation process. Patent EP 2 692 691 A1 (France) Attribué le 5 févr. 2014.
- Mouedhen I (2015) Piégeage industriel du dioxyde de carbone via le processus de carbonatation minérale indirecte en phase aqueuse des résidus miniers ultrabasiques : cas de la serpentinite. *Mémoire de maîtrise en science de la terre, Intitut National de Recherche Scientifique, Québéc, QC, Canada* :173p.
- Mullin JW (2001) Crystallization. Butterworth-Heinemann (Oxford, England) (4th ed):612p.
- O'Grady D (2014) Cristallisation et précipitation : Développer un procédé efficace. *Mettler-Toledo AutoChem, Columbia, USA* :16 p.
- Pan S-Y, Chang EE & Chiang P-C (2012) CO2 Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications. *Aerosol and Air Quality Research* 12:770–791.
- Pasquier L-C (2014) Procédé de piégeage du CO2 industriel par carbonatation minérale de résidus miniers silicatés (serpentinite) et valorisation des sous-produits. *Thèse de doctorat en sciences de la terre (Université du Québec/Institut National de la Recherche Scientifique -Centre Eau Terre Environnement*) :250p.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO2 capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied Geochemistry* 50:66-73.
- Pasquier LC, Mercier G, Blais JF, 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. *Environ Sci Technol* 48(9):5163-5170.
- Pronost J, Beaudoin G, Tremblay J, Larachi Fca, Duchesne J, Hébert R & Constantin M (2011) Carbon sequestration kinetic and storage capacity of ultramafic mining waste. *Environmental science & technology* 45(21):9413-9420.
- Reeve DA (2000) Le captage et le stockage des émissions de dioxyde de carbone : Un outil précieux pour le Canada dans le contexte du Protocole de Kyoto. *RNCan (NRCan-00-0195). Bureau de recherche et de développement énergétiques, Ressources naturelles Canada, Ottawa (Ontario), Canada.*
- Romanov V, Soong Y, Carney C, Rush GE, Nielsen B & O'Connor W (2015) Mineralization of Carbon Dioxide: A Literature Review. *ChemBioEng Reviews* 2(4):231-256.
- Saldi G (2009) Les cinétiques de dissolution et de précipitation de la magnésite aux conditions hydrothermales. *Thèse de doctorat en Applied geology. Université Paul Sabatier Toulouse III*:242p.
- Sander R (1999) Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. *version 3. Air Chemistry DepartmentMax-Planck Institute of Chemistry. Disponible à : <u>http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html</u>.*

- Sander R (2015) Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15(8):4399-4981.
- Sanna A, Uibu M, Caramanna G, Kuusik R & Maroto-Valer MM (2014) A review of mineral carbonation technologies to sequester CO2. *Chemical Society reviews* 43(23):8049-8080.
- Sipilä J, Teir S & Zevenhoven R (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review update 2005–2007. *Åbo Akademi University Faculty of Technology Heat Engineering Laboratory* :59p.
- Sudhakar K, Suresh S & Premalatha M (2011) An overview of CO2 mitigation using algae cultivation technology. *Int J Chem Res* 3(3):110-117.
- Swanson EJ, Fricker KJ, Sun M & Park AH (2014) Directed precipitation of hydrated and anhydrous magnesium carbonates for carbon storage. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 16(42):23440-23450.
- Thibault Y (2011) Caractérisation minéralogique d'échantillons de surface de résidus miniers produits par l'extraction du chrysotile dans la région de Thetford Mines (Québec). *Rapport de la division LMSM 11-008(TR). Laboratoire des mines et des sciences minérales de CANMET. Ressources naturelles Canada* :86p.
- Trittschack R (2013) Dehydroxylation kinetics of the serpentine group minerals. Département de Géosciences, Sciences de la Terre, Universität Freiburg in der Schweiz, Suisse, 135p. *GeoFocus* 34.
- UQCN (2002) Projet de centrale à cycle combiné du Suroît à Beauharnois par Hydro-Québec. Union québécoise pour la conservation de la nature. Bureau d'audiences publiques sur l'environnement :13p.
- Veillette M, Chamoumi M, Nikiema J, Faucheux N & Heitz M (2012) Production of Biodiesel from Microalgae. Chemical Engineering and Biotechnological Engineering Department. Université de Sherbrooke Canada. ISBN: 978-953-510392-9, InTech, Available from: <u>http://www.intechopen.com/books/advances-in-chemicalengineering/production-ofbiodiesel-using-triglycerides-from-microalgae</u>.
- Velea S, Dragos N, Serban S, Ilie L, Stalpeanu D, Nicoara A & Stepan E (2009) Biological sequestration of carbon dioxide from thermal power plant emissions, by absorbtion in microalgal culture media. *Romanian Society of Biological Sciences* 14(4):4485-4500.
- Waples DW & Waples JS (2004) A Review and Evaluation of Specific Heat Capacities of Rocks, Minerals, and Subsurface Fluids. Part 1: Minerals and Nonporous Rocks. *Natural Resources Research* Vol. 13(No. 2):97-122.
- 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.
- Zhu B, Chen G, Cao X & Wei D (2017) Molecular characterization of CO2 sequestration and assimilation in microalgae and its biotechnological applications. *Bioresource Technology* 244(Part 2):1207-1215.