

**ASPECTS THERMODYNAMIQUES ET ENERGETIQUES DU PROCEDE DE
CARBONATATION MINERALE UTILISANT LES RESIDUS MINIERES DE SERPENTINE**Par
Ilies TebbicheThèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor, Ph.D. en Sciences de la Terre

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Monsieur Jasmin Raymond INRS-EET, Université du Québec, Québec
Examineur externe	Monsieur Faical Larachi Université Laval, Québec
Examineur externe	Monsieur Marzouk Benali CanmetÉNERGIE, Varennes
Directeur de recherche	Monsieur Louis-César Pasquier INRS-EET, Université du Québec, Québec
Co-directeurs de recherche	Monsieur Guy Mercier INRS-EET, Université du Québec, Québec
	Monsieur Jean-François Blais INRS-EET, Université du Québec, Québec
	Madame Sandra Kentish Dept. Chemical and Biomolecular Engineering University of Melbourne, Australie

À ma mère,

Mon père,

Sarah,

Houcine et Salah

*“Now this is not the end. It is not even the beginning of the end. But it
is, perhaps, the end of the beginning”*

Winston Churchill

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je souhaite remercier ma mère de qui j'ai toujours été fier et admiratif et qui continue toujours de me fasciner par sa détermination et son positivisme. Je lui dois sûrement, entre autre et pour faire court, l'amour de la vie ! Je remercie également mon père, qui a su me transmettre à sa façon, une infinité de principes et de valeurs. Je remercie également mes deux frères Houcine et Salah, et mon unique sœur Sarah, tout simplement pour leur venue au monde qui a été synonyme de bonheur et d'amour pour moi.

Mes sincères récentes vont à mes deux directeurs Guy et Louis. Je te suis reconnaissant Guy de m'avoir accueilli dans ton équipe, de m'avoir donné chance, patience et confiance. À toi aussi Louis pour ta patience, ton appui, ta confiance, mais aussi ta proximité. Vos conseils et votre approche m'ont permis d'apprendre et d'aller jusqu'au bout. Je remercie également mon codirecteur Jean-François pour sa disponibilité, son approche très pédagogique et ses remarques très pertinentes. I would also like to thank my co-adviser Sandra for her help, availability, warm host and all her very kind advices that were key elements for this project to succeed.

Je remercie également tous les membres de l'équipe "assainissement et carbonatation" qui ont été là pour aider, encourager, assister et soutenir. Je pense spécialement aux assistantes de recherche Nassima, Lan et Emma, mais également aux collègues et amis qui ont été là depuis le début du parcours, Clémence, Julien et Maria. Un grand merci à tous mes amis étudiants de l'INRS et de l'extérieur, si nombreux pour être tous cités, mais si chaleureux pour être un jour oubliés. Je pense particulièrement à Talha, Marc, Marc-Alexandre, Vincent, Marie, Sébastien, Laura-Camille, Javier, Elyas et Quentin, Océane, Charlotte, Rahul, Joseph, Agnieszka, José, Clément, Laureline,

Imad, Ouanis, Sofia, Ramzi et Rabia, Khawla, Aurélie, Nisho, Toma, Maeva, Ralph, Élisabeth, Sophie, Dan, Cédric, Mehdi, José, Oumar, Adama, Claudia,... Je ne peux que remercier l'INRS de m'avoir donné cette inoubliable chance de grandir autour d'objectifs pertinents et de personnes formidables.

Un grand merci aussi à tous les techniciens de laboratoire pour leur aide si précieuse et à tout le personnel de l'INRS dont le bon esprit inspire énergie et motivation.

Je remercie également mes anciennes directrices que j'ai eu l'immense chance de rencontrer à Toulouse : Caroline, Carine et Marie-Hélène. Je remercie également tous mes anciens professeurs d'université à Oran, principalement Khalil. J'ai eu une chance immense chance de te rencontrer et tu as été entre autre, celui qui m'a orienté vers ce domaine. La liste est vraiment longue, mais je voudrais aussi remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à mon éducation et à ma formation. Je pense particulièrement à mes anciens professeurs de lycée.

Je ne peux compléter cette partie sans remercier chaleureusement tous les membres de la famille Naït Belkacem, particulièrement mes oncles, pour leurs personnalités fantastiques et inspirantes ainsi que pour tous leurs encouragements, leur bienveillance et chaleureuse proximité.

Merci à tous,

Ilies Tebbiche, Naït Belkacem

AVANT-PROPOS

Ce manuscrit présente les travaux de recherche réalisés dans le but de l'obtention du grade Philosophiae Doctor (PhD) en Sciences de la Terre à l'Institut national de la recherche scientifique à Québec. L'étude a porté sur l'amélioration des connaissances de la carbonatation minérale avec les résidus miniers de serpentine avec un volet expérimental et un volet de simulation et de modélisation.

La thèse est divisée en deux sections. La première est une synthèse avec une revue de littérature présentant l'état de l'art et les aspects théoriques suivi d'un résumé des principaux résultats et conclusions de ce travail. La deuxième regroupe les trois publications soumises (ou à soumettre) dans des revues internationales à comité de lecture dans le but de valoriser les connaissances acquises lors de ce projet. Une partie des résultats a été présentée lors d'une communication orale dans une conférence internationale, deux communications orales dans deux congrès institutionnels et une communication par affiche scientifique dans un congrès national. L'intitulé des articles scientifiques et des communications orales et par affiche sont donnés ci-dessus :

Articles soumis ou en cours de rédaction

Tebbiche I., L.C. Pasquier, G. Mercier, J.F. Blais et S. Kentish (2019) Dissolution of thermally activated serpentine under flue gas conditions in a bubble column reactor operated at ambient pressure and temperature (Article soumis à Hydrometallurgy, septembre 2019).

Tebbiche I., L.C. Pasquier, G. Mercier, J.F. Blais et S. Kentish (2020) Mineral carbonation with thermally activated serpentine; the implication of serpentine preheating temperature

and heat integration. (Article soumis à Chemical Engineering Research and Design, février 2020).

Tebbiche I., L.C. Pasquier, G. Mercier, J.F. Blais et S. Kentish (2019) An economic model as a cost prediction tool for mineral carbonation of serpentine. (Article en préparation).

Communications orales

Tebbiche I., L.C. Pasquier, G. Mercier, J.F. Blais et S. Kentish (2018) Improving energy efficiency of the INRS mineral carbonation process using Pinch analysis. International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Material Engineering (ACEME), 11-14 mars, Newcastle City Hall, Newcastle, New South Wales, Australie.

Tebbiche I., L.C. Pasquier, G. Mercier, J.F. Blais et S. Kentish (2019) Résidus miniers, CO₂ et carbonatation minérale. Congrès Eau-Terre-Environnement, 7-8 novembre, École nationale d'administration publique, Québec, Québec, Canada.

Tebbiche I., L.C. Pasquier, G. Mercier, J.F. Blais et S. Kentish (2020) Mineral carbonation: An opportunity to tackle CO₂ emissions and put mineral residues into use. La Journée des Sciences de la Terre et de l'Environnement (JSTE), 12 mars, Institut national de la recherche scientifique, Québec, Québec, Canada

Communication par affiche scientifique

Tebbiche I., L.C. Pasquier, G. Mercier, J.F. Blais et S. Kentish (2019) Procédé de carbonatation minérale avec les résidus miniers de serpentine. Congrès Québec Mines + Énergie, 23-26 novembre, Centre des congrès de Québec, Québec, Québec, Canada.

RÉSUMÉ

Dans un contexte mondial marqué par la lutte contre les changements climatiques et la dépendance des ressources d'énergies fossiles, la carbonatation minérale constitue une solution d'accompagnement dans l'attente de la transition énergétique. Il s'agit d'une réaction spontanée et exothermique entre le CO_2 et des oxydes métalliques, comme les oxydes de calcium et de magnésium présents dans certains déchets industriels ou résidus miniers, qui permet de stocker le CO_2 sous forme de carbonates à l'état solide thermodynamiquement stable.

Cette étude est la suite des précédents travaux réalisés au sein de l'équipe de recherche à l'Institut national de la recherche scientifique qui ont mené au développement du procédé INRS. Ce procédé exploite les résidus miniers de serpentine riches en oxydes de magnésium résultants de l'ancienne activité minière dans le sud de la province du Québec. Dans ce procédé, la carbonatation est réalisée en trois étapes : l'activation thermique de la serpentine sous haute température, la dissolution de cette dernière après sa mise en contact avec le gaz contenant le CO_2 en solution sous température ambiante et une pression de 11.5 bars, suivie d'une réaction de précipitation pour former les carbonates sous une température plus élevée ($>40^\circ\text{C}$).

Dans cette thèse, la faisabilité de la réaction de dissolution sous pression atmosphérique a été démontrée. Le taux d'avancement de la réaction de dissolution de la serpentine a atteint 32% avec une concentration massique de serpentine en solution de 10%, soit pratiquement le même taux obtenu avec le même matériel sous une pression de 11,5 bars avec une concentration massique de 15%. Par la suite, une intégration énergétique avec une analyse par pincement a été réalisée dans le but d'optimiser l'exploitation des différentes sources de chaleur perdues dans le

procédé. Cela a permis de réduire la demande en énergie thermique de 16%. Cela a aussi eu pour conséquence d'améliorer l'efficacité de séquestration nette puisque les émissions de CO₂ propres au procédé ont été proportionnellement réduites. Finalement, une étude économique a été réalisée et a montré que sous les mêmes conditions, la dissolution sous pression atmosphérique permet de réduire les coûts du procédé de 22%. De plus, l'étude économique a montré aussi que la concentration du solide, le taux d'avancement de la réaction de dissolution et l'efficacité énergétique du procédé sont les facteurs qui influencent le plus les coûts du procédé. Finalement, un modèle économique a été réalisé afin de permettre la comparaison rapide des coûts des deux voies du procédé où la dissolution est opérée sous pression atmosphérique ou sous une pression de 11,5 bars et cela, avec différentes concentrations de serpentine et différents taux d'avancement pour la réaction de dissolution, incluant la possibilité de captage du CO₂ réactionnel.

Mots clés : Réchauffement climatique; carbonatation minérale; résidus miniers; serpentine; intégration énergétique; analyse par pincement; modélisation économique des procédés.

ABSTRACT

Today and within a global economy that depends on fossil fuels, mineral carbonation appears as a good solution that could help reduce greenhouse gases emissions, while continuing the development for green energy solutions. It is a thermodynamically favourable exothermic reaction between CO₂ and metal bearing oxides, such as calcium and magnesium oxides, which transforms the CO₂ into thermodynamically stable solid carbonates.

This study builds on the previous work carried out within a research team at the Institut national de la recherche scientifique that led to the development of the INRS process. This uses magnesium-rich serpentine tailings, resulting from the former mining industry in the southern part of the province of Quebec, to achieve mineral carbonation in three stages. First, the serpentine is thermally activated under high temperature. Second, the activated serpentine is dissolved during an aqueous phase reaction with the gas containing the CO₂ under ambient temperature and a total pressure of 11.5 bars. Finally, the precipitation reaction allows the carbonates to form at a higher temperature (>40°C).

In this thesis, the feasibility of the dissolution reaction under atmospheric pressure has been demonstrated. The serpentine dissolution extent reached 32% with a solid of concentration of 10%, which is similar to the efficiency achieved with the same material under a pressure of 11.5 bars with a solid concentration of 15%. Further on, energy integration with pinch analysis was carried out in order to optimize the use of process waste heat. This has allowed to reduce the process heat demand by 16%. Consequently, the process sequestration efficiency was improved since its own CO₂ emissions were proportionally reduced. Finally, an economic study

was carried out and showed that under the same conditions, the atmospheric dissolution leads to 22% costs reduction. In addition, this showed that the solid concentration, the dissolution extent and the process energy efficiency are the factors that most influence the costs of the process. Finally, an economic model that allows to compare the process costs with different solid concentrations, dissolution extent, with and without CO₂ capture with both dissolution scenarios under 11.5 bars and atmospheric pressure has been developed.

Keywords: Global warming; mineral carbonation; asbestos tailings; serpentine; energy integration; pinch analysis; process economic modelling.

TABLE DES MATIÈRES

PARTIE I : SYNTHÈSE.....	1
1 INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	3
1.1 MISE EN CONTEXTE	3
1.2 EFFET DE SERRE	5
1.2.1 <i>Contexte mondial.....</i>	7
1.2.2 <i>Émissions de GES au Canada</i>	9
1.2.3 <i>Émissions de GES au Québec.....</i>	11
1.2.4 <i>Émissions négatives de CO₂</i>	14
1.3 ÉTAT DE L'ART SUR LES TECHNOLOGIES D'ATTÉNUATION DES ÉMISSIONS DE GES.....	16
1.3.1 <i>Captage du CO₂.....</i>	16
1.3.2 <i>Transport du CO₂.....</i>	19
1.3.3 <i>Stockage du CO₂.....</i>	19
1.3.4 <i>Utilisation du CO₂.....</i>	22
1.4 CARBONATATION MINÉRALE.....	25
1.4.1 <i>Serpentine</i>	28
1.4.2 <i>Activation de la serpentine</i>	29
1.4.3 <i>Carbonatation minérale avec la serpentine en phase gazeuse.....</i>	32
1.4.4 <i>Carbonatation minérale avec la serpentine en phase aqueuse en mode direct</i>	35
1.4.5 <i>Carbonatation minérale de la serpentine en phase aqueuse en mode indirect.....</i>	41
1.5 PRINCIPAUX PROCÉDES DE CARBONATATION MINÉRALE.....	42
1.5.1 <i>Procédé NETL</i>	42
1.5.2 <i>Procédé Nottingham.....</i>	43
1.5.3 <i>Procédé AAU</i>	45

1.5.4	Procédé INRS.....	48
2	PRESENTATION DE LA STRUCTURE GENERALE DE LA THESE ET ORIGINALITE DE L'ETUDE	51
3	PRINCIPAUX RESULTATS ET DISCUSSION	53
3.1	DISSOLUTION DE LA SERPENTINE ACTIVEE THERMIQUEMENT DANS UNE COLONNE A BULLES OPEREE SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE ET TEMPERATURE AMBIANTE AVEC UN EFFLUENT DE CO ₂ DILUE	53
3.1.1	<i>Effet de la concentration du solide et de la vitesse superficielle du gaz</i>	<i>53</i>
3.1.2	<i>Dissolution successive</i>	<i>57</i>
3.2	INTEGRATION ENERGETIQUE DU PROCEDE INRS AVEC LA METHODE DU PINCH	61
3.2.1	<i>Effet de la température de préchauffage de la serpentine</i>	<i>61</i>
3.2.2	<i>Effet de la concentration de la serpentine et le taux de dissolution cumulé sur la stratégie d'intégration énergétique</i>	<i>66</i>
3.3	DEVELOPPEMENT D'UN MODELE ECONOMIQUE ET COMPARAISON AVEC LES AUTRES PROCEDES	70
3.3.1	<i>Présentation du modèle économique</i>	<i>70</i>
3.3.2	<i>Effet du captage du CO₂.....</i>	<i>75</i>
3.3.3	<i>Effet relatif des principaux paramètres sur le coût du procédé</i>	<i>79</i>
3.3.4	<i>Comparaison avec les autres procédés de carbonatation minérale avec la serpentine</i>	<i>83</i>
4	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	86
	RÉFÉRENCES.....	91
	PARTIE II : ARTICLES SCIENTIFIQUES.....	99
	ARTICLE 1.....	101
	RESUME.....	105
	ABSTRACT	107
1	INTRODUCTION	109
2	MATERIAL AND METHODS.....	113
2.1	HEAT ACTIVATED SERPENTINE PREPARATION.....	113

2.2	EXPERIMENTAL SETUP AND ANALYTICS.....	114
2.3	CALCULATION.....	117
3	RESULTS AND DISCUSSION	118
3.1	ACTIVATED SERPENTINE GENERAL LEACHING BEHAVIOUR.....	118
3.2	EFFECT OF AGITATION	122
3.3	EFFECT OF SOLID CONCENTRATION AND GAS FLOW.....	125
3.4	SUCCESSIVE LEACHING	129
3.5	INSIGHT INTO ACTIVATED SERPENTINE LEACHING MECHANISM UNDER CO ₂ FLUE GAS CONDITIONS.....	132
4	CONCLUSION	136
	ACKNOWLEDGMENTS.....	138
	REFERENCES.....	139
	ARTICLE 2.....	143
	RESUME	147
	ABSTRACT	149
	NOMENCLATURE	151
1	INTRODUCTION	153
2	PROCESS DESCRIPTION	158
3	METHODOLOGY.....	161
3.1	ASPEN PLUS MODEL DESCRIPTION.....	161
3.2	HEAT INTEGRATION AND OPTIMISATION STRATEGY DESCRIPTION.....	165
4	RESULTS AND DISCUSSION	173
4.1	ΔT_{MIN} OPTIMIZATION	173
4.2	EFFECT OF SERPENTINE PREHEATING TEMPERATURE	177
4.3	HEAT EXCHANGER NETWORK ANALYSIS FOR THE OPTIMIZED SERPENTINE PREHEATING TEMPERATURE.....	180
4.4	EFFECT OF SOLIDS CONCENTRATION AND DISSOLUTION EXTENT.....	183
4.5	SENSITIVITY ANALYSIS.....	187

5	CONCLUSION	190
	ACKNOWLEDGMENT.....	192
	REFERENCES.....	193
	SUPPLEMENTARY MATERIAL.....	199
	ARTICLE 3.....	215
	RESUME	219
	ABSTRACT	221
	NOMENCLATURE	223
1	INTRODUCTION	225
2	COST ESTIMATION METHODOLOGY	229
2.1	MASS AND ENERGY BALANCE DETERMINATION AND ENERGY INTEGRATION	230
2.2	EQUIPMENT DESIGN AND FIXED CAPITAL INVESTMENT	231
2.2.1	<i>Equipment design</i>	<i>231</i>
2.2.2	<i>Fixed investment-cost estimation (CAPEX)</i>	<i>239</i>
2.3	OPERATING COSTS (OPEX) AND TOTAL COST ESTIMATES	240
3	RESULTS AND DISCUSSION	243
3.1	BASE SCENARIOS COSTS ESTIMATES AND COMPARISON WITH OTHER STUDIES	243
3.2	EFFECT OF DISSOLUTION AND PRECIPITATION REACTION RESIDENCE TIME.....	248
3.3	MODELLING THE EFFECT OF MATERIAL DISSOLUTION EXTENT (X_{M_G}) AND SOLID CONCENTRATION.....	252
3.4	EFFECT OF CO ₂ CAPTURE	255
3.5	EFFECT MAGNITUDE OF THE CONSIDERED PROCESS PARAMETERS	258
4	CONCLUSION	261
	ACKNOWLEDGMENT.....	262
	REFERENCES.....	263
	SUPPLEMENTARY MATERIAL 1.....	267
	SUPPLEMENTARY MATERIAL 2.....	269

LISTE DES TABLEAUX

PARTIE I : SYNTHÈSE

TABLEAU 1.1	POTENTIEL DE RECHAUFFEMENT PLANETAIRE DE CERTAINS GAZ A EFFET DE SERRE RESULTANTS DE L'ACTIVITE HUMAINE...6
TABLEAU 3.1	CONSTANTES DU MODELE ECONOMIQUE POUR LE PROCEDE INRS OPERE SANS CAPTAGE DE CO ₂73
TABLEAU 3.2	VALEURS DES TAUX D'AVANCEMENTS CUMULÉS DE LA RÉACTION DE DISSOLUTION (X_{Mg}) POUR LES DEUX VOIES DU PROCEDE INRS POUR DIFFERENTS COUTS ET CONCENTRATION DE SOLIDE SANS CAPTAGE DE CO ₂74
TABLEAU 3.3	COMPARAISON DES COUTS DE DIFFERENTS PROCEDES DE CARBONATATION MINERALE AVEC LA SERPENTINE74

PARTIE II : ARTICLES SCIENTIFIQUES

ARTICLE 1

TABLE 2.1	MATERIAL COMPOSITION AFTER ACTIVATION AS REPORTED BY (KEMACHE <i>ET AL.</i> , 2016).....114
-----------	---

ARTICLE 2

TABLE 3.1	CHEMICAL REACTIONS ON WHICH THE CHEMICAL REACTIONS USED IN THE MODEL WERE BASED165
TABLE 3.3	HEAT EXCHANGERS COSTS DATA USED IN EQ 3.7172
TABLE 3.4	CHARACTERISTICS AND COST OF THE UTILITIES USED IN THE STUDY172

ARTICLE 3

TABLE 2.1	DESIGN DATA USED IN THE MODEL (UNLESS WHEN SPECIFIED PARAMETERS WERE VARIED).....232
TABLE 2.2	ECONOMIC FACTORS AND ASSUMPTION FOR THE ECONOMIC MODEL242
TABLE 3.1	EXAMPLE OF CAPITAL COSTS ESTIMATION FOR 10 B AND 1 B ROUTES WITH A SOLIDS CONCENTRATION OF 15% AND $X_{Mg} =$ 50% 246

TABLE 3.2	DETAILED COST ESTIMATE FOR THE INRS 10 B AND INRS 1 B ROUTES FOR A SOLIDS CONCENTRATION OF 15% AND $X_{M6} = 50\%$	247
TABLE 3.3	ECONOMIC MODEL FITTING PARAMETERS WITH DILUTED FLUE GAS.....	254
TABLE 0.1	X_{M6} VALUES FOR THE INRS 10 B PROCESS ROUTE FOR A SOLIDS CONCENTRATION OF 10% AND WITH CO ₂ CAPTURE COSTS VARYING FROM 40 \$ TO 140 \$/T _{CO2} CAPTURED AND COMPARISON WITH THE NO-CAPTURE CASE ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	
TABLE 0.2	X_{M6} VALUES FOR THE INRS 1 ATM PROCESS ROUTE FOR A SOLIDS CONCENTRATION OF 25% AND WITH CO ₂ CAPTURE COSTS VARYING FROM 40 \$ TO 140 \$/T _{CO2} CAPTURED AND COMPARISON WITH THE NO-CAPTURE CASE ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.	

LISTE DES FIGURES

PARTIE I : SYNTHÈSE

FIGURE 1.1	ILLUSTRATION DE L'EFFET DE SERRE.....	6
FIGURE 1.2	ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DES PRINCIPAUX GAZ A EFFET DE SERRE ANTHROPOLOGIQUES DANS L'ATMOSPHERE DEPUIS LE 19 ^E SIECLE (PACHAURI <i>ET AL.</i> , 2014)	7
FIGURE 1.3	ÉMISSIONS DE CO ₂ DANS LE MONDE EN 2017 (GLOBAL CARBON PROJECT)	9
FIGURE 1.4	REPARTITION DES EMISSIONS DE GAZ A EFFET DE SERRE AU CANADA EN 2016 PAR SECTEUR D'ACTIVITE ECONOMIQUE (ECCC, 2018)	11
FIGURE 1.5	REPARTITION DES EMISSIONS DE GAZ A EFFET DE SERRE AU QUEBEC EN 2016 PAR SECTEUR D'ACTIVITE ECONOMIQUE (MELCC, 2018)	13
FIGURE 1.6	REPARTITION DES EMISSIONS DE GAZ A EFFET DE SERRE INDUSTRIELS AU QUEBEC EN 2016 (MELCC, 2018)	13
FIGURE 1.7	REPARTITION DANS LE MONDE DES MINERAUX DISPONIBLES POUR LA CARBONATATION MINERALE (SANNA <i>ET AL.</i> , 2014) 27	
FIGURE 1.8	STRUCTURE GENERALE DE LA SERPENTINE AVEC LES DEUX PLANS DE (T) ET (O) (LARACHI <i>ET AL.</i> , 2010)	29
FIGURE 1.9	STRUCTURES DES TROIS FORMES CRISTALLINES DE LA SERPENTINE (DLUGOGORSKI & BALUCAN, 2014).....	29
FIGURE 1.10	ÉNERGIE DE GIBBS DE LA REACTION DE CARBONATATION DE LA SERPENTINE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO ₂ (VEETIL <i>ET AL.</i> , 2015)	34
FIGURE 1.11	COMPOSITION DU CO ₂ DISSOUS DANS L'EAU EN FONCTION DU PH (MANAHAN, 2006)	39
FIGURE 1.12	PROCEDE DE CARBONATATION MINERALE NETL.....	43
FIGURE 1.13	PROCEDE DE CARBONATATION MINERALE DE NOTTINGHAM MODIFIE DEPUIS (WANG & MAROTO-VALER, 2011)	44
FIGURE 1.14	PROCEDE DE CARBONATATION MINERALE AAU EN PHASE GAZEUSE ADAPTE DEPUIS (ZEVENHOVEN <i>ET AL.</i> , 2016)	47
FIGURE 1.15	PROCEDE DE CARBONATATION MINERALE AAU EN PHASE AQUEUSE ADAPTE DEPUIS (ZEVENHOVEN <i>ET AL.</i> , 2016).....	48
FIGURE 1.16	PROCEDE DE CARBONATATION MINERALE EN COURS DE DEVELOPPEMENT A L'INRS	50

FIGURE 3.1	EFFET DE LA CONCENTRATION DU SOLIDE ET DU DEBIT DE GAZ SUR LA DISSOLUTION DE LA SERPENTINE ET DU CO ₂ DANS LA COLONNE A BULLES. LE CODE DE COULEUR INDIQUE LE DEBIT DE GAZ UTILISE	56
FIGURE 3.2	DISSOLUTION SUCCESSIVE DE LA SERPENTINE SUIVANT DIFFERENTS PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.....	60
FIGURE 3.3	EFFET DE LA VARIATION DE LA TEMPERATURE DE PRECHAUFFAGE DE LA SERPENTINE SUR LES COUTS DU FOUR DE TRAITEMENT THERMIQUE ET DU RESEAU D'ECHANGEURS DE CHALEUR AINSI QUE SUR L'EFFICACITE DE SEQUESTRATION DU CO ₂ (E _{CO2})	65
FIGURE 3.4	EFFET DE LA CONCENTRATION DU SOLIDE ET DU TAUX D'AVANCEMENT CUMULE DE LA REACTION DE DISSOLUTION SUR LES COUTS DU RESEAU D'ECHANGEURS DE CHALEUR	68
FIGURE 3.5	EFFET DE LA CONCENTRATION DU SOLIDE ET DU TAUX D'AVANCEMENT CUMULE DE LA REACTION DE DISSOLUTION SUR LES COUTS DU SYSTEME : RESEAU D'ECHANGEURS DE CHALEUR + FOUR DE TRAITEMENT THERMIQUE.....	69
FIGURE 3.6	EFFET DU CAPTAGE DU CO ₂ SUR LES COUTS DU PROCEDE INRS OPERE SOUS LA VOIE INRS 10 B POUR UNE CONCENTRATION DE SOLIDE DE 15%.....	77
FIGURE 3.7	EFFET DU CAPTAGE DU CO ₂ SUR LES COUTS DU PROCEDE INRS OPERE SOUS LA VOIE INRS 1 B POUR UNE CONCENTRATION DE SOLIDE DE 15%.....	78
FIGURE 3.8	EFFET RELATIF DES PRINCIPAUX PARAMETRES SUR LE COUT DU PROCEDE INRS OPERE SELON LA VOIE INRS 10 B	81
FIGURE 3.9	EFFET RELATIF DES PRINCIPAUX PARAMETRES SUR LE COUT DU PROCEDE INRS OPERE SELON LA VOIE INRS 1 B	82

PARTIE II : ARTICLES SCIENTIFIQUES

ARTICLE 1

FIGURE 2.1	EXPERIMENTAL SET UP	116
FIGURE 3.1	DISSOLUTION BEHAVIOUR OF ACTIVATED SERPENTINE WITH DILUTED CO ₂ FLUE GAS (18.2% v/v) UNDER AMBIENT TEMPERATURE AND AN ATMOSPHERIC PRESSURE, WITH 15 WT% SOLID CONCENTRATION, 1000 ML/MIN GAS FLOW AND 600 RPM AGITATION SPEED. THE DASHED LINES IN (A) AND (B) SHOW THE THEORETICAL SOLUBILITY OF MG AND SI IN WATER UNDER THESE CONDITIONS, TAKEN FROM (CHAN, 1989) (KLINE, 1929).	121

FIGURE 3.2	EFFECT OF AGITATION ON SERPENTINE LEACHING (SOLIDS CONCENTRATION = 15 WT%, FLUE GAS FLOW RATE = 1000 ML/MIN)	124
FIGURE 3.3	THE EFFECT OF SOLID CONCENTRATION AND GAS FLOW RATE ON SERPENTINE LEACHING BEHAVIOUR WITH SIMULATED FLUE GAS AND 600 RPM AGITATION SPEED	127
FIGURE 3.4	RESULTS OF THE SIX LEACHING STAGES FOR THE SAME MATERIAL WITH DIFFERENT PROTOCOLS. THE FIRST TWO BARS REFER TO THE USE OF THE BUBBLE COLUMN AT 1 ATM TOTAL PRESSURE, AMBIENT TEMPERATURE, 500 ML/MIN GAS FLOW AND 10% SOLID CONCENTRATION. THE SECOND TWO BARS REFER TO THE USE OF A BATCH REACTOR AT 11.5 ATM TOTAL PRESSURE, AMBIENT TEMPERATURE, TWO BATCHES OF GAS OF 15 MINUTES EACH WITH 10.5 BAR GAUGE PRESSURE OF GAS AND 15 % SOLID CONCENTRATION.	131
FIGURE 3.5	HIGHLIGHTING OF THE SYNERGY EFFECT BETWEEN SERPENTINE LEACHING AND CO ₂ ABSORPTION. 500 ML/MIN GAS FLOW, 10% W/W SOLIDS CONCENTRATION AND 600 RPM AGITATION SPEED	135

ARTICLE 2

FIGURE 2.1	CARBON MINERALIZATION PROCESS DESCRIPTION (COOLING AND HEATING UTILITIES ARE NOT INDICATED FOR SIMPLICITY)	158
FIGURE 3.1	OPTIMIZATION METHODOLOGY	171
FIGURE 4.1	UTILITY AND COST TARGETS AS A FUNCTION OF THE ΔT_{MIN} AT A SOLID PREHEAT TEMPERATURE OF 400°C	175
FIGURE 4.2	GRAND COMPOSITE CURVES FOR THE SOLID PREHEAT TEMPERATURE OF 400°C, AT AND ABOVE THE THRESHOLD TEMPERATURE ⁶	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
FIGURE 4.3	ROTARY KILN AND HEAT EXCHANGER NETWORK COSTS WITH THE CORRESPONDING CO ₂ SEQUESTRATION EFFICIENCY (\bar{E}_{CO2}) AS A FUNCTION OF SERPENTINE PREHEATING TEMPERATURE. AS EXPLAINED IN THE TEXT, THE HEAT EXCHANGER NETWORK OPERATING COSTS CORRESPOND TO THE COSTS OF COOLING AS THE HEAT IS ONLY REQUIRED IN THE ROTARY KILN	179
FIGURE 4.4	OPTIMUM HEAT EXCHANGER NETWORK OBTAINED WITH A SOLID PREHEAT TEMPERATURE OF 400°C	182
FIGURE 4.5	CONTRIBUTION TO THE TOTAL LOAD AND COSTS FOR THE ROTARY KILN AND HEAT EXCHANGERS INDICATED IN FIGURE 4.4	183

FIGURE 4.6	EFFECT OF DISSOLUTION EXTENT (X_{M_G}) AND SOLIDS CONCENTRATION ON THE HEAT EXCHANGER NETWORK (HEN) (A) AND ON THE SYSTEM " HEAT EXCHANGER NETWORK+ ROTARY KILN" (B)	186
------------	---	-----

FIGURE 4.7	SENSITIVITY ANALYSIS SHOWING THE CHANGE IN THE TOTAL NORMALIZED COST PER TONNE OF CO ₂ CAPTURED VERSUS THE CHANGE IN THE BASE CASE VALUE (THE OPTIMIZED HEAT EXCHANGER NETWORK AS DEFINED IN SECTION 4.3).....	189
------------	--	-----

ARTICLE 3

FIGURE 2.1	COST ESTIMATION METHODOLOGY	230
------------	-----------------------------------	-----

FIGURE 3.1	EFFECT OF DISSOLUTION REACTION RESIDENCE TIME FOR THE SOLIDS CONCENTRATION OF 15% AND X_{M_G} = 50%	250
------------	---	-----

FIGURE 3.2	EFFECT OF PRECIPITATION REACTION RESIDENCE TIME FOR THE SOLIDS CONCENTRATION OF 15% AND X_{M_G} = 50%	251
------------	---	-----

FIGURE 3.3	EFFECT OF CO ₂ CAPTURE AT VARIOUS COSTS ON THE OVERALL COSTS OF THE INRS 10 B ROUTE FOR A SOLID CONCENTRATION OF 15%.....	257
------------	---	-----

FIGURE 3.4	EFFECT OF CO ₂ CAPTURE AT VARIOUS COSTS ON THE OVERALL COSTS OF THE INRS 1 B ROUTE FOR A SOLID CONCENTRATION OF 15%.....	258
------------	--	-----

FIGURE 3.5	EFFECT OF A NUMBER OF PROCESS PARAMETERS ON THE INRS 10 B (A) AND INRS 1 B (B) ROUTES AT THE MINIMUM AND MAXIMUM VALUES CONSIDERED	260
------------	---	-----

FIGURE 3.6	EFFECT OF A NUMBER OF PROCESS PARAMETERS ON THE INRS 10 B (A) AND INRS 1 B (B) ROUTES AT THE MINIMUM AND MAXIMUM VALUES CONSIDERED	260
------------	---	-----

LISTE DES ÉQUATIONS

Partie I : SYNTHÈSE

Eq 1.1	Réaction de carbonatation du CaO	25
Eq 1.2	Réaction de carbonatation du MgO.....	25
Eq 1.3	Réaction de carbonatation du Mg ₂ SiO ₄	25
Eq 1.4	Réaction de carbonatation du CaSiO ₃	25
Eq 1.5	Réaction de carbonatation du Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	25
Eq 1.6	Réaction de deshydroxylation de la serpentine	32
Eq 1.7	Réaction de dissolution de la serpentine	35
Eq 1.8	Réaction de dissolution du CO ₂	35
Eq 1.9	Réaction de dissolution du H ₂ CO ₃	35
Eq 1.10	Réaction de dissolution du HCO ₃ ⁻	35
Eq 1.11	Réaction de précipitation des carbonates.....	35
Eq 1.12	Cinétique de dissolution de la serpentine	36
Eq 1.13	Équation de Henry pour le CO ₂ dans l'eau	38
Eq 1.14	Cinétique de précipitation de l'hydromagnésite.....	40
Eq 1.15	Équation de sursaturation en hydromagnésite.....	41
Eq 3.1	Première équation du modèle économique	71
Eq 3.1	Équation d'estimation des coûts des procédés de carbonatation minérale	71

Partie II : ARTICLES SCIENTIFIQUES

ARTICLE 1

Eq 1.1	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ global carbonation reaction	111
Eq 1.2	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ dissolution reaction	111
Eq 1.3	CO_2 dissolution reaction	112
Eq 1.4	H_2CO_2 dissolution reaction	112
Eq 1.5	HCO_3^- dissolution reaction	112
Eq 1.6	MgCO_3 precipitation reaction	114
Eq 1.7	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ precipitation reaction	114
Eq 1.8	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ precipitation reaction	114
Eq 1.9	SiO_2 precipitation reaction	114
Eq 2.1	Outlet gas flow rate calculation	119
Eq 2.2	CO_2 absorption efficiency	119
Eq 3.1	Total dissolved CO_2	119

ARTICLE 2

Eq 1.1	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ global carbonation reaction.....	155
Eq 3.1	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ dehydroxylation reaction	167
Eq 3.2	$\text{MgO}_3(\text{SiO}_2)$ dissolution reaction	167
Eq 3.3	CO_2 dissolution reaction	167
Eq 3.4	MgHCO_3^+ complex formation reaction	167
Eq 3.5	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4 \cdot (\text{Mg}(\text{OH})_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ precipitation reaction	167
Eq 3.6	CO_2 desorption reaction	167

Eq 3.7	Heat exchanger capital cost estimation	168
Eq 3.8	Annualization factor (Λ) relation	169
Eq 3.9	Total annual costs relation	170
Eq 3.10	Rotary kiln capital cost estimation	171
Eq 3.11	CO ₂ sequestration efficiency relationship (E_{CO_2})	172

ARTICLE 3

Eq 2.1	Reactor volume equation	237
Eq 2.2	Mg ₅ (CO ₃) ₄ .(Mg(OH) ₂).4H ₂ O precipitation kinetic as a function of the solids specific surface	238
Eq 2.3	Mg ₅ (CO ₃) ₄ .(Mg(OH) ₂).4H ₂ O crystals mass	239
Eq 2.4	Mg ₅ (CO ₃) ₄ .(Mg(OH) ₂).4H ₂ O growth rate of crystal mass per unit volume of reactor	239
Eq 2.5	Mg ₅ (CO ₃) ₄ .(Mg(OH) ₂).4H ₂ O growth rate of crystal mass per unit volume of reactor	239
Eq 2.6	Mg ₅ (CO ₃) ₄ .(Mg(OH) ₂).4H ₂ O precipitation kinetic as a function of saturation ratio and temperature	239
Eq 2.7	Mg ₅ (CO ₃) ₄ .(Mg(OH) ₂).4H ₂ O growth rate as a function of saturation ratio, temperature and crystals concentration	240
Eq 2.8	Mg ₅ (CO ₃) ₄ .(Mg(OH) ₂).4H ₂ O growth rate as a function of saturation ratio, temperature and crystals concentration	240
Eq 2.9	Mg ₅ (CO ₃) ₄ .(Mg(OH) ₂).4H ₂ O precipitation equation	241
Eq 2.10	Mg ₅ (CO ₃) ₄ .(Mg(OH) ₂).4H ₂ O saturation ratio (Ω)	241
Eq 2.11	Chemical component activity relationship	241
Eq 2.12	Activity coefficient calculation	241
Eq 2.13	Ionic strength (I) calculation	242
Eq 2.14	Equipment capital cost general equation	243
Eq 2.15	Capital costs annualization equation	244
Eq 3.1	Economic model	256

LISTE DES ABRÉVIATIONS

\$	Dollar américain
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Carbonate d'ammonium
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$	Pyrosulfate d'ammonium
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfate d'ammonium
a	Paramètre d'ajustement dans le modèle économique
A_0	Facteur préexponentiel de précipitation de l'hydromagnesite
AAU	Åbo Akademi University
CaO	Oxyde de calcium
CaSiO_3	Wollastonite
CO_2	Dioxyde de carbone
CO_3^{2-}	Ion carbonate
COP 21	Conférence de Paris de 2015 sur les changements climatiques
Ea	Énergie d'activation
EASAC	European Academies Science Advisory Council
ECCC	Environnement et changement climatique Canada
E_{CO_2}	Efficacité de séquestration du CO_2 (%)
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
Eq	Équation
GCCSI	Global Carbon Capture and Storage Institut
GES	Gaz à effet de serre
GJ	Giga joule
Gt	Giga tonne métrique
h	Heure
H^+	Ion hydrogène
H_2	Dihydrogène
H_2CO_2	Acide carbonique

H ₂ O	Eau
HCO ₃ ⁻	Bicarbonate
INRS	Institut national de la recherche scientifique
IPCC	Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
kg	Kilogramme
K _H	Constate d'Henry
KHCO ₃	Bicarbonate de potassium
kJ	Kilojoule
kWh	Kilowatt heure
MELCC	Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques
L	Litre
Ln	Logarithme népérien
m	mètre
M	Million
Mg	Magnésium
Mg(OH) ₂	Hydroxyde de magnésium
Mg ₂ SiO ₄	Forstérite
Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Serpentine
Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ .4H ₂ O	Hydromagnésite
MgCO ₃	Magnésite
MgCO ₃ .3H ₂ O	Nesquehonite
MgO	Oxyde de magnésium
MgSO ₄	Sulfate de magnésium
min	minute
mm	millimètre
N ₂	Diazote
NaCl	Chlorure de sodium
NaHCO ₃	Bicarbonate de sodium
NETL	National Energy Technology Laboratory

NH_3	Ammoniac
NH_4HCO_3	Bicarbonate d'ammonium
NH_4HSO_4	Bisulfate d'ammonium
NH_4OH	Hydroxyde d'ammonium
pH	Potentiel hydrogène
ppm	Partie par million
R	Constante universelle des gaz parfaits
R^2	Coefficient de régression
REC	Régie de l'énergie du Canada
r_{hyd}	Cinétique de précipitation de l'hydromagnésite
SiO_2	Silice
T	Température (°K)
W	Watt
X_{Mg}	Taux d'avancement de la réaction de dissolution de la serpentine (%)
X_{MgO}	Paramètre d'ajustement dans le modèle économique
α	Activité chimique
μm	micromètre
Ω	Degré de saturation

PARTIE I : SYNTHÈSE

1 INTRODUCTION GÉNÉRALE

1.1 Mise en contexte

Les émissions de gaz à effet de serre (GES), corrélées à une activité humaine accélérée et à une croissance démographique globale grandissante, n'ont cessé d'augmenter depuis le début de l'ère industrielle. Dans un contexte de lutte contre les effets des changements climatiques, plusieurs pays, notamment le Canada, se sont engagés à réduire leurs émissions de GES. Signataire de l'accord de la conférence sur le climat à Paris (COP 21) dont l'objectif est de limiter l'augmentation de la température globale de moins 2°C, le Canada s'est fixé comme but de réduire de 30% ses émissions de GES en 2030 par rapport à 2005.

Les effets attribués aux efforts entrepris au cours des vingt dernières années dans les secteurs résidentiels et de l'efficacité énergétique sont aujourd'hui constatables. Cependant, compte tenu du contexte mondial actuel, où d'un côté l'économie mondiale est majoritairement dépendante des énergies fossiles et d'un autre le manque de maturité des technologies d'exploitation des ressources d'énergie renouvelables, il devient impératif de proposer des solutions pour réduire les émissions de GES actuelles tout en préservant un développement économique et social stable.

Parmi les solutions prometteuses, la carbonatation minérale a attiré récemment une attention particulière. Il s'agit d'une réaction chimique entre le CO₂ et des oxydes métalliques, généralement abondants dans plusieurs minéraux qui forment la croûte terrestre, ou dans certains déchets industriels, qui permet de stocker le CO₂ de manière sûre et stable sous forme de carbonates. L'intérêt pour la carbonatation minérale est justifié par plusieurs arguments.

D'abord, la réaction est exothermique et est thermodynamiquement favorable dans un large spectre de conditions opératoires. De plus, les réactifs sont disponibles en grande quantité et dans divers endroits dans le monde. Cependant, des conditions particulières de température, de pression et de conditionnement du matériel sont requises pour accélérer cette réaction naturellement lente.

Dans la province du Québec, la disponibilité des résidus de serpentine résultants de l'ancienne activité minière, qui sont déjà extraits et en attente de valorisation, sont un atout considérable pour le développement de la carbonatation minérale dans la région. Ces résidus ont le potentiel de capter tout le CO₂ émis par le secteur industriel québécois à son niveau actuel pendant les trente prochaines années. De plus, la proximité des grands émetteurs industriels de la province de l'emplacement de ces résidus constitue un atout supplémentaire.

À l'Institut national de la recherche scientifique à Québec, des chercheurs ont mis au point un procédé de carbonatation minérale opérant avec les résidus miniers de serpentine. Le procédé a été confirmé à l'échelle pilote et une étude économique a démontré sa rentabilité. Cette étude vise donc à optimiser et à améliorer le rendement du procédé. En premier lieu, il s'agira d'étudier la réaction de dissolution, traditionnellement opérée sous haute ou moyenne pression de CO₂, sous pression atmosphérique. En deuxième lieu, l'intérêt sera porté sur l'amélioration de l'efficacité énergétique du procédé en étudiant les possibilités d'une utilisation efficace des différentes sources d'énergies perdues dans le procédé. En dernier lieu, une étude économique permettra de déterminer l'intérêt d'opérer la réaction de dissolution sous pression atmosphérique. Cette étude permettra aussi de développer des outils qui permettront de comprendre l'effet de certains paramètres du procédé, comme le temps de réaction, la

concentration de la serpentine et son taux de conversion lors de la réaction de dissolution sur le rendement global du procédé.

1.2 Effet de serre

L'effet de serre est un phénomène naturel sans lequel la température moyenne du globe serait plus froide de 33°C (Batigne *et al.*, 2011). C'est entre autres ce qui a permis le développement et le maintien de la vie sur terre telle que connue aujourd'hui. Cet effet se produit lorsqu'une partie de l'énergie reflétée par la surface terrestre, initialement provenant du soleil, est absorbée par les gaz qui constituent l'atmosphère et est reflétée à son tour vers la surface du globe (Figure 1.1). Après des millions d'années, un équilibre s'est établi entre la surface de la Terre et les gaz qui forment son atmosphère (Pachauri *et al.*, 2014). Le problème a cependant commencé à se poser lorsque l'activité humaine, générant des émissions massives en un laps de temps géologiquement très court, a commencé à provoquer des changements dans la composition des gaz constituant l'atmosphère. Cela coïncide principalement avec le début de l'ère industrielle (Pachauri *et al.*, 2014). La Figure 1.2 illustre l'évolution de la concentration de certains gaz produits massivement par l'homme dans l'atmosphère au cours des deux derniers siècles (Pachauri *et al.*, 2014).

Selon leur durée de vie dans les conditions atmosphériques, ainsi que de leurs pouvoirs intrinsèques à capter l'énergie et à la refléter vers la terre, les scientifiques ont attribué à chaque gaz un potentiel de réchauffement planétaire. Par convention, l'unité a été définie comme le potentiel de réchauffement du CO₂. Le Tableau 1.1 indique le potentiel de réchauffement de

certaines GES résultants de l'activité humaine présents dans l'atmosphère. Même avec un faible potentiel de réchauffement climatique, le CO₂ concentre à lui seul pratiquement 80% des GES anthropologiques, compte tenu des quantités immenses émises quotidiennement de ce dernier (Pachauri *et al.*, 2014).

Tableau 1.1 Potentiel de réchauffement planétaire de certains gaz à effet de serre résultants de l'activité humaine

Gaz à effet de serre	Formule chimique	Potentiel de réchauffement planétaire
Dioxyde de carbone	CO ₂	1
Méthane	CH ₄	28-34
Oxyde nitrique	N ₂ O	264-268
CFC-11	CCl ₃ F	4440-5350
Tétrafluorure de carbone	SF ₄	6330-7350

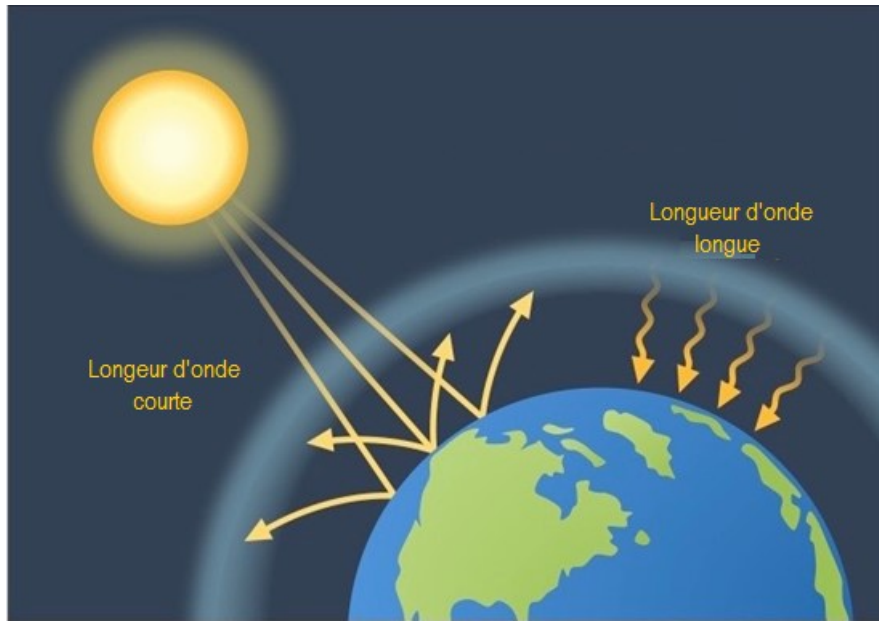


Figure 1.1 Illustration de l'effet de serre

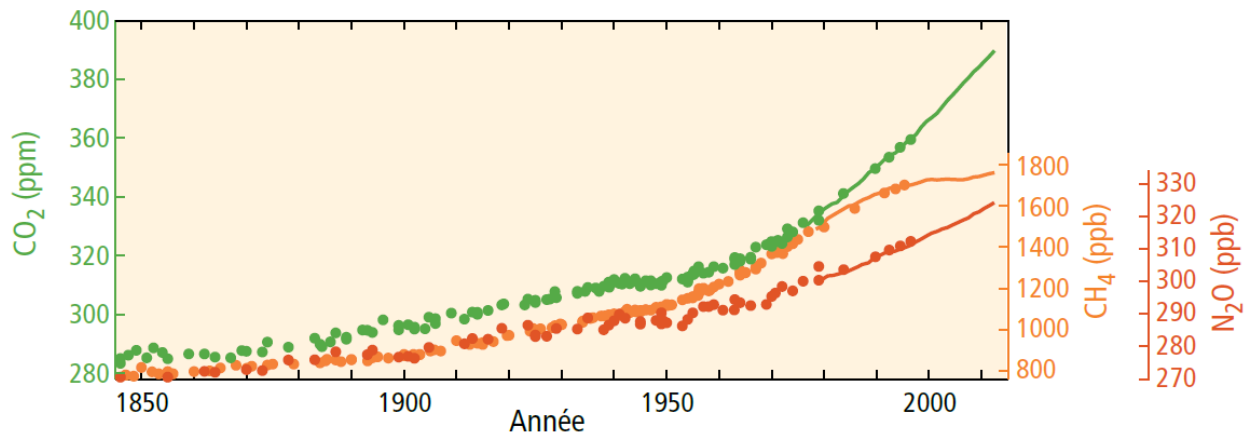


Figure 1.2 Évolution de la concentration des principaux gaz à effet de serre anthropologiques dans l'atmosphère depuis le 19^e siècle (Pachauri *et al.*, 2014)

1.2.1 Contexte mondial

Le premier scientifique à avoir évoqué la théorie des gaz à effet de serre est Louis Joseph Fourier en 1824 (Dufresne, 2006). De son côté, le scientifique suédois, Svante Arrhenius, célèbre pour l'équation qui porte son nom, fut le premier à la fin du 19^e siècle à énoncer que les émissions de CO₂ générées suite à la combustion des énergies fossiles à grande échelle étaient suffisantes pour causer un réchauffement à l'échelle planétaire (Arrhenius, 1896). Cependant, il avait porté un regard plutôt "optimiste" suggérant que cela permettrait de rendre certaines régions froides sur la terre plus propices à la vie. Environ un siècle plus tard, les scientifiques sont plutôt "pessimistes" quant aux conséquences irréversibles que pourrait accompagner un tel déséquilibre (Pachauri *et al.*, 2014).

La Figure 1.3 qui illustre la répartition des émissions de CO₂ selon les pays démontre que c'est un problème d'envergure internationale. Cependant, un lien direct peut être établi entre l'intensité

des émissions et la répartition géographique de la population, d'une part, et de la prospérité économique ainsi que la présence d'activités industrielles énergivores comme les industries du pétrole et du gaz et de l'industrie minière, de l'autre. De ce fait et dans un contexte mondial de lutte contre le phénomène de réchauffement climatique, l'Organisation des Nations Unies a créé en 1988 le groupe d'experts intergouvernementaux sur l'évolution du Climat (IPCC en anglais) dont le but est de fournir, sans parti pris, des informations scientifiques et technico-économiques sur le phénomène des changements climatiques. Dans son dernier rapport paru en 2014, l'IPCC prédit que si aucun effort n'est déployé pour réduire les émissions de GES, la température à la surface du globe augmenterait de 3,7°C à 4,8°C d'ici 2100 (Pachauri *et al.*, 2014). Pour mettre en perspective les éventuelles conséquences de cela, on pourra indiquer que la température moyenne à la surface de la Terre était de 5°C plus froide à l'ère glaciaire (Guilderson *et al.*, 1994). En 2015, un progrès significatif a été obtenu lors de la COP 21 où plusieurs pays, notamment le Canada, se sont engagés officiellement à réduire leurs émissions de GES avec des objectifs chronologiques concrets et mesurables. Le but de l'accord est de limiter l'augmentation de la température moyenne de la terre à 2°C tout en visant une augmentation maximale de 1,5°C (Hulme, 2016). Pour respecter les exigences du niveau de réchauffement de 2°C avec une probabilité de réussite de 66%, 1 000 Gt de CO₂ devront être retirés de l'atmosphère d'ici 2100 (Pachauri *et al.*, 2014).

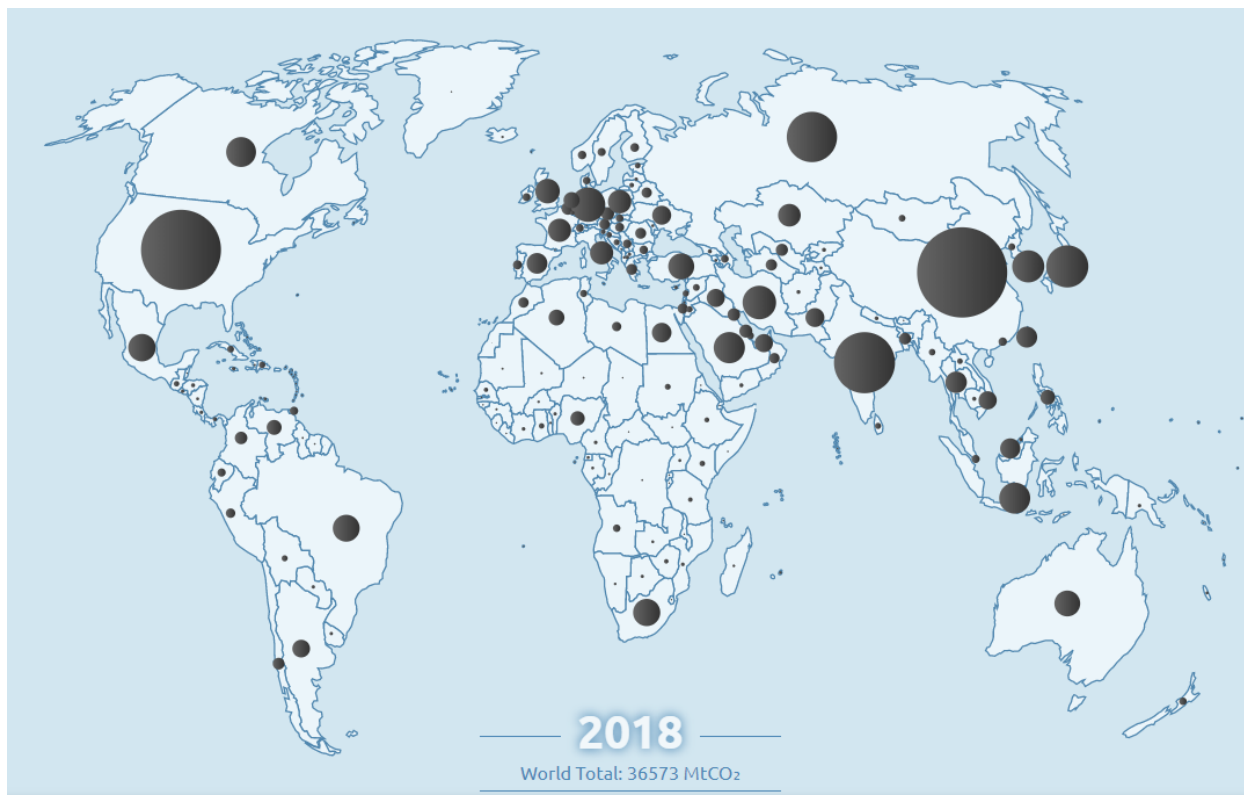


Figure 1.3 Émissions de CO₂ dans le monde en 2018 (Global carbon atlas, 2019)

1.2.2 Émissions de GES au Canada

En 2016, les émissions canadiennes des GES se chiffraient à 704 Mt éq. CO₂ dont le CO₂ participait à hauteur de 79% selon Environnement et Changement climatique Canada (ECCC, 2018). À l'échelle mondiale, le Canada représente 1,6% des émissions de GES, mais le pays est l'un des plus grands émetteurs par habitant au monde (ECCC, 2018). La Figure 1.4 montre que ce sont les secteurs des transports et de la production du pétrole et du gaz qui sont les principaux émetteurs au pays avec plus de la moitié des émissions de GES. Le secteur des transports concerne principalement le transport routier de personnes et de marchandises. Le secteur de la production de l'électricité n'est classé que quatrième avec celui de l'industrie lourde en raison de

l'exploitation des ressources de l'hydroélectricité abondantes au Québec et en Colombie-Britannique, ainsi que la production de l'électricité par l'énergie nucléaire en Ontario selon la Régie de l'Énergie du Canada (REC, 2018).

En termes de l'apport de chaque province au bilan des GES, les facteurs qui influencent le classement sont principalement la population, l'activité économique, ainsi que le type de ressources naturelles disponibles. L'Alberta, l'Ontario, la Saskatchewan, le Québec et la Colombie-Britannique réunissent 90% des émissions de GES du pays (ECCC, 2018). Bien que l'Ontario est la province la plus peuplée (38% de la population), elle est classée deuxième avec 23% des émissions de GES derrière la province de l'Alberta qui est la quatrième sur le plan de la population (ECCC, 2018). L'Alberta contribue à hauteur de 37% des émissions de GES canadiens en raison de la concentration de l'industrie du pétrole (80% de la production nationale) et du gaz naturel (70% de la production nationale) (REC, 2018). En termes d'émissions de GES par habitant, ce sont les provinces de l'Alberta et de la Saskatchewan qui dominent le classement avec plus de 60 tonnes éq. CO₂ par habitant, soit trois fois plus que la moyenne nationale selon le Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques (MELCC, 2018). Cela est dû à la forte contribution de l'industrie du pétrole et du gaz aux économies respectives ainsi que de l'exploitation des sources d'énergies fossiles (charbon et gaz naturel) pour la production d'électricité (ECCC, 2018; REC, 2018).

Toutefois, il faut noter que bien que l'économie canadienne ait connu une croissance de 30% entre la période de 1990 à 2016, les émissions de GES sont restées plutôt stables sur la même période (ECCC, 2018). Cela souligne les efforts considérables entrepris sur l'efficacité

énergétique, l'amélioration des procédés industriels, ainsi que l'intérêt grandissant quant aux énergies renouvelables (ECCC, 2018).

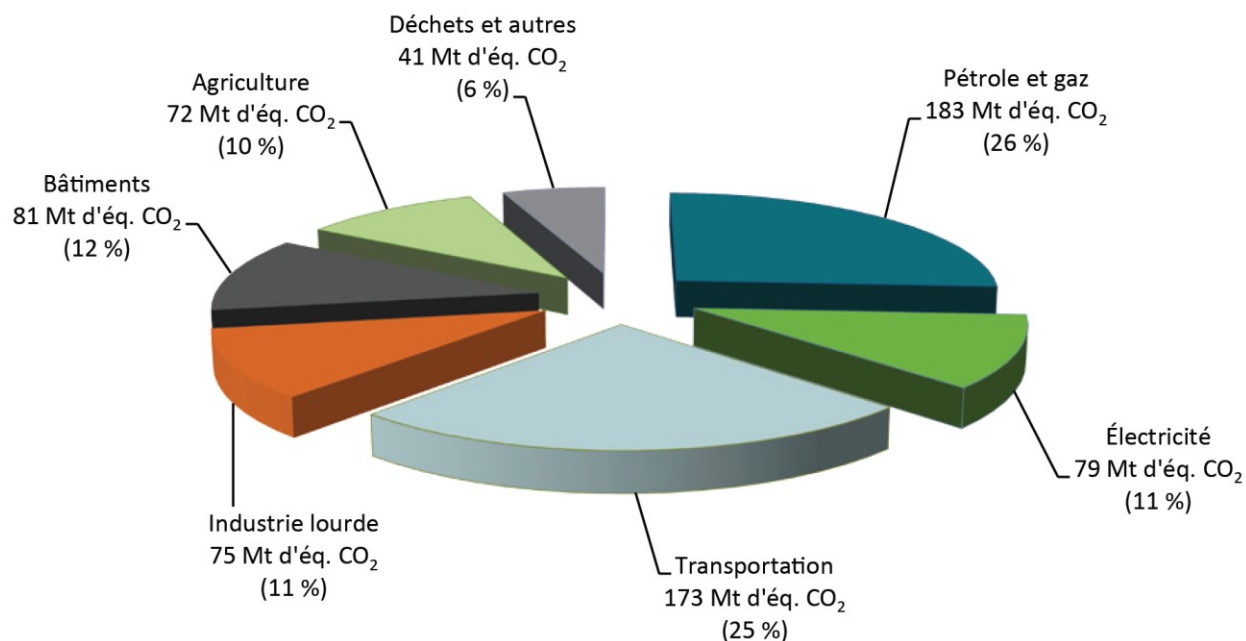


Figure 1.4 Répartition des émissions de gaz à effet de serre au Canada en 2016 par secteur d'activité économique (ECCC, 2018)

1.2.3 Émissions de GES au Québec

En 2016, les émissions de GES au Québec étaient estimées à 78,6 Mt éq. CO₂, soit 11,1% des émissions canadiennes pour 23% de l'ensemble de la population du pays (MELCC, 2018). Cette performance, principalement attribuée à l'exploitation des ressources hydroélectriques pour la production de l'électricité, place le Québec en tête des provinces canadiennes avec le plus bas

taux d'émission de GES par habitant. De 1990 à 2016, les émissions de GES ont diminué de 9,1% au Québec alors que le produit intérieur brut a augmenté de 62,5% et la population de 17,6% (MELCC, 2018). La réduction a été particulièrement réalisée dans les secteurs résidentiels, des déchets et de l'industrie (MELCC, 2018).

La Figure 1.5 montre la contribution des différents secteurs économiques aux émissions de GES au Québec, dont le CO₂ représente 78% des émissions de GES de la province (MELCC, 2018). Le secteur des transports représente à lui seul 43% des émissions dont 80% sont dues au transport routier. Le secteur industriel arrive en deuxième place avec 30,1% des émissions. Contrairement au secteur résidentiel et des transports, le secteur industriel a l'avantage de concentrer les émissions localement. De ce fait et à partir du moment où la technologie devient disponible et accessible, le traitement de la pollution devient beaucoup plus évident à mettre en œuvre. La Figure 1.6 montre les principales industries concernées avec leurs contributions respectives aux émissions industrielles québécoises de GES. Pratiquement la moitié de ces émissions provient des besoins énergétiques des procédés alors que l'autre moitié est attribuée aux procédés de production eux-mêmes et à l'usage des combustibles pour des raisons non énergétiques (Figure 1.6). Les émissions fugitives représentent une infime partie et sont dues au transport des combustibles. Les industries concernées par ces émissions sont principalement concentrées sur le bassin du Saint-Laurent notamment les raffineries pour l'industrie pétrolière, les alumineries et la production du magnésium pour minéraux non ferreux, la production du fer et de l'acier pour l'industrie des métaux ferreux, la production des pâtes et du papier, la production de ciment et de chaux pour les minéraux non métalliques, ainsi que l'industrie chimique (MELCC, 2018).

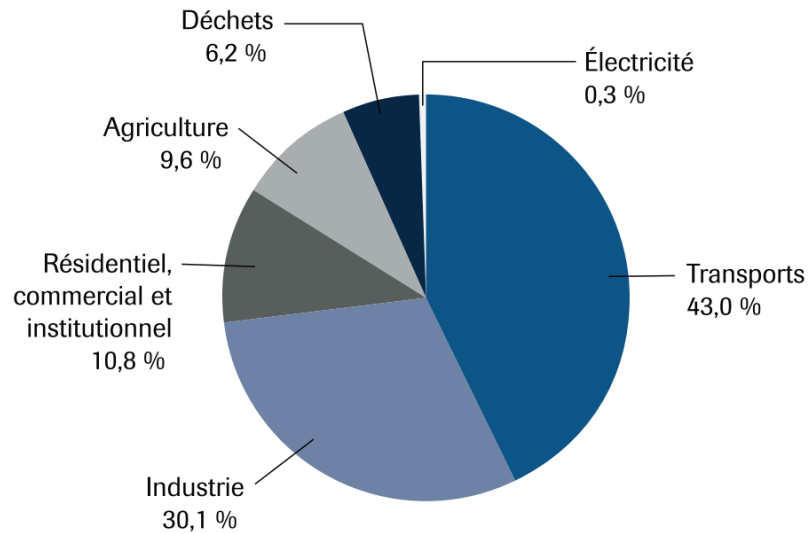


Figure 1.5 Répartition des émissions de gaz à effet de serre au Québec en 2016 par secteur d'activité économique (MELCC, 2018)

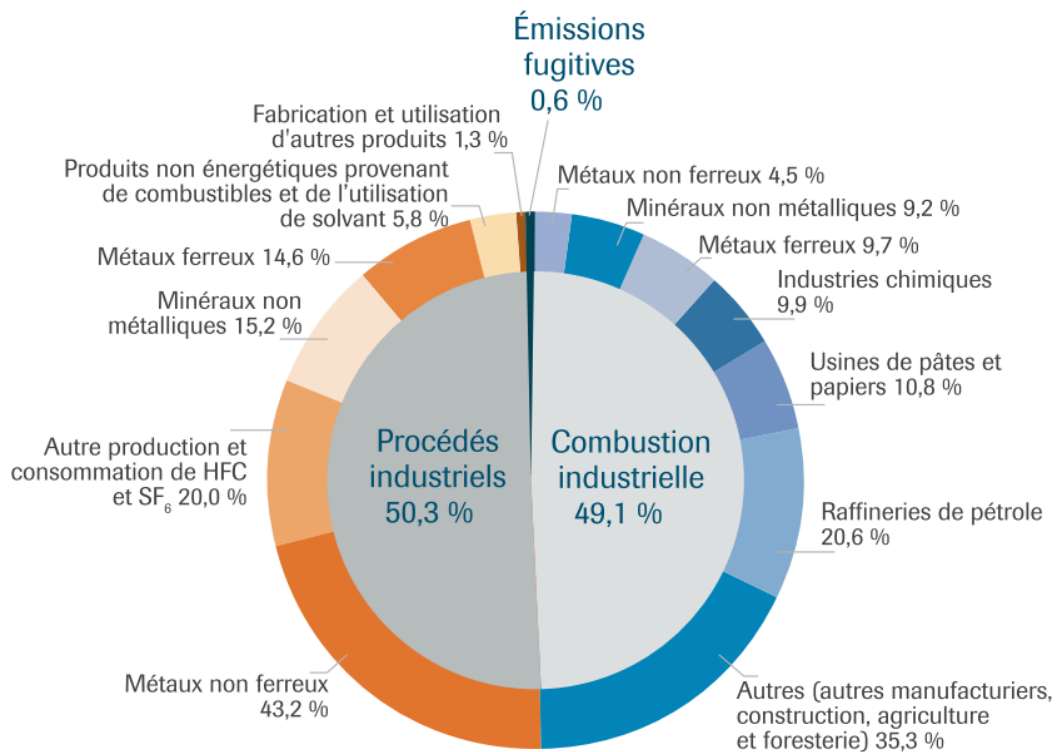


Figure 1.6 Répartition des émissions de gaz à effet de serre industriels au Québec en 2016 (MELCC, 2018)

1.2.4 Émissions négatives de CO₂

Pour répondre aux exigences de l'accord de Paris, la réduction des émissions de GES s'avère insuffisante compte tenu des politiques actuelles mises en place par les états. Lors de l'accord de la COP 21 en 2015, il a été conclu que même si les pays signataires respectaient leurs quotas respectifs de réduction des GES et que les politiques et les mesures étaient toutes opérationnelles à partir de 2030, la température médiane de la terre augmenterait de 2,7°C d'ici 2100 selon le European Academies Science Advisory Council (EASAC, 2018). De ce fait et pour respecter la limite de réchauffement planétaire de 2°C, certains scientifiques incitent à développer des technologies capables d'enlever le CO₂ de l'atmosphère, ce qui est connu par le terme « émissions négatives de CO₂ » (EASAC, 2018). Les autres techniques d'atténuation des émissions des GES et qui sont le captage et le stockage, ainsi que le captage et l'utilisation et seront détaillées dans le chapitre 1.3.

Les émissions négatives de CO₂ incluent (EASAC, 2018) :

- **Le boisement et le reboisement** : les plantes absorbent le CO₂ via le processus de photosynthèse. Le potentiel de cette solution est estimé de 1,1 à 3,3 Gt de carbone par an si 20-60% des terres arables sont exploitées, soit entre 320 à 970 millions d'hectares.
- **La séquestration par le sol** : la modification de certaines pratiques en agriculture permet d'améliorer le taux de carbone stocké naturellement par le sol. Le potentiel est estimé à 2-3 Gt de carbone par an.

- **L'érosion améliorée** : cela consiste à exploiter la capacité naturelle des minéraux silicatés à capter et stocker le CO₂. Une approche consiste à disperser des particules de ces minéraux réactifs sur des surfaces larges comme cela est déjà pratiqué pour réduire l'acidité des sols. L'autre approche est la carbonatation minérale à travers des procédés industriels (Chapitre 1.4). Cette méthode possède un potentiel de 1 Gt de carbone par an.
- **La bioénergie couplée avec le captage et le stockage du CO₂** : l'énergie produite par la biomasse a un bilan carbone négatif. De ce fait, le captage et la séquestration du CO₂ produit par la combustion de la biomasse résulteraient en des émissions négatives. Un déploiement médian de cette méthode a un potentiel d'environ 3.3 Gt de carbone par an.
- **Le captage direct de l'air avec le stockage du CO₂** : cela consiste à capter sélectivement à l'aide d'adsorbants solides le CO₂ présent dans l'air en de faibles concentrations (~400 ppm) à travers des contacteurs. Une unité commerciale a déjà été installée en Suisse en 2017 avec une capacité annuelle de 990 tonnes de CO₂. Un projet similaire est aussi en cours de développement en Colombie-Britannique (Keith *et al.*, 2018). Il est estimé qu'un déploiement massif de cette technologie permettrait d'atteindre les objectifs de la COP 21. L'investissement important requis pour cette technologie, ainsi que les effets de réduction de la concentration atmosphérique sur les écosystèmes environnants sont des points importants à considérer.

- **La fertilisation des océans pour optimiser le taux de CO₂ capté** : il s'agit de fertiliser les océans dans le but de favoriser les cultures et les algues qui captent le CO₂ dissous en le convertissant par voie de photosynthèse. Le potentiel de cette option est estimé à 1 Gt de carbone par an, mais des doutes persistent quant à la toxicité et à la difficulté de contrôler ce type de culture.

1.3 État de l'art sur les technologies d'atténuation des émissions de GES

Dans ce chapitre, les différentes technologies disponibles pour l'atténuation des émissions de GES seront exposées.

1.3.1 Captage du CO₂

Selon le type de combustible et des procédés utilisés, la concentration du CO₂ dans les gaz industriels se situe dans la gamme de 1-40% sur une base volumique. Le captage du CO₂ a pour but de le concentrer afin de faciliter son transport et son traitement. Actuellement, les principales industries qui captent le CO₂ à grande échelle sont celles du gaz naturel et de la production d'ammoniaque (Metz *et al.*, 2005a). Pour la première, le CO₂ est séparé du gaz naturel pour éviter la formation d'hydrates, afin de prévenir la corrosion et le blocage des canalisations lors du transport et de la liquéfaction (Metz *et al.*, 2005a). Pour la seconde, le CO₂ et le H₂, généralement produits à partir du gaz naturel, sont séparés (en capturant le CO₂) pour permettre la réaction catalytique entre le H₂, et le N₂ isolé de l'atmosphère (Metz *et al.*, 2005a). Trois

approches sont possibles pour séparer le CO₂ des rejets industriels (Metz *et al.*, 2005a; Mondal *et al.*, 2012) :

- **Postcombustion:** cette approche offre une manœuvrabilité quant à son application aux procédés déjà installés. Il s'agit de séparer le CO₂ du mélange gazeux après la combustion de la source d'énergie fossile. Le désavantage est le facteur de dilution assez important qui augmente les coûts.
- **Oxy-combustion :** l'air est remplacé par l'oxygène lors de la combustion ce qui permet d'obtenir un effluent constitué majoritairement de CO₂ et H₂O. Cela facilite la séparation, mais la purification de l'oxygène de l'air se fait généralement par des procédés cryogéniques nécessitant un important apport d'énergie.
- **Pré-combustion:** dans cette approche, le combustible est dans un premier temps converti dans un réacteur catalytique en H₂ et en CO₂. Le CO₂ est ensuite séparé du mélange alors que le nouveau combustible propre (H₂) est utilisé comme source d'énergie. La consommation énergétique liée à la séparation du CO₂ est d'environ la moitié comparée à l'approche de postcombustion. Le principal désavantage est qu'une usine de conversion est requise.

En ce qui concerne les procédés de séparation, les plus importants sont les suivants (Leung *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2011):

- **Absorption chimique :** C'est le procédé le plus mature et le plus utilisé actuellement. Une solution, généralement à base d'amines, est injectée à contre-courant dans une colonne d'absorption pour absorber le CO₂. Ce dernier est par la

suite séparé de la phase liquide dans une colonne de régénération opérant à une température plus haute et où la solution est simultanément régénérée. L'efficacité d'absorption peut atteindre 95%. La régénération est la principale pénalité énergétique avec 2-4 GJ de chaleur requise par tonne de CO₂ captée.

- **Adsorption physique** : Ce procédé est principalement utilisé pour séparer le CO₂ et le H₂ lors de la production des gaz de synthèse. Le solide utilisé est généralement du charbon activé et l'efficacité de séparation est supérieure à 85%, mais la consommation d'énergie est importante. Le CO₂ est par la suite désorbé lors de la régénération du solide, soit par une diminution de la pression ou par une augmentation de la température.
- **La distillation cryogénique** : Cette technologie est présentement très utilisée pour purifier le CO₂ dont la concentration initiale est aux alentours de 80-90%. La distillation est opérée sous haute pression (100-200 bars) et basse température (-100 à -135°C) afin d'atteindre les températures de désublimation du mélange gazeux. La consommation énergétique est importante en raison des conditions opératoires, mais l'efficacité de séparation est élevée ≈ 90-95%.
- **Séparation membranaire** : Aucune application industrielle utilisant les procédés membranaires n'existe présentement pour séparer le CO₂ du mélange gazeux. Les recherches se concentrent principalement sur le développement de membranes avec une haute perméabilité et une forte sélectivité vis-à-vis du CO₂. Des pressions

élevées doivent être appliquées ≈ 100 bars pour atteindre des degrés de séparation avoisinant les 80%.

1.3.2 Transport du CO₂

Une fois capté, le CO₂ est transporté pour être stocké ou utilisé. Actuellement, le moyen le plus efficace et économique pour transporter le CO₂ est via les pipelines (Leung *et al.*, 2014). Le transport par bateaux pourrait devenir compétitif pour de larges capacités (≈ 2 Mt CO₂ par an) ainsi que pour les longues distances (≈ 2000 km). Toutefois, cela nécessiterait l'installation de complexes de liquéfaction de CO₂ pour augmenter sa densité lors du transport, ainsi que la construction de transporteurs maritimes adaptés (Leung *et al.*, 2014; Metz *et al.*, 2005a). Le CO₂ est transporté entre les États-Unis et le Canada depuis les années 1970 avec un réseau de pipelines qui s'étend sur plus de 3000 km transportant plus de 30 Mt de CO₂ par an (Haszeldine, 2009). Le transport à l'état supercritique est plus efficace en raison de la densité réduite, mais cela nécessite des pressions de l'ordre de 80-150 bars selon la composition du fluide transporté (Pires *et al.*, 2011). Le coût du transport dépend de la structure du terrain, de la capacité annuelle et de la distance de transport. Pour une capacité d'environ 10 Mt CO₂ par an, cela varie entre 1 et 3 \$ par tranche de 250 km (Metz *et al.*, 2005a).

1.3.3 Stockage du CO₂

Une fois le CO₂ capté, le principal enjeu est de le disposer de manière sûre et efficace. Pour mettre cela en contexte, si l'excédent anthropologique de CO₂ présent dans l'atmosphère en

2015, soit l'équivalent de 900 Gt, était liquéfié et mis dans des bouteilles, le volume équivalent de 255 000 bâtiments de la taille de l'Empire State Building serait requis pour le contenir (Vitillo, 2015). On distingue le stockage géologique, le stockage dans les océans et le stockage sous forme de carbonates.

- **Stockage géologique** : Actuellement, la technologie la plus maîtrisée pour disposer des volumes importants de CO₂ est de loin la séquestration géologique. Le niveau de maîtrise est tel que les spécialistes affirment que 99% du CO₂ séquestré par cette approche serait retenu pendant 1 000 ans (Metz *et al.*, 2005b). Il s'agit d'injecter le CO₂ dans des profondeurs d'au moins 800 m, ce qui permet au gaz d'atteindre l'état supercritique et, par conséquent, à sa densité de devenir équivalente à celle de la phase liquide (Metz *et al.*, 2005b). Les mécanismes de séquestration sont principalement la rétention ou le confinement dans des roches imperméables ou dans les pores, l'adsorption sur la matière organique et le charbon, la dissolution dans les fluides *in situ* ou la formation de carbonates (Metz *et al.*, 2005b). Les gisements de pétrole et de gaz épuisés, les aquifères salins profonds sont donc des sites de prédilection pour cette technologie (Metz *et al.*, 2005b). Il faudra cependant distinguer le stockage géologique de l'injection du CO₂ qui permet d'améliorer la récupération du pétrole ou du méthane qui certes permet de stocker une grande partie du CO₂ injecté, mais est plus considérée comme une méthode d'utilisation du CO₂. La première installation industrielle de stockage géologique de CO₂ fut réalisée dans la mer du Nord en 1996 où le CO₂ a été injecté dans une formation saline à une profondeur

de 800-1000 m de la surface de la mer (Torp & Gale, 2004). Environ 15,5 Mt ont été injectés depuis le début du projet (Jia & McPherson, 2019). La première application industrielle du stockage dans un réservoir de gaz naturel épuisé fût réalisée à In Salah dans le Sahara Algérien à une profondeur de 1,8 km en 2004 où plus de 3,8 Mt CO₂ ont été injectées entre la période de 2004-2011 (Bohloli *et al.*, 2018). Le coût du stockage géologique varie amplement en fonction du site, mais une fourchette de 0,6 à 8,3 \$/tonne CO₂ est acceptée (Metz *et al.*, 2005b). Le potentiel du stockage géologique dans les formations salines est estimé entre 1 000 à 10 000 Gt de CO₂, alors que dans les puits épuisés de pétrole et de gaz il est de l'ordre de 675 à 900 Gt de CO₂ (Metz *et al.*, 2005b).

- **Stockage dans les océans** : Les océans sont de loin le principal puits à CO₂ sur terre avec environ 2 300 Gt de CO₂ (Metz *et al.*, 2005c). Leur grand volume couvrant 71% de la surface terrestre avec une profondeur moyenne de 3 800 m, en plus de leur capacité à dissoudre le CO₂, leur permet de stocker 70 fois la quantité de CO₂ contenue dans l'atmosphère ou 20 fois celle contenue dans les plantes et les sols (Metz *et al.*, 2005c). Sur les 1 300 Gt de CO₂ anthropologiques produits depuis le début de l'ère industrielle, 500 Gt ont été absorbés par les océans (Metz *et al.*, 2005c). Néanmoins, cela a eu pour conséquence de provoquer une diminution de 0,1 unité le pH des océans tandis que les effets sur l'écosystème restent inconnus (Metz *et al.*, 2005c). Lors de l'injection, une profondeur d'environ 3 000 m est requise pour garantir une pression statique suffisante et éviter que le CO₂ ne remonte en surface (Benson & Orr, 2008). L'impact rapide aux alentours de la zone

d'injection peut avoir des retombées néfastes et, de ce fait, une neutralisation avec des carbonates pourrait être envisagée (Metz *et al.*, 2005c). Le stockage du CO₂ dans les océans est encore à l'étape expérimentale avec quelques applications à l'échelle pilote (Adams *et al.*, 1998). Il est probable que le coût d'une telle approche serait surtout dominé par les coûts de captage et de transport (Metz *et al.*, 2005c).

- **Stockage sous forme de carbonate** : La carbonatation minérale sera détaillée dans le chapitre 1.4. Il est cependant important de mentionner que selon la gestion des carbonates produits lors de la séquestration (commercialisation par exemple), la carbonatation minérale peut-être aussi considérée comme une méthode d'utilisation du CO₂ (Erlund & Zevenhoven, 2018; Pasquier *et al.*, 2016).

1.3.4 Utilisation du CO₂

La principale difficulté à intégrer le captage, le transport et le stockage du CO₂ aux industries polluantes est l'absence d'incitatif économique, ce qui aurait en l'occurrence de peser significativement sur les procédés de production. Par exemple, quand l'électricité est produite à partir du charbon, l'intégration du captage et du stockage du CO₂ augmenterait le coût de production de 50 à 100% (Benson & Orr, 2008). C'est ce qui explique que certaines applications d'utilisation du CO₂ ont connu beaucoup plus d'essor selon le Global Carbon Capture and Storage Institute (CCSI, 2011). À l'heure actuelle, ce sont surtout les industries d'extraction améliorée du pétrole et la production d'urée qui consomment le CO₂ à grande échelle. Le marché mondial de

l'utilisation du CO₂ est de l'ordre de 0,4 Gt CO₂ par an (Herzog & Golomb, 2004). Le prix de base avec une concentration typique de 95% de CO₂ est de l'ordre de 15-19 \$/tonne CO₂ (CCSI, 2011).

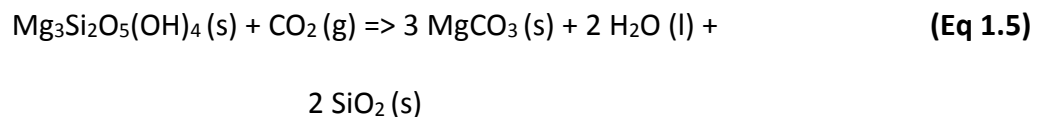
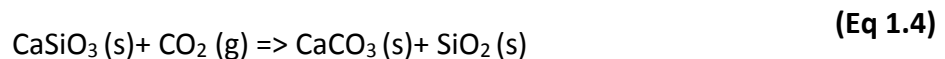
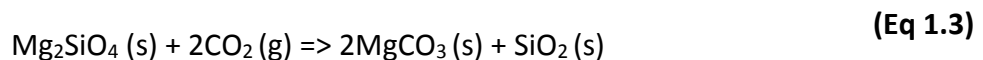
- **Extraction améliorée du pétrole et du méthane :** Avec les méthodes d'extractions conventionnelles, le taux de récupération du pétrole varie entre 5 à 40% alors que l'utilisation du CO₂ ou d'autres produits chimiques permet d'obtenir un taux additionnel de 10 à 20% (Metz *et al.*, 2005b). Cela permet donc à la fois de stocker le CO₂, d'augmenter la durée de vie des puits et d'améliorer leur rentabilité. La première utilisation industrielle du CO₂ dans l'extraction améliorée du pétrole fut réalisée aux États-Unis dans les années 1970 (Dicharry *et al.*, 1973). Dans les provinces de l'Ouest canadien, entre 1-2 Mt de CO₂ est utilisé dans l'extraction améliorée du pétrole annuellement, alors qu'aux États-Unis, le marché a une demande de 30 Mt par an (Metz *et al.*, 2005b). Le potentiel de cette technologie à l'échelle mondiale est estimé à 300 Mt de CO₂ par an (CCSI, 2011). De même, le CO₂ est aussi utilisé pour améliorer l'extraction du méthane dans les veines de charbon, mais l'application reste plus limitée (White *et al.*, 2005).
- **Production de l'urée :** C'est l'exemple industriel le plus important où le CO₂ est converti en un produit de valeur économique (Metz *et al.*, 2005b). Pour chaque tonne d'urée produite, environ 0,75 tonne de CO₂ est consommée (Boot-Handford *et al.*, 2014). En 2009, 154,9 Mt d'urée ont été produites dans le monde, soit 116,2 Mt de CO₂ consommés (Boot-Handford *et al.*, 2014). Cependant, lors de l'utilisation de l'urée dans l'agriculture, le sol absorbe l'azote alors que le CO₂ est rejeté à l'atmosphère (CCSI, 2011). De plus, les usines de production d'urée sont

généralement couplées à celles de production de l'ammoniaque et utilisent entre 70-80% du CO₂ obtenu lors de la production des gaz de synthèse (Metz *et al.*, 2005b).

- **Production du méthanol** : Le concept de l'économie du méthanol fut popularisé par le lauréat du prix Nobel de chimie George Olah. L'idée était de recycler le CO₂ à travers la réaction avec le H₂ produit à partir d'une énergie renouvelable (Olah *et al.*, 2009). Le méthanol servirait à produire différents carburants tels que le diesel, ainsi que d'autres hydrocarbures essentiels à l'industrie chimique, tels que l'acide acétique ou le formaldéhyde à travers des procédés déjà bien maîtrisés (Fleisch *et al.*, 2002; Olah *et al.*, 2009). Cette technologie a déjà été implantée industriellement en 2012 en Islande avec une capacité de production de 4 000 tonnes de méthanol par an où l'hydrogène était produit par hydrolyse de l'eau en utilisant une électricité propre (Marlin *et al.*, 2018). Une étude économique avait révélé que le procédé n'était pas viable compte tenu des coûts élevés de production du H₂ (Pérez-Fortes *et al.*, 2016). La production de l'hydrogène via le reformage catalytique du méthane coûte deux fois moins que sa production à partir de l'électrolyse (Quadrelli *et al.*, 2011). Les tarifs de l'électricité contre ceux des énergies fossiles, couplés à la maîtrise de la technologie du reformage catalytique et la faible efficacité des énergies renouvelables, sont les deux principaux facteurs qui nuisent au concept de l'économie du méthanol.

1.4 Carbonatation minérale

La carbonatation minérale fut proposée pour la première fois au début des années 1990 comme une solution alternative au stockage du CO₂ (Seifritz, 1990). Il s'agit d'une réaction favorable thermodynamiquement dans un large spectre de conditions opératoires où le CO₂ est fixé par des roches riches en minéraux alcalins tels que les oxydes de magnésium ou de calcium. Cela mène à la formation des carbonates stables thermodynamiquement (Eq 1.1-1.5) (Mikkelsen *et al.*, 2010). La carbonatation minérale permet donc un stockage sûr et permanent du CO₂, ce qui est un avantage important par rapport aux autres technologies. En tenant compte des réserves en minéraux alcalins de la croûte terrestre, la carbonatation minérale a le potentiel de stocker l'équivalent d'un million de Gt de carbone, soit plus que tout le CO₂ qui pourrait être généré suite à la combustion avec la totalité l'oxygène contenu dans l'atmosphère (Lackner, 2003).



Les minéraux en question sont principalement des matériaux silicatés, tels que la wollastonite (CaSiO_3), la serpentine ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et l'olivine (Mg_2SiO_4). Les déchets industriels riches en oxydes métalliques tels que les scories d'acier et les poussières de four à ciment présentent également un bon potentiel quand ils sont disponibles (Huijgen *et al.*, 2003; Kelly *et al.*, 2011). Cependant, la serpentine est le minéral qui a attiré le plus d'intérêt en raison de sa disponibilité et de sa réactivité relativement importante (Bodéan *et al.*, 2014; Goff *et al.*, 2000). La Figure 1.7 montre la répartition des minéraux silicatés dans le monde.

Dans la province du Québec, les résidus miniers de serpentine sont estimés à 2 Gt dont le potentiel de séquestration serait estimé à 700 Mt de CO_2 (Pronost *et al.*, 2011). Ces résidus résultent de l'ancienne activité minière dans le sud de la province, et sont en attente de valorisation. De plus, ils sont situés à un rayon de 200 km des principales industries génératrices de CO_2 telles que les cimenteries, les aciéries et les alumineries (Pasquier *et al.*, 2016). La carbonatation minérale offre donc une excellente opportunité pour valoriser ces résidus et répondre à la problématique du réchauffement climatique. Par conséquent, l'intérêt dans cette étude sera porté sur la carbonatation minérale avec les résidus de serpentine.

La carbonatation minérale fait souvent référence à la carbonatation *ex-situ* où les minéraux sont extraits ou déjà disponibles, tandis que la carbonatation *in situ* est plus considérée comme une méthode de séquestration du CO_2 lors du stockage géologique (Metz *et al.*, 2005b). Deux variantes peuvent être distinguées pour la carbonatation minérale *ex-situ* : la carbonatation directe/indirecte et la carbonatation en phase aqueuse/phase gaz (Sanna *et al.*, 2014). Dans la carbonatation directe, le CO_2 est directement mis en réaction avec le minéral formant ainsi des carbonates en une seule étape (Gerdemann *et al.*, 2007; Lackner *et al.*, 1995). Dans la

carbonatation indirecte, une étape d'extraction de la phase réactive du minéral (l'oxyde métallique) précède celle de la conversion du CO₂ en carbonates (Hariharan *et al.*, 2017; Koivisto *et al.*, 2016). Dans la carbonatation en phase aqueuse, le CO₂ est mélangé avec le minéral en présence d'un solvant, souvent de l'eau ou un mélange de sels dissous, alors que dans la carbonatation en phase gazeuse, aucun intermédiaire liquide n'intervient entre le CO₂ et le minéral. Ces différentes variantes sont le résultat des travaux de recherche réalisés dans différents laboratoires dont le but était d'accélérer la cinétique et d'améliorer le rendement de la réaction de carbonatation qui est naturellement lente et limitée. Cela a donc mené au développement de plusieurs procédés. Chacune de ces variantes présente des avantages et des inconvénients. Plus de détails sur ces procédés seront exposés dans la section 1.5.



Figure 1.7 Répartition dans le monde des minéraux disponibles pour la carbonatation minérale (Sanna *et al.*, 2014)

1.4.1 Serpentine

La serpentine est un minéral de type phyllosilicate hydraté avec une composition typique de 35-40% de SiO_2 et de MgO et de 12% d'eau (Dlugogorski & Balucan, 2014). Le processus de formation de la serpentine, appelé la serpentinisation, survient suite à l'hydratation des roches ultramafiques, telles que les périodites qui sont composées majoritairement d'olivine et de pyroxène (Dlugogorski & Balucan, 2014). La roche de la serpentine, appelée serpentinite, est riche en serpentine, mais contient souvent d'autres oxydes métalliques tels que le nickel, le fer et le chrome (Dlugogorski & Balucan, 2014). La structure cristalline de la serpentine se présente comme un empilement 1:1 d'un plan tétraédral (T) de silicate $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et d'un plan octaédral (O) de brucite $[\text{Mg}_3\text{O}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ (Figure 1.8) (Auzende *et al.*, 2004). La formule chimique est $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et correspond à différentes structures cristallines résultantes de la variation de l'empilement entre les plans (O) et (T) qui sont la lizardite avec une structure plane, l'antigorite avec une structure ondulatoire et la chrysotile une structure avec fibreuse (Figure 1.9).

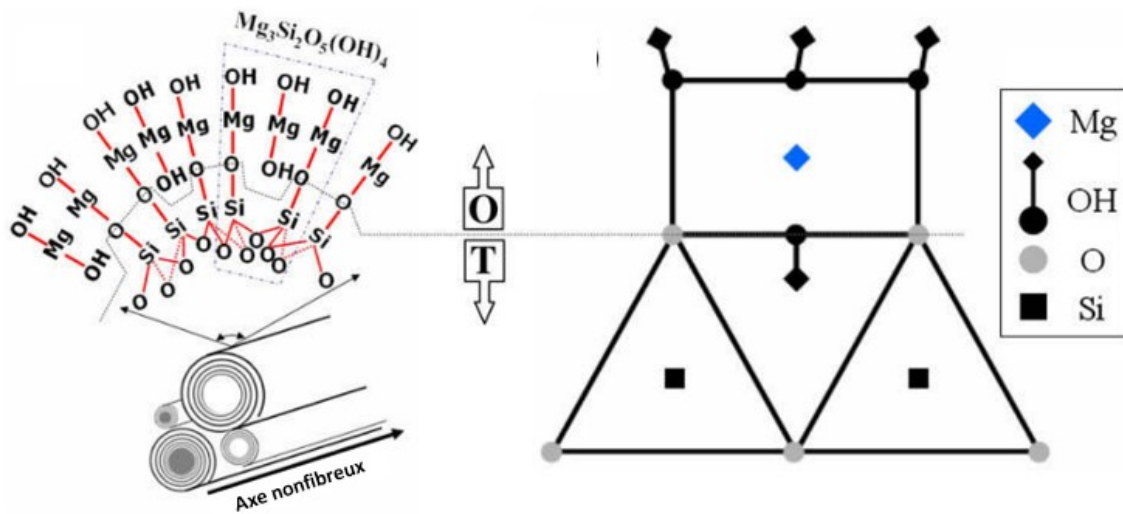


Figure 1.8 Structure générale de la serpentine avec les deux plans de (T) et (O) (Larachi et al., 2010)

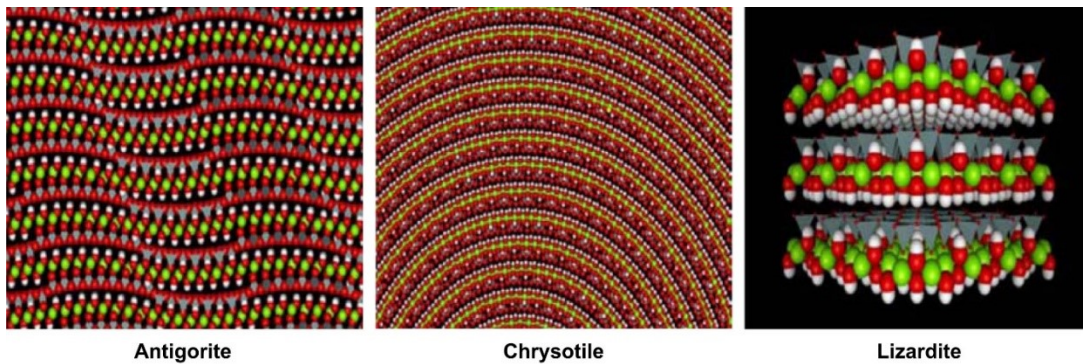


Figure 1.9 Structures des trois formes cristallines de la serpentine (Dlugogorski & Balucan, 2014)

1.4.2 Activation de la serpentine

La réactivité de la serpentine est un élément important qui dépend de plusieurs paramètres notamment de l'origine du matériel, de sa composition chimique, du degré de pureté et du type

d'impuretés présentes, de la répartition des différentes formes cristallines, ainsi que de la taille des particules. De manière générale, la réduction de la taille des particules permet d'augmenter la surface réactionnelle accélérant ainsi la réaction et améliorant son rendement (Alexander *et al.*, 2007a; Farhang *et al.*, 2017; Pasquier *et al.*, 2014a). Étant donné que la serpentine est souvent disponible sous forme de roches ou de grains avec une taille moyenne relativement grande ≈ 100 mm, le broyage peut requérir une quantité importante d'énergie et, par conséquent, être un fardeau économique pour le procédé (Gerdemann *et al.*, 2007). C'est surtout le broyage fin et ultrafin qui consomme le plus d'énergie. Le concassage des roches ayant un diamètre initial de 100-2000 mm pour atteindre un diamètre de 50-10 mm consomme l'équivalent de 2 kWh pour une tonne de serpentine. Le broyage jusqu'à une taille de 75 μm requiert quant à lui 13 kWh, pour une taille de 38 μm il faudrait rajouter 70 kWh, alors que pour un broyage ultrafin avec une taille de particule de quelques micromètres, il faudrait rajouter un autre 150 kWh (Gerdemann *et al.*, 2007). Globalement, une taille moyenne entre 40-100 μm apparaît comme un bon compromis (Gerdemann *et al.*, 2007).

Il est aussi établi que l'amorphisation de la serpentine, par l'enlèvement des molécules d'eaux menant ainsi à la destruction de la forme cristalline, permet d'améliorer nettement la lixiviation du Mg (O'Connor *et al.*, 2005). Le solide résultant est communément appelé la serpentine activée ou la serpentine déshydroxylée. Deux méthodes permettent d'obtenir la serpentine déshydroxylée : l'activation mécanique ou l'activation thermique (Balucan & Dlugogorski, 2013; Li & Hitch, 2018b). L'activation mécanique de la serpentine se fait par broyage continu d'une durée d'environ deux heures. Lors de l'activation mécanique, des équipements à haute intensité de broyage permettent de transmettre aux électrons du solide une densité d'énergie supérieure

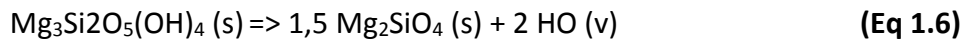
à celle transférée lors des réactions thermiques ou photochimiques (Li & Hitch, 2018b). Cela crée un stress mécanique et une désorganisation de la structure cristalline ce qui mène à la déshydroxylation de la serpentine (Li & Hitch, 2018b). Lors de l'activation thermique, le matériel est chauffé à une température située dans la gamme de 630-750°C pendant une durée variable de quelques dizaines de minutes à environ deux heures (Balucan, 2013; Balucan & Dlugogorski, 2013). Pour ces deux types d'activation, le matériel est déshydroxylé suite à l'enlèvement de molécules OH⁻ liée au groupement de Mg. Avant l'activation du matériel, l'élimination de la fraction magnétique, naturellement présente dans la serpentine avec une teneur typique ≈ 10% en masse est très importante (O'Connor *et al.*, 2001). À haute température, cette dernière s'oxyde en hématite et forme une couche qui va inhiber par la suite la dissolution lors de la mise en réaction (O'Connor *et al.*, 2001). De plus, la forme magnétique constitue un produit de valeur marchande (environ 30 \$/tonne) et peut participer à rentabiliser les coûts de l'exploitation (Pasquier *et al.*, 2016).

À noter que la déshydroxylation totale de la serpentine mène à la formation d'une autre forme cristalline peu réactive qui est la forstérite (Eq 1.6). Le degré de déshydroxylation est donc un facteur important à contrôler. Ce dernier dépend de différents paramètres notamment du matériel lui-même et des conditions opératoires lors de l'activation. Il a été rapporté que le degré de déshydroxylation optimal est obtenu pour une eau résiduelle située dans une gamme de 8-16% (Dlugogorski & Balucan, 2014).

Balucan *et al.* (2013) ont estimé les coûts opératoires du traitement thermique à 1,25 AU\$/tonne de roche à condition que 80% de l'énergie des gaz d'échappement et du solide quittant le four soient recyclées. Les coûts d'activation mécanique sont, quant à eux, estimés à 11,6 US\$/tonne

de roche, mais cela tient aussi en compte la réduction de la taille des particules et le coûts des équipements (Li & Hitch, 2018a). Alors que la consommation thermique dans la première étude était de 0,57 GJ/tonne de roche, l'activation thermique requiert 0,76 GJ/tonne de roche (Li & Hitch, 2018a). Par conséquent, dans le cas d'utilisation d'une électricité renouvelable comme au Québec, l'activation mécanique pourrait améliorer le bilan de CO₂ du procédé d'environ 30 kg de CO₂ par tonne de roche.

Par ailleurs, il faut noter que l'utilisation de sels (tels que le HCl, le HNO₃, CH₃COOH, NaOH) sans recyclage pour améliorer la réactivité du matériel au lieu de son activation peut faire augmenter les coûts d'exploitation du procédé de 600-4 500 \$/tonne de CO₂ captée (Sanna *et al.*, 2014).



1.4.3 Carbonatation minérale avec la serpentine en phase gazeuse

La réaction solide-gaz entre la serpentine et le CO₂ est la façon la plus directe pour réaliser la carbonatation minérale. De plus, la réaction est thermodynamiquement favorable dans une large gamme de conditions thermodynamiques comme le montre l'évolution de l'énergie de Gibbs de réaction (Figure 1.10). Cependant, la cinétique est très lente et la conversion reste très limitée à basse et moyenne température (Lackner *et al.*, 1997; Lackner *et al.*, 1995). L'augmentation de la température $\approx 300\text{-}400^\circ\text{C}$ permet d'accélérer la réaction et d'améliorer son rendement ce qui nécessite des pressions partielles de CO₂ assez élevées pour permettre à la réaction de rester

dans le sens de formation des carbonates (Figure 1.10). Cependant, même sous des conditions aussi contraignantes, le rendement de la réaction reste très limité. Lackner *et al.* (1997) avaient rapporté que la conversion n'avait pas dépassé les 30% sous une température de 300°C et 340 bars de CO₂. De ce fait, il a été conclu que la carbonatation des minéraux silicatés en phase gazeuse est non viable économiquement (Sipilä *et al.*, 2008). D'un autre côté, la présence de vapeur d'eau permet d'améliorer le rendement de la réaction, car les molécules d'eau réagissent avec les oxydes métalliques contenus dans le solide tels que les MgO et les convertissent en hydroxyde tels les Mg(OH)₂ qui sont plus réactifs avec le CO₂ (Sanna *et al.*, 2014). De ce fait, l'intérêt s'est tourné vers la carbonatation indirecte en phase gazeuse où, dans un premier temps, la serpentine était convertie en Mg(OH)₂, puis carbonatée dans un second temps avec le CO₂ (Lackner *et al.*, 1997). Cela dit, même pour le Mg(OH)₂, des températures et des pressions de CO₂ importantes sont requises pour atteindre des rendements intéressants. Lackner *et al.* (1997) avaient proposé d'extraire le Mg(OH)₂ par de l'acide chlorhydrique et ont rapporté une carbonatation de 8% du Mg total après seulement 10 min de réaction sous une pression partielle de CO₂ de 0,78 bar, alors que la réaction était complète après deux heures sous 340 bars de CO₂ et 500°C. Plus récemment, Fagerlund *et al.* (2011) ont rapporté des rendements approchant les 50% sous 500°C et 20 bars de CO₂ avec du Mg(OH)₂ extrait de la serpentine.

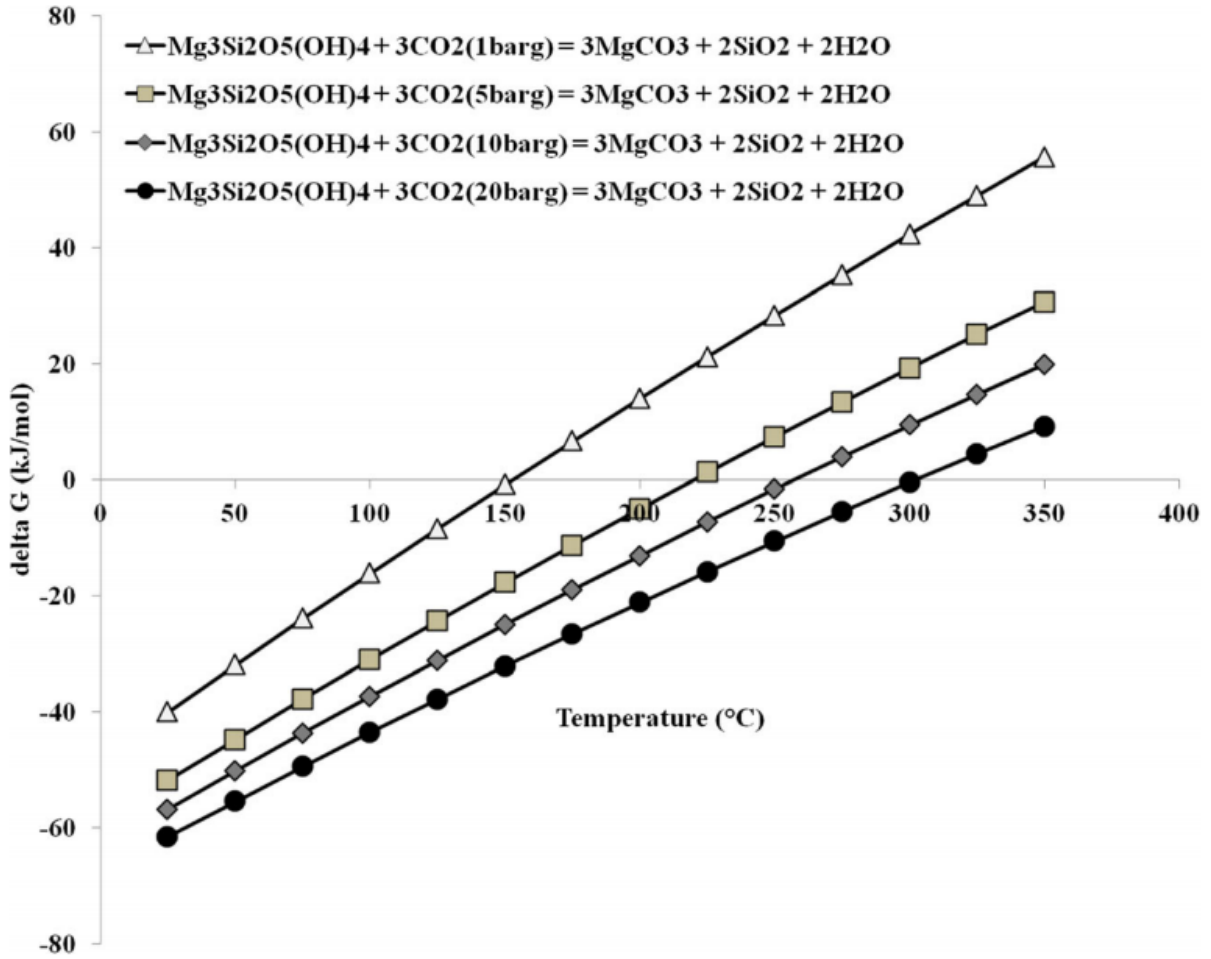
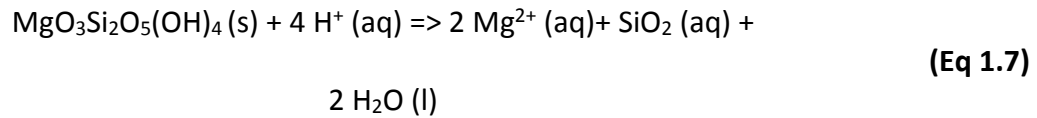


Figure 1.10 Énergie de Gibbs de la réaction de carbonatation de la serpentine en fonction de la température et de la pression partielle de CO_2 (Veetil *et al.*, 2015)

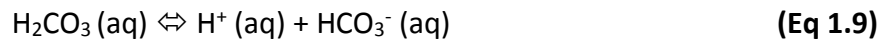
1.4.4 Carbonatation minérale avec la serpentine en phase aqueuse en mode direct

Le processus de carbonatation minérale de la serpentine en phase aqueuse peut être divisé en trois étapes en considérant les réactions (Eq 1.7-1.11).

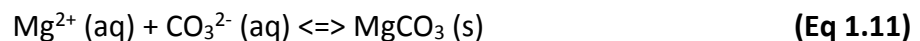
Étape 1 : La dissolution de la serpentine et libération des Mg^{2+} :



Étape 2 : L'absorption du CO_2 et la libération des ions H^+ :



Étape 3 : La formation des carbonates



1.4.4.1 Dissolution de la serpentine

Sous des conditions naturelles de pH et de température, la réaction globale de carbonatation minérale (Eq 1.5) est très limitée (Luce *et al.*, 1972). Dans ce cas, c'est la réaction de dissolution de la serpentine (Eq 1.9) qui est considérée comme l'étape limitante (Huijgen & Comans, 2005). La libération du Mg dépend étroitement de l'activité des ions H⁺ en solution et des conditions acides sont donc requises pour extraire le Mg emprisonné dans la structure cristalline (Daval *et al.*, 2013). Comme pour la carbonatation en phase gazeuse, la réaction est aussi accélérée par l'augmentation de la température (Alexander *et al.*, 2007a). Daval *et al.* (2013) décrivent la dépendance de la dissolution de la serpentine à la température et à l'activité des ions H⁺ dans les conditions acides selon (Eq 1.12). Pour une taille de particules de 500-800 μm, la constante cinétique de réaction était de $k_0 = 10^{-2.27 \pm 0.56} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

$$r_{\text{ser}} = k_0 \exp(-E_a/RT) \alpha_{\text{H}^+}^n \quad (\text{Eq 1.12})$$

Où : r_{ser} est la cinétique de dissolution de la serpentine en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

E_a est l'énergie d'activation de la réaction = $42,0 \pm 1,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

R est la constante des gaz parfaits = $8,31 \text{ J mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

T est la température de la réaction en °K

α_{H^+} est l'activité des ions H⁺

n est une constante = $0,53 \pm 0,08$

Cependant, l'équation de Daval ne considère pas l'effet de désactivation du matériel. La dissolution du minéral est souvent incongruente, surtout en début de réaction (Luce *et al.*, 1972). Avec l'avancement de la réaction, il résulte un solide appauvrie en Mg et enrichie en Si, ce qui rend la diffusion des ions Mg encore plus difficile au fur et à mesure que la réaction se poursuit (Casey *et al.*, 1993). Cela est aggravé par la réprécipitation de la silice sur la surface du minéral qui crée une couche de passivation supplémentaire (Pasquier *et al.*, 2014a). Hariharan *et al.* (2014) et Hariharan *et al.* (2016) avaient développé un modèle cinétique pour décrire la dissolution de la serpentine activée thermiquement en tenant compte de la désactivation du matériel. Cependant, leur modèle requiert au total 27 paramètres d'ajustement, ce qui reflète la complexité du système. La dissolution successive avec broyage intermédiaire ainsi que l'attrition simultanée lors de la dissolution permettent d'atténuer l'effet de la couche de passivation (Julcour *et al.*, 2015; Pasquier *et al.*, 2014a; Werner *et al.*, 2014a).

Par ailleurs, la modification de la chimie de la réaction peut avoir un effet très important sur la dissolution de la serpentine. Par exemple, la présence de NaHCO_3 et de KHCO_3 améliore la réaction de carbonatation en augmentant l'activité des ions H^+ (Jarvis *et al.*, 2009). L'utilisation de sels inorganiques et des ligands tels que l'oxalate et l'EDTA stimule aussi la dissolution de la serpentine (Krevor & Lackner, 2011). En effet, l'oxalate augmente la solubilité de la silice de 80 à 250 ppm, ce qui retarde la formation de la couche de passivation (Bonfils *et al.*, 2012). Cela permet aussi de modifier la microstructure de la silice précipitée (Bonfils *et al.*, 2012). Par ailleurs, l'oxalate s'adsorbe sur la surface du matériel et affaiblit la liaison Mg-O ce qui facilite la dissolution (Bonfils *et al.*, 2012). Cependant, il a été conclu que cette voie était non viable, car non seulement une quantité importante d'oxalate était requise, mais 99% Mg dissous était

chimiquement lié aux ligands, ce qui pose un problème par rapport à la séparation et la précipitations (Bonfils *et al.*, 2012).

1.4.4.2 Dissolution du CO₂

Comme indiqué précédemment, l'augmentation de la température doit souvent s'accompagner d'une augmentation de la pression partielle du CO₂ afin d'orienter la réaction vers le sens de formation des carbonates (Figure 1.10). De plus, l'augmentation de la pression partielle de CO₂ augmente la quantité de CO₂ ainsi que ses formes hydratées dissoutes en solution (Eq 1.8-1.10). La formation des ions HCO₃⁻ suite à l'hydratation du CO₂ en solution est bénéfique pour la réaction, car ceux-ci agissent comme promoteurs pour la dissolution du Mg (Daval *et al.*, 2013). Néanmoins, la température a un effet inverse sur la dissolution du CO₂ comme cela peut être déterminé par l'équation de Henry (Eq 1.13) qui est inversement proportionnelle à la quantité de CO₂ dissous pour une pression partielle donnée de la phase gaz. gouverne l'équilibre liquide vapeur du CO₂. Dans le cas où la température est très élevée (>200°C), la quantité de CO₂ absorbée peut devenir très limitée et la pression partielle du CO₂ pourrait donc devenir l'étape limitante de la réaction (Sipilä *et al.*, 2008).

$$\ln(K_H) = 100,7 - \frac{6147,7}{T} - 10,2 \ln(T) - 0,01 T \quad (\text{Eq 1.13})$$

Où : K_H est la constante de Henry en atm.L.mol⁻¹

D'un point de vue cinétique, l'absorption du CO_2 (Eq 1.8) est souvent rapide, alors que les réactions d'hydratation (Eq 1.9-1.10) sont instantanées (Kern, 1960). Étant donné que la dissolution du CO_2 mène à l'acidification de la solution (Eq 1.8-1.10), son absorption est favorisée thermodynamiquement sous pH basique (Kern, 1960). La Figure 1.11 montre la proportion des différentes formes de CO_2 présentes en solution en fonction du pH. Cependant, l'introduction de la serpentine dans l'eau permet de générer, dans un premier temps, un pH basique tamponné aux alentours de $\approx 8-9$ créant ainsi des conditions adéquates pour l'absorption du CO_2 , la génération des ions H^+ de transition, et donc la dissolution de la serpentine (Pasquier *et al.*, 2014b; Wang *et al.*, 2010). L'effet tampon est attribué à la libération des ions OH^- contenus dans la structure de la serpentine (Feng *et al.*, 2013).

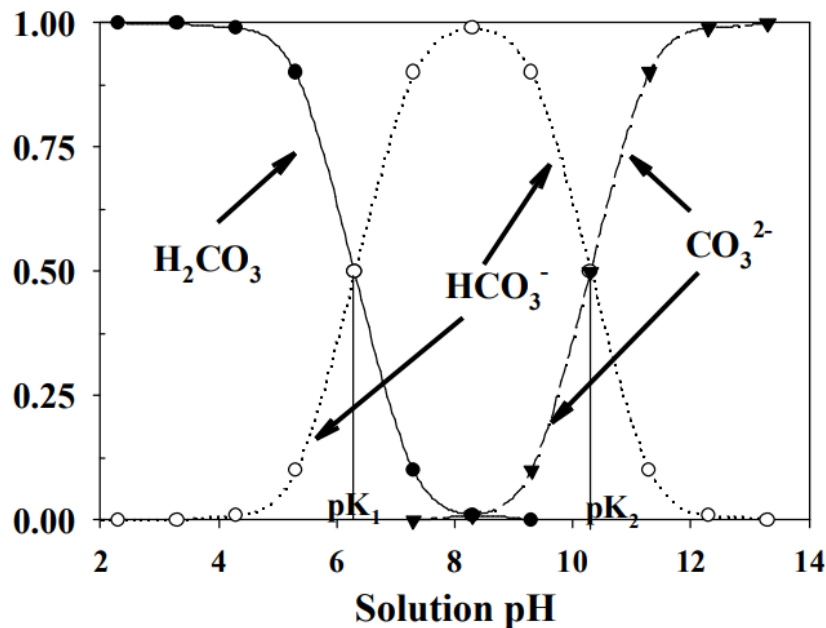


Figure 1.11 Composition du CO_2 dissous dans l'eau en fonction du pH (Manahan, 2006)

1.4.4.3 Précipitation des carbonates

La réaction de précipitation est exothermique et est cinétiquement et thermodynamiquement favorisée à haute température et sous pH basique (Hänchen *et al.*, 2006). Bien que la forme indiquée est la magnésite (MgCO_3) (Eq 1.10), le type de carbonate dépend fortement des conditions thermodynamiques de la réaction (Hänchen *et al.*, 2008). Sous température ambiante, la formation de la magnésite est quasi impossible et c'est la nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) qui est obtenue (Hänchen *et al.*, 2008). L'hydromagnésite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$), forme la plus stable après la magnésite, commence à se former, quant à elle, à partir de 50°C , alors que la magnésite apparaît à partir de 100°C (Hänchen *et al.*, 2008). Cependant, même pour des températures élevées ($\approx 120\text{-}180^\circ\text{C}$), l'apparition de l'hydromagnésite précède la formation de la magnésite (Farhang *et al.*, 2016; Hänchen *et al.*, 2008). Cela est attribué au caractère fortement hydraté des ions Mg^{2+} en solution (Sayles & Fyfe, 1973). De plus, la cinétique de précipitation de l'hydromagnésite est plus rapide que celle de la magnésite (Farhang *et al.*, 2016; Gautier *et al.*, 2014; Saldi *et al.*, 2012). Les cristaux de magnésite sont plus lents à former et à croître ce qui explique pourquoi l'hydromagnésite a attiré récemment plus l'attention (Hariharan *et al.*, 2017; Hariharan & Mazzotti, 2017). Gautier *et al.* (2014) ont rapporté la cinétique de précipitation de l'hydromagnésite dans les conditions de carbonatation minérale selon (Eq 1.14). Dans les deux termes croisés de l'équation, l'effet de la sursaturation, ainsi que celui de la température peuvent être distingués.

$$r_{\text{hyd}} = A_0 \exp(-E_{\text{a}_{\text{hyd}}}/RT)(\Omega^{0,2}-1) \quad \text{(Eq 1.14)}$$

d'où

$$\Omega = \frac{\alpha_{\text{Mg}^{2+}}^5 \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}^4 \cdot \alpha_{\text{OH}^-}^2 \cdot \alpha_{\text{H}_2\text{O}}^4}{K_s \cdot \alpha_{\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Eq 1.15})$$

Où : r_{hyd} est la cinétique de précipitation de l'hydromagnésite

K_{hyd} est la constante de solubilité de l'hydromagnésite = $1,7 \cdot 10^{-43}$ à 90°C

A_0 est le facteur préexponentiel = $5,12 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

$E_{\text{a}_{\text{hyd}}}$ est l'énergie d'activation de la réaction = $45 \pm 9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ω est le degré de saturation de la solution par rapport à l'hydromagnésite (Eq 1.15)

1.4.5 Carbonatation minérale de la serpentine en phase aqueuse en mode indirect

Comme cela vient d'être détaillé plus haut, la dissolution de la serpentine est favorisée à pH acide et sous haute température, alors que la dissolution du CO_2 est favorisée à pH basique et sous basse température. D'un autre côté, la précipitation des carbonates est, quant à elle, favorisée sous pH basique et haute température. De ce fait, certains chercheurs ont suggéré de séparer le procédé en plusieurs étapes afin de réaliser l'optimisation des paramètres opératoires séparément. Pour favoriser la dissolution de la serpentine, les procédés utilisant l'ajustement du pH à l'aide de sels et ceux qui se basent sur l'acidité générée à partir de la dissolution du CO_2 couplé à l'activation de la serpentine pourront être distingués.

1.5 Principaux procédés de carbonatation minérale

Cette section présente les principaux procédés de carbonatation minérale avec la serpentine, qui ont été développés suite aux études à l'échelle pilote ou laboratoire au cours des 20 dernières années.

1.5.1 Procédé NETL

Le procédé NETL est le fruit des travaux de recherche initiés depuis le début des années 2000 par le "National Energy Research Laboratory" (Goldberg *et al.*, 2001). C'est un procédé direct en phase aqueuse où la serpentine broyée et activée thermiquement est mélangée avec une solution de 1 mol.L^{-1} de NaCl et $0,64 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaHCO_3 sous une pression de CO_2 pure de 150 bars (Figure 1.12). Le mélange de sels utilisé tamponne le pH dans une zone de 7-7,8 améliorant ainsi la dissolution du CO_2 alors que l'excès des ligands HCO_3^- améliore la dissolution de la serpentine (O'Connor *et al.*, 2001). Pour un temps de réaction typique d'une heure, les rendements de carbonatation varient de 40 à 92% selon le matériel et des conditions de préparation, l'origine et la composition du matériel (O'Connor *et al.*, 2005). Après intégration énergétique, Nduagu *et al.* (2012) avaient estimé la demande en énergie thermique de 8,8 GJ/tonne CO_2 captée, alors que la consommation électrique a été estimée à 1,1 GJ /tonne CO_2 captée (Gerdemann *et al.*, 2007). Ces valeurs ne prennent cependant pas en compte la séparation, le transport et la compression du CO_2 . Les coûts du procédé s'élèvent ainsi à 210 \$/tonne CO_2 captée (O'Connor *et al.*, 2005).

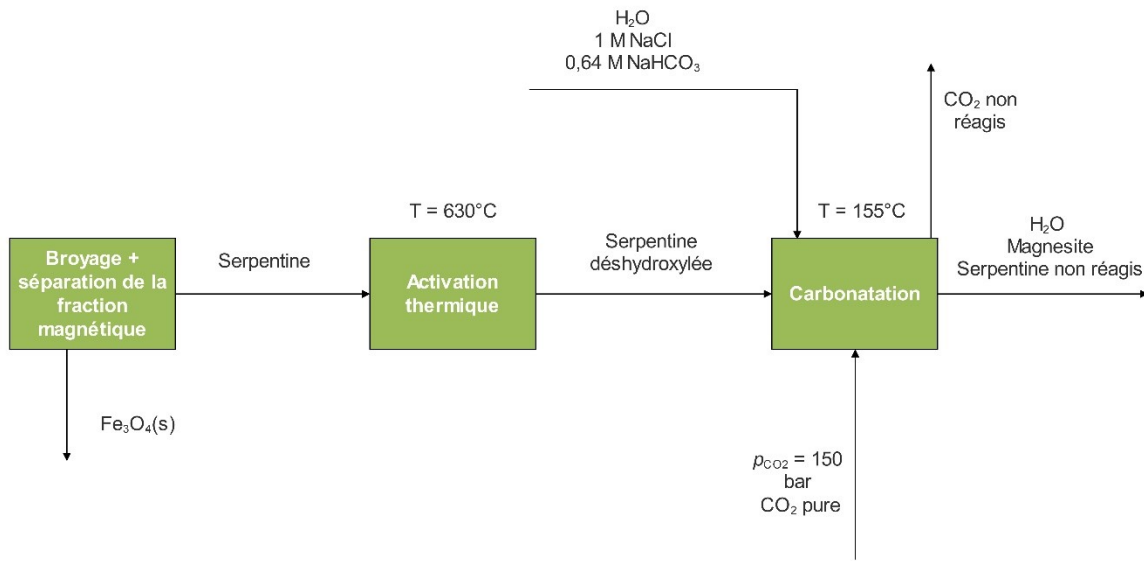


Figure 1.12 Procédé de carbonatation minérale NETL

1.5.2 Procédé Nottingham

Le procédé Nottingham, comme cité récemment par une autre étude (Zevenhoven *et al.*, 2016), fût proposé par une équipe de recherche de l'Université de Nottingham comme un procédé indirect en phase aqueuse où le pH est ajusté pour favoriser séparément la dissolution et la précipitation (Figure 1.11). Une solution d'extraction de NH_4HSO_4 est utilisée pour dissoudre la serpentine sous condition acide ($\text{pH} \approx 2$). Alors que le magnésium est dissous sous forme de MgSO_4 , la solution d'extraction, convertie en NH_4SO_4 est régénérée à haute température en émettant des vapeurs de NH_3 (Figure 1.11). Ces vapeurs sont récupérées et mélangées avec de l'eau pour à la fois capter le CO_2 sous forme de NH_4HCO_3 et $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ et ajuster le pH de la solution de dissolution ($\text{pH} \approx 8-10$) afin de précipiter graduellement les impuretés et de permettre

la carbonatation de la solution de $MgSO_4$ lors du mélange avec le CO_2 dissous. Un rendement d'extraction de 70% avec 1.4 M de NH_4HSO_4 après 3 h de réaction a été rapporté alors que la carbonatation avait atteint 90% en 10 min seulement (Sanna *et al.*, 2013a). L'apport d'énergie thermique est nécessaire uniquement pour la réaction de régénération avec une pénalité énergétique de 4,6 Gt/tonne CO_2 captée (Sanna *et al.*, 2013a). À notre connaissance, aucune estimation économique pour ce procédé n'a encore été réalisée.

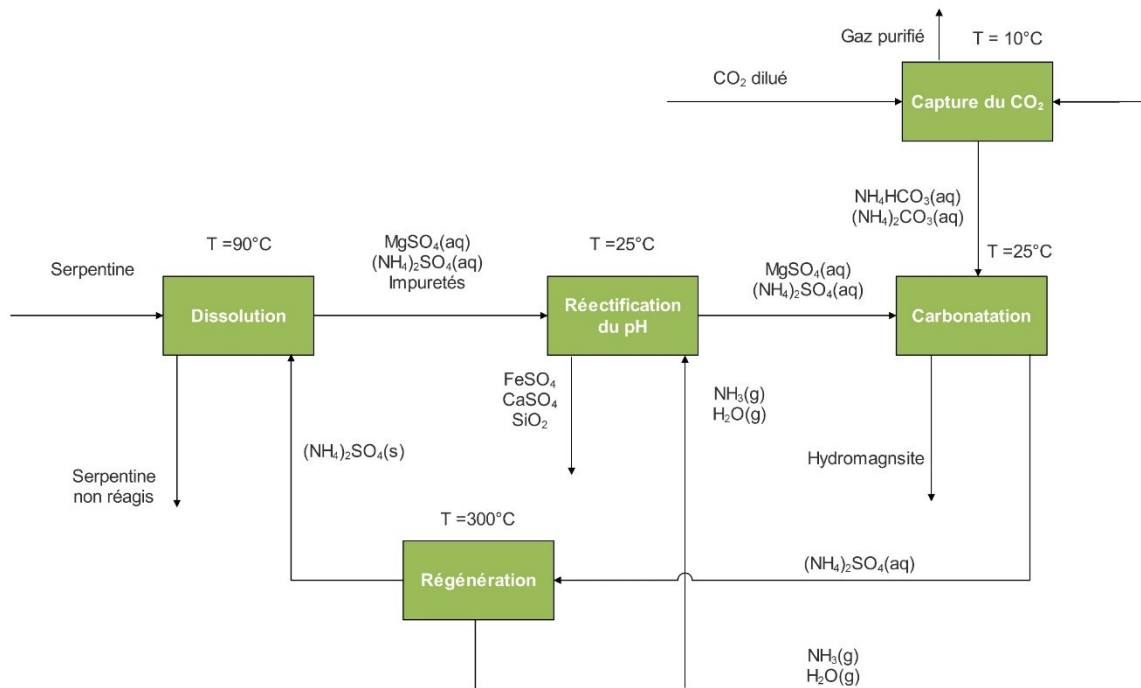


Figure 1.13 Procédé de carbonatation minérale de Nottingham modifié depuis (Wang & Maroto-Valer, 2011)

1.5.3 Procédé AAU

Suite aux résultats rapportés par Lackner *et al.* (1997) sur la carbonatation des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ extraits de la serpentine, une équipe de l'Université Abo Akademi en Finlande a développé un procédé indirect en phase gazeuse où les $\text{Mg}(\text{OH})_2$ extraits de la serpentine sont carbonatés sous hautes température et pression partielle de CO_2 (Figure 1.13). D'abord, une réaction en phase solide entre le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et la serpentine permet d'extraire le magnésium sous forme de MgSO_4 solide et de produire simultanément des vapeurs de NH_3 et de H_2O . Le mécanisme le plus probable pour cette décomposition thermique est que le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ se décompose d'abord en donnant du NH_4HSO_4 à environ 200-250°C, ce qui libère les vapeurs de NH_3 et de H_2O (Nduagu *et al.*, 2014). Sous cette température, les sels sont déjà à l'état liquide et le NH_4HSO_4 se décompose par la suite en $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ qui est un oxydant fort et est considéré comme le réactif qui réagit avec la serpentine pour former les MgSO_4 (Nduagu *et al.*, 2014). Les vapeurs sont récupérées et condensées pour produire une solution de NH_4OH . Cette solution permet de rectifier le pH de la solution contenant les produits extraits une fois mélangés avec de l'eau (pH \approx 8-10) ce qui permet de précipiter graduellement les impuretés et de purifier les $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Pour un temps de réaction total d'environ une heure et dans les conditions indiquées sur la Figure 1.13, un rendement d'extraction et de carbonatation respectivement de 80% et de 70% ont été rapportés (Zevenhoven *et al.*, 2016). La principale pénalité énergétique de ce procédé est la réaction d'extraction (Zevenhoven *et al.*, 2016). Pour une conversion globale en magnésite de 66% et utilisant un effluent dont la teneur en CO_2 était de 24% sur une base volumique, les besoins énergétiques après intégration énergétique ont été estimés à 7,7 et 0,9 Gt/tonne de CO_2 captée respectivement pour l'énergie thermique et électrique (Khoo *et al.*, 2011b).

Une modification au procédé AAU a été apportée en 2016 (Figure 1.14) par la même équipe de recherche qui l'a dénommé voie alternative (Zevenhoven *et al.*, 2016). Là, les MgSO_4 sont directement carbonatés en phase aqueuse après ajustement du pH (Figure 1.14). Cette voie permet de réaliser la carbonatation sous des conditions plus douces avec un rendement global de 88% (Zevenhoven *et al.*, 2016). Cependant, le procédé présente le risque d'échappement des vapeurs de NH_3 lors de la carbonatation qui sont estimées à $\approx 0.05 \text{ kg NH}_3/\text{kg CO}_2$ capté. De plus et vu que la chaleur de la réaction de carbonatation est générée à basse température ($<100^\circ\text{C}$), contrairement au procédé initial (500°C), l'intégration énergétique entre la carbonatation et l'extraction n'est plus envisageable. Dans le procédé initial en phase gazeuse, la chaleur produite lors de la carbonatation couvre $\approx 1/3$ des besoins énergétiques de la réaction d'extraction (Zevenhoven *et al.*, 2016). À notre connaissance, aucune estimation économique n'a été réalisée pour ce procédé.

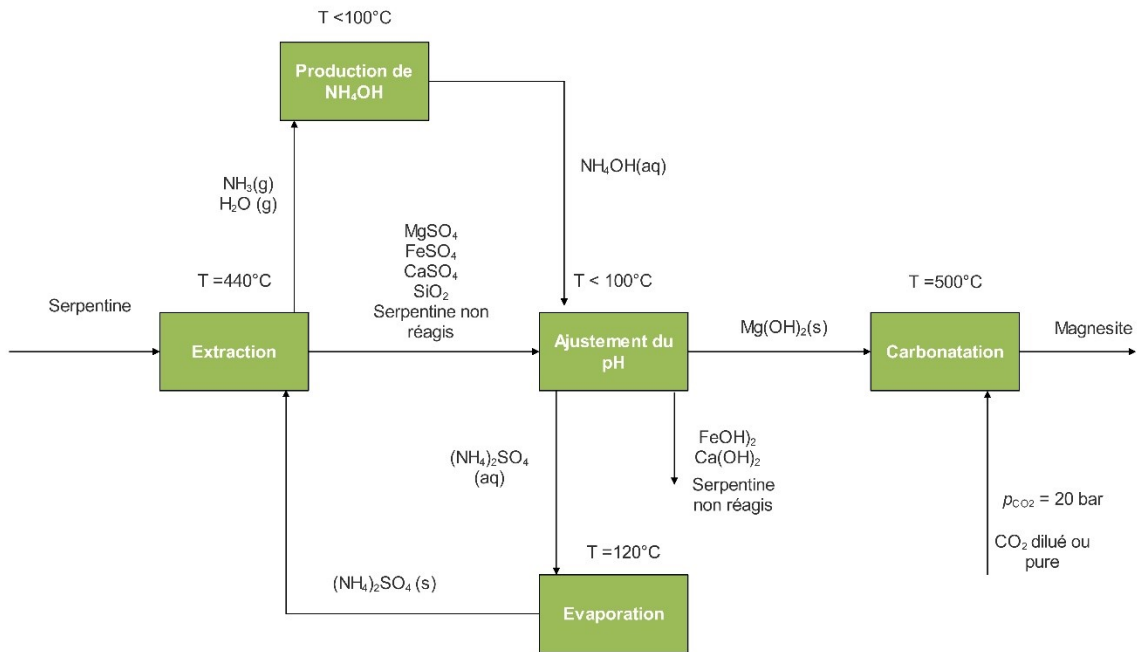


Figure 1.14 Procédé de carbonatation minérale AAU en phase gazeuse adapté depuis (Zevenhoven *et al.*, 2016)

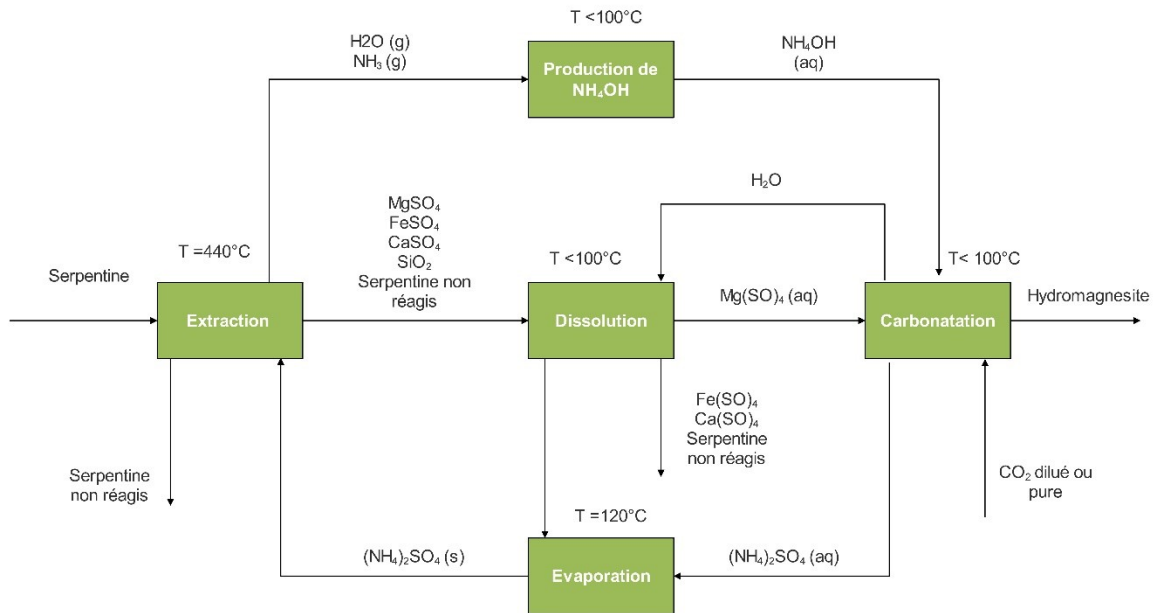


Figure 1.15 Procédé de carbonatation minérale AAU en phase aqueuse adapté depuis (Zevenhoven *et al.*, 2016)

1.5.4 Procédé INRS

Le procédé INRS est un procédé indirect en phase aqueuse en cours de développement à l'Institut national de la recherche scientifique (Kemache *et al.*, 2016; Mercier *et al.*, 2013; Pasquier *et al.*, 2016). Comme le procédé NETL, le procédé INRS opère avec la serpentine broyée et activée (Figure 1.16). Les résidus de serpentine utilisés ici sont supposés avoir une taille de particule initiale d'environ 10 millimètres. Le procédé ne requiert pas de sels et exploite l'effet tampon créé par la dissolution de la serpentine dans l'eau pour favoriser la dissolution du CO₂ qui, à son tour, génère les ions H⁺ et HCO₃⁻ qui favorisent la dissolution de la serpentine. Les deux étapes de dissolution et de précipitation sont séparées ce qui permet de produire des carbonates avec

une pureté suffisante pour leur commercialisation (Pasquier *et al.*, 2016). De ce fait, la dissolution est opérée sous basse température pour à la fois favoriser la dissolution du CO₂ et limiter la formation de carbonates au sein du réacteur de dissolution. Pour le même solide, six étapes successives de dissolution permettent de récupérer en solution jusqu'à 50% du magnésium contenu dans la serpentine (un seul est indiqué sur la Figure 1.16 pour faciliter la lecture). Le gaz à traiter est divisé sur les six étapes de dissolution, alors que la solution est renouvelée dans chaque étape. La dissolution dure 30 min pour chaque étape (Pasquier *et al.*, 2014a). Lors de la carbonatation, 90% du magnésium dissous est converti en carbonates avec un temps de réaction de 15-20 min (Correia *et al.*, 2016). Pour une tonne de CO₂ captée, la consommation thermique a été estimée à 6,7 GJ et le coût total à 244 \$ (Pasquier *et al.*, 2016). Cependant, le procédé présente un potentiel d'intégration énergétique important notamment avec les gaz d'échappement, la solution de carbonatation et la serpentine déshydroxylée à la sortie du four. Par ailleurs, le préchauffage de la serpentine avant son entrée au four en utilisant la chaleur perdue dans le procédé pourrait être une voie intéressante pour minimiser la demande thermique du procédé.

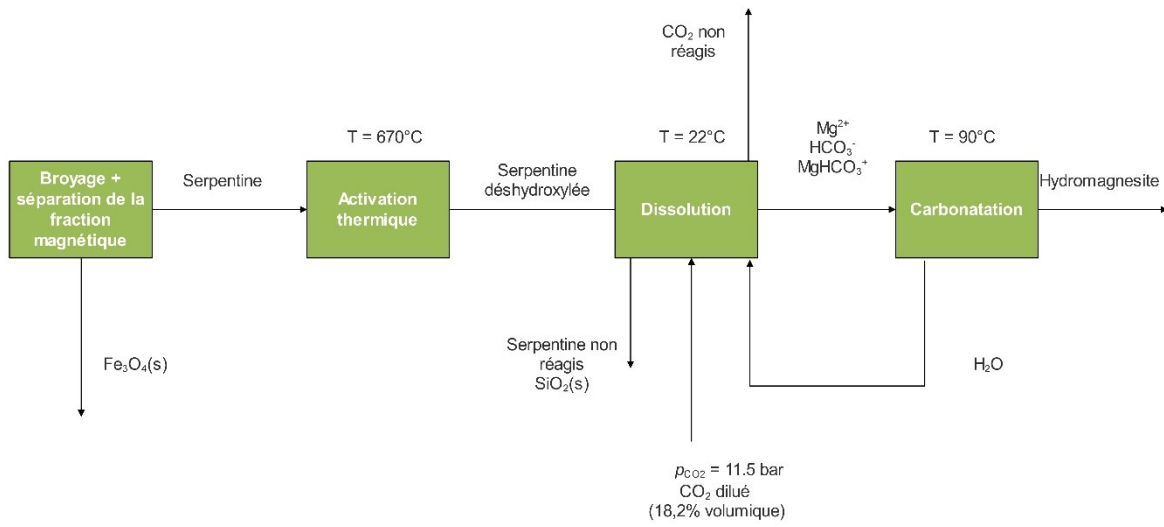


Figure 1.16 Procédé de carbonatation minérale en cours de développement à l'INRS

2 PRÉSENTATION DE LA STRUCTURE GÉNÉRALE DE LA THÈSE ET ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE

Comme cela a été évoqué dans l'introduction, l'un des principaux problèmes de la carbonatation minérale est le coût élevé. Le but principal de ce travail est d'améliorer l'attractivité économique de la carbonatation minérale avec les résidus miniers de serpentine, abondants dans le sud de la province du Québec.

L'opération de la réaction de dissolution sous moyenne pression avec des gaz dilués consomme beaucoup d'électricité et pose des problèmes de faisabilité technique. La première hypothèse scientifique est de réaliser cette réaction sous pression atmosphérique. L'objectif est d'obtenir des taux de conversions similaires à ceux obtenus sous moyenne pression. Pour cela, une colonne à bulles sera utilisée. Cette approche est originale, car il s'agit de la première application d'une colonne à bulles pour la carbonatation minérale.

Par ailleurs, l'activation thermique du minéral consomme beaucoup de chaleur. Cela émet beaucoup de CO₂ et nuit à l'efficacité du procédé. Or, plus de la moitié de cette chaleur est une chaleur sensible. L'hypothèse est de diminuer la consommation énergétique de cette opération en préchauffant la serpentine. L'objectif est d'utiliser efficacement la chaleur perdue dans le procédé en prenant en compte les contraintes énergétiques, environnementales et économiques. Pour cela, l'analyse par pincement sera appliquée. Cette approche est originale, car il s'agit de la première fois où l'analyse par pincement est couplée à l'optimisation de la température de préchauffage de la serpentine.

Enfin, les conditions opératoires du procédé de carbonatation minérale telles que la concentration du solide, la pression de CO₂ et le temps de réaction ont un effet sur le taux de dissolution de la serpentine. Cela impacte directement l'efficacité du procédé. Or, ces conditions ne sont pas tout le temps favorables économiquement. De ce fait, l'hypothèse est de cerner les conditions sous lesquelles le procédé est plus viable. L'objectif est de réaliser un modèle économique qui va constituer un outil d'aide à la décision. Cela est tout à fait original, car c'est la première fois qu'une telle approche est appliquée à un procédé de carbonatation minérale.

Ces trois objectifs de recherche seront traités dans les trois articles suivants :

- **Article 1** : Thermally activated serpentine leaching under flue gas conditions in a bubble column reactor operated at ambient pressure and temperature.
- **Article 2** : Mineral carbonation with thermally activated serpentine; the implication of serpentine preheating temperature and heat integration
- **Article 3** : An economic model as a cost prediction tool for mineral carbonation of serpentine.

3 PRINCIPAUX RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Dissolution de la serpentine activée thermiquement dans une colonne à bulles opérée sous pression atmosphérique et température ambiante avec un effluent de CO₂ dilué

3.1.1 Effet de la concentration du solide et de la vitesse superficielle du gaz

La Figure 3.1 montre l'effet de la concentration de la serpentine et du débit de gaz injecté (vitesse superficielle) dans la colonne sur la réaction de dissolution. Dans ces expériences, le gaz dont la teneur en CO₂ est de 18,2% sur une base volumique est injecté par le bas de la colonne où est contenu 1 L d'eau et de la serpentine broyée (40 µm) et déshydroxylée (activée thermiquement sous 630°C pendant 30 min). Un système de mesure de la composition du gaz à la sortie de la colonne permet de mesurer le taux d'absorption de ce dernier alors que des prélèvements ponctuels dans la solution permettent de quantifier la quantité de CO₂ et de Mg dissous. La quantité de CO₂ carbonatée est déterminée en calculant la différence. La concentration de la serpentine a été variée de 10 à 20%, alors que le débit du gaz l'a été de 500 à 2 500 mL.min⁻¹. Avec une surface de diffusion de 19,5 cm², les débits de gaz opérés ici correspondent à des vitesses superficielles ne dépassant pas 0,02 cm.s⁻¹, ce qui correspond à un régime hydrodynamique homogène (Krishna & Sie, 2000). Dans ce régime, l'agitation générée par le bullage du gaz était peu suffisant et une agitation mécanique (600 tours par minute) était requise pour permettre un meilleur mélange des différentes phases.

D'après la Figure 3.1, l'augmentation de la vitesse superficielle accélère la lixiviation du Mg et l'absorption du CO₂ en début de réaction. Cela suggère que le coefficient de transfert du CO₂ augmente progressivement avec la vitesse superficielle du gaz. Cela s'explique par le fait que l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz permet de générer plus de bulles de CO₂ augmentant ainsi la surface interfaciale gaz liquide, ce qui améliore le transfert. Cela peut aussi être expliqué par l'hydrodynamique de la colonne. Sous le régime homogène, la rétention de la phase gazeuse (la quantité de gaz présente dans la phase continue) est proportionnelle à la vitesse superficielle de ce dernier (Krishna & Sie, 2000). Cela a été vérifié pour ce système par la mesure de l'augmentation de la hauteur de la solution provoquée par bullage du gaz. Or, le coefficient de transfert du gaz est aussi proportionnel à la rétention de la phase gazeuse dans le régime homogène (Krishna *et al.*, 1999; Letzel *et al.*, 1999; Plais *et al.*, 2005; Vandu & Krishna, 2003). D'autre part, tout au long de la réaction, le pH est tamponné aux alentours de 8-9 en raison de la libération des ions OH⁻ subsistants sur la surface du matériel après son activation thermique (Feng *et al.*, 2013). De ce fait, l'augmentation de la quantité de CO₂ absorbée en raison de l'amélioration du transfert de la phase gazeuse favorise la formation des ligands HCO₃⁻ suite aux réactions d'hydratation du CO₂ (Eq 1.8-1.10). De plus, cela permet aussi de générer plus d'ions de H⁺ de transition, vu les conditions pH de réaction (Eq 1.8-1.10). Or ces espèces sont connues pour avoir un effet positif sur la dissolution de la serpentine, ce qui explique l'amélioration simultanée de la lixiviation du Mg (O'connor *et al.*, 2005; Pasquier *et al.*, 2014b).

Néanmoins et avec l'avancement de la réaction, les concentrations du CO₂ et du Mg dissous diminuent simultanément, ce qui se traduit par la précipitation des carbonates en raison de la sursaturation de la solution (Figure 3.1 parties a et b). Cependant et avant que l'équilibre ne soit

atteint, un ralentissement de la lixiviation du Mg est aussi observé au fur et à mesure que la réaction avance. Cela s'explique par deux phénomènes : d'abord, en début de réaction, la surface du matériel est enrichie d'ions de Mg en raison de l'enlèvement des groupements hydroxyles durant le traitement thermique, ce qui facilite la mise en solution de ces derniers par échange ionique avec deux ions H^+ (Feng *et al.*, 2013; Luce *et al.*, 1972). Par ailleurs, la solubilité de la silice est très faible et ne dépasse pas les 100 mg/L dans les conditions de réaction (Chan, 1989). Or cette limite est atteinte dès les premières minutes de réaction (1-5 minutes). La silice reprécipite donc sur la surface du matériel, formant ainsi une couche de passivation qui limite davantage la diffusion du Mg vers la surface (Schulze *et al.*, 2004). Étant donné que la diffusion du Mg est considérée comme l'étape limitante à cette étape, la réaction globale est ralentie. Par ailleurs, il apparaît que l'augmentation de la concentration du solide diminue le degré de lixiviation du Mg en termes de proportion par rapport à la masse initiale du solide (Figure 3.1 partie a). Cela confirme donc que la réaction est contrôlée par le transfert de matière (Dickinson & Heal, 1999).

Cependant, dans le cas où les carbonates sont considérés comme un produit valorisable, il est important de récupérer le maximum de Mg en solution tout en limitant sa reprecipitation lors de la dissolution, afin d'éviter la séparation des carbonates du solide non réagis qui serait très difficile à mettre en œuvre. De ce fait, la dissolution successive du même solide avec un changement de solution pourrait apporter une solution en permettant de s'affranchir des limitations thermodynamiques. Cela sera étudié dans le prochain chapitre.

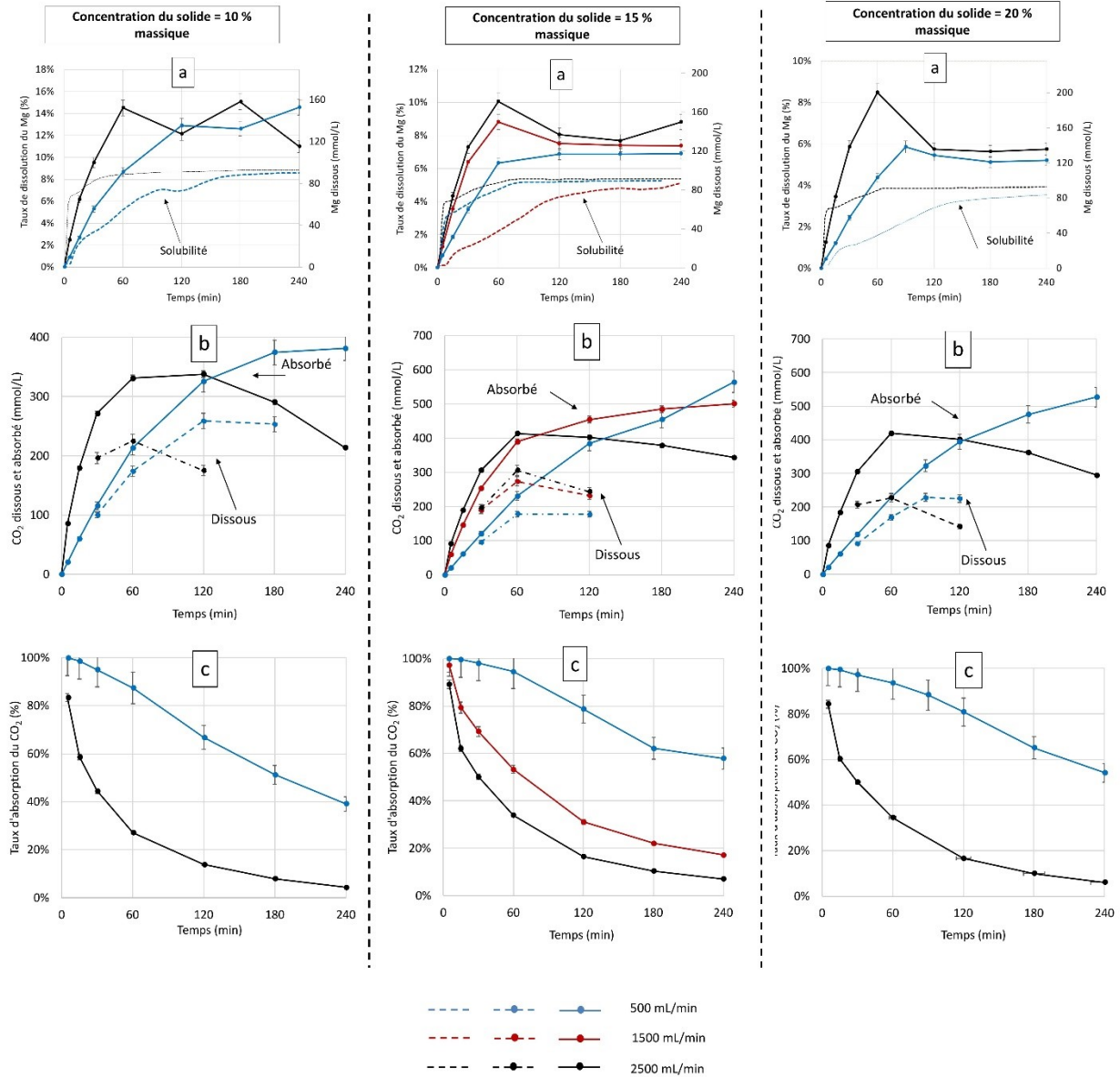


Figure 3.1 Effet de la concentration du solide et du débit de gaz sur la dissolution de la serpentine et du CO₂ dans la colonne à bulles. Le code de couleur indique le débit de gaz utilisé

3.1.2 Dissolution successive

Comme indiqué plus haut, l'augmentation de la concentration du solide ne permet pas d'améliorer le taux d'avancement de la dissolution en raison de la limitation diffusionnelle alors que l'augmentation de la vitesse superficielle du gaz diminue drastiquement le degré d'absorption de ce dernier. Le meilleur compromis semble donc avoir été obtenu après 2 h de réaction avec le débit le plus faible ($500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Sous ces conditions, 12,9% du Mg étaient dissous et 67% de CO_2 absorbés après 2 h de réaction. De plus, cela se rapproche des résultats obtenus dans notre étude précédente où la dissolution était optimisée sous une pression de 11,5 bars (Pasquier *et al.*, 2014a). Ces conditions opératoires ont donc été sélectionnées pour opérer six étapes de dissolution successives avec le même matériel. Afin d'évaluer l'effet de désactivation du matériel, le rebroyage de ce dernier a été opéré selon deux protocoles dans deux expériences distinctes. Dans la première, un broyage intermédiaire du solide réactionnel a été opéré après la troisième étape de dissolution alors que dans la deuxième, il a été réalisé systématiquement après chaque étape de dissolution. De plus, une autre expérience a été réalisée où le même matériel utilisé ici a été dissous sous une pression de 11,5 bars dans un réacteur de 300 mL. Pour cette expérience, les conditions opératoires étaient identiques à celles optimisées dans l'étude précédente où la concentration massique de serpentine était de 15%, le temps de réaction par étape de dissolution était de 30 min avec deux batch de gaz de 15 min pour chaque étape de dissolution (Pasquier *et al.*, 2014a). La Figure 5.2 compare le taux d'avancement de la réaction de dissolution de la serpentine des trois expériences rapportées ici avec celle de l'étude précédente.

En comparant les résultats obtenus sous 11,5 bars dans le même réacteur et sous le même protocole et les mêmes conditions opératoires, il apparaît que le matériel utilisé précédemment était plus réactif que celui utilisé dans cette étude. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela : d'abord ce matériel provenait d'une autre mine et sa composition cristalline était différente (Kemache *et al.*, 2016; Pasquier *et al.*, 2014a). De plus, le matériel utilisé ici a été préparé en plus grande quantité et son activation thermique était plus difficile à contrôler comme en témoignent les résultats de perte de masse durant la déshydroxylation. La perte de masse était ici de 9% contre 14% lors de la précédente étude (Kemache *et al.*, 2016; Pasquier *et al.*, 2014a).

Le de dissolution cumulée obtenue avec les deux protocoles dans la colonne à bulles permet de déduire que la dissolution successive a permis d'atténuer l'effet de sursaturation en dissolvant plus de Mg. Werner (2014a) avait aussi tiré des conclusions similaires dans une expérience où il avait démontré que le soutirage continu du Mg dissous, par la précipitation dans un réacteur séparé et le recyclage de la solution, augmentait la quantité de Mg récupérée en solution. Cela renforce le fait que l'équilibre thermodynamique a une grande influence sur le taux d'avancement de la réaction de dissolution.

Par ailleurs, le taux de dissolution a tendance à diminuer avec les étapes ce qui reflète une difficulté progressive des molécules de Mg à diffuser vers la solution (Figure 3.2). De plus, aucune amélioration globale n'est observée quand le broyage intermédiaire est appliqué après la première étape de dissolution. Cela implique que l'appauvrissement du matériel en Mg est un facteur important dans la diminution de la réactivité. Les mêmes conclusions ont aussi été retrouvées dans le cas de la wollastonite (Daval *et al.*, 2009). Le broyage a donc un effet limité sur la réactivation du matériel. Cependant, le broyage intermédiaire après chaque étape rend la

dissolution du matériel plus homogène ce qui montre que la formation de la couche de passivation se fait de manière graduelle et progressive avec l'appauvrissement du solide en Mg (Figure 3.2). Des conclusions similaires ont aussi été tirées par d'autres auteurs (Schulze *et al.*, 2004).

Le taux de dissolution cumulé obtenu dans cette étude dans la colonne à bulles est de 32% pour les deux protocoles contre 33% dans le réacteur sous pression. Cela démontre la faisabilité de la réaction de dissolution de la serpentine activée thermiquement dans une colonne à bulles opérée sous pression atmosphérique et température ambiante. Par ailleurs, il faudrait indiquer que même si la colonne a été opérée sous un régime hydrodynamique homogène avec une vitesse superficielle de gaz très faible, ce qui a nécessité une agitation mécanique pour homogénéiser le mélange réactionnel, c'est le régime hétérogène qui est privilégié en industrie (Krishna & Sie, 2000). Dans ce régime, l'agitation n'est plus requise et la faible conversion de la phase gazeuse est surmontée par le recyclage du flux gazeux (Maretto & Krishna, 1999). Compte tenu de cela, la dissolution de la serpentine activée dans la colonne à bulles permettrait à la fois de réduire les coûts de compression et d'éliminer l'agitation lors de la réaction de dissolution. Il faut cependant noter qu'une compression du gaz doit être assurée pour vaincre la pression statique dans la colonne à bulles.

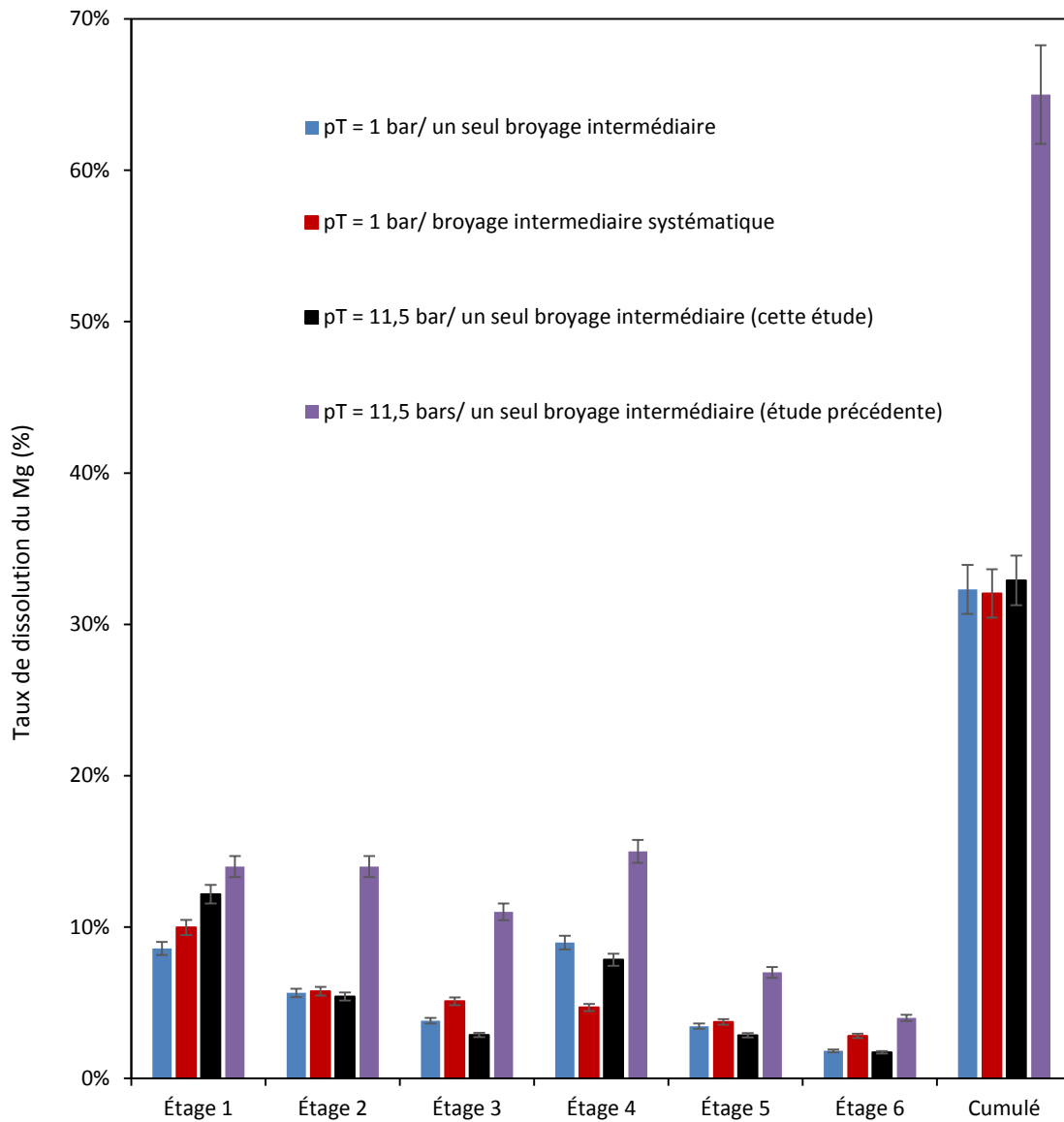


Figure 3.2 Dissolution successive de la serpentine suivant différents protocoles expérimentaux

3.2 Intégration énergétique du procédé INRS avec la méthode du pinch

3.2.1 Effet de la température de préchauffage de la serpentine

L'intégration énergétique du procédé INRS a été réalisée par la méthode du pincement (pinch) à l'aide du logiciel Aspen Energy Analyzer®. Plusieurs scénarios de température de préchauffage de la serpentine ont été étudiés. Pour cela, les bilans matières et énergies requis ont été obtenus à partir du modèle du procédé réalisé avec Aspen Plus® (Aspen Technology, 2010). L'objectif ici est d'utiliser efficacement la chaleur perdue dans le procédé afin de minimiser la demande thermique tout en limitant l'investissement relatif aux échangeurs de chaleur requis. Dans un premier temps, la concentration de la serpentine lors de la réaction de dissolution a été fixée à 15% et le taux de dissolution cumulé à 50%. À noter que la précipitation dans les réacteurs de dissolution n'était pas considérée ici en raison de son effet négligeable sur les bilans thermiques et massiques et donc sur l'intégration énergétique. Après la dissolution, il a été supposé que 90% du Mg dissous est converti en hydromagnésite dans le réacteur de précipitation opéré sous 90°C (Correia *et al.*, 2016).

Il est important de mentionner que pour l'intégration énergétique, la seule disparité qui émerge de la variation de la pression sous laquelle la réaction de dissolution est opérée; sous 11,5 bars ou sous une pression atmosphérique est la disponibilité de gaz chauds à la sortie des différentes étapes de compression pour le premier cas. Cependant, bien que cela anticipe les résultats, il a été obtenu que pour tous les scénarios considérés, le système disposait d'un excédent de chaleur, et cela sans même tenir en compte de ces gaz chauds. Or dans notre étude, l'intégration énergétique avait révélé qu'il était plus intéressant d'un point de vue économique de récupérer

la chaleur des autres flux, car cela revenait à utiliser moins de surface d'échange. Cela est attribué aux coefficients d'échanges thermiques de ces gaz qui étaient très faibles (17-45 w/m²-K). À titre indicatif, la chaleur sensible de ces gaz, située dans une gamme de température de 22-160°C, est de 148 GJ/h. De ce fait et pour simplifier l'analyse des résultats de cette étude, le refroidissement de ces gaz a été exclu de l'intégration énergétique et a été intégré à la partie 'compression' comme cela serait détaillé dans le chapitre 3.3. De ce fait, les résultats d'optimisation et d'intégration énergétique obtenus ici sont donc valides pour les deux variantes du procédé.

La température de préchauffage de la serpentine avant l'activation thermique sous 670°C a un effet important sur le système « réseau d'échangeurs de chaleur + four de traitement thermique ». Elle affecte à la fois la quantité de chaleur perdue disponible dans le système et donc la stratégie d'intégration énergétique, ainsi que la demande thermique dans le four et, par conséquent, le coût opératoire de ce dernier, sa capacité et son coût d'investissement. De plus, cela a un impact direct sur la quantité de CO₂ émise suite à la combustion du gaz naturel pour répondre à la demande thermique du four. Pour chaque température de préchauffage, le réseau d'échangeurs de chaleur a été obtenu suite à une optimisation avec Aspen Energy Analyzer® où la fonction « coût opératoire du réseau + coût d'investissement annualisé du réseau » a été minimisée (Aspen Technology, 2015). Par ailleurs, dans l'analyse par pincement, la différence de température minimale permise entre le fluide froid et le fluide chaud en tout point et dans chaque échangeur dans le réseau est un paramètre important requis au préalable pour l'étude (Kemp, 2011). Ici, ce paramètre a été optimisé et été fixé à 5°C pour toute l'étude.

La Figure 3.3 illustre l'effet de la variation de la température de préchauffage de 100 à 400°C par palier de 100°C en incluant le cas de non-préchauffage (22°C). Pour le four de traitement

thermique, les coûts opératoires sont liés à la quantité de gaz naturel requise pour assurer les besoins thermiques. À noter que l'utilisation d'autres sources d'énergies thermiques telles que le biogaz ou la biomasse augmenterait davantage l'efficacité de séquestration du CO₂. Dans ce cas, les émissions du procédé de carbonatation minérale seraient pratiquement nulles, en raison de l'utilisation de l'hydroélectricité. Cependant, cette étude se propose de considérer un scénario moyen avec du gaz naturel, considérant d'autres sources d'énergies fossiles plus polluantes telles que le pétrole ou le charbon. De plus, une comparaison de plusieurs sources d'énergies thermiques a déjà fait l'objet d'une précédente étude (Pasquier *et al.*, 2016).

En ce qui concerne le réseau d'échangeurs de chaleur, les coûts opératoires concernent uniquement l'eau de refroidissement. Cela résulte du fait que pour chaque température de préchauffage, le réseau obtenu est autosuffisant en chaleur et seul le refroidissement était requis. Par conséquent, seule la réaction de déshydroxylation de la serpentine requiert de la chaleur dans le procédé. L'efficacité de séquestration du CO₂ (E_{CO_2}) est définie comme le ratio de la quantité de CO₂ évitée, donc de la différence entre la quantité de CO₂ captée et émise par le procédé, sur la quantité de CO₂ captée. Pour chaque cas de température de préchauffage, les coûts opératoires et les coûts d'investissement du four et du réseau d'échangeurs ainsi que E_{CO_2} sont indiqués sur la Figure 3.3.

La Figure 3.3 montre que les coûts pour le système étudié sont principalement liés aux coûts opératoires du four de traitement thermique. L'augmentation de la température de préchauffage de la serpentine réduit considérablement la demande en gaz naturel, car une proportion plus importante de la chaleur perdue dans le procédé est récupérée pour couvrir une plus grande fraction de la chaleur sensible requise par le solide. De plus, cela entraîne une réduction

significative des émissions de CO₂, comme l'indique le comportement de la courbe E_{CO2}. Par conséquent, l'effet de la température de préchauffage aurait encore plus d'impact si les coûts étaient rapportés sur la base de CO₂ évité. Par exemple, le coût par tonne de CO₂ captée pour le système « four de traitement thermique + réseau d'échangeurs » est de 62 \$ pour le scénario sans préchauffage et de 46 \$ lorsque la serpentine est préchauffée à 400°C, soit une diminution de 35% (Figure 3.3). Étant donné que E_{CO2} augmente respectivement pour ces températures de 16% à 48% (Figure 3.3), le coût par tonne de CO₂ évitée augmente respectivement de 96 à 389 \$, soit une augmentation de 300%.

D'un autre côté, il est important de mentionner que l'augmentation de la température de préchauffage entraîne une diminution dans le débit des gaz chauds à la sortie du four, car moins de gaz naturel et d'air de combustion sont brûlés. Sachant que les gaz d'échappement sont supposés quitter le four à 450°C, moins de chaleur à haute température est disponible dans le système. Par conséquent, la différence de température dans les échangeurs de chaleur diminue à mesure que davantage de chaleur doit être extraite des autres fluides chauds qui sont disponibles à des températures plus basses que celle des gaz d'échappement. D'un autre côté, l'augmentation de la température de préchauffage de la serpentine augmente la surface d'échange entre le solide froid et le fluide chauffant. Ces deux éléments expliquent pourquoi les coûts d'investissement relatifs au réseau d'échangeurs de chaleur augmentent avec l'augmentation de la température de préchauffage du solide (Figure 3.3). Cependant, la contribution importante des coûts opératoires du four de traitement thermique aux coûts du système considéré ainsi que la variation conséquente de E_{CO2} indique que la température optimale de préchauffage est de 400°C. Il convient de préciser que la température théorique maximale de

préchauffage est de 450°C, car c'est la température du fluide le plus chaud, les échanges thermiques solide-solide (la serpentine déshydroxylée quitte le four à 670°C) ayant été exclus en raison de leur application industrielle très limitée (Vorrias *et al.*, 2013).

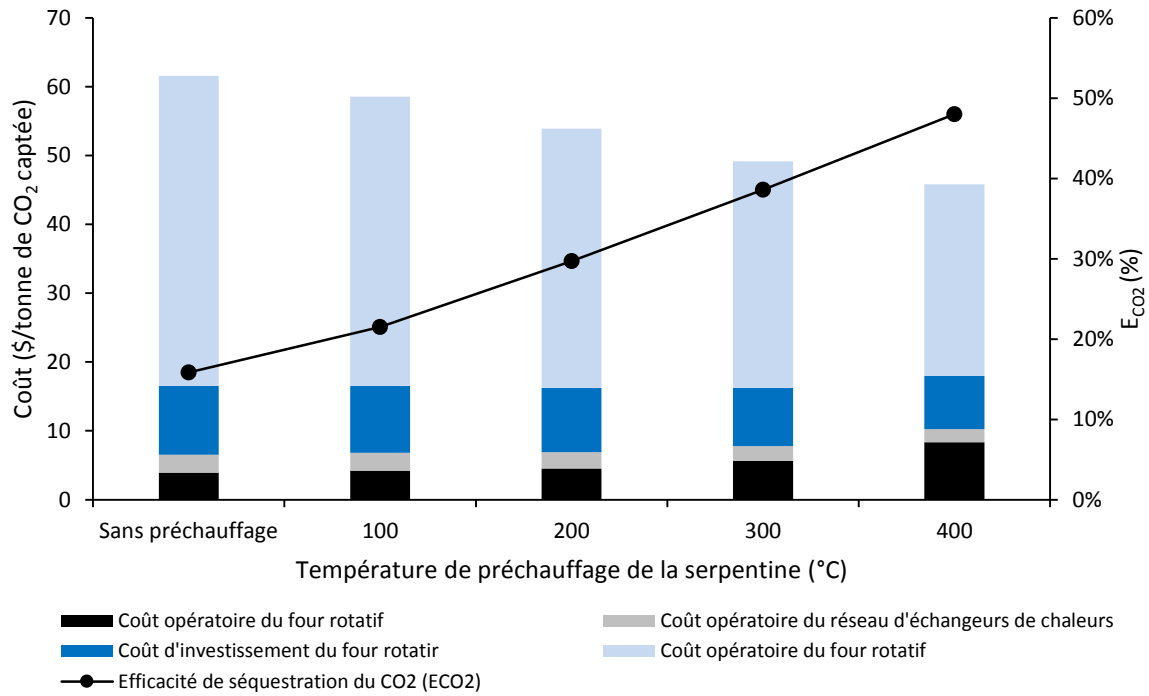


Figure 3.3 Effet de la variation de la température de préchauffage de la serpentine sur les coûts du four de traitement thermique et du réseau d'échangeurs de chaleur ainsi que sur l'efficacité de séquestration du CO₂ (E_{CO2})

3.2.2 Effet de la concentration de la serpentine et le taux de dissolution cumulé sur la stratégie d'intégration énergétique

Dans cette section, l'effet de la concentration de la serpentine ainsi que le taux de dissolution cumulé sur les systèmes « réseau d'échangeurs de chaleur » et « réseau d'échangeurs + four de traitement thermique » sera étudié. De la même manière que dans le chapitre précédent, il sera toujours supposé que 90% du Mg dissous est converti en hydromagnésite lors de la réaction de précipitation opérée à 90°C. Sur la Figure 3.4, le coût du réseau d'échangeurs de chaleur rapporté par tonne de CO₂ captée est illustré pour une concentration de solide variée de 5 à 25% par palier de 5% et un taux de dissolution cumulé varié de 30 à 70% par palier de 10%. Ces résultats ont été obtenus suivant la méthodologie expliquée dans le chapitre précédent sachant qu'une optimisation du réseau d'échangeurs a été requise pour chaque cas.

De manière générale, la diminution de la concentration du solide augmente le débit d'eau requis dans le procédé ce qui a pour conséquence d'augmenter la surface d'échange des échangeurs en question et donc les coûts d'investissement relatifs au réseau d'échangeurs (Figure 3.4). À noter que sur la Figure 3.4, les coûts d'investissement annualisés représentent plus des deux tiers des coûts totaux indiqués. De plus, la diminution de la concentration du solide a aussi pour conséquence de diluer la chaleur produite lors des réactions de dissolution et de précipitation, étant donné que celles-ci sont exothermiques, diminuant en même temps le gradient de température dans les échangeurs concernés ce qui à son tour augmente la surface d'échange et donc les coûts d'investissement du réseau d'échangeurs (Figure 3.4). De la même manière, la diminution du taux de dissolution diminue la quantité de chaleur produite lors de cette réaction menant donc au même effet sur les coûts du réseau. Cependant, la diminution des coûts du

réseau d'échangeur compte tenu de l'augmentation du taux d'avancement de la réaction de dissolution est aussi attribuée à l'augmentation de la quantité de CO₂ carbonatée, car plus de Mg est disponible pour être converti en hydromagnesite.

La Figure 3.5 indique l'effet des mêmes paramètres sur le système « réseau d'échangeurs + four de traitement thermique » rapporté par tonne de CO₂ évitée cette fois pour prendre en considération les émissions de CO₂ générées principalement dans le four (> 99%). Pour rappel, les valeurs de E_{CO_2} dépendent aussi du taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution. Pour la concentration de solide = 5%, E_{CO_2} était négatif pour un taux d'avancement de dissolution < 50%. Ces valeurs négatives n'ont donc pas été rapportées sur la Figure 3.5. Le procédé ne disposait plus d'assez de chaleur pour préchauffer la serpentine avant son entrée dans le four, car toute la chaleur disponible dans le procédé était utilisée pour préchauffer la solution de précipitation à 90°C en raison de l'important débit d'eau requis. Excepté ces cas, la température de préchauffage de la serpentine était maintenue à 400°C, et cela toujours avec un réseau d'échangeur autosuffisant en chaleur. Par ailleurs, Pour un taux d'avancement cumulé donné de la réaction de dissolution, E_{CO_2} était plus faible pour la concentration de solide de 5% en raison des besoins thermiques plus importants du four. Cela explique pourquoi les coûts augmentaient significativement dans ce dernier cas.

Pour conclure, on peut déduire que la dilution du solide dans le but d'améliorer le taux d'avancement de la réaction de dissolution, en limitant l'effet de l'équilibre de saturation, peut avoir des conséquences négatives sur l'efficacité globale du procédé qui peuvent se manifester par une diminution de l'efficacité de séquestration du CO₂, car la chaleur perdue dans le procédé n'est plus en mesure de couvrir les besoins thermiques croissants de ce dernier.

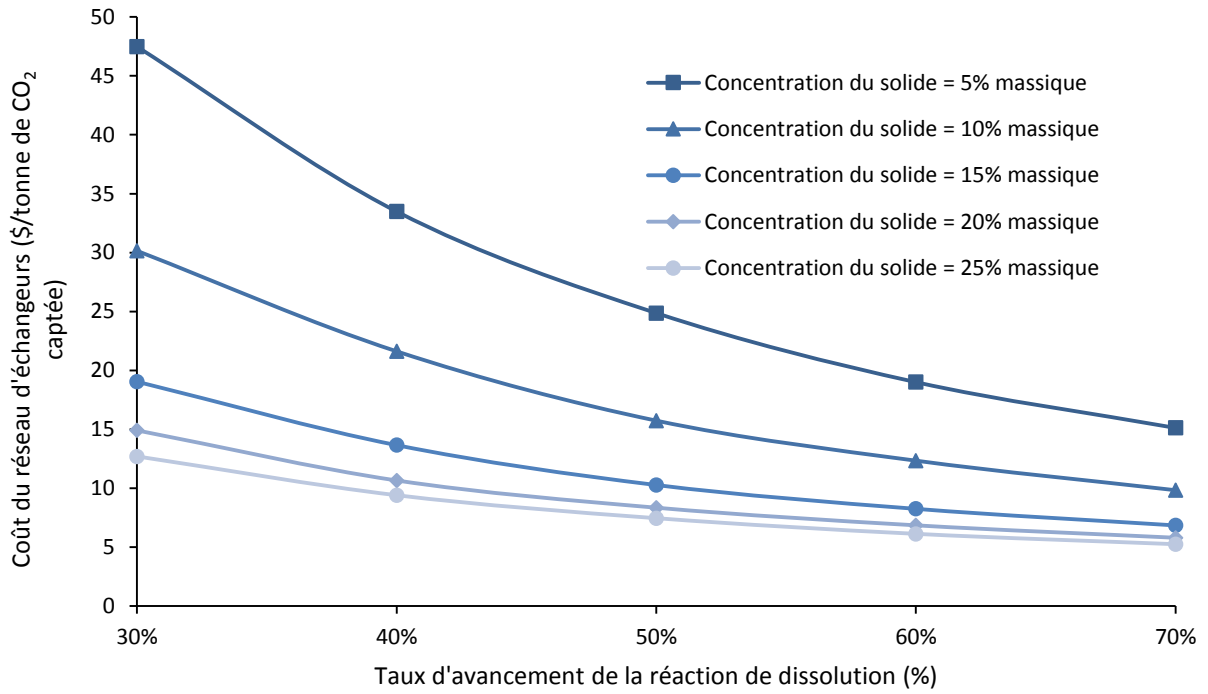


Figure 3.4 Effet de la concentration du solide et du taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution sur les coûts du réseau d'échangeurs de chaleur

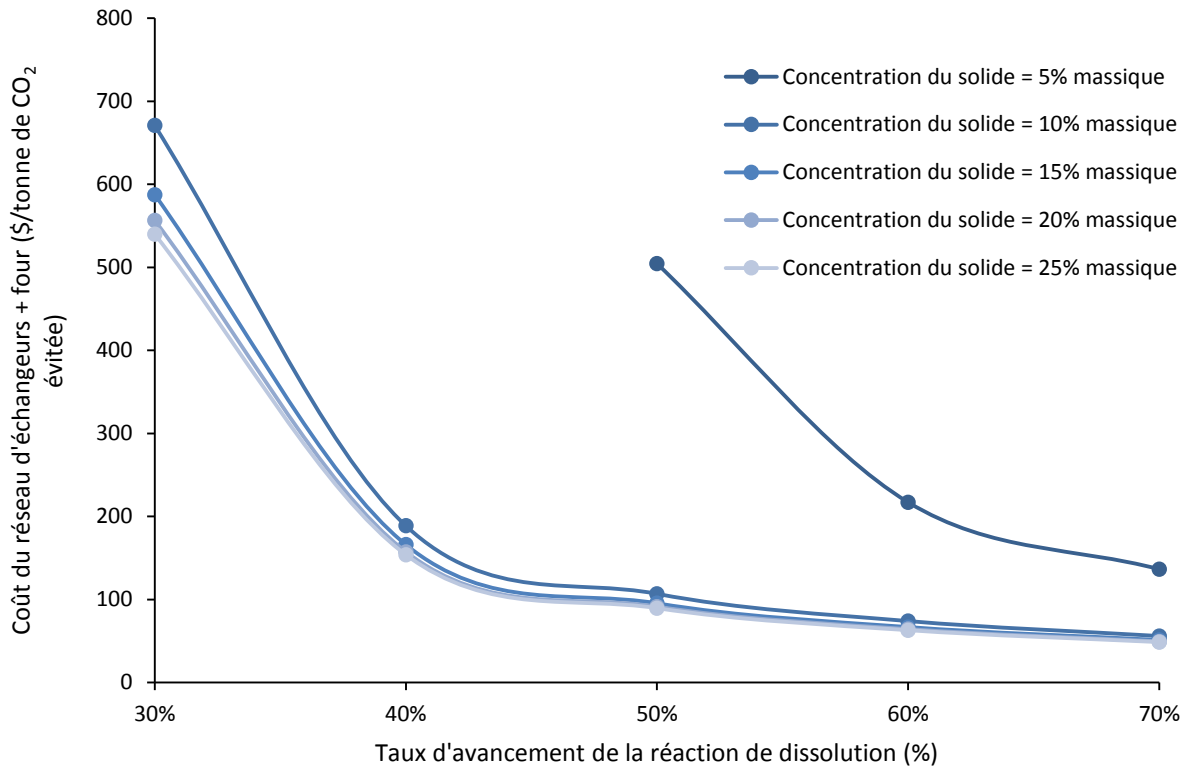


Figure 3.5 Effet de la concentration du solide et du taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution sur les coûts du système : réseau d'échangeurs de chaleur + four de traitement thermique

3.3 Développement d'un modèle économique et comparaison avec les autres procédés

3.3.1 Présentation du modèle économique

Dans ce qui suit, on fera une distinction entre les deux voies du procédé INRS que l'on appellera INRS 10 b et INRS 1 b. Dans la première, la dissolution de la serpentine est réalisée sous une pression totale de 11,5 bars dans des cuves agitées avec, sauf indication contraire, du CO₂ dilué à 18,2%. Dans la seconde, le même gaz est utilisé pour dissoudre la serpentine dans des colonnes à bulles opérées sous pression atmosphérique. Dans le but de déterminer l'effet de certains paramètres clés, notamment la concentration de la serpentine et le taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution sur les coûts de séquestration du CO₂, un modèle économique basé sur les bilans matières et énergies du procédé INRS a été développé. Les frontières du modèle commencent à partir du transport des roches de serpentine et se terminent avec le séchage et le stockage des carbonates. Le modèle du procédé INRS sur Aspen Plus® a été utilisé pour obtenir les bilans matières et énergies chaque fois qu'un paramètre était varié. Les résultats d'intégration énergétique obtenus précédemment ont aussi été intégrés à l'étude. Par la suite, les coûts d'investissement et d'opération du procédé ont été calculés pour déterminer le coût de séquestration du CO₂ par tonne de CO₂ évité.

Pour les deux voies du procédé, une régression avec l'outil « valeur cible » de Microsoft Excel a permis de minimiser les paramètres de régression R² des équations Eq 3.1 qui relie le coût du captage du CO₂ par tonne de CO₂ évitée à la concentration de serpentine utilisée, au taux

d'avancement cumulé de la dissolution, au coût de captage du CO₂ si appliqué et à la voie du procédé considérée selon :

$$\text{Coût} = a.(X_{Mg}-X_{Mg0})^n \quad \text{(Eq 3.1)}$$

Où Coût est le coût du procédé en \$ par tonne de CO₂ évitée.

X_{Mg} est le taux d'avancement cumulé de la réaction dissolution de dissolution obtenue après les six étages successifs (%).

a , n , X_{Mg0} sont les constantes du modèle qui dépendent de la concentration du solide, de la voie du procédé et de la présence ou non d'une opération de captage du CO₂ avec un coût donné.

Dans le cas où aucune opération de captage de CO₂ n'est appliquée, les valeurs des constantes pour les deux voies avec les différentes concentrations de solide sont indiquées au Tableau 3.1. Les valeurs des facteurs de régression R^2 sont $\geq 0,999$, ce qui reflète la fidélité du modèle. Dans le cas où le CO₂ était capté avant la réaction de dissolution, les valeurs des constantes correspondantes pour le modèle sont indiquées à l'annexe 2 de l'article 3 avec différents coûts de captage possible.

L'Eq 3.1 peut être utilisée pour déterminer les coûts totaux du procédé par tonne de CO₂ évitée en connaissant la voie suivie (INRS 10 b ou INRS 1 b), la concentration de la serpentine et le taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution, ainsi que les conditions de captage si le CO₂ était capté. L'équation inverse peut être utilisée pour remonter au le taux d'avancement cumulé

de la réaction de dissolution en connaissant les autres paramètres. Cela pourrait donc montrer sous quelles conditions par exemple, la dilution pourrait devenir viable. Pour illustrer cela, le Tableau 3.2 a été généré à partir de l'équation inverse de l'Eq 3.1 en utilisant les constantes adéquates indiquées au Tableau 3.1. Lorsque la valeur « >100% » a été indiquée, les coûts correspondants dans la colonne de gauche du Tableau 3.2 sont inférieurs au coût minimum qui peut être obtenu selon les conditions de concentration de serpentine pour la voie du procédé en question.

Considérant donc le coût 500 \$/tonne de CO₂ évitée qui correspond à un taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution de 61% avec la voie INRS 10 b et une concentration de solide de 15%. Pour le même coût, un taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution de 59% aurait été requis pour une concentration de solide de 25%. Si par contre la dissolution était opérée avec une concentration de 5%, un taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution de 94% aurait été nécessaire pour justifier une telle dilution. De la même manière, si le procédé était opéré selon la voie INRS 1 b avec la même concentration initiale de solide de 15%, un taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution supérieure à 53% aurait signifié que la voie INRS 10 b n'est plus justifiée.

Ceci démontre bien que ce modèle économique pourrait être un outil efficace d'aide à la décision pour le procédé INRS. Par ailleurs, il convient de souligner que même si ce modèle a été développé pour le procédé l'INRS, la méthodologie pourrait être adaptée à d'autres procédés. De plus, bien que plusieurs paramètres sont requis, un programme informatique sur Microsoft Excel par exemple pourrait être écrit pour faciliter son exploitation.

Tableau 3.1 Constantes du modèle économique pour le procédé INRS opéré sans captage de CO₂

			[solide] = 5%	[solide] = 10%	[solide] = 15%	[solide] = 20%	[solide] = 25%
INRS 10 b	Paramètres	X _{Mg0}	40%	26%	25%	25%	25%
		a	166,8	155,3	156,0	153,8	152,7
		n	-1.79	-1.22	-1.12	-1.11	-1.09
	Intervalle d'extrapolation		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70% 1381\$ ≤ Coût ≤ 9882\$	30% ≤ X _{Mg} ≤ 90% 422\$ ≤ Coût ≤ 8637\$	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70% 385\$ ≤ Coût ≤ 4979\$	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70% 372\$ ≤ Coût ≤ 4320\$	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70% 366\$ ≤ Coût ≤ 4126\$
R ²		0,9997	0,9994	0,9992	0,9990	0,9991	

INRS 1 b	Paramètres	X _{Mg0}	39%	26%	26%	25%	25%
		a	134,1	121,3	121,4	119,5	117,5
		n	-1,91	-1,24	-1,11	-1,09	-1,09
	Intervalle d'extrapolation		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70% 1222\$ ≤ Coût ≤ 9246\$	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70% 335\$ ≤ Coût ≤ 7539\$	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70% 299\$ ≤ Coût ≤ 3967\$	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70% 286\$ ≤ Coût ≤ 3336\$	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70% 281\$ ≤ Coût ≤ 3157\$
R ²		0,9994	0,9991	0,9996	0,9991	0,9991	

Tableau 3.2 Valeurs des taux d'avancements cumulés de la réaction de dissolution (X_{Mg}) pour les deux voies du procédé INRS pour différents coûts et concentration de solide sans captage de CO₂

Coût \$/tonne CO ₂ évitée	[solide] = 5%		[solide] = 10%		[solide] = 15%		[solide] = 20%		[solide] = 25%	
	INRS 1 b	INRS 10 b	INRS 1 b	INRS 10 b	INRS 1 b	INRS 10 b	INRS 1 b	INRS 10 b	INRS 1 b	INRS 10 b
2500	61%	62%	35%	36%	32%	34%	31%	33%	31%	33%
1800	65%	66%	38%	40%	34%	37%	33%	36%	33%	35%
1500	67%	69%	39%	42%	36%	39%	35%	38%	35%	37%
1200	71%	73%	42%	45%	38%	41%	37%	41%	37%	40%
1000	74%	76%	45%	48%	40%	44%	39%	43%	39%	43%
900	76%	79%	46%	50%	42%	46%	41%	45%	40%	45%
800	78%	81%	48%	52%	44%	48%	43%	47%	42%	47%
700	81%	85%	51%	55%	46%	51%	45%	50%	44%	50%
600	85%	89%	54%	59%	49%	55%	48%	54%	47%	54%
500	89%	94%	58%	65%	53%	61%	52%	59%	51%	59%
450	92%	97%	61%	68%	56%	64%	55%	63%	54%	62%
400	95%	>100%	64%	72%	60%	68%	58%	67%	57%	66%
350	99%	>100%	69%	78%	64%	74%	62%	72%	62%	72%
300	>100%	>100%	74%	84%	70%	81%	68%	80%	67%	79%
250	>100%	>100%	82%	94%	78%	91%	76%	89%	75%	89%
200	120%	>100%	93%	>100%	89%	>100%	87%	>100%	86%	>100%

3.3.2 Effet du captage du CO₂

Dans le procédé INRS et principalement pour la voie INRS 10 b, la compression du gaz contenant le CO₂ dilué est un important fardeau pour le procédé qui représente 78% des besoins électriques et plus de 15% des coûts totaux. De ce fait, il serait intéressant d'étudier les circonstances selon lesquelles le captage du CO₂ avant la réaction de dissolution serait avantageux. Pour cela, les deux voies du procédé ont été considérées pour établir une comparaison. Dans le cas du procédé INRS 10 b, la pression partielle du CO₂ a été gardée similaire à celle du scénario sans captage ($\approx 2,1$ bars), alors qu'une pression totale de CO₂ de 1 bar était considérée pour la voie INRS 1 b afin d'éviter d'opérer la colonne à bulles sous vide. Pour simplifier l'étude, le captage du CO₂ est supposé être réalisé par un contracteur indépendant à un coût établi par tonne de CO₂ captée après que l'effluent gazeux ait servi à sécher les carbonates produits. Il a aussi été supposé que 60% du CO₂ non carbonaté était recyclé (l'autre partie est perdue lors du dégazage du CO₂ dans le réacteur de précipitation). En raison de l'incertitude relative au coût de captage du CO₂ à grande échelle (Rubin *et al.*, 2015), plusieurs scénarios de coûts de captage variants de 40 à 100 \$/tonne de CO₂ captée ont été considérés. Les Figures 3.6 et 3.7 indiquent l'effet du captage du CO₂ sur le coût global du procédé respectivement pour les voies INRS 10 b et INRS 1 b suivant différents taux d'avancements cumulés de la réaction de dissolution et cela pour une concentration de serpentine de 15%. Ces figures ont été générées suivant les Eq 3.1. Seules les valeurs où le taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution $\geq 40\%$ sont indiquées pour plus de clarté.

Pour un taux d'avancement cumulé de la réaction de dissolution, le captage du CO₂ augmente les coûts de séquestration pour la voie INRS 1 b parce que les gains réalisés sur la compression du

gaz réactionnel (nécessaire dans ce cas pour vaincre la pression statique dans la colonne) ne sont pas conséquents pour justifier les coûts de captage (Figure 3.7). Cependant, il apparaît que cela n'est pas toujours le cas pour la voie INRS 10 b où sous certaines conditions de taux d'avancement de la dissolution et de coût de captage, la réduction des coûts de compression suite à la diminution du volume de gaz à comprimer, ainsi que la pression de sortie peuvent rendre le captage compétitif. Ces conditions sont un coût de captage ≤ 60 \$ et un taux de dissolution cumulé $\approx < 60\%$ (Figure 3.6). Pour des coûts de captage et des taux de dissolution plus élevés, une faible fraction de CO₂ est recyclée et le coût unitaire de captage n'est plus justifiable.

D'un autre côté, on peut aussi examiner l'éventuelle amélioration du taux d'avancement cumulé de dissolution suite à l'utilisation du CO₂ pur et sa répercussion sur l'efficacité globale du procédé dans le but de déterminer les conditions sous lesquelles le captage est globalement viable. Pour illustrer cela, prenons l'exemple où le coût total du procédé est de 600 \$/tonne de CO₂ évitée. Ce coût correspond à un taux de dissolution cumulé de 55% et de 49% respectivement pour les voies INRS 10 b et INRS 1 b sans captage de CO₂ (Figure 3.6 et 3.7). Si, par exemple, le CO₂ était capté au coût de 80 \$/tonne de CO₂ captée, une projection selon l'axe des abscisses permet de déduire que pour justifier le captage à ce coût, le taux d'avancement de la réaction de dissolution pour les voies INRS 10 b et INRS 1 b devrait être respectivement supérieure à 63% et 61% (Figure 3.6 et 3.7). Cela démontre que le modèle économique peut être utilisé pour déterminer dans quelles conditions de concentration de solide, de coût du captage du CO₂ et de taux cumulé de dissolution, le captage pourrait devenir une opération viable pour le procédé INRS.

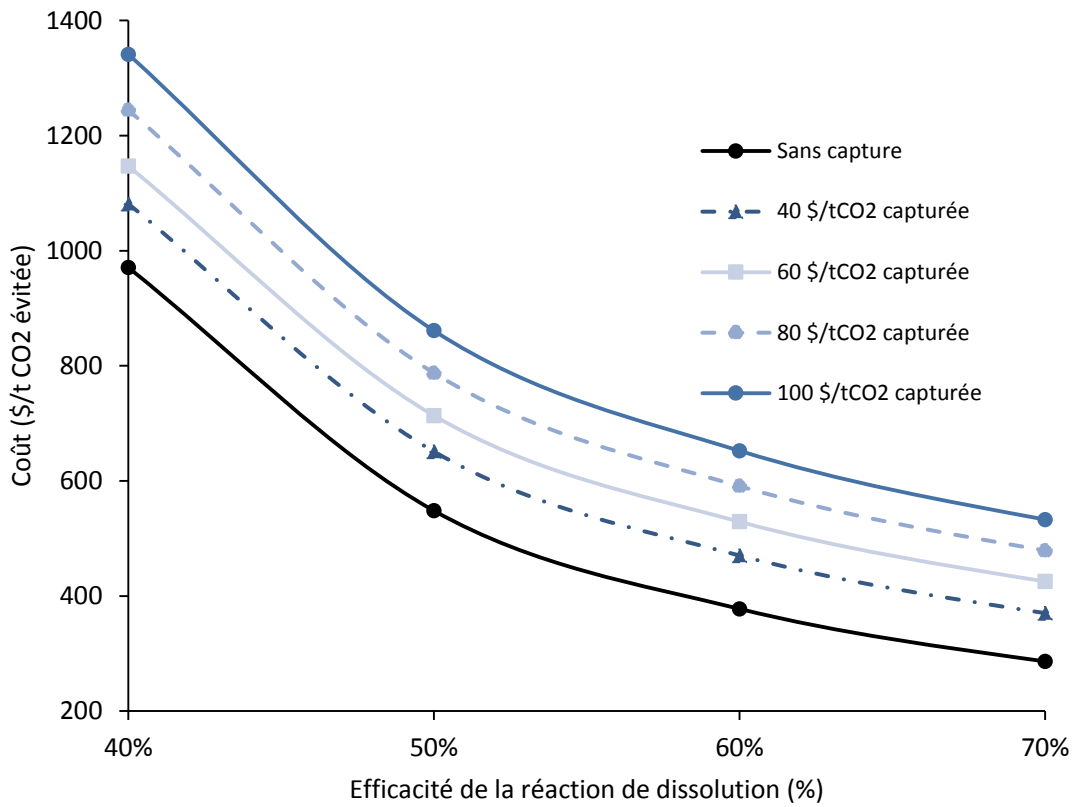


Figure 3.6 Effet du captage du CO₂ sur les coûts du procédé INRS opéré sous la voie INRS
10 b pour une concentration de solide de 15%

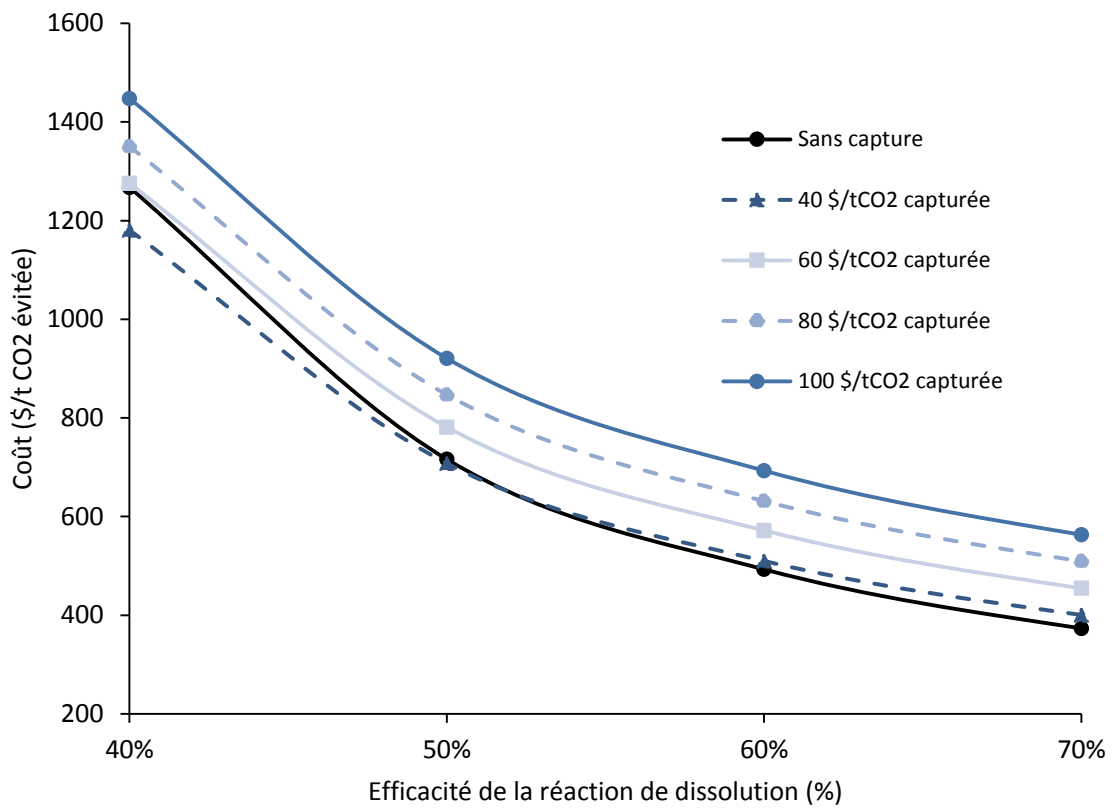


Figure 3.7 Effet du captage du CO₂ sur les coûts du procédé INRS opéré sous la voie INRS 1
b pour une concentration de solide de 15%

3.3.3 Effet relatif des principaux paramètres sur le coût du procédé

D'après les Figures 3.8 et 3.9, le coût par tonne de CO₂ évité selon les conditions de base (indiquées sur la gauche des figures) pour le procédé INRS est de 722 et de 560 \$/tonne de CO₂ évitée respectivement pour les voies INRS 10 b et INRS 1 b. De ce fait, il s'avère que la réduction des besoins de compression et l'élimination de l'agitation dans les réacteurs de dissolution permettent de réduire les coûts du procédé de 22% à condition que le taux de dissolution cumulé soit le même pour les deux voies (50% dans ce cas).

D'après le modèle de l'oignon, c'est la réaction chimique, qui dans ce cas, est le taux d'avancement de la réaction de dissolution, qui devrait avoir l'effet le plus important sur les coûts du procédé (Foo *et al.*, 2005). Cependant, les Figures 3.8 et 3.9 montrent que c'est plutôt l'usage d'eau (la dilution du matériel ou la concentration du solide) qui peut avoir les répercussions les plus importantes sur le coût du procédé INRS. Ceci est en partie attribué à l'augmentation des besoins thermiques en raison de la perte en efficacité énergétique provoquée par l'augmentation de la quantité d'eau utilisée dans le procédé. Cela est en accord avec les conclusions de Huijgen *et al.*, (2007) sur la carbonatation minérale avec la wollastonite qui stipulaient que l'optimum économique correspondait à l'optimum énergétique.

Toutefois, il faut relativiser par rapport à l'effet de la dilution du matériel sur la perte en efficacité globale du procédé. Par exemple, si le procédé était opéré avec une concentration de serpentine de 10% tout en maintenant les autres paramètres inchangés, une augmentation respective de 139 et 144 \$/tonne de CO₂ évitée par rapport au coût de base des voies INRS 10 b et INRS 1 b serait constatée, soit une augmentation moyenne des coûts d'environ 22-25% pour une dilution de 33%. Cela est loin derrière les 9 160 et 8 686 \$/tonne de CO₂ évitée infligés pour les deux voies

respectives quand une concentration de 5% est utilisée (Figures 3.8 et 3.9), soit une augmentation de plus de 1 000% des coûts pour une dilution de 67%. Ce fait est expliqué à la fois par la perte d'efficacité énergétique du procédé constatée pour les faibles concentrations de solide ($\leq 5\%$ comme indiqué dans la section 3.3.2) ainsi que le ralentissement de la réaction de précipitation des carbonates en raison de la sursaturation moins importante.

Cependant, si la dilution du solide s'avérait nécessaire pour améliorer le taux d'avancement de la réaction de dissolution, une perspective intéressante qui permettrait d'éviter de réduire l'efficacité énergétique du procédé et de ralentir la réaction de précipitation pourrait être la concentration de la solution de dissolution. Cela pourrait se faire par osmose inverse ou par nanofiltration par exemple, pour réduire la quantité d'eau à chauffer lors de la précipitation et augmenter la sursaturation dans le réacteur. Cependant, la précipitation sur la surface membranaire en raison de l'importante sursaturation à l'interface pourrait rendre le concept difficile à appliquer. De plus, cette opération s'accompagnera par d'autres coûts et son efficacité resterait encore à prouver.

Comparativement à la concentration du solide et au taux d'avancement de la réaction de dissolution, le temps de réaction a un effet beaucoup moins important sur le coût du procédé (Figures 3.8 et 3.9). Néanmoins, le temps de résidence lors de la réaction de dissolution a plus d'effet sur la voie INRS 10 b que sur celle de l'INRS 1 b. Cela est dû au fait que les réacteurs de dissolution dans la voie INRS 10 b sont opérés sous haute pression et requièrent une agitation, ce qui fait que leur contribution relative aux coûts du procédé est plus importante que celle des colonnes à bulles dans la voie INRS 1 b.

Pour conclure, cette étude montre que pour le procédé INRS, trois paramètres doivent être considérés avec soin afin d'éviter des augmentations significatives dans les coûts, à savoir la concentration du solide lors de la réaction de dissolution (pouvant être vue comme l'utilisation d'eau dans le procédé), le taux d'avancement de la réaction de dissolution de la serpentine et l'efficacité énergétique du procédé. D'un autre côté, il apparaît aussi que mis à part l'augmentation du taux de dissolution de la serpentine, l'effet des autres paramètres sur la diminution des coûts du procédé demeure limité (Figures 3.8 et 3.9). Cela signifie que le procédé opère déjà dans une gamme de paramètres optimaux.

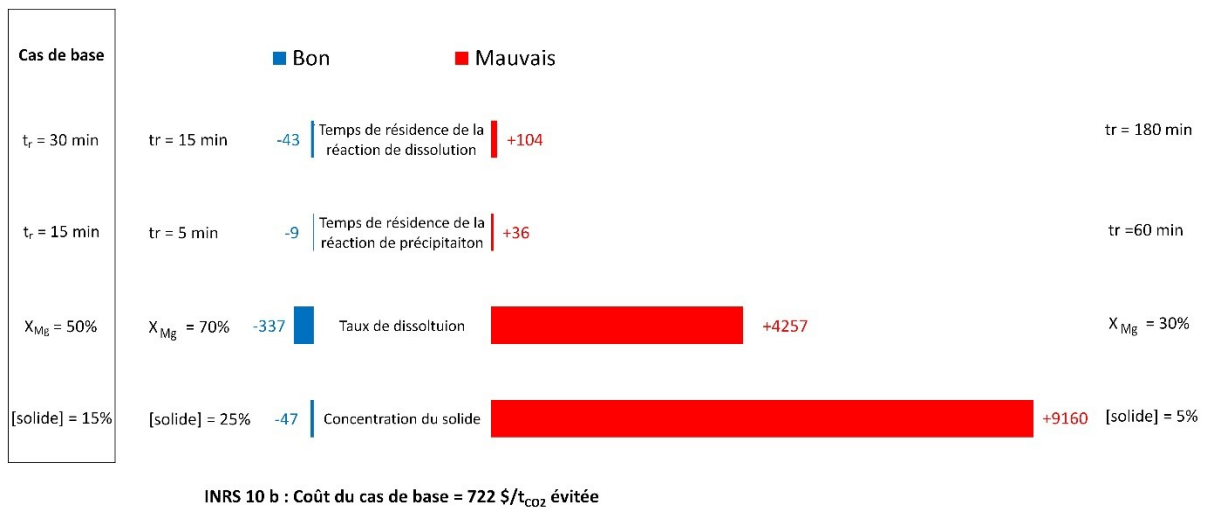


Figure 3.8 Effet relatif des principaux paramètres sur le coût du procédé INRS opéré selon la voie INRS 10 b

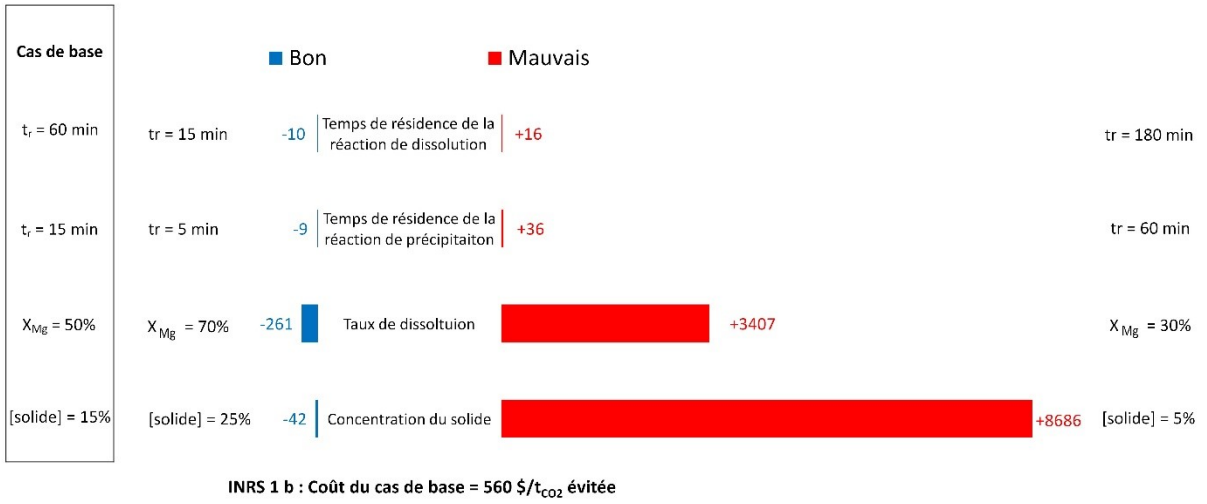


Figure 3.9 Effet relatif des principaux paramètres sur le coût du procédé INRS opéré selon la voie INRS 1 b

3.3.4 Comparaison avec les autres procédés de carbonatation minérale avec la serpentine

Afin de comparer les coûts du procédé INRS avec les autres procédés de carbonatation minérale avec la serpentine, la méthode d'estimation décrite par Khoo *et al.*, (2011a) a été utilisée. Cette méthode permet une estimation simplifiée des procédés de carbonatation minérale en se basant sur les coûts d'énergie, d'utilité, de captage et d'utilisation de produits chimiques. Ici, les coûts opératoires ont été aussi considérés pour une estimation plus complète (Benali & Aydin, 2010). D'après Khoo *et al.*, (2011a), C_{capital} est de l'ordre de 20% du coût total pour les procédés de carbonatation minérale. Selon l'étude réalisée ici, C_{capital} est d'environ 29% du coût total alors que les coûts opératoires fixes sont quant à eux de l'ordre de 13% du coût total. Ces valeurs ont été utilisées pour estimer les coûts des procédés NETL, AAU et Nottingham d'après l'équation 3.2.

$$\text{Coût total} = C_{\text{Capital}} + C_{\text{Chaleur}} + C_{\text{Électricité}} + C_{\text{captage}} + C_{\text{Transport}} + C_{\text{M}} \quad (\text{Eq 3.2})$$

Où C_{Capital} est le coût d'investissement (\$/tonne de CO₂ captée)

C_{Chaleur} est le coût d'énergie thermique (\$/tonne de CO₂ captée)

$C_{\text{Électricité}}$ est le coût d'énergie électrique (\$/tonne de CO₂ captée)

C_{Captage} est le coût de captage du CO₂ (\$/tonne de CO₂ captée)

$C_{\text{Transport}}$ est le coût de transport (\$/tonne de CO₂ captée)

$C_{\text{Minéral}}$ est le coût du minéral et des produits chimiques (\$/tonne de CO₂ captée)

Pour le procédé AAU et Nottingham, le coût du $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ a été de 90\$/tonne en estimant une perte de 1% (Wang *et al.*, 2013). Pour le procédé NETL, les coûts d'utilisation du NaCl et du NaHCO_3 n'ont pas été inclus dans le calcul, car ceux-ci sont considérés comme des catalyseurs de réaction. Les résultats sont indiqués sur le tableau 3.3.

Les coûts de ces procédés est dans l'ordre de grandeur du procédé INRS, soit dans une gamme de 100-400\$/tonne de CO_2 captée. De manière générale, les coûts sont surtout affectés par la réactivité du matériel (Tableau 3.3). Cela est en accord avec les conclusions obtenues dans cette étude concernant ce paramètre. Par exemple, pour le procédé NETL, le coût par tonne de CO_2 captée est de 225\$ pour la lizardite contre 377\$ pour l'antigorite en raison du taux de conversion qui était deux fois plus important pour la première (Tableau 3.3). On pourra également constater que le recyclage des sels permet de réduire de manière importante le coût de ces derniers. Si ceux-là n'étaient pas recyclés, ces coûts seraient multipliés par un facteur de cents.

Tableau 3.3 Comparaison des coûts de différents procédés de carbonatation minérale avec la serpentine

Procédé	C _{capital}	C _{chaleur}	C _{Électricité}	C _M	C _{transport}	C _{captage}	C _{opérateur}	Coût total	Réactivité	Taux de conversion de la serpentine
	\$/tonne de CO ₂ captée	\$/tonne de CO ₂ captée	\$/tonne de CO ₂ captée	\$/tonne de CO ₂ captée	\$/tonne de CO ₂ captée	\$/tonne de CO ₂ captée	\$/tonne de CO ₂ captée	\$/tonne de CO ₂ captée	\$/tonne de CO ₂ captée	%
NETL (lizardite)	65	7	7	0	37	80	29	225	2,3	92%
NETL (Antighorite)	109	20	18	0	100	80	49	377	6,3	40%
Nottingham	31	13	2	6	42	0	14	107	2,6	100%
AAU1	44	21	9	6	53	0	20	151	3,3	63%
AAU2	39	29	9	3	38	0	18	135	2,4	88%
INRS 1 b	76	16	35	0	104	0	46	269	6,5	50%
INRS 10 b	101	16	79	0	104	0	46	346	6,5	50%

4 CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVE

Ce travail se présente comme la continuité des travaux de recherche initiés à l'Institut national de la recherche scientifique, qui ont mené au développement d'un procédé de carbonatation minérale avec les résidus miniers de serpentine, abondants dans le sud de la province du Québec.

D'abord, il a été question d'étudier la dissolution de la serpentine activée thermiquement dans une colonne à bulles opérée sous pression atmosphérique et à température ambiante. La faisabilité de ce concept, qui permet de réduire les coûts du procédé et sa complexité, a été prouvée. Par la suite et dans le but de réduire la consommation thermique, une étude d'intégration énergétique, qui vise à exploiter efficacement les différentes sources de chaleur perdues dans le procédé, a été pour la première fois couplée à l'optimisation de la température de préchauffage de la serpentine. Finalement, une étude économique globale du procédé a permis de déterminer l'effet relatif de certains paramètres du procédé sur l'efficacité économique et environnementale. Les principales conclusions de ce travail peuvent être résumées comme suit :

- La faisabilité de la dissolution de la serpentine dans une colonne à bulles opérée sous conditions ambiantes de température et de pression a été prouvée.
- L'intégration énergétique couplée avec l'optimisation de la température de préchauffage de la serpentine a permis d'utiliser efficacement les sources d'énergies perdues dans le procédé. Cela a été exploité pour préchauffer la serpentine à une température de 400°C et couvrir les besoins de chauffage de la solution de dissolution enrichie de Mg et de CO₂ pour la précipitation.

- La réduction de la concentration de la serpentine lors de la réaction de dissolution permet d'augmenter la quantité de Mg extraite du matériel en limitant l'effet de saturation. Cependant, cela revient à utiliser des débits importants d'eau ce qui pourrait, dans certains cas de dilution importante, réduire les potentialités d'intégration énergétique. Cela aurait ainsi pour conséquence d'augmenter les besoins thermiques du procédé et donc d'augmenter la quantité de CO₂ émise, ce qui se répercute directement sur l'efficacité globale et les coûts de séquestration du CO₂.
- Sous certaines conditions et sous réserve d'une certaine amélioration minimale de la réactivité de la serpentine, le captage du CO₂ avant la réaction et la diminution de la concentration de serpentine lors de la dissolution peuvent être viables en considérant l'effet global sur le procédé. Dans le but de déterminer ces conditions, un modèle économique prédictif a été développé.
- Dans le procédé INRS, les principaux paramètres qui affectent l'efficacité économique et environnementale du procédé sont la concentration de la serpentine lors de la réaction de dissolution, le taux d'avancement de la réaction de dissolution ainsi que l'efficacité énergétique du procédé. Ces facteurs doivent être surveillés de près afin d'éviter une augmentation drastique des coûts.

Toutefois, ce travail pourrait être enrichi davantage. Les perspectives suivantes seront intéressantes à explorer :

- Dans une perspective de mise à l'échelle, la dissolution de la serpentine dans une colonne à bulles devra être testée dans des conditions proches de son exploitation industrielle. Pour cela, des débits de gaz avec des vitesses superficielles de quelques dizaines de centimètres par seconde devront être testés sur une colonne dont le diamètre interne sera d'au moins 15 centimètres, ce qui permettrait d'éviter l'effet de paroi.
- La dissolution successive de la serpentine devra être réalisée en continu dans des colonnes à bulles. Les temps de résidence et les séparations solide-liquide devront être optimisés simultanément.
- Il est fort probable que l'opération de la dissolution dans une colonne à bulles avec des vitesses superficielles élevées de gaz résulterait en un taux d'absorption faible du CO₂. Pour pallier à cela, il sera intéressant d'explorer la possibilité de recycler l'effluent gazeux. Une opération à contre-courant du gaz et du liquide pour les différents étages de dissolution successive pourra être envisagée.
- L'intégration énergétique a permis de conclure que la meilleure façon de préchauffer la serpentine était avec les gaz chauds à la sortie du four de traitement thermique. Cependant, l'échangeur de chaleur solide-fluide utilisé pour cela était très coûteux et représentait environ 43% des coûts d'investissement du réseau d'échangeurs de chaleur. Une piste intéressante à explorer ici est de comparer ce

type de changeur avec un système de récupération de chaleur de type hydrocyclone, qui est très exploité dans les fours de cimenteries.

- Vu que la solution de dissolution enrichie de Mg et de CO₂ est préchauffée dans le réseau d'échangeurs de chaleurs jusqu'à la température de précipitation, les échangeurs concernés auront un problème d'encrassement. Pour éviter cela, des échangeurs de type spiral pourront être envisagés pour cette application. Cela devra être validé expérimentalement.
- L'analyse des performances environnementale de ce procédé s'est limitée à son bilan CO₂. Une analyse de cycle de vie permettra une meilleure compréhension de l'utilité de la carbonatation minérale dans le contexte économique et environnemental du Québec.

RÉFÉRENCES

- Adams E, Akai M, Golmen L, Haugan P, Herzog H, Masuda S, Masutani S, Ohsumi T & Wong C (1998) An international experiment on CO₂ ocean sequestration. *Fourth International Conference on GHG Control Technologies, Interlaken, Switzerland*.
- Alexander G, Mercedes Maroto-Valer M & Gafarova-Aksoy P (2007) Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel* 86(1–2):273-281.
- Arrhenius S (1896) XXXI. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground AU - Arrhenius, Svante. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 41(251):237-276.
- Aspen Technology (2010) Property method descriptions. *Aspen Physical Property System* Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA, USA, pp. 127-130, 169-172.
- Aspen Technology (2015) Heat integration- Pinch analysis. *Aspen energy analyzer reference guide*, Aspen Technology, Inc., Bedford USA. p 3-18.
- Auzende AL, Daniel I, Reynard B, Lemaire C & Guyot F (2004) High-pressure behaviour of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals* 31(5):269-277.
- Balucan R (2013) *Thermal Studies of magnesium silicates from the great Serpentinite belt in New South Wales for CO₂ sequestration by mineral carbonation in Australia*. (The University of Newcastle, Newcastle, Australia).
- Balucan RD & Dlugogorski BZ (2013) Thermal Activation of antigorite for mineralization of CO₂. *Environmental Science & Technology* 47(1):182-190.
- Balucan RD, Dlugogorski BZ, Kennedy EM, Belova IV & Murch GE (2013) Energy cost of heat activating serpentinites for CO₂ storage by mineralization. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17:225-239.
- Batigne S, Bourbonnière J, Fredette N (2011) L'effet de serre. *La Météo- Comprendre le climat et l'environnement*. Québec Amérique Ed. Montréal, Canada. p 96-97.
- Benson SM & Orr FM (2008) Carbon dioxide capture and storage. *MRS bulletin* 33(4):303-305.
- Bodéan F, Bourgeois F, Petiot C, Augé T, Bonfils B, Julcour-Lebigue C, Guyot F, Boukary A, Tremosa J, Lassin A, Gaucher EC & Chiquet P (2014) Ex situ mineral carbonation for CO₂ mitigation: Evaluation of mining waste resources, aqueous carbonation processability and life cycle assessment (Carmex project). *Minerals Engineering* 59:52-63.
- Bohloli B, Bjørnarå TI, Park J & Rucci A (2018) Can we use surface uplift data for reservoir performance monitoring? A case study from In Salah, Algeria. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 76:200-207.
- Boot-Handford ME, Abanades JC, Anthony EJ, Blunt MJ, Brandani S, Mac Dowell N, Fernández JR, Ferrari M-C, Gross R, Hallett JP, Haszeldine RS, Heptonstall P, Lyngfelt A, Makuch Z,

- Mangano E, Porter RTJ, Pourkashanian M, Rochelle GT, Shah N, Yao JG & Fennell PS (2014) Carbon capture and storage update. *Energy & Environmental Science* 7(1):130-189.
- Casey WH, Westrich HR, Banfield JF, Ferruzzi G & Arnold GW (1993) Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicate minerals. *Nature* 366:253.
- Chan SH (1989) A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics* 18(1):49-56.
- Correia MJM, Pasquier LC, Blais JF, Illiuta M & Mercier G (2016) L'influence de la température sur la précipitation des carbonates de magnésium et son impact sur le bilan du carbone dans un procédé de séquestration de CO₂. *Journée des Sciences de la Terre et de l'Environnement* (Quebec, Québec, Canada, 18 mars 2016).
- Daval D, Hellmann R, Martinez I, Gangloff S & Guyot F (2013) Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO₂. *Chemical Geology* 351:245-256.
- Daval D, Martinez I, Corvisier J, Findling N, Goffé B & Guyot F (2009) Carbonation of Ca-bearing silicates, the case of wollastonite: Experimental investigations and kinetic modelling. *Chemical Geology* 265(1):63-78.
- Dicharry RM, Perryman T & Ronquille J (1973) Evaluation and design of a CO₂ miscible flood project-SACROC unit, Kelly-Snyder field. *Journal of Petroleum Technology* 25(11):1,309-301,318.
- Dickinson CF & Heal GR (1999) Solid-liquid diffusion controlled rate equations. *Thermochimica Acta* 340-341:89-103.
- Dlugogorski BZ & Balucan RD (2014) Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31:353-367.
- EASAC (2018) Negative emission technologies: What role in meeting Paris Agreement targets? (The European Academies' Science Advisory Council Jägerberg, Germany), p 1-10.
- ECCC (2018) Rapport d'inventaire national 1990-2016 - Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada. in Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques, Direction des politiques de la qualité de l'atmosphère (Environnement et Changement climatique Canada, Québec, Canada), p 5-15.
- Erlund R & Zevenhoven R (2018) Hydration of magnesium carbonate in a thermal energy storage process and its heating application design. *Energies* 11(1):170.
- Fagerlund J, Nduagu E & Zevenhoven R (2011) Recent developments in the carbonation of serpentinite derived Mg(OH)₂ using a pressurized fluidized bed. *Energy Procedia* 4:4993-5000.
- Farhang F, Oliver TK, Rayson M, Brent G, Stockenhuber M & Kennedy E (2016) Experimental study on the precipitation of magnesite from thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal* 303:439-449.

- Farhang F, Rayson M, Brent G, Hodgins T, Stockenhuber M & Kennedy E (2017) Insights into the dissolution kinetics of thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal* 330:1174-1186.
- Feng B, Lu Y-P, Feng Q-M, Ding P & Luo N (2013) Mechanisms of surface charge development of serpentine mineral. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23(4):1123-1128.
- Fleisch T, Sills R & Briscoe M (2002) A review of global GTL developments. *Journal of Natural Gas Chemistry* 11:1-14.
- Foo DCY, Selvan M & McGuire ML (2005) Integrate process simulation and process synthesis. *Chemical Engineering Progress* 101(10):25-29.
- Gautier Q, Bénézech 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. *Environmental Science & Technology* 41(7):2587-2593.
- GCCSI (2011) Accelerating the Uptake of CCS: Industrial Use of Captured Carbon Dioxide. (Global Carbon Capture and Storage Institut, Melbourne, Victoria, Australia).
- Goff F, Guthrie G, Lipin B, Fite M, Chipera S, Counce D, Kluk E & Ziock H (2000) Evaluation of ultramafic deposits in the Eastern United States and Puerto Rico as sources of magnesium for carbon dioxide sequestration. (Los Alamos National Lab., NM (US), New Mexico, US), p 3.
- Goldberg P, Chen Z-Y, O'Connor W, Walters R & Ziock H (2001) CO₂ mineral sequestration studies in the US. (National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA (United States)), p 1-10.
- Guilderson TP, Fairbanks RG & Rubenstone JL (1994) Tropical temperature variations since 20,000 years ago: Modulating interhemispheric climate change. *Science* 263(5147):663-665.
- 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.
- Hänchen M, Prigiobbe V, Storti G, Seward TM & Mazzotti M (2006) Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90–150 °C including effects of the presence of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(17):4403-4416.
- Hariharan S, Leopold C, Werner MR & Mazzotti M (2017) A Two-step CO₂ mineralization process. *Energy Procedia* 114:5404-5408.
- Hariharan S & Mazzotti M (2017) Growth kinetics of synthetic hydromagnesite at 90 °C. *Crystal Growth & Design* 17(1):317-327.

- Hariharan S, Repmann-Werner M & Mazzotti M (2016) Dissolution of dehydroxylated lizardite at flue gas conditions: III. Near-equilibrium kinetics. *Chemical Engineering Journal* 298:44-54.
- Hariharan S, Werner M, Hänchen M & Mazzotti M (2014) Dissolution of dehydroxylated lizardite at flue gas conditions: II. Kinetic modelling. *Chemical Engineering Journal* 241:314-326.
- Haszeldine RS (2009) Carbon Capture and Storage: How green can black be? *Science* 325(5948):1647-1652.
- Herzog H & Golomb D (2004) Carbon capture and storage from fossil fuel use. *Encyclopedia of energy* 1(6562):277-287.
- Huijgen, Comans, Robertus & Jacobus N (2003) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review. (Energy research Centre of the Netherlands ECN, Petten, Netherlands), p 12.
- Huijgen WJJ & Comans RNJ (2005) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review update 2003-2004. (Energy Research Centre of the Netherlands ECN, Patten, Netherlands), p 8.
- Huijgen WJJ, Comans RNJ & Witkamp G-J (2007) Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Conversion and Management* 48(7):1923-1935.
- Hulme M (2016) 1.5 °C and climate research after the Paris Agreement. *Nature Climate Change* 6:222.
- Jia W & McPherson B (2019) Chapter 6 - Multiphase flow associated with geological CO₂ storage. *Science of Carbon Storage in Deep Saline Formations*, Newell P & Ilgen AG (Éditeurs) Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812752-0.00006-X>. p 117-143.
- Julcour C, Bourgeois F, Bonfils B, Benhamed I, Guyot F, Bodéan F, Petiot C & Gaucher ÉC (2015) Development of an attrition-leaching hybrid process for direct aqueous mineral carbonation. *Chemical Engineering Journal* 262:716-726.
- Keith DW, Holmes G, St. Angelo D & Heidel K (2018) A Process for Capturing CO₂ from the Atmosphere. *Joule* 2(8):1573-1594.
- Kelly KE, Silcox GD, Sarofim AF & Pershing DW (2011) An evaluation of ex situ, industrial-scale, aqueous CO₂ mineralization. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5(6):1587-1595.
- 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.
- Kemp IC (2011) Key concepts of pinch analysis. Dans: *Pinch analysis and process integration: a user guide on process integration for the efficient use of energy*, Elsevier Butterworth Heinemann, Oxford, Great Britain, 2nd Ed. p-54-46.
- Kern DM (1960) The hydration of carbon dioxide. *Journal of Chemical Education* 37(1):14.

- Khoo HH, Sharratt PN, Bu J, Yeo TY, Borgna A, Highfield JG, Björklöf TG & Zevenhoven R (2011) Carbon capture and mineralization in Singapore: Preliminary environmental impacts and costs via LCA. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(19):11350-11357.
- Koivisto E, Fagerholm M & Zevenhoven R (2016) Extraction of magnesium from four Finnish magnesium silicate rocks for CO₂ mineralization - Part 1: Thermal solid/solid extraction. *Hydrometallurgy* (166):222-228.
- Krishna R & Sie ST (2000) Design and scale-up of the Fischer–Tropsch bubble column slurry reactor. *Fuel Processing Technology* 64(1–3):73-105.
- Krishna R, Urseanu MI, van Baten JM & Ellenberger J (1999) Rise velocity of a swarm of large gas bubbles in liquids. *Chemical Engineering Science* 54(2):171-183.
- Lackner KS (2003) A Guide to CO₂ Sequestration. *Science* 300(5626):1677-1678.
- Lackner KS, Butt DP & Wendt CH (1997) Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management* 38:S259-S264.
- Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce Jr EL & Sharp DH (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20(11):1153-1170.
- Larachi F, Daldoul I & Beaudoin G (2010) Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74(11):3051-3075.
- Letzel HM, Schouten JC, Krishna R & van den Bleek CM (1999) Gas holdup and mass transfer in bubble column reactors operated at elevated pressure. *Chemical Engineering Science* 54(13–14):2237-2246.
- Leung DYC, Caramanna G & Maroto-Valer MM (2014) An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 39:426-443.
- Li J & Hitch M (2018a) Economic analysis on the application of mechanical activation in an integrated mineral carbonation process. *International Biodeterioration & Biodegradation* 128:63-71.
- Li J & Hitch M (2018b) Mechanical activation of magnesium silicates for mineral carbonation, a review. *Minerals Engineering* 128:69-83.
- Luce RW, Bartlett RW & Parks GA (1972) Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36(1):35-50.
- Manahan SE (2006) Acide-base phenomena in aquatic chemistry. Dans : *Environmental Science and Technology: a sustainable approach to green science and technology*, CRC Press. Boca Raton, FL, USA, pp. 134-140.
- Maretto C & Krishna R (1999) Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 52(2–3):279-289.
- Marlin DS, Sarron E & Sigurbjörnsson Ó (2018) Process Advantages of Direcsolids concentration to Methanol Synthesis. *Frontiers in chemistry* 6:446-446.

- MELCC (2018) Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2016 et leur évolution depuis 1900. in *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*), p 7-38.
- Mercier G., Blais JF, Kentish S, Pasquier LC, Puthiya Veetil SK & Cecchi E (2016) Carbon dioxide chemical sequestration from industrial emissions by carbonation. Brevet américain No. US 9,440,189 B2.
- Metz B, Davidson O, De Coninck H, Loos M & Meyer L (2005a) Capture of CO₂. *Carbon Dioxide Capture and Storage*, 5:108-140.
- Metz B, Davidson O, De Coninck H, Loos M & Meyer L (2005b) Underground geological storage. *Carbon dioxide capture and storage*, 5:197-225.
- Metz B, Davidson O, De Coninck H, Loos M & Meyer L (2005c) Ocean storage. *Carbon dioxide capture and storage*, Vol 5. p 279-282.
- Mikkelsen M, Jørgensen M & Krebs FC (2010) The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. *Energy & Environmental Science* 3(1):43-81.
- Mondal MK, Balsora HK & Varshney P (2012) Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review. *Energy* 46(1):431-441.
- Nation U (2014) Convention-cadre sur les changements climatiques, ANNEXE III: Global warming potential values. (United Nations, Varsovie, Pologne), p 24-25.
- Nduagu E, Bergerson J & Zevenhoven R (2012) Life cycle assessment of CO₂ sequestration in magnesium silicate rock – A comparative study. *Energy Conversion and Management* 55:116-126.
- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Rush G, Walters RP & Turner PC (2001) Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status. (Albany Research Center (ARC), Albany, OR, USA), pp. 1-12.
- O'Connor W, Dahlin D, Rush G, Gerdemann S & Nilsen D (2005) Aqueous mineral carbonation: Final report. in *Albany Research Center (ARC) Albany, Oregon, US*), p 1-19.
- Olah GA, Goeppert A & Prakash GKS (2009) Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons. *The Journal of Organic Chemistry* 74(2):487-498.
- Pachauri RK, Allen MR, Barros VR, Broome J, Cramer W, Christ R, Church JA, Clarke L, Dahe Q & Dasgupta P (2014) Climate change 2014: synthesis report. Contribution of Working Groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. (IPCC, Geneva, Switzerland), pp 2-12.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied Geochemistry* 50:66-73.

- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) Reaction mechanism for the aqueous-phase mineral carbonation of heat-activated serpentine at low temperatures and pressures in flue gas conditions. *Environmental Science & Technology* 48(9):5163-5170.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50:147-157.
- Pérez-Fortes M, Schöneberger JC, Boulamanti A & Tzimas E (2016) Methanol synthesis using captured CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental assessment. *Applied Energy* 161:718-732.
- Pires JCM, Martins FG, Alvim-Ferraz MCM & Simões M (2011) Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chemical Engineering Research and Design* 89(9):1446-1460.
- Plais C, Billet A-M, Julcour-Lebigue C & Delmas H (2005) Etude du transfert gaz-liquide en présence d'une troisième phase finement divisée. *Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92* 92(92).
- Pronost J, Beaudoin G, Tremblay J, Larachi F, Duchesne J, Hébert R & Constantin M (2011) Carbon Sequestration Kinetic and Storage Capacity of Ultramafic Mining Waste. *Environmental Science & Technology* 45(21):9413-9420.
- Quadrelli EA, Centi G, Duplan JL & Perathoner S (2011) Carbon dioxide recycling: emerging large-scale technologies with industrial potential. *ChemSusChem* 4(9):1194-1215.
- REC (2018) *Profils énergétiques des provinces et territoires – Canada*. <https://www.neb-one.gc.ca/nrg/ntgrtd/mrkt/nrgsstmprfls/cda-fra.html>
- Rubin ES, Davison JE & Herzog HJ (2015) The cost of CO₂ capture and storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40:378-400.
- Saldi GD, Schott J, Pokrovsky OS, Gautier Q & Oelkers EH (2012) An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100–200 °C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83:93-109.
- Sanna A, Dri M & Maroto-Valer M (2013) Carbon dioxide capture and storage by pH swing aqueous mineralization using a mixture of ammonium salts and antigorite source. *Fuel* 114:153-161.
- Sanna A, Uibu M, Caramanna G, Kuusik R & Maroto-Valer M (2014) A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Reviews* 43(23):8049-8080.
- Sayles FL & Fyfe WS (1973) The crystallization of magnesite from aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37(1):87-99.

- Schulze RK, Hill MA, Field RD, Papin PA, Hanrahan RJ & Byler DD (2004) Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM. *Energy Conversion and Management* 45(20):3169-3179.
- Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345:486.
- Sipilä J, Teir S & Zevenhoven R (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2005–2007. in *Report Vt 2008-1* (Åbo Akademi University, Turku, Finland), p 12.
- Torp TA & Gale J (2004) Demonstrating storage of CO₂ in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects. *Energy* 29(9):1361-1369.
- Vandu CO & Krishna R (2003) Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Slurry Bubble Column. *Chemical Engineering & Technology* 26(7):779-782.
- Veetil SP, Pasquier L-C, Blais J-F, Cecchi E, Kentish S & Mercier G (2015) Direct gas–solid carbonation of serpentinite residues in the absence and presence of water vapour: a feasibility study for carbon dioxide sequestration. *Environmental Science and Pollution Research* 22(17):13486-13495.
- Vitillo JG (2015) Magnesium-based systems for carbon dioxide capture, storage and recycling: from leaves to synthetic nanostructured materials. *RSC Advances* 5(46):36192-36239.
- Wang M, Lawal A, Stephenson P, Sidders J & Ramshaw C (2011) Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design* 89(9):1609-1624.
- Wang X, Conway W, Burns R, McCann N & Maeder M (2010) Comprehensive study of the hydration and dehydration reactions of carbon dioxide in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry A* 114(4):1734-1740.
- Wang X & Maroto-Valer MM (2011) Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO₂ mineral carbonation. *Fuel* 90(3):1229-1237.
- Werner M, Hariharan S & Mazzotti M (2014) Flue gas CO₂ mineralization using thermally activated serpentine: from single- to double-step carbonation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(45):24978-24993.
- White CM, Smith DH, Jones KL, Goodman AL, Jikich SA, LaCount RB, DuBose SB, Ozdemir E, Morsi BI & Schroeder KT (2005) Sequestration of Carbon Dioxide in Coal with Enhanced Coalbed Methane Recovery A Review. *Energy & Fuels* 19(3):659-724.
- Woods DR (2007) Dryers. Dans : *Rules Of Thumb In Engineering Practice*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany. p 151-158.
- 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.

PARTIE II : ARTICLES SCIENTIFIQUES

ARTICLE 1

**THERMALLY ACTIVATED SERPENTINE LEACHING UNDER FLUE GAS
CONDITIONS IN A BUBBLE COLUMN REACTOR OPERATED AT AMBIENT
PRESSURE AND TEMPERATURE**

**THERMALLY ACTIVATED SERPENTINE LEACHING UNDER FLUE GAS
CONDITIONS IN A BUBBLE COLUMN REACTOR OPERATED AT AMBIENT
PRESSURE AND TEMPERATURE**

Ilies Tebbiche*, Louis-César Pasquier*, Guy Mercier*, Jean-François Blais*, Sandra Kentish**

*Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Québec G1K 9A9, Canada

** Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne, Parkville, Victoria 3010, Australia

Article soumis à la revue Hydrometallurgy (septembre 2019)

RÉSUMÉ

Traditionnellement, la carbonatation minérale de la serpentine en phase aqueuse nécessitait des températures et des pressions élevées ou l'ajout d'additifs pour dissoudre le minéral. Cela s'accompagnait de coûts importants et avait des conséquences environnementales. Cet article a pour objectif de démontrer la faisabilité de la dissolution de la serpentine activée thermiquement sous pression atmosphérique et température ambiante. Un gaz avec une teneur en CO₂ de 18,2% sur une base volumique a été utilisé pour simuler un effluent gazeux de cimenterie. La réaction a été réalisée dans une colonne à bulles opérée sous un régime homogène. L'agitation était nécessaire pour améliorer le mélange des différentes phases et la diffusion du CO₂.

Les résultats ont montré que la lixiviation au Mg était limitée par la faible solubilité de la silice. Dès que la solution était saturée avec cette dernière, la dissolution du CO₂ alimentait la précipitation des carbonates de magnésium. La dissolution successive avec le renouvellement de la solution a partiellement limité le problème, car la lixiviation du Mg diminuait avec le temps. Au total, 32% du Mg contenu dans la serpentine a été récupéré dans la solution après six étapes de dissolution successives. À titre de comparaison, 33% du Mg étaient récupérés lorsque la réaction était opérée dans sous 11,5 bars dans un réacteur fermé avec le même matériel. Outre les répercussions sur les coûts et l'environnement, cela a des conséquences positives sur la réduction de la complexité du procédé. Il a également été démontré que l'amélioration du transfert du CO₂ vers la solution avec l'augmentant de l'agitation ou de la vitesse superficielle du gaz accélérerait la dissolution de la serpentine, ce qui reflète la synergie entre les deux réactions.

Mots-clés: Serpentine activée; colonne à bulles; lixiviation; carbonatation minérale

ABSTRACT

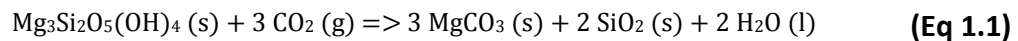
Mineral carbonation of serpentine in the aqueous phase traditionally required high temperatures and pressures or additives to dissolve the mineral. This was accompanied by significant costs and important environmental burdens. This paper aims to demonstrate the feasibility of thermally activated serpentine leaching under ambient temperature and pressure. A simulated cement flue gas effluent with a CO₂ content of 18.2 % on a volume basis was used. The reaction was performed in a bubble column operated under a homogeneous regime. Agitation was required to improve solution mixing and CO₂ diffusion.

Results showed that the extent of Mg leaching was limited by the low solubility of silica in the aqueous solution. Once the solution was saturated with silica, CO₂ dissolution acted only to cause precipitation of magnesium carbonate. Successive leaching with fresh water partially limited the problem as serpentine leaching declined with time. A total of 32% of the serpentine magnesium content was recovered from the solution after six successive leaching stages. For comparison, 33% of the content of the same material was dissolved when the reaction was performed in a batch reactor operated under 11.5 bar total pressure. In addition to costs and environmental improvements, these results have positive consequences on reducing complexity and retrofit issues for the application of mineral carbonation with serpentine. It was also shown that improving CO₂ mass transfer through increasing agitation or superficial gas velocity accelerated serpentine leaching, highlighting the synergistic effect between the two reactions.

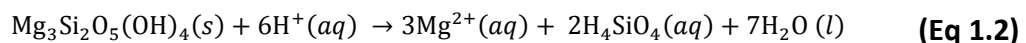
Keywords: activated serpentine; bubble column; serpentine leaching; mineral carbonation

1 INTRODUCTION

Mineral carbonation was proposed in the early 90s as a promising solution to tackle CO₂ emission issues (Seifritz, 1990). This reaction occurs when CO₂ is bound chemically to a mineral securing long-term storage (Seifritz, 1990). Large anthropogenic CO₂ quantities emitted daily led mineral carbonation research to focus on available and affordable materials (Vitillo, 2015). With an important feedstock volume and moderate reactivity, serpentine was considered a very good candidate (Goff *et al.*, 2000). The global serpentine carbonation reaction is generally referred to by (Eq 1.1) (Olajire, 2013):

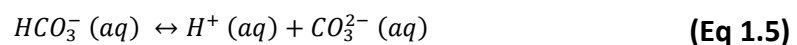
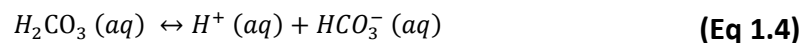
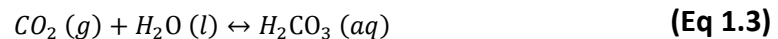


Aqueous phase carbonation under neutral pH and ambient conditions is limited and Mg leaching is generally considered as the reaction-limiting step (Luce *et al.*, 1972; Schulze *et al.*, 2004). As the Mg leaching reaction might suggest (Eq 1.2), strong acid conditions improve serpentine leaching (Luce *et al.*, 1972):

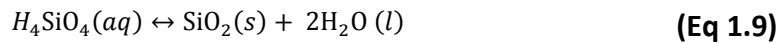
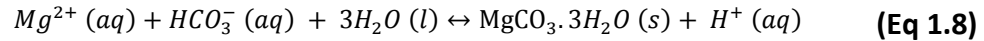
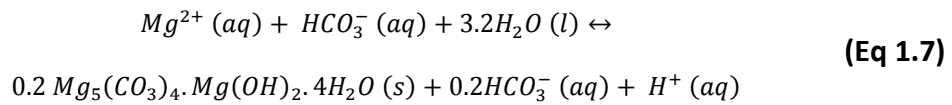
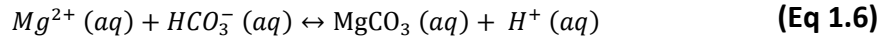


The natural serpentine crystalline structure limits access to the Mg ions which hinders dissolution. Mechanical or thermal activation removes the bound hydroxyl atoms from the mineral brucite group $[\text{Mg}_3\text{O}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ leading to a more reactive amorphous form (Dlugogorski & Balucan, 2014; Gerdemann *et al.*, 2007; Li & Hitch, 2018). However, only a partial removal of the OH^- groups is desired as the total serpentine dehydroxylation leads to the formation of forsterite $[\text{Mg}_2\text{SiO}_4]$ which is another less reactive crystalline mineral (Balucan, 2013; Balucan *et al.*, 2013).

In regards to CO_2 , the leaching process can be described by (Eq 3-5) (Chen *et al.*, 2006). This process is strongly dependent on temperature, p_{CO_2} and solution pH: the CO_2 vapour-liquid equilibrium (Eq 1.3) is enhanced at low temperature and high p_{CO_2} while the carbonate and bicarbonate formation (Eq 4-5) is catalyzed under alkaline conditions (Pasquier *et al.*, 2014b; Wang *et al.*, 2010). Reaction conditions leading to low CO_2 concentrations in the liquid phase might lead to CO_2 becoming the reaction-limiting step for the global carbonation reaction (Sipilä *et al.*, 2008).



Werner et al. studied dehydroxylated serpentine leaching at both the natural slurry pH (8-9) and acid pH (4-6) for a temperature range of 30-120°C and p_{CO_2} ranging from 0.1 to 2 bars (Werner *et al.*, 2014a; Werner *et al.*, 2014b). They confirmed that acidity improved the dissolution of activated serpentine through Eq. 2. Increasing the p_{CO_2} had a positive effect on the dissolution as it increased the acidity (Werner *et al.*, 2014a). On the other hand, the temperature had a different effect depending on the pH and solid concentration. Under acid pH and with very dilute slurries (<0.2 wt%), an increase of temperature from 30 to 90°C increased the dissolution extent from 40 to 70% under $p_{\text{CO}_2} = 2$ bars after 2 h (Werner *et al.*, 2014b). Under natural pH and with more concentrated slurries (5-20 wt%), the same increase in temperature reduced the leaching efficiency from 32% to 22% for the same reaction time (Werner *et al.*, 2014a). The higher initial solid concentration and higher pH resulted in faster solution saturation in regards to carbonate and silica. Consequently, this accelerated precipitation of magnesium carbonate, leading to the formation of a layer at the solid surface which reduced further diffusion of the Mg resulting in reducing the reaction extent (Werner *et al.*, 2014a). Similar conclusions were made in a more recent study (Farhang *et al.*, 2017). Note that (Eq 1.1) refer to magnesite as the carbonate formed during the serpentine carbonation while the type of carbonate formed strongly depends on operating conditions (Hänchen *et al.*, 2008). Magnesite formation (Eq 1.6) can only be obtained at high temperature ($\approx > 120^\circ\text{C}$) while hydromagnesite (Eq 1.7) is formed at average temperature ($>60^\circ\text{C}$) and nesquehonite (Eq 1.8) is the main form present at ambient to low temperatures (20-60°C) (Hänchen *et al.*, 2008). On the other hand, silica precipitation occurs by (Eq 1.9) (Brown, 2011).



Previously, our research team studied thermally activated serpentine dissolution without additives at ambient temperature with diluted CO₂ flue gas (18%) in a 300 mL pressurized batch reactors (11.5 bar total pressure). The leaching extent was limited by the solution equilibrium but successive leaching with fresh water allowed 50% Mg dissolution extent to be reached after six stages. Later on, pilot scale experiments operated in an 18.6 L batch reactor under 8 bar total pressure with real cement flue gas (18% CO₂) gave 18% Mg dissolution extent after three leaching stages (Kemache *et al.*, 2016; Pasquier *et al.*, 2014a). However, industrial gases are typically emitted continuously and are available at close to atmospheric pressure. Compressing the gas stream adds additional costs and CO₂ emissions. Consequently, this study aims to reduce the complexity and costs of mineral carbonation processes by considering continuous leaching operations of activated serpentine under atmospheric pressure with dilute CO₂ flue gas. A locally made bubble column reactor was used for this purpose. In addition, an attempt was made to

understand the synergy between the CO₂ dissolution and activated serpentine dissolution based on observed reactions.

2 MATERIAL AND METHODS

2.1 Heat activated serpentine preparation

The material used in this work was the same as in our prior work and originated from residues of the Jeffrey mine situated in southern Quebec. The detailed preparation procedure is given with more details by (Kemache *et al.*, 2016). Essentially, this included magnetic separation, material grinding and thermal activation. A spiral (model 5LL400) followed by a wilfley table (Outokumpu Technology, model SA-13A) were used to remove the magnetic part to avoid the formation of a passivation layer during the heat activation. The material was then ground with a disc mill (Retsch Rs-2000) and thermally activated in an electric rotary kiln (Pyromaître Pyro 106-HE) at 650°C for 30 min. Heat activation time and temperature were chosen according to previously optimized conditions (Li *et al.*, 2009). Its final composition is reported in Table 2.1. It can be seen that the material composition is mainly Mg and Si with some impurities.

Table 2.1 Material composition after activation as reported by (Kemache *et al.*, 2016)

Elements	Units	Values
Al ₂ O ₃	mg/g	1.33
CaO	mg/g	0.74
Cr ₂ O ₃	mg/g	0.31
Fe ₂ O ₃	mg/g	7.09
K ₂ O	mg/g	0.15
MgO	mg/g	47.62
MnO	mg/g	0.12
SiO ₂	mg/g	47.11
TiO ₂	mg/g	0.04
LOI*	wt	9

* Loss on ignition

2.2 Experimental setup and analytics

The experimental set up is illustrated in Figure 2.1. The column is made from Plexiglas and has an internal diameter of 5 cm and measures 102 cm high. It has a toroidal base where the gas is admitted and a flat head where the gas is removed at ambient pressure. The diffuser has an average pore size of 100 µm and is 4 cm in diameter. It is fixed 5 cm above the column base within a plastic frame that is flush with the column walls. A hole in the column head connects the agitation shaft with a magnetically coupled stirrer drive (Parr reactor 4555 series from Parr Company Inc). The drive is connected to a control system (Parr 4848M) which adjusts the power supply. The agitation speed is calibrated using a

DivineXt DT-2234C+ tachymeter. The agitation shaft is made from stainless steel and two sets of impellers are used: a marine impeller and Rushton impellers. The marine impeller is placed 4 cm above the diffuser to disperse solid particles and prevent them from settling on the diffuser. The Rushton impellers are placed above to induce gas bubble breakage. The distance between each impeller is 14 cm. The column is equipped with four baffles to avoid vortexing, made in a single skeleton from stainless steel. A valve is fixed into the column cylinder to allow addition of serpentine slurry and sample collecting (C-valve, Figure 2.1).

The certified simulated CO₂ flue gas was provided from Linde with a volume composition of 4 % O₂, 18.2 % CO₂ balanced with N₂. Pure N₂ was also provided from Linde. A high precision mass flowmeter was used to control the amount of dilute CO₂ injected (SMART-TRAK 100). An analogue mass flowmeter (PMR1-010280) was used for N₂. The CO₂ content of the exit flue gas was continually measured with a 906 model Quantek Instruments CO₂ gas phase analyzer, with an accuracy of 2% of the measurement. A data logger (HOBO UX120-006M) was connected to the gas analyzer and to a computer to record data every 4 seconds.

In a typical experiment, the required amount of solid was weighed and mixed with 1 L of distilled water. N₂ was supplied to the column and agitation initiated. The C-valve was opened and a pump (MasterFlex 7528-10) was used to feed the prepared slurry into the column. Once the slurry was totally transferred, the pump was turned off and disconnected from the column and the C-valve closed. The gas supply was switched from N₂ to CO₂ at the desired flow rate (Figure 2.1) and data logging initiated. Samples were

taken regularly with a syringe inserted into the C-valve. These samples were filtered using 25 μm filter paper and the pH of the liquid phase measured using a pH meter (Thermo Scientific Orien Star A111). ICP-AES analysis (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, Vista AX CCO Simultaneous, Palo Alto, CA, USA) was used to determine the Mg and Si concentration in the liquid and dissolved CO_2 using a Total Organic Carbon analyzer (Shimadzu TOC-VCSH). At the end of the experiment, the CO_2 valve was closed and the column opened to remove the slurry. The temperature of the system was not controlled but was stable at $21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

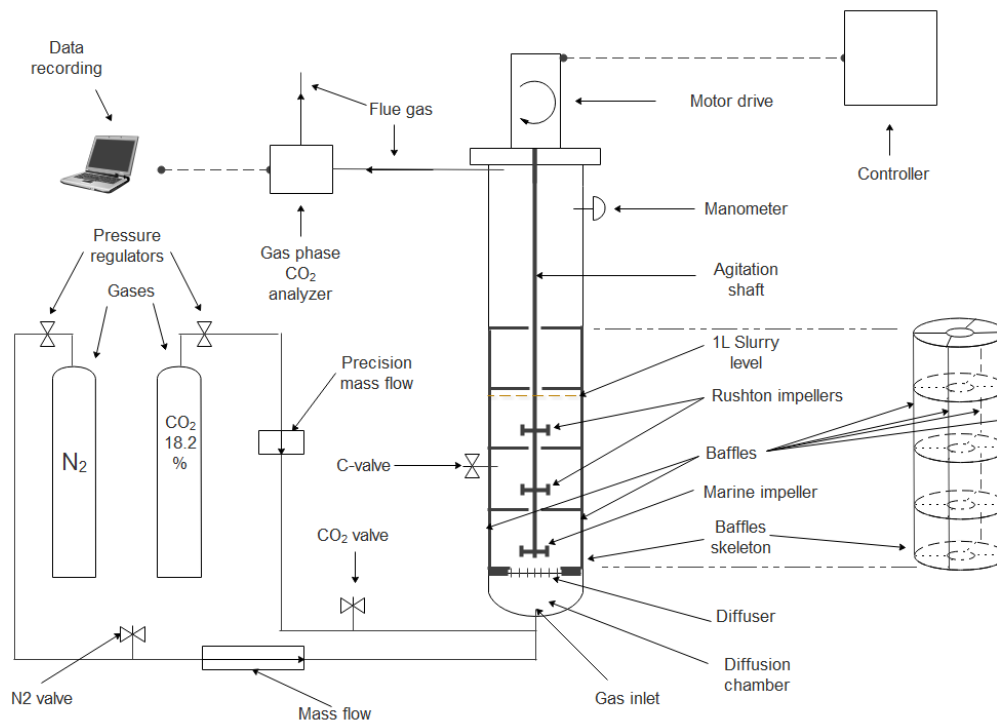


Figure 2.1 Experimental set up

2.3 Calculation

The outlet gas flow rate was calculated according to (Eq 2.2) which was obtained after performing a mass balance on the inert fraction in gas phase (Eq 2.1):

$$G^{out}(1 - y^{out}) = G^{in}(1 - y^{in}) \quad \text{(Eq 2.1)}$$

$$G^{out} = G^{in}(1 - y^{in})/(1 - y^{out}) \quad \text{(Eq 2.2)}$$

Where: G^{in} : inlet gas flow (mL/min)

G^{out} : outlet gas flow (mL/min)

y^{in} : CO₂ volume fraction in the inlet gas

y^{out} : CO₂ volume fraction in the outlet gas

The CO₂ absorption ratio, which is the proportion of the CO₂ that is transferred to the solution, was estimated according to (Eq 2.3):

$$CO_2 \text{ absorption ratio} = (G^{in} - G^{out})/(y^{in} \cdot G^{in}) \quad \text{(Eq 2.3)}$$

In this study, magnesium is more likely to precipitate as nesquehonite (Hänchen *et al.*, 2008). Its theoretical solubility is estimated as a function of the CO₂ partial pressure in the gas phase (Kline, 1929) while that for Si is considered constant (Chan, 1989).

The experimental error was estimated using the differentiation method (Thomas, 2006). For Mg concentration, this was found to be around 4-5% of the measured value. In this case, the error arose from the different dilution during sampling and preparation for the analysis. Besides, the error obtained from the analysis apparatus was also added. Similarly, errors in the dissolved CO₂ concentration varied from 2-4% of the measured value. The inlet gas phase CO₂ concentration was certified by the manufacturer to be 2% of the specification. The error on the precision mass flowmeter was ± 12.5 mL/min regardless of the flow rate as reported by the supplier. Therefore, the lower the flow, the higher the error. The differentiation method indicated an error of 1.2 to 7.5% across the flow rate range used here.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Activated serpentine general leaching behaviour

Typical experimental results are shown in Figure 3.1. The introduction of serpentine into the solution leads to an essentially instantaneous rise of the pH up to 10.3 (Figure 3.1e). Feng (2013) has shown that this is related to the initial leaching of residual hydroxyl

groups from the heat activation step to form hydroxide ions in solution, leaving a layer enriched in magnesium and with a net positive charge on the serpentine surface. This Mg rich surface facilitates the leaching during the early reaction period (Feng *et al.*, 2013). Note that the activated serpentine used in this work was not completely dehydroxylated and still contained 35% residual water.

Even early in the reaction period, Mg dissolves at four times the rate of Si (Figure 3.1a and 3.1b). For example, after 5 minutes reaction time, the concentration of Mg and Si in the solution are respectively 15.6 and 3.7 mMol/L (Figure 3.1a and 3.1b). According to the literature, such incongruent dissolution is typical for serpentine and silicate minerals in general (Luce *et al.*, 1972) and relates to the much higher equilibrium solubility of Mg ions in the solution over silicate ions (Figure 3.1a and 3.1b). Indeed, the Si initially dissolved in the first minutes of reaction soon re-precipitates to reach its equilibrium solubility (< 100 mg/L) (Eq 1.9) (Figure 3.1b). The re-precipitation of silica (Eq 1.9) forms an additional diffusion barrier at the particle surface that increases with reaction time. This resistance contributes to the slowing magnesium dissolution, which is believed to be a mass transfer controlled after the brief initial stage (Casey *et al.*, 1993; Crundwell, 2014; Schulze *et al.*, 2004) (Figure 3.1a).

Figure 3.1f shows that the partial pressure of CO₂ in the exit gas is initially zero, but then increases gradually to reach an equilibrium value. As the CO₂ dissolves, the pH falls to reach a stable value around 8 (Eq. 3-5). This buffering behaviour is typical in serpentine dissolution under flue gas conditions (Werner *et al.*, 2014a). Nevertheless, it is believed

to play an important role in improving the CO₂ absorption as CO₂ solubility is enhanced at high pH values (Pasquier *et al.*, 2014b; Wang *et al.*, 2010).

Figure 3.1c shows that the amount of CO₂ dissolved in the liquid phase (based on TOC analysis) is less than the amount absorbed (by gas phase measurement). This suggests that carbonate precipitation occurs simultaneously. Very similar behaviour was observed by other authors (Pasquier *et al.*, 2014a; Werner *et al.*, 2014a). Nesquehonite formation (Eq 1.9) is favoured by its very small heterogeneous induction time at small supersaturation ratios (Cheng & Li, 2010). Hence, precipitation may lead to carbonates depositing on the mineral surface resulting in an extra diffusion barrier for the Mg atoms.

The Mg concentration initially increases with time and then declines after an hour of reaction time. This reflects dissolution being the dominant process in this first hour, while re-precipitation as magnesium carbonate becomes dominant at later timeframes, causing the Mg solubility to regress towards the equilibrium value. On the other hand, the CO₂ absorption continues to increase beyond the one hour mark, albeit at a slower rate. This is due to the uptake of CO₂ within the precipitated magnesium carbonate (Moreno Correia, 2018). This precipitation inside the reactor is undesirable, as carbonates can be covered at high purity for sale in a downstream reactor (Pasquier *et al.*, 2016). While the Mg concentration stabilizes at around 199 mMol/L after 60 minutes reaction time, the Mg precipitated increases from 73 to 209 mMol/L. These results suggest that dissolution can be maximized and precipitation reduced by limiting the reactor residence time for the serpentine under these reaction conditions.

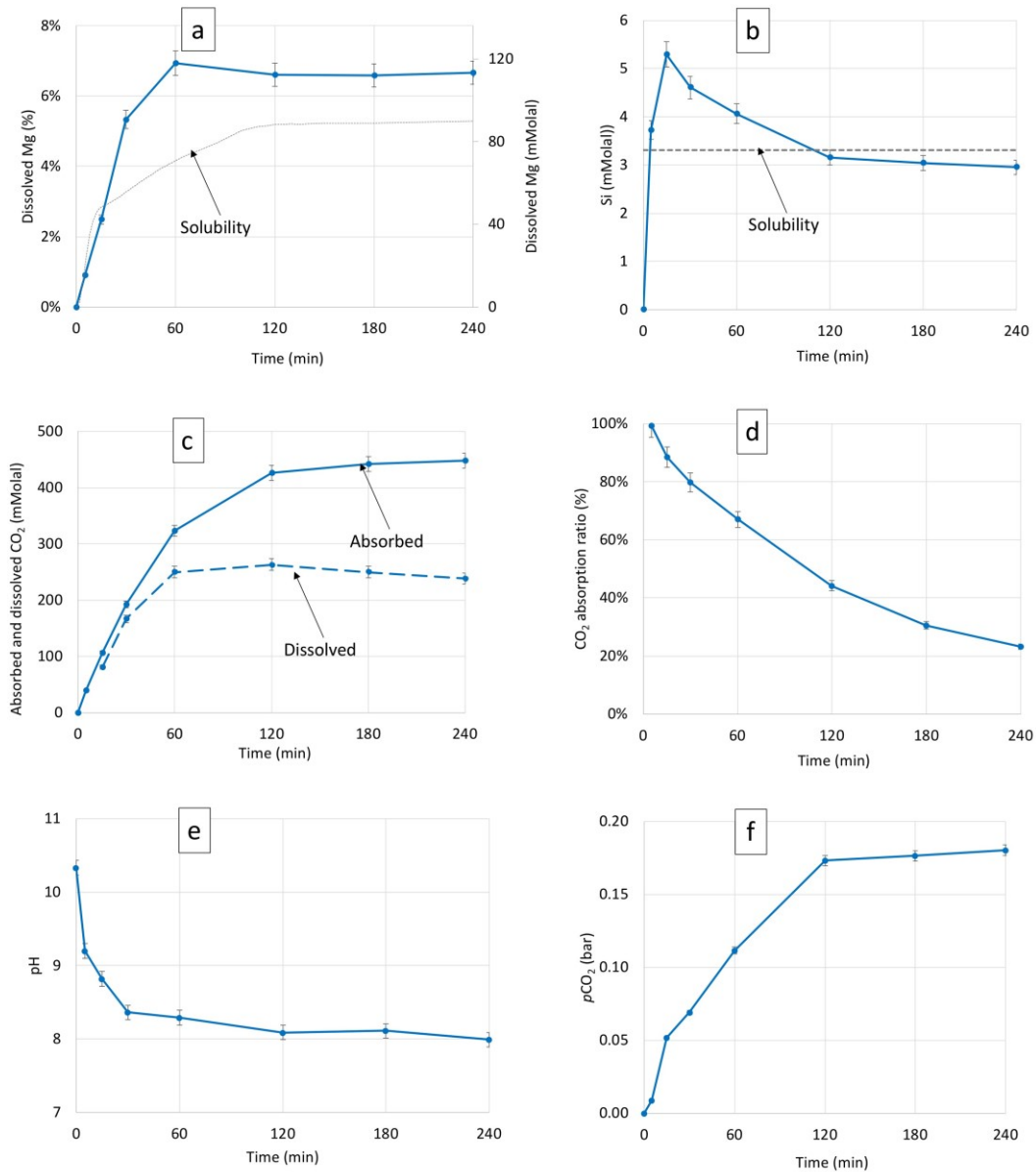


Figure 3.1 Dissolution behaviour of activated serpentine with diluted CO₂ flue gas (18.2% v/v) under ambient temperature and an atmospheric pressure, with 15 wt% solid concentration, 1000 mL/min gas flow and 600 RPM agitation speed. The dashed lines in (a) and (b) show the theoretical solubility of Mg and Si in water under these conditions, taken from (Chan, 1989) (Kline, 1929).

3.2 Effect of agitation

In industry, slurry bubble columns are generally operated at superficial gas velocities >0.4 m/s to avoid the need for mechanical agitation of the slurry phase (Krishna & Sie, 2000; Lefebvre, 2001). Under these conditions, the slurry is well mixed, but small bubbles coalesce to form bigger ones (Krishna & Sie, 2000) and this limits gas phase mass transfer, often requiring the gas phase to be recycled (Maretto & Krishna, 1999). In our case, it was technically complicated to operate a gas recycling system and thus lower superficial velocities (less than 0.02 cm/s) were used to allow for higher CO₂ absorption rates. Agitation was then required to enhance the mixing of the slurry phase. Initial tests indicated that the minimum agitation speed for which the solids did not settle to the bottom of the column was 300 RPM.

For a given reaction time, increasing the agitation speed beyond 300 RPM affected the amount of CO₂ absorbed to the solution especially between 300 and 600 RPM (Figure 3.2b). The Rushton blades break larger bubbles, increasing the interfacial area and resulting in improved mass transfer (Kazim, 2012; Martín *et al.*, 2008). Hence, this accelerates the CO₂ absorption rate. In serpentine mineral carbonation, most authors indicate that it is the mass transfer of magnesium to the surface of the serpentine particle that is rate controlling (Schulze *et al.*, 2004; Teir *et al.*, 2007). However, these results suggest that mass transfer of CO₂ from the gas to liquid phase is also important (Figure 3.2). There is a broad agreement in the literature that the H⁺ concentration in solution is the most important factor behind serpentine and activated serpentine dissolution

(Alexander *et al.*, 2007; Farhang *et al.*, 2017; Werner *et al.*, 2014a). Given the high pH in the present experiments, H^+ equilibrium concentrations are extremely low. These ions only occur as transient species during the CO_2 dissolution into the liquid phase. Consequently and for a given reaction time, accelerating the CO_2 mass transfer increases the transient concentration of H^+ and thus improves the mineral dissolution rate.

Beyond 600 RPM any further increase of agitation provides only limited enhancements in Mg dissolution. Nevertheless, it also seems that increasing agitation speeds increase the carbonate precipitation rate, with an earlier decline in both Mg and dissolved CO_2 concentrations (Figure 3.2a and 3.2b).

As indicated in the introduction, the nesquehonite is the form of carbonates that precipitates under the reaction condition. According to (Eq 1.8), nesquehonite formation leads to the generation of H^+ species, which move the equilibrium towards the gaseous CO_2 formation (Eq 3-5). Hence, the higher the agitation, the higher the precipitation rate and the higher the CO_2 degassing. This is in accordance with previously observed results (Correia *et al.*, 2016). Still, the CO_2 is continuously fed to the solution. This is why the amount of CO_2 absorbed seems to move towards a stable value at the end of the reaction for all the agitation speeds (Figure 3.2b). This explains why the effect of agitation speed on the amount of CO_2 absorbed diminishes as long as the reaction proceeds (Figure 3.2b). Still, three hours of reaction time are required at 300 RPM to reach a similar level of dissolved Mg reached after only 1 hour for higher agitation speeds. Besides, at all agitator speeds, a similar supersaturation level is achieved. From these results, it was decided to

fix the agitation at 600 RPM for the rest of the study, as this provides the same results in a shorter reaction time.

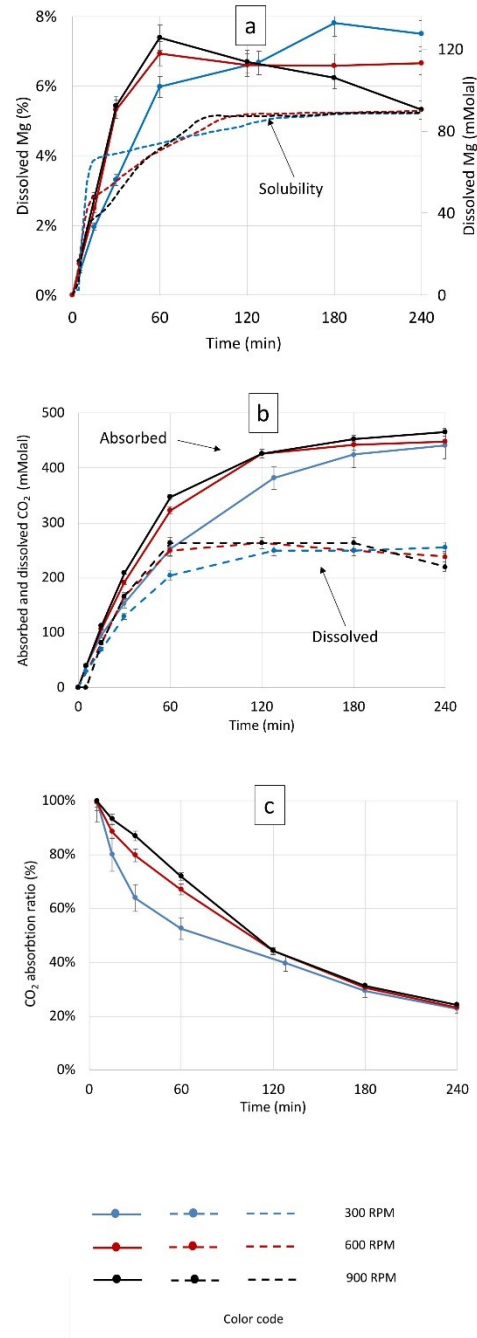


Figure 3.2 Effect of agitation on serpentine leaching (solids concentration = 15 wt%, flue gas flow rate = 1000 mL/min)

3.3 Effect of solid concentration and gas flow

Higher superficial gas velocities (gas flow rates) lead to faster Mg leaching and CO₂ absorption (all figures 4a and 4b). However, increasing the gas flow also leads to a sharper and earlier decrease in dissolved Mg and CO₂, suggesting faster precipitation kinetics (Eq 1.8). Similar evidence of enhanced precipitation at higher gas flow rates is obtained comparing the CO₂ absorption and concentration curves (all figures 4a and 4b). The reduction of Mg concentration occurs at the same time point as the reduction of the dissolved CO₂ in solution indicating carbonate formation.

For a given reaction time, the increase in gas flow increased the rate of CO₂ absorption (Figures 4b) by increasing the gas hold up, which is the volume fraction of the gas present in the solution (Krishna & Sie, 2000). This increase in the holdup with gas flow rate was validated for our system by a broth surface height method (Hofmeester, 1988). Several authors have demonstrated that the mass transfer is linearly proportional to the gas hold up (Krishna *et al.*, 1999; Letzel *et al.*, 1999; Plais *et al.*, 2005; Vandu & Krishna, 2003) as a greater population of bubbles result in an increased gas/liquid interfacial area. As discussed earlier, this leads to higher transient concentrations of H⁺ improving mineral leaching. Nevertheless, increasing the gas flow leads to a decrease in CO₂ absorption efficacy (Figure 3.3c) and a decrease in the maximum concentration of absorbed CO₂ (Figure 3.3a). This means that the improved mass transfer resulting from the higher gas superficial velocity was not enough to overcome the reduced residence time of the gas in the column at these higher flow rates. Note that the amount of CO₂ absorbed decreases

after it reaches a maximum for the gas flow 2500 mL/min (All Figures 4 b). As indicated in section 3.2, the precipitation is accompanied with a degassing effect. For this high gas flow, the solution saturates fast and the degassing effect starts earlier.

Increasing the solid concentration decreases the proportion of dissolved Mg (Figure 3.3a). This means that Mg transfer from the solid surface to the bulk solution is the rate controlling for the reaction kinetics. Similar conclusion were drawn elsewhere regarding mineral silicate dissolution (Huijgen *et al.*, 2006; Luce *et al.*, 1972; Wang & Maroto-Valer, 2011). One way to overcome this system inefficiency is to operate successive leaching of the same solid with fresh water. Successive leaching with a solution renewal is a well-established technique used in extraction processes including mineral leaching (Coulson *et al.*, 1991). This has also been proven effective in serpentine leaching in our earlier work (Pasquier *et al.*, 2014a). These results are presented in the following section.

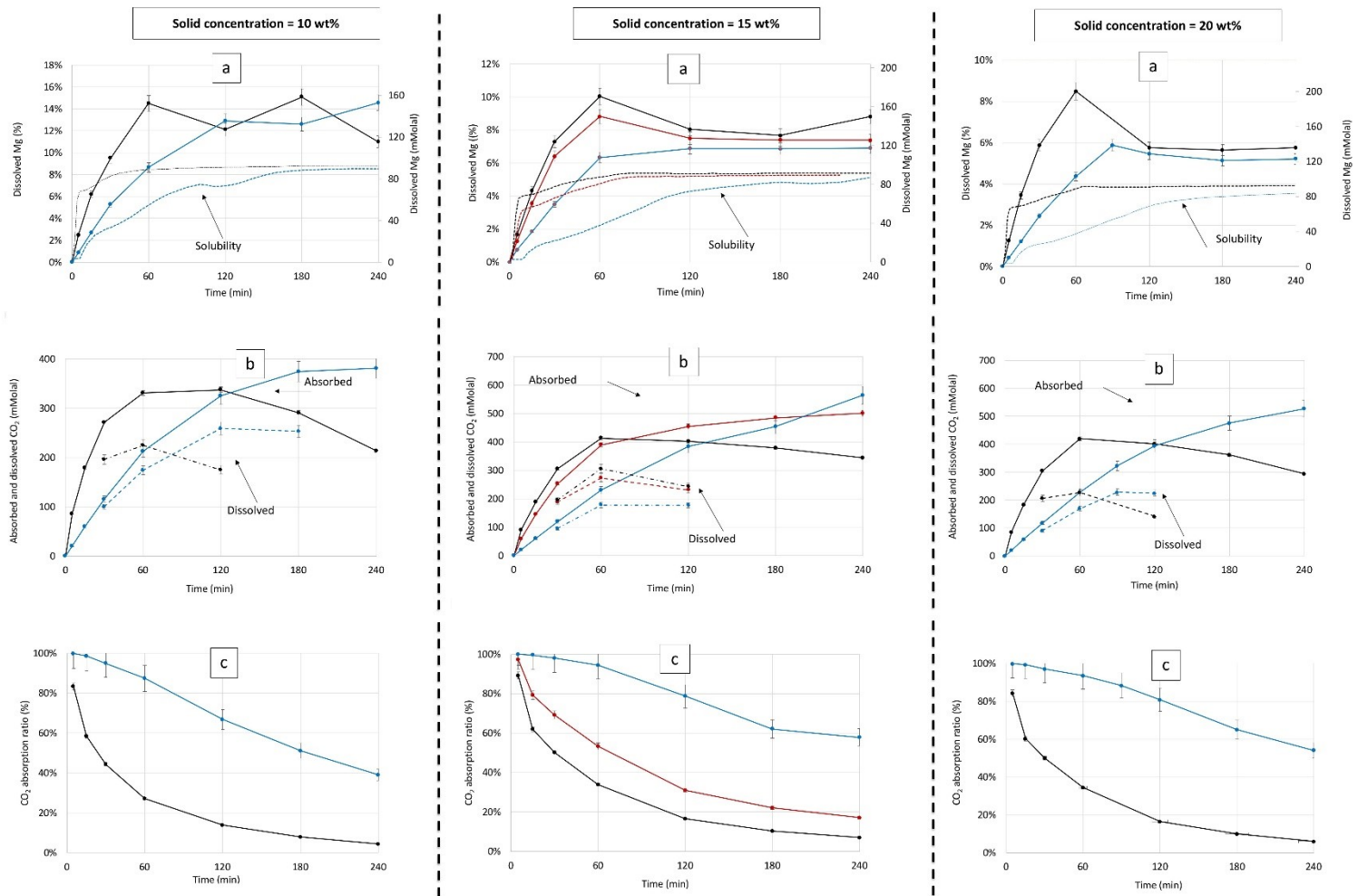


Figure 3.3 The effect of solid concentration and gas flow rate on serpentine leaching behaviour with simulated flue gas and 600 RPM agitation speed

3.4 Successive leaching

From the previous results, it appears that beyond 2 h reaction time, the concentration of dissolved Mg does not improve under any conditions, with precipitation becoming dominant. The CO₂ absorption ratio is similarly affected. We have previously shown that this restriction can be overcome through the use of successive leaching steps (Pasquier *et al.*, 2014a).

In the present case, we compare these earlier results in a batch reactor (Purple bars in Figure 3.4) with the use of successive batches in the bubble column. Conditions in the earlier study were optimized for six leaching stages of 30 minutes each with a solid concentration of 15% under ambient temperature and 10.5 bar gauge pressure with two batches of gas (18.2% CO₂ on a volume basis) for each stage (15 minutes each) and an intermediate grinding after the third leaching stage. Note that the material used in this previous study originated from a different source (Thetford Mines) and was processed in smaller quantities (Pasquier *et al.*, 2014a). This experiment was also performed here with the material used in this work (Black bars in Figure 3.4). Conditions in the column of 500 mL/min gas flow and 10% solid concentration were used, as after 2 h of reaction, this gave 67 % CO₂ absorption and 12.9 % Mg dissolved, which is similar to the first leaching stage of the previous study. Six successive leaching stages were again used. In one experiment there was an intermediate grinding after the third leaching stage (Blue bars in Figure 3.4), while in the other a systematic intermediate grinding was used after each leaching stage (Red bars in Figure 3.4).

Figure 3.4 confirms that successive leaching was effective in increasing the dissolvable Mg by overcoming the equilibrium limitations. Werner (2014a) similarly showed that removing dissolved Mg from the solution improved serpentine leaching. The Figure also shows that the mineral reactivity declines across the successive stages. While intermediate grinding was shown previously to reactivate the material (Pasquier *et al.*, 2014a), in the present case it did not seem to improve the leaching at the following stage suggesting that, in addition to material passivation, Mg depletion in the surface layer is also affecting the material reactivity. When intermediate grinding was applied only after the third stage (Red bars in Figure 3.4), the reactivation was more noticeable. Further, this single grinding had the same effect on the cumulative Mg depletion as when five successive grinds were used. This indicates that the passivation layer forms gradually (Schulze *et al.*, 2004) so that repetitive grinding adds little value.

The total cumulative Mg recovered within the liquid was 32% in the bubble column for both protocols compared to 33% obtained in the batch reactor under 11.5 bar. The large difference in operating pressure did not seem to have an impact on the total amount of recovered Mg for the material used in this study. In our previous study under 11.5 bar, the amount of Mg recovered was 50% (Purple bars in Figure 3.4). The material in this earlier work originated from another mine and the activation was performed on a smaller scale and in a different kiln.

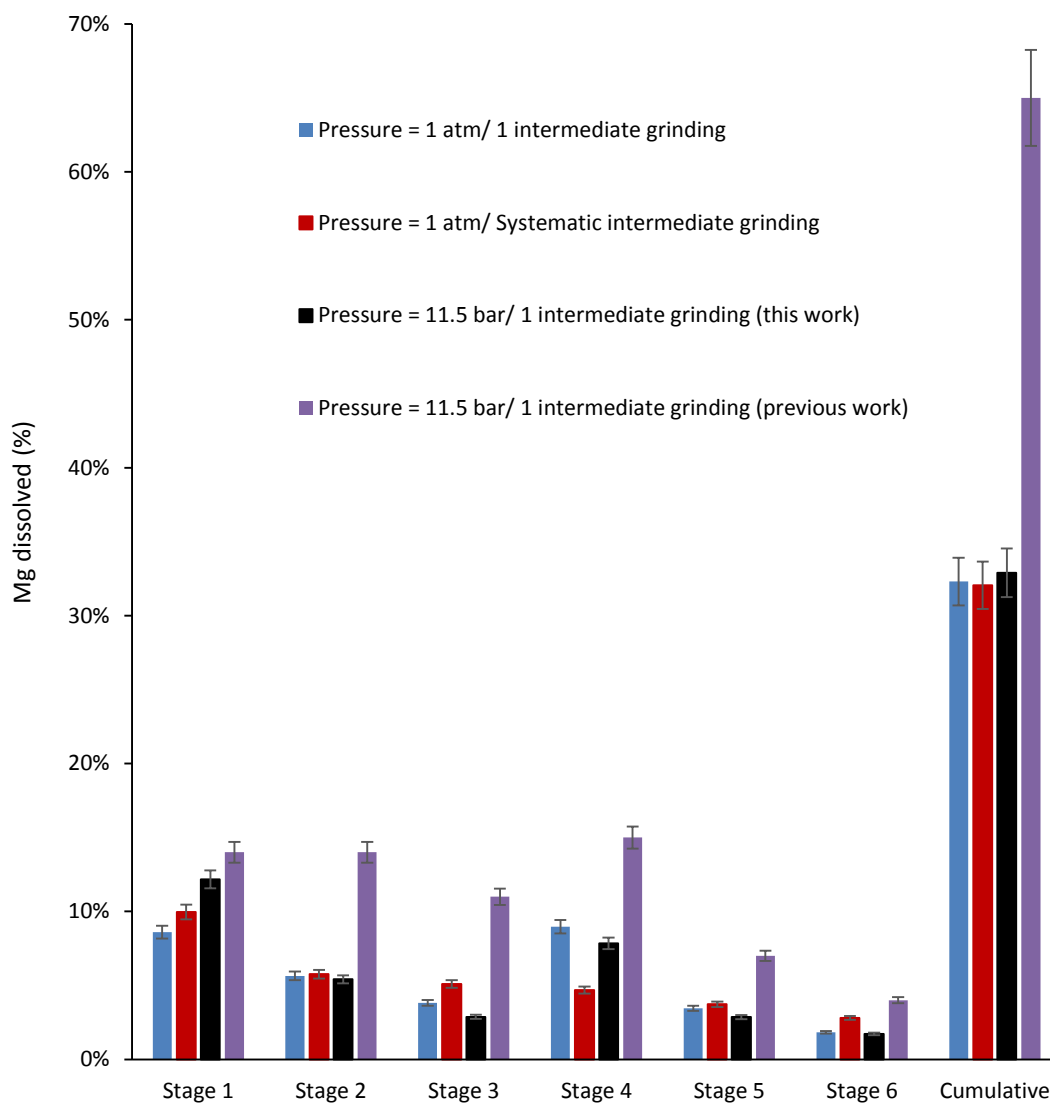


Figure 3.4 Results of the six leaching stages for the same material with different protocols. The first two bars refer to the use of the bubble column at 1 atm total pressure, ambient temperature, 500 ml/min gas flow and 10% solid concentration. The second two bars refer to the use of a batch reactor at 11.5 atm total pressure, ambient temperature, two batches of gas of 15 minutes each with 10.5 bar gauge pressure of gas and 15 % solid concentration.

3.5 Insight into activated serpentine leaching mechanism under CO₂ flue gas conditions

This section attempts to give some insights into the mechanism behind the leaching of thermally activated serpentine under CO₂ flue gas conditions. In general, the leaching of serpentine and other magnesium silicates is known to be dependent on the H⁺ activity in both acid and alkaline conditions (Bales & Morgan, 1985; Daval *et al.*, 2013). The reaction order in regards to H⁺ activity generally shifts from 0.5 under acid conditions to 0.25 under alkaline to neutral conditions (Bales & Morgan, 1985; Crundwell, 2014; Daval *et al.*, 2013). Crundwell (2014) attributed the change in the reaction order to the change in the reaction location. Under acidic conditions (pH < 6), H⁺ ions are in abundance and react with the departing SiO₄⁴⁻ group to form an activated complex of HSiO₃³⁻ at the outer Helmholtz plane in a reaction of order 0.5, while the metal atoms react with water to form solvated cations. Conversely, under alkaline to neutral conditions, the H⁺ are scarce in the solution and are first adsorbed at the inner Helmholtz layer before reacting with the mineral to form the activated HSiO₃³⁻ complex at this inner location (Crundwell, 2014). This specific adsorption of H⁺ to the mineral surface is first order and thus alters the overall reaction order (Crundwell, 2014). Meanwhile, the metal atoms react with hydroxide ions form hydrolyzed cations. In this work, the mechanism used to describe activated serpentine leaching is based on that reported by Crundwell under alkaline conditions that assumes that the magnesium silicate leaching occurs through the attack of H₂O molecules on the brucite group [Mg₃O₂(OH)₄]²⁻ while the silicate group [SiO₄]⁴⁻ is attacked by H⁺ ions.

When activated serpentine is dissolved in water in the absence of CO₂, there is an initial very rapid increase in solution pH related to the loss of hydroxyl groups from the surface leading to a net positive surface charge, as discussed earlier. On the other hand, when CO₂ is bubbled in water in the absence of serpentine, the pH falls (pH ≈4 after few minutes) due to (Eq 3-5), which subsequently reduces further CO₂ uptake (Kern, 1960). In simultaneous leaching, the pH is buffered at around 8 (Figure 3.5). In this case, the CO₂ is mainly present in the bicarbonate form with approximately one molecule H⁺ generated for each CO₂ absorbed (Eq 1.5). A mass balance revealed that a large amount of H⁺ is liberated from this reaction. For example, after 30 min only, this is higher than 0.1 mol/L. Were this H⁺ not consumed, the pH of the solution would fall to a value lower than 1. However, in this first reaction period, the H⁺ is consumed by reacting with SiO₄⁴⁻, which in turn, cause both Mg and CO₂ (Eq 3-5) to dissolve further. After around one hour, the pH stabilizes due the fact that no further silica can dissolve. That is, the silica concentration in the solution has reached (or exceeded) its equilibrium value. This prohibits the leaching of any further silica, which in turn significantly affects the ability of Mg to dissolve, as it must now diffuse through a silica-rich layer on the solid surface. Surface grinding can remove some of this silica surface layer, but in the present case, this grinding is of little effect.

Figure 3.5 illustrates serpentine and CO₂ dissolution with respect to time for the experiment with 500 mL/min gas flow, 10% w/w solid concentration and 600 RPM agitation speed. Both pH and the corresponding *p*CO₂ are indicated on the figure. The CO₂ equilibrium solubility in the absence of serpentine, which is the sum of total dissolved CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻, and CO₃²⁻ is calculated according to (Eq 3.1) using equilibrium data as taken from (Chen *et al.*, 2006).

$$\text{Total dissolved CO}_2 = \frac{1}{K_H} \left[p_{\text{CO}_2} + K_{\text{HCO}_3} \frac{p_{\text{CO}_2}}{10^{-\text{pH}}} + K_{\text{CO}_3} K_{\text{HCO}_3} \frac{p_{\text{CO}_2}}{(10^{-\text{pH}})^2} \right] \quad (\text{Eq 3.1})$$

Where: K_H is the Henry constant for CO_2 at $25^\circ\text{C} = 29.4 \text{ atm}/(\text{mol.L})$

K_{HCO_3} is the equilibrium constant of the system $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^- = 4.5 \cdot 10^{-7}$ as taken from (Chen *et al.*, 2006)

K_{CO_3} is the equilibrium constant of the system $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-} = 4.7 \cdot 10^{-11}$ as taken from (Chen *et al.*, 2006)

Note that the CO_2 solubility depends on both pH and p_{CO_2} , which is why it increases when the pH decreases (Figure 3.5). Figure 3.5 indicates that the amount of dissolved CO_2 in the presence of activated serpentine (grey bars) is less than the equilibrium solubility calculated in the absence of this material (solid black line). Both values increase with time to reach a maximum when the pH and p_{CO_2} reach equilibrium. H^+ consumption via mineral leaching increases the CO_2 solubility in the system, which promotes further CO_2 absorption. This mechanism is similar to that proposed by (Donaldson & Nguyen, 1980) for CO_2 absorption in tertiary amine solutions or to that proposed by (Back *et al.*, 2011) for bauxite leaching in the presence of CO_2 . Hence, improved CO_2 absorption results in additional H^+ generation which enhances the silica leaching as discussed earlier. Therefore, a synergistic effect between the two reactions emerges from their opposing behaviour to the H^+ in solution. Nevertheless, additional work must be carried to clearly

understand the fate of H^+ which would give further understanding of the mechanism behind serpentine leaching in the presence of CO_2 .

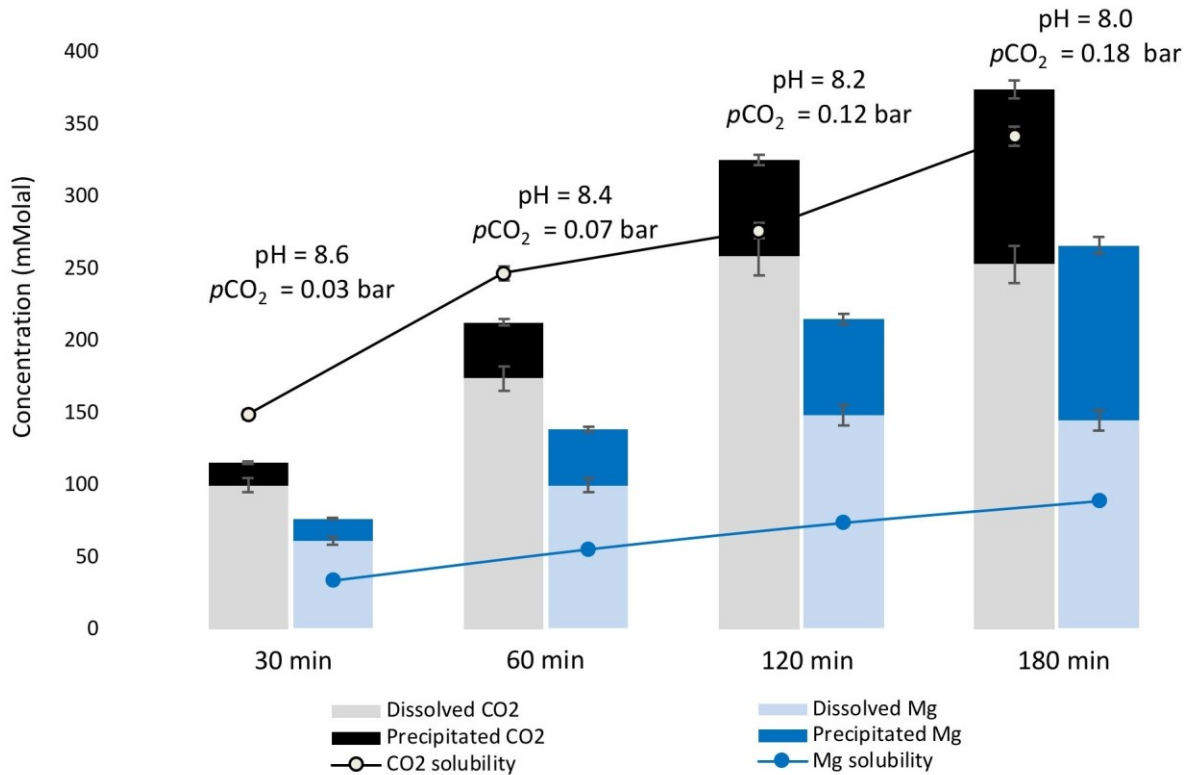


Figure 3.5 Highlighting of the synergy effect between serpentine leaching and CO_2 absorption. 500 mL/min gas flow, 10% w/w solids concentration and 600 RPM agitation speed

4 CONCLUSION

This study aimed to demonstrate the feasibility of activated serpentine leaching under ambient temperature and atmospheric pressure directly with dilute flue gas. The flue gas contained 18.2% CO₂ on a volume basis, which is typical for cement flue gases. The reaction was performed in a 2 L bubble column reactor operated in a homogeneous regime. 1 L slurry was used for each experiment. Agitation was required to provide sufficient mixing and was varied from 300 to 900 RPM. Solid concentration was varied from 10 to 20 wt% and the gas flow from 500 to 2500 mL/min. CO₂ analysis of the outlet flue gas allowed us to estimate the CO₂ absorption ratio while liquid sampling was performed to obtain the dissolved Mg and CO₂. The quantity of precipitated carbonates was deduced from a mass balance on CO₂.

Precipitation was found to occur simultaneously with serpentine leaching as the Mg concentration moved toward and equilibrium regardless of the reaction conditions. In addition, increasing the solid concentration reduced the proportion of dissolved Mg which confirms that mass transfer is the rate controlling. For the range of parameters studied here, it was found that reaction time must be limited to 2 hours. This is because after this period, the solution is saturated with silica, which in turn prevents further serpentine leaching. Beyond that, CO₂ absorption occurs only as a result of precipitation of magnesium carbonates. Successive leaching with fresh water was shown to overcome the equilibrium limitations, as 32% of the total Mg content of the material was dissolved. As a comparison, 33% of the same material content of Mg was dissolved when the reaction was operated according to previously optimized conditions in a batch reactor under 11.5 bar. This indicates that a pressurized medium is not mandatory for

serpentine leaching with dilute CO₂ flue gas. Nevertheless, material reactivity declined along with the successive leaching stages. Systematic intermediate grinding after each leaching stage did not increase the total Mg dissolved but made the leaching more homogenous along the stages.

Increasing agitation and superficial gas velocity were found to increase the amount of dissolved CO₂. This was caused by the enhanced CO₂ mass transfer coefficient and increased interfacial area for mass transfer. This also accelerated the serpentine leaching as more transient H⁺ were available from the absorbed CO₂ hydration reaction. Enhancement of CO₂ absorption in the presence of serpentine was thermodynamically linked to H⁺ consumption during serpentine leaching and a synergistic mechanism between both reactions was proposed.

This study highlights the feasibility of mineral carbonation under atmospheric pressure and ambient temperature. Eliminating the need for flue gas compression prior to usage in leaching reduces the costs and environmental burden. This facilitates retrofit issues for existing plants and improves the overall economics of the process.

Future work must focus on leaching under a heterogeneous bubble column regime to avoid the energy consumption related to agitation. Nevertheless, for higher CO₂ absorption ratios and limited precipitation, shorter residence times should be considered for each leaching stage. Two systems could be proposed for this operation: flue gas recycling or countercurrent gas-slurry leaching stages. Finally, more research needs to be done for a deeper understanding of the mechanism behind activated serpentine leaching with CO₂.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by Les Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies en équipe de 190542.

REFERENCES

- Alexander G, Mercedes Maroto-Valer M & Gafarova-Aksoy P (2007) Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel* 86(1):273-281.
- Back M, Bauer M, Stanjek H & Peiffer S (2011) Sequestration of CO₂ after reaction with alkaline earth metal oxides CaO and MgO. *Applied Geochemistry* 26(7):1097-1107.
- Bales RC & Morgan JJ (1985) Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(11):2281-2288.
- Balucan R (2013) *Thermal Studies of magnesium silicates from the Great Serpentinite Belt in New South Wales for CO₂ sequestration by mineral carbonation in Australia*. (The University of Newcastle, Newcastle, Australia).
- Balucan RD, Dlugogorski BZ, Kennedy EM, Belova IV & Murch GE (2013) Energy cost of heat activating serpentinites for CO₂ storage by mineralization. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17:225-239.
- Brown K (2011) Thermodynamics and kinetics of silica scaling. in *Proceedings of International Workshop on Mineral Scaling in Geothermal Environment* Manila, Philippines), p 25-27.
- Casey WH, Westrich HR, Banfield JF, Ferruzzi G & Arnold GW (1993) Leaching and reconstruction at the surfaces of dissolving chain-silicate minerals. *Nature* 366:253.
- Chan SH (1989) A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics* 18(1):49-56.
- 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.
- Cheng W & Li Z (2010) Nucleation kinetics of nesquehonite (MgCO₃·3H₂O) in the MgCl₂-Na₂CO₃ system. *Journal of Crystal Growth* 312(9):1563-1571.
- Correia MJM, Pasquier LC, Blais JF, Illiuta M & Mercier G (2016) L'influence de la température sur la précipitation des carbonates de magnésium et son impact sur le bilan du carbone dans un procédé de séquestration de CO₂. *Journée des Sciences de la Terre et de l'Environnement* (Quebec, Québec, Canada, 18 mars 2016).
- Coulson JM, Richardson JF, Backhurst JR & Harker JH (1991) Leaching. *Particle technology and separation processes*, Elsevier (Édit.) Pergamon Press, Oxford, UK Vol 2. p 533-536.
- Crundwell FK (2014) The mechanism of dissolution of minerals in acidic and alkaline solutions: Part II Application of a new theory to silicates, aluminosilicates and quartz. *Hydrometallurgy* 149:265-275.
- Daval D, Hellmann R, Martinez I, Gangloff S & Guyot F (2013) Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO₂. *Chemical Geology* 351:245-256.

- Dlugogorski BZ & Balucan RD (2014) Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31:353-367.
- Donaldson TL & Nguyen YN (1980) Carbon dioxide reaction kinetics and transport in aqueous amine membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 19(3):260-266.
- Farhang F, Rayson M, Brent G, Hodgins T, Stockenhuber M & Kennedy E (2017) Insights into the dissolution kinetics of thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal* 330:1174-1186.
- Feng B, Lu Y-p, Feng Q-m, Ding P & Luo N (2013) Mechanisms of surface charge development of serpentine mineral. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23(4):1123-1128.
- Gerdemann SJ, O'Connor WK, Dahlin DC, Penner LR & Rush H (2007) Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environmental Science & Technology* 41(7):2587-2593.
- Global carbon atlas (2019) CO₂ emissions. <http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>.
- Goff F, Guthrie G, Lipin B, Fite M, Chipera S, Counce D, Kluk E & Ziock H (2000) Evaluation of ultramafic deposits in the Eastern United States and Puerto Rico as sources of magnesium for carbon dioxide sequestration. (Los Alamos National Lab., NM (US), New Mexico, US), p 3.
- 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.
- Hofmeester JJM (1988) Gas hold-up measurements in bioreactors. *Trends in Biotechnology* 6(1):19-22.
- Huijgen WJJ, Witkamp G-J & Comans RNJ (2006) Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science* 61(13):4242-4251.
- Kazim SA (2012) *Experimental & Empirical Correlations for the Determination of the Overall Volumetric Mass Transfer Coefficients of Carbon Dioxide in Stirred Tank Bioreactors*. M.E.Sc (The University of Western Ontario, London, Ontario, Canada). 48-54 p
- 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.
- Kern DM (1960) The hydration of carbon dioxide. *Journal of Chemical Education* 37(1):14.
- Kline WD (1929) THE SOLUBILITY OF MAGNESIUM CARBONATE (NESQUEHONITE) IN WATER AT 25° AND PRESSURES OF CARBON DIOXIDE UP TO ONE ATMOSPHERE¹. *Journal of the American Chemical Society* 51(7):2093-2097.
- Krishna R & Sie ST (2000) Design and scale-up of the Fischer–Tropsch bubble column slurry reactor. *Fuel Processing Technology* 64(1–3):73-105.
- Krishna R, Urseanu MI, van Baten JM & Ellenberger J (1999) Rise velocity of a swarm of large gas bubbles in liquids. *Chemical Engineering Science* 54(2):171-183.

- Lefebvre S (2001) *Caractérisation de l'hydrodynamique d'une colonne à bulles à l'aide de mesures locales*. Maitrise (Université de Montréal, Montréal, Québec, Canada). 5 p
- Letzel HM, Schouten JC, Krishna R & van den Bleek CM (1999) Gas holdup and mass transfer in bubble column reactors operated at elevated pressure. *Chemical Engineering Science* 54(13–14):2237-2246.
- Li J & Hitch M (2018) Mechanical activation of magnesium silicates for mineral carbonation, a review. *Minerals Engineering* 128:69-83.
- Li W, Li W, Li B & Bai Z (2009) Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design* 87(2):210-215.
- Luce RW, Bartlett RW & Parks GA (1972) Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36(1):35-50.
- Maretto C & Krishna R (1999) Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today* 52(2–3):279-289.
- Martín M, Montes FJ & Galán MA (2008) Bubbling process in stirred tank reactors II: Agitator effect on the mass transfer rates. *Chemical Engineering Science* 63(12):3223-3234.
- Moreno Correia M-J (2018) *Optimisation de la précipitation des carbonates de magnésium pour l'application dans un procédé de séquestration de CO₂ par carbonatation minérale de la serpentine*. Maitrise (Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique, Québec, Québec, Canada). 57-64 p
- Olajire AA (2013) A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109:364-392.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied Geochemistry* 50:66-73.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) Reaction Mechanism for the Aqueous-Phase Mineral Carbonation of Heat-Activated Serpentine at Low Temperatures and Pressures in Flue Gas Conditions. *Environmental Science & Technology* 48(9):5163-5170.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50:147-157.
- Plais C, Billet A-M, Julcour-Lebigue C & Delmas H (2005) Etude du transfert gaz-liquide en présence d'une troisième phase finement divisée. *Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92* 92(92).

- Schulze RK, Hill MA, Field RD, Papin PA, Hanrahan RJ & Byler DD (2004) Characterization of carbonated serpentine using XPS and TEM. *Energy Conversion and Management* 45(20):3169-3179.
- Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345:486.
- Sipilä J, Teir S & Zevenhoven R (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2005–2007. in *Report Vt 2008-1* (Åbo Akademi University, Turku, Finland), p 12.
- Teir S, Revitzer H, Eloneva S, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2007) Dissolution of natural serpentine in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing* 83(1):36-46.
- Vandu CO & Krishna R (2003) Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in a Slurry Bubble Column. *Chemical Engineering & Technology* 26(7):779-782.
- Vitillo JG (2015) Magnesium-based systems for carbon dioxide capture, storage and recycling: from leaves to synthetic nanostructured materials. *RSC Advances* 5(46):36192-36239.
- Wang X, Conway W, Burns R, McCann N & Maeder M (2010) Comprehensive Study of the Hydration and Dehydration Reactions of Carbon Dioxide in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry A* 114(4):1734-1740.
- Wang X & Maroto-Valer MM (2011) Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO₂ mineral carbonation. *Fuel* 90(3):1229-1237.
- Werner M, Hariharan S & Mazzotti M (2014a) Flue gas CO₂ mineralization using thermally activated serpentine: from single- to double-step carbonation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(45):24978-24993.
- Werner M, Hariharan S, Zingaretti D, Baciocchi R & Mazzotti M (2014b) Dissolution of dehydroxylated lizardite at flue gas conditions: I. Experimental study. *Chemical Engineering Journal* 241:301-313.

ARTICLE 2

**MINERAL CARBONATION WITH THERMALLY ACTIVATED SERPENTINE;
THE IMPLICATION OF SERPENTINE PREHEATING TEMPERATURE AND
HEAT INTEGRATION**

**Mineral carbonation with thermally activated serpentine; the
implication of serpentine preheating temperature and heat
integration**

Ilies Tebbiche*, Louis-César Pasquier*, Guy Mercier*, Jean-François Blais*, Sandra Kentish**

*Institut National de la Recherche Scientifique (centre Eau, Terre et Environnement), Université
du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Québec G1K 9A9, Canada

** Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne,
Parkville, Victoria 3010, Australia

Article soumis à la revue Chemical Engineering Research and Design (février 2020)

RÉSUMÉ

Cet article est le premier coupler l'intégration énergétique avec l'optimisation de la température de préchauffage de la serpentine pour un procédé de carbonatation minérale. Pour cela, un procédé a été sélectionné dans le but de minimiser sa consommation thermique. Le logiciel Aspen Energy Analyzer[®] a été utilisé pour optimiser l'utilisation de la chaleur perdue du procédé par la méthode d'analyse par pincement.

La température de préchauffage de la serpentine a été optimisée à 400 °C. L'intégration énergétique à cette température a permis de réduire la demande thermique de 16% par rapport à notre précédente étude, soit à 5,6 GJ par tonne de CO₂ captée ou à 11,7 GJ par tonne de CO₂ évitée. Cela correspond à 0,86 GJ/tonne de roche étant donné que seule l'activation thermique requiert de la chaleur dans le procédé.

Par ailleurs, l'effet de la concentration de la serpentine et du taux d'avancement de la réaction de dissolution sur la stratégie d'intégration énergétique a été évalué. Il en a résulté que pour des concentrations de solide inférieures ou égales à 5%, l'efficacité de séquestration du CO₂ diminuait drastiquement, car la chaleur perdue devenait insuffisante à la température de préchauffage optimisée.

Mots-clés : Carbonatation minérale; intégration énergétique; méthode pinch; Aspen Energy Analyzer.

ABSTRACT

In this paper, heat integration was coupled with serpentine preheating temperature optimization and was for the first time applied to a mineral carbonation process. For this, a process was selected with the aim to minimize its heat demand. Aspen® Energy Analyzer software was used for heat integration with pinch analysis.

The serpentine preheating temperature was optimized as 400°C. The application of heat integration at this solid preheat temperature reduced the process heat demand by 16% compared to our previous study, as 5.6 GJ per tonne of CO₂ captured or 11.7 GJ per tonne of CO₂ avoided. This corresponds to 0.86 GJ per tonne of ore as the process heat demand was only attributed to the mineral activation.

In addition, the impact of process parameters including the solid-liquid ratio and the dissolution reaction extent on the heat integration strategy was evaluated. It was found that solid concentrations as low as 5% substantially reduced the sequestration efficiency as the process waste heat was not sufficient at the optimized solid preheat temperature.

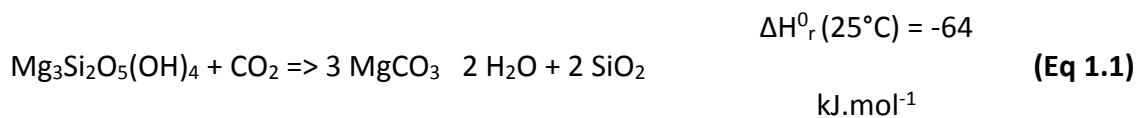
Key words : Mineral carbonation; serpentine; process optimization; heat integration; Pinch analysis; Aspen energy analyzer.

NOMENCLATURE

a	Heat exchanger costing parameter
AEA	Aspen Energy Analyzer [®]
b	Heat exchanger costing parameter
c	Heat exchanger costing parameter
E_{CO_2}	CO ₂ sequestration efficiency
N	Number of heat exchangers in the heat exchanger network
T	Temperature (°C)
t_{CO_2}	tonne of CO ₂
\$	American dollars
X_{Mg}	Cumulative serpentine dissolution extent (%)
yr	Year
ΔT_{min}	Minimum temperature approach
Λ	Annualization factor

1 INTRODUCTION

The major challenge of carbon mineralization with serpentine is to improve the reaction kinetics in order to ensure efficient conversion in a reasonable timeframe (Wang *et al.*, 2018). While gas phase reaction is the most straightforward way to operate the carbonation reaction (Eq 1.1), kinetics remain very slow and the conversion limited even at high operating conditions. For example, only 30% of the serpentine Mg content could be carbonated under 300°C and 340 bar of p_{CO_2} after several days (Lackner *et al.*, 1997). Hence, the interest was shifted towards aqueous phase reactions (Benhelal *et al.*, 2019; Hariharan *et al.*, 2017; Pasquier *et al.*, 2014b; Zevenhoven *et al.*, 2016). Still, the reaction remained slow unless the solution chemistry was modified or the serpentine crystalline form altered or destroyed (O'connor *et al.*, 2005).



In this regard, several solutions have been proposed. Some authors suggested converting serpentine to MgSO_4 (Erlund *et al.*, 2016; Koivisto *et al.*, 2016; Sanna *et al.*, 2013) or $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Fagerlund *et al.*, 2012; Lackner *et al.*, 1997) prior to carbonation, as these forms were more reactive. Hence, reaction times shifted down to 1-2 hours and conversion rates varying from 50-90% were reported (Sanna *et al.*, 2013; Zevenhoven *et al.*, 2016). Inevitably, these multistage

processes did require salts usage and eventually regeneration. Often, ammonium sulfate or bisulfate was used. This is because during the conversion stage, ammonia vapours are liberated, which could be recovered and used to adjust the pH prior to carbonate precipitation phase (Fagerlund *et al.*, 2012; Sanna *et al.*, 2013). These could be even used to capture the CO₂ from flue gas in a separate absorption column (Sanna *et al.*, 2013). Many other organic acids have also been widely explored (Bonfils *et al.*, 2012; Park & Fan, 2004). Nevertheless, salts and acids were reported to present some environmental burdens and might increase the process costs (Giannoulakis *et al.*, 2014). This is mainly attributed potential leaks and makeup and to energy-intensive regeneration (Giannoulakis *et al.*, 2014). Besides and in the case where carbonates would require commercialization for process costs depreciation, salts might degrade the product quality as they reduce its purity.

Other researchers have therefore decided to operate the process only using the weak acidity generated by the CO₂ dissolution in solution (Pasquier *et al.*, 2014b; Werner *et al.*, 2014). To accelerate the reaction, the serpentine would require an energy intensive activation operation held at high temperature (Dlugogorski & Balucan, 2014; McKelvy *et al.*, 2004). This dehydroxylate partially the serpentine, which modifies its structure and leads to an amorphous material that is more reactive (Dlugogorski & Balucan, 2014). This technic was originally inspired by the work performed ten years earlier by the National Energy Research Laboratory (NETL). Note that the NETL research group, which were the precursor for activated serpentine mineral carbonation, decided to end the project despite very good conversion rates (up to 92% of conversion rate within one hour of reaction time) (O'Connor *et al.*, 2005). This is because they estimated that the energy and cost of the mineral processing operations were too much of a burden for an

application aiming to mitigate the CO₂ (O'Connor *et al.*, 2005). Other scientists did not share this perspective (Gadikota, 2016), and the work with activated serpentine was continued by other research teams.

Almost simultaneously, research teams from Canada and Switzerland choose to operate the process in two stages, allowing the activated serpentine dissolution and carbonates precipitation to be optimized separately (Pasquier *et al.*, 2014a; Werner *et al.*, 2014). This allowed the two reactions to be optimized separately, under milder operating conditions and without the necessity of slats. The activated serpentine dissolution using the CO₂ weak acidity was operated under ambient temperature while higher temperatures 40-90°C was required to precipitate the carbonates. The Canadian team focused on operating the process with diluted flue gas (18%) and on generating high purity carbonate as a marketable product in order to depreciate the process costs (Pasquier *et al.*, 2014a; Pasquier *et al.*, 2016). More recently, they validated the process on a pilot scale (Kemache *et al.*, 2016; Mouedhen *et al.*, 2017), and investigated the relationship between heat activation conditions such as grain size, activation temperature and time on the material reactivity (Du Breuil *et al.*, 2019a; Du Breuil *et al.*, 2019b). The research team from Switzerland focused on process condition optimization and did significant work on process modelling, from serpentine dehydroxylation to carbonate precipitation (Hariharan & Mazzotti, 2017; Hariharan *et al.*, 2016; Hariharan *et al.*, 2014). Another research team from Australia studied the process scale up on a pilot scale and highlighted the positive effect of improved solution mixing on the conversion rate (Benhelal *et al.*, 2018). They also made significant work on understanding reaction mechanism (Farhang *et al.*, 2016; Farhang *et al.*, 2017) and on material deactivation that they suggested was partially attributed to the serpentine recrystallization at

high operating temperature (Benhelal *et al.*, 2019). Interesting conversion rates were reported by all these research teams generally ranging from 30-50% within 2-3 hours of reaction time. Still, the serpentine heat activation remained a burden for the process, and its energy demand had to be minimized in order for the process to remain suitable.

In this perspective, the Australian research team reported that the heat demand for dehydroxylation operation could be brought down to a minimum of 0.57 GJ/t_{rocks} given that 80% of the sensible heat of dehydroxylated serpentine leaving the kiln at 680-730°C could be recovered and used to preheat the inlet serpentine up to 500-550°C (Balucan *et al.*, 2013). This is about 50% less compared to initial estimate by the NETL research group (O'Connor *et al.*, 2005). Still, the estimate made by the Australian research team relies on the use of solid-solid heat exchangers, which commercial application is very limited (Vorrias *et al.*, 2013). In fact, flue gases resulting from fuel burning in the heat activation kiln and steam generated from the dehydroxylation reaction mix upon exit and might be a better candidate for serpentine preheating, given the fact that solid-fluid heat exchangers are more mature technology (Benson *et al.*, 2014; Sutherland, 2015). Besides, serpentine preheating temperature might be subjected to economic consideration, given the investment incurred by the solid-fluid heat exchangers. Yet and to the best of our knowledge, there is no study that focused on this matter. Besides, mineral carbonation processes typically require several cooling and heating operations where additional process waste heat would be generated. In this regard, heat integration is another technique that was proven effective to reduce mineral carbonation heat demand by optimizing the use of process waste heat (Romão *et al.*, 2012). Therefore, it appears sounder to consider serpentine preheating temperature optimization together with process heat integration in order to minimize

both the thermal activation and the overall process heat demand. Yet and to the best of our knowledge, this has not been considered previously.

This study is first to couple serpentine preheating temperature with process heat integration for mineral carbonation process operated with thermally activated serpentine. The process operated by the Canadian team was selected for the study. Previously, the process heat demand was estimated to 6.7 GJ/t_{CO2} captured while power requirement was estimated to be around 1.1 GJ/t_{CO2} captured (Pasquier *et al.*, 2016). For heat integration, pinch analysis was chosen as a proven tool that can lead significant improvement of energy usage (Ebrahim & Kawari, 2000). To validate the heat integration strategy, a sensitivity analysis regarding some uncertain parameters such as activated serpentine heat capacity and solid-fluid heat transfer coefficient was performed. Besides, the effect of some process parameters such as solid-liquid ratio and activated serpentine dissolution extent on the heat integration strategy was investigated.

2 PROCESS DESCRIPTION

A simplified process flow sheet diagram for the process selected for this study is illustrated in Figure 2.1. Heating and cooling utilities are not shown for simplicity. The process can be divided into three separate steps:

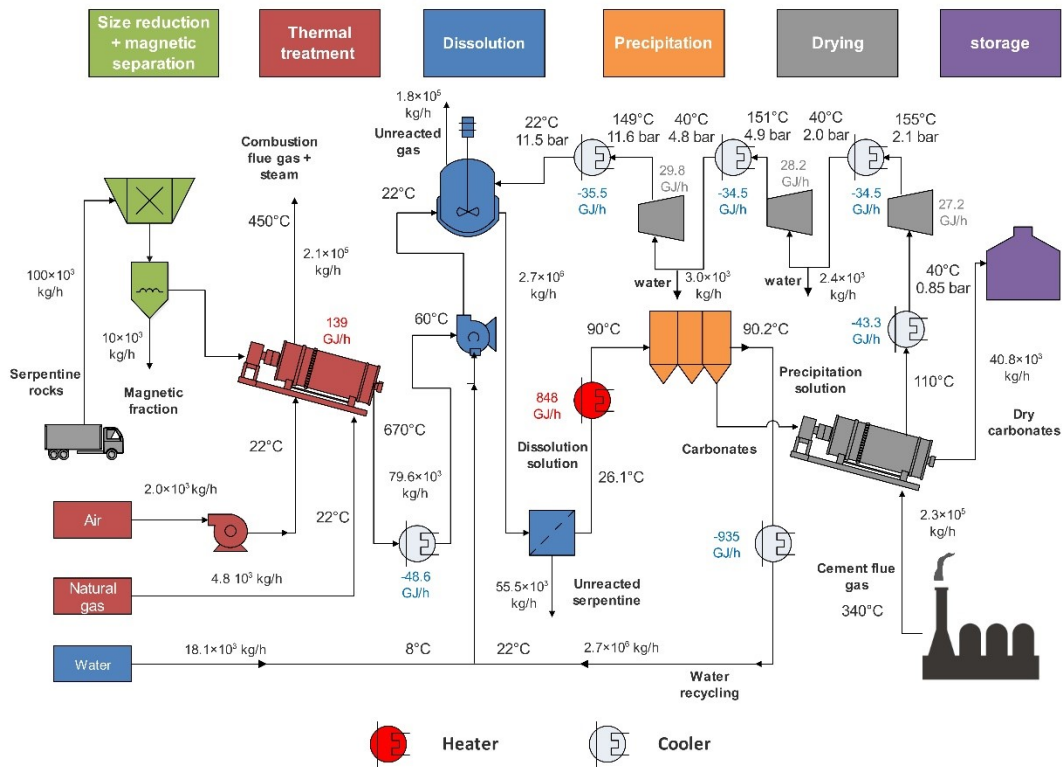


Figure 2.1 Carbon mineralization process description (cooling and heating utilities are not indicated for simplicity)

Step 1: Raw mineral processing

Raw serpentine rocks are transported to the plant where the CO₂-rich flue gas will be treated. The rocks are crushed and ground and the magnetite (Fe₃O₄) is removed through density separation followed by a magnetic separation. This fraction accounts for about 10% w/w. Note that laboratory essays have already shown that more than 60% of Fe₃O₄ could be removed by gravity separation (Kemache *et al.*, 2016; Mouedhen *et al.*, 2017). To be consistent with our previous estimate (Pasquier *et al.*, 2016), it is assumed that all the remaining part is removed by magnetic separation. Ground serpentine particles are then sent to the rotary kiln where they reach the dehydroxylation temperature assumed to be 670°C. The temperature is set according to the mean dehydroxylation temperature of various crystalline forms of serpentine (Weber & T.Greer, 1965). Typically, 30 min are required to remove around 75% of material bound water (Pasquier *et al.*, 2014b). The required heat is provided from natural gas combustion. Note that as a direct fired kiln is used, the combustion flue gases and steam released during the dehydroxylation reaction (Eq 3.1) are mixed together upon exit.

Step 2: Serpentine and CO₂ dissolution

The dissolution reaction occurs in an agitated reactor operated under 10.5 bar gauge pressure where the reagents enter at 22°C. Firstly, dehydroxylated serpentine is cooled and mixed with water to form a 15% w/w slurry. The flue gas to be treated (here assumed to be a cement flue gas of 18% CO₂), initially used to dry the carbonates, is brought to the dissolution conditions mentioned above, then introduced to the gas-liquid-solid dissolution reactor. As the dissolution degree is limited under these operating conditions, six successive gas-liquid-solid reactors alternating with a solid-liquid separation are required (For simplicity, only one is illustrated in Figure 2.1). The same solid is dissolved in the six successive reactors, while fresh water and gas

are added in each stage to allow for more dissolution without modifying the operating conditions (Pasquier *et al.*, 2014a). It is assumed that Mg and CO₂ dissolution rates identical to those determined in our laboratory experiments as reported by a previous study (Pasquier *et al.*, 2016). In this, 30 min reaction time was required for each of the six dissolution stages leading to 50% of the serpentine Mg content to be dissolved in total (Pasquier *et al.*, 2016). The slurry filled a volume of around 300 m³ in each reactor for a solid capacity of 100 tonnes of rocks per hour.

Step 3: Carbonate precipitation and drying

Rich Mg and CO₂ solutions exiting the six dissolution reactors are mixed, heated and sent to the precipitation reactor where 90% of the dissolved Mg precipitates at 90°C in around 15 minutes according to our experiments (Correia *et al.*, 2016). Hydromagnesite, which is the carbonates most likely to be formed under these conditions (Hänchen *et al.*, 2008), is filtered and dried while the remaining solution is cooled and recycled back to the dissolution step. Recycling of the precipitation solution has been shown not to have any effect on the dissolution extent as the recycled Mg would be precipitated (Kemache *et al.*, 2016). Under these conditions, minimum required make up water is 1.2 m³/t_{CO₂} captured. Thus, combining all the process steps, the total reaction time for the solid serpentine is less than four hours.

3 METHODOLOGY

3.1 Aspen plus model description

Aspen Plus V9.0® was used for process modelling and simulation. The model here is based on stoichiometric reactors where the extent of reactions are defined according to laboratory results while reaction enthalpies are taken from published literature (Table 3.1). The SOLIDS property package with Soave-Redlich-Kwong equation of state for gas phase calculations is used (Aspen Technology, 2010). The SOLIDS property method does not consider ion speciation and consequently, the different dissolved forms of Mg and CO₂ were modeled respectively as MgO and H₂CO₂. The heat of reactions were adjusted consequently in the model. It is also important to mention that the mass and energy balances are not affected. The dehydroxylated serpentine is an amorphous material which was introduced to the model as a used defined component with a chemical formula assumed to be (MgO)₃(SiO₂)₂. This assumes that for each molecule of serpentine activated, two molecules of water are evaporated (Eq 3.1). The reaction extent of the dehydroxylation reaction (Eq 3.1) was set to 89.2% as based on 11.6% weight loss obtained during thermogravimetric analysis experiments (Pasquier *et al.*, 2014b). The heat capacity of the dehydroxylated serpentine was estimated using the group contribution method as a function of temperature (Mostafa *et al.*, 1996). A sensitivity analysis regarding this parameter is performed in section 5.5. Hence, knowing the enthalpy of serpentine dehydroxylation reaction at 670°C (Weber & T.Greer, 1965), the enthalpy of serpentine dissolution at 22°C and the different components heat capacities as a function of temperature, the enthalpy of the activated

serpentine dissolution (Eq 3.2) was estimated with the combination of Hess and Kirchhoff's laws.

In addition, the following assumptions are made for the model development:

- The plant operates with a capacity of 100 t/h of serpentine.
- Unless parameters were varied, the plant operates under the same conditions optimized during laboratory and pilot experiments with the same dissolution and precipitation extents indicated previously.
- After heat treatment, dehydroxylated serpentine is assumed to leave the rotary kiln at 670°C and is cooled down to 60°C for heat recovery (see Figure 2.1). This allows efficient heat recovery from the solid while keeping the increase of the slurry temperature entering the dissolution reactor negligible because of the low solid mass flow and heat capacity.
- The ambient temperature is assumed to be 8°C according to the annual average dry bubble temperature in Quebec province. With an average humidity of 70%, the average cooling water temperature inlet was estimated to 10°C (Current Results: weather and science facts, 2017; Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2018; Towler & Sinnott, 2012a).
- Heat is provided to the rotary kiln through natural gas combustion at atmospheric pressure with 150% air excess. This high air excess was necessary to limit the temperature within the kiln. In this case and when combustion air is provided at 22°C, the flame temperature does not exceed 800°C (Estimated in a Gibbs reactor with Aspen Plus). Hence considering an average temperature difference between the flame and the solids upon exit in a counter current kiln, the solid particles should not exceed the threshold

temperature of 750-800°C above which the formation of barely reactive forsterite occurs (Du Breuil *et al.*, 2019a).

- On a volume basis, natural gas composition is assumed to be 96% methane and 3% ethane balanced with nitrogen. Natural gas cost was set to be 3 \$ per 1000 standard cubic feet (EIA, 2019).
- Combustion air enters the rotary kiln at 22°C after passing through a blower. The combustion air is not preheated to keep the flame temperature low.
- The combustion chamber of the rotary kiln has a heat transfer efficiency of 80%. Exhaust gases are assumed to leave at 450°C (As indicated in Figure 2.1).
- After heat integration, the minimum exit temperature of the exhaust gases was limited to 140°C. This is higher than the dew point of natural gas that contains trace sulphur within the specifications for natural gas transported through pipelines (6-7 ppmv) which is around 116°C (Kidnay *et al.*, 2011; Xiang *et al.*, 2016).
- The treated flue gas simulates a cement flue gas with a CO₂ and O₂ content of 18.2% and 8% respectively on a volume basis balanced with N₂. The cement flue gas is assumed to be provided at atmospheric pressure and 340°C which is the average temperature of a cement flue gas (Amiri & Vaseghi, 2015; Dong *et al.*, 2012).
- The cement flue gas is used to dry the carbonates formed during the precipitation step in a direct contact dryer. It is assumed that this gas leaves the dryer at 110°C, which supposes that at least 3.3 MJ/kg of evaporated water are available to dry the carbonates produced (Woods, 2007).

- The gas is then compressed in a multistage compressor. Intercoolers are used to prevent the gas from exceeding 160°C after any compression stage. The gas is cooled down to 40°C after the initial cooler and intercoolers and to 22°C after the aftercooler. The pressure drop in each cooler is assumed to be 0.1 bar.
- After filtration, hydromagnesite carbonates formed during the precipitation reaction are assumed to contain 20 wt. % moisture on a dry basis. After drying, this is brought down to 2 wt. %.
- The compressor and pumps have an adiabatic efficiency of 75%.
- The reactors adiabatic heat loss is assumed to be 10%.

Table 3.1 Chemical reactions on which the chemical reactions used in the model were based

Reaction	Reaction equation	ΔH_r^0 ⁽²⁾ [kJ/mol]	Reference in the text
Serpentine dehydroxylation	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4(s) \rightarrow (MgO)_3(SiO_2)_2(s) + 2H_2O(v)$	+128.7	(Eq 3.1)
Mg dissolution	$(MgO)_3(SiO_2)_2(s) + 6H^+(aq) \rightarrow 3Mg^{2+}(aq) + 2SiO_2(s) + 3H_2O(l)$	-352.0	(Eq 3.2)
CO ₂ dissolution	$CO_2(g) + OH^-(aq) \rightarrow HCO_3^-(aq)$	-68.7	(Eq 3.3)
Complex formation	$Mg^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq) \rightarrow MgHCO_3^+(aq)$	4.3	(Eq 3.4)
Hydromagnesite precipitation	$MgHCO_3^+(aq) + 1.2OH^-(aq) \rightarrow 0.2Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O(s) + 0.2HCO_3^-(aq)$	-9.4	(Eq 3.5)
CO ₂ desorption	$HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$	21.8	(Eq 3.6)

²The enthalpies of reactions are given at 670°C for the serpentine dehydroxylation reaction, at 22°C for the Mg and CO₂ dissolution and complex formation, 90°C for hydromagnesite precipitation and CO₂ desorption. The enthalpies of reactions are taken from HSC chemistry V 7.0 at the corresponding temperatures except the dehydroxylation reaction that was taken from (Weber & T.Greer, 1965).

3.2 Heat integration and optimisation strategy description

Figure 3.1 illustrates the methodology of coupling heat integration with serpentine preheating temperature optimization. First, the serpentine preheating temperature was varied from 100°C to 400°C with a temperature step of 100°C in addition to the non-preheating scenario (the solid enters the kiln at 22°C). Each case provided a scenario that was simulated in Aspen Plus® to generate mass and energy balances. In the supplementary material 2, the Aspen Plus model flowsheets captions with stream information for the 400°C preheat temperature scenario is

provided. Following that, a pinch analysis was conducted for each scenario with Aspen Energy Analyser® v9.0 (AEA). Pinch methodology is a well-recognized energy integration technique that can lead to important energy and cost savings (Sinnott, 2005). AEA uses embedded optimization algorithms to generate a range of feasible heat exchanger networks (HEN) that lead to minimum energy with lower investments costs (Aspen Technology, 2015). To run a pinch analysis within AEA, the first step is to identify the cold and hot streams to be respectively heated and cooled in the process (Aspen Technology, 2015). The physical properties of their streams, together with their supply and target temperatures are the required data. Aspen Plus® simulations allowed these data to be extracted and used as inputs to the AEA (Figure 3.1). The AEA program does not estimate the heat transfer coefficient for solids. As a consequence, the heat transfer coefficients for serpentine and dehydroxylated serpentine were manually set to $62.4 \text{ J.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$ based on a similar application (Ziegler, 2011). This value is also within the range of results found in other studies related to heat transfer coefficients between fluids and bulk solids (Li *et al.*, 2005; Nafsun *et al.*, 2016). Besides, the uncertainty behind this parameter will be evaluated in section 4.5.

The capital cost of each heat exchanger *i* in M\$ is estimated according to (Eq 3.7) (Aspen Technology, 2015).

$$\text{Exchanger } i \text{ capital cost} = a + b.(A/n_{\text{shells}})^c \quad \text{(Eq 3.7)}$$

Where: a, b, c : Costing parameters that depend on the heat exchanger type (see Table 3.3).

A: heat exchanger total exchange surface (m^2).

n_{shells} : The number of shells required per heat exchanger. Maximum shell surface was set to $500 m^2$ according to AEA default data.

Shell and tube heat exchangers were considered for fluid/fluid heat exchange while bulk flow heat exchangers were used for solid/fluid heat exchange. Bulk flow heat exchangers are used in several industries for cooling or heating bulk solids with gases or liquids (Yang & Hoffman, 2009). They consist of a series of spaced vertical hollow plates. In such devices, indirect heat transfer occurs as the solid fed from the top flows vertically due to gravity between the plates while the heat transfer fluid flows through the plates (Sutherland, 2015). In supplementary material 1, a schematic description is provided. As indicated in the introduction, solid-solid heat exchangers were avoided due to their very limited commercial application (Vorrias *et al.*, 2013).

The annualization factor (Λ) is defined to present the capital costs as an annualized value over the plant life (Eq 3.8) (Aspen Technology, 2015).

$$\Lambda = (1 + \text{Rate of return}/100)^{\text{plant life}} / (\text{plant life}) \quad \text{(Eq 3.8)}$$

The AEA default value (10%) was used for the rate of return while the plant life was assumed to be 20 years. The total annual costs of the HEN could then be obtained according to (Eq 3.9) where the operating costs are related to hot and cold utility usage within the HEN (Table 3.4). Note that the default cold utility will be the cooling water as it is much cheaper. Nevertheless, the refrigerant usage might become necessary when the temperature difference does not allow cooling water usage or in case this is too low so that refrigerant might become more competitive.

$$Total\ annual\ costs = \Lambda \cdot (\sum\ heat\ exchangers\ capital\ cost) + HEN\ operating\ costs \quad (Eq\ 3.9)$$

In the HEN design, the minimum temperature approach (ΔT_{min}) between any cold and hot stream is a key input parameter that typically varies between 5-30 °C. A high ΔT_{min} reduces the capital costs but simultaneously increases the operating costs. In this study, ΔT_{min} was optimized. In addition, since the serpentine preheating affects significantly the natural gas demand in the rotary kiln and as a consequence its size, installation and operating cost, the kiln was also considered in the analyzed system. Equation 3.10 was used to estimate the capital cost of the kiln in M\$ as modified from literature considering the installation factors and updated according to the chemical costs index of 2017 (Garrett, 1989). Note that the capital costs of the HEN reported by AEA includes installation costs (Aspen Technology, 2015). The kiln installation costs were annualized considering the same Λ defined above (Eq 3.8). The kiln operating costs were calculated based on the natural gas consumption.

$$\text{Kiln capital costs (M\$)} = 1.082 * \text{duty}^{0.4813} \quad \text{(Eq 3.10)}$$

Where duty: is the kiln heat demand in GJ/h

Note that the system boundaries include only the HEN and the rotary kiln and exclude operations such as rock grinding. However, since the CO₂ emissions related to electricity usage are negligible in Quebec province (hydroelectricity), the sequestration efficiency (E_{CO2}) defined below is representative of the overall process (Eq 3.11).

$$E_{CO_2} = (\text{Captured CO}_2 - \text{Emitted CO}_2) / (\text{Captured CO}_2) \quad \text{(Eq 3.11)}$$

Where: Captured CO₂: relates to the amount of CO₂ converted to hydromagnesite in tonne/year

Emitted CO₂: relates to the amount of CO₂ emitted by the plant in tonne/year

For more relevant results, all costs were normalized per tonne of CO₂ captured. This was obtained by taking into account the amount of CO₂ sequestered by the plant. Equation 3.11 was also combined with the normalized costs per tonne of CO₂ captured to calculate the normalized costs

per tonne of CO₂ avoided. It is worth mentioning that the cement flue gas leaving the dryer and this gas exiting the different compressor stages were initially considered within the heat integration strategy as they required cooling. Nevertheless, their low quality heat ($\approx < 200^\circ\text{C}$ as shown in Figure 2.1), combined with their low heat transfer coefficient was found not to be useful to provide heat to any process cold stream for all the considered scenarios. As a result and for simplicity, the coolers used were considered to be part on the compression unit and were excluded from the HEN analysis. For the current study where the dissolution is operated under 10.5 gauge pressure, the total cooling duty for the cement flue gases was around 150 GJ/h (Figure 2.1). Note that this is an important amount of heat that could be recovered for other purposes. If used in residential heating, it is sufficient to provide heating for around 17 000 residence in Canada.

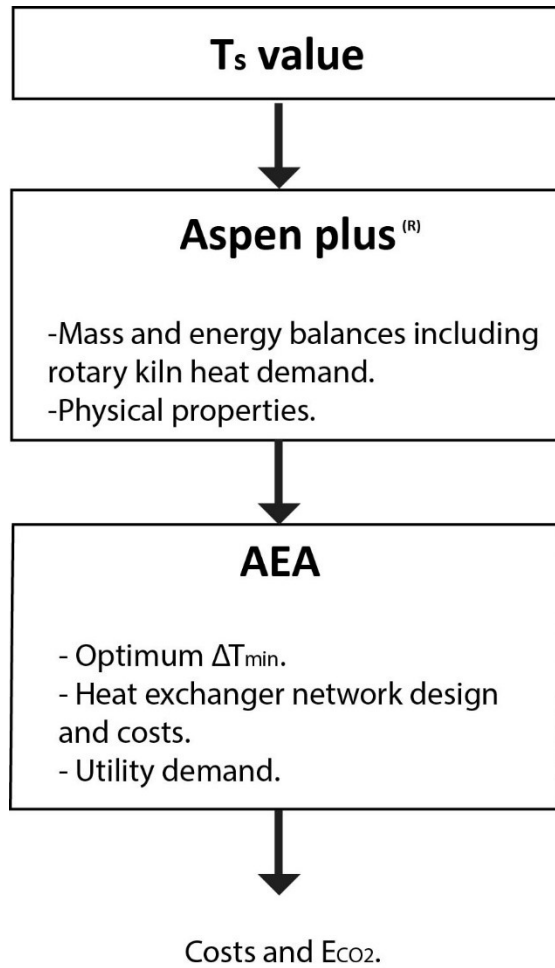


Figure 3.1 Optimization methodology

Table 3.2 Heat exchangers costs data used in Eq 3.7

Heat exchanger type	a	b	c
Shell and tube ³	10 000	800	0.8
Bulk flow plate heat exchanger ⁴	0	2053	0.6907

³ Default AEA cost data for 2017.

⁴ The purchase cost of a typical plate heat exchanger was assumed due to a lack of published data on bulk flow heat exchangers (Polley & Haslego, 2002). The corresponding parameters are obtained after application of the chemical cost index to shift the basis from 2001 to 2017 and adding installation costs (Loh *et al.*, 2002).

Table 3.3 Characteristics and cost of the utilities used in the study

	T _{in}	T _{out}	Cost ⁵
Utility	°C	°C	\$/kJ
Cooling water	10	20	1.6 10 ⁻⁷
Refrigerant	-25	-24	2.7 10 ⁻⁶
Low pressure steam	125	124	1.9 10 ⁻⁶

⁵ Default AEA utility price data.

4 RESULTS AND DISCUSSION

4.1 ΔT_{\min} optimization

First of all, simulation results extracted from Aspen Plus® were initially validated against hand calculations. The initial comparison highlighted some errors in vapour-liquid equilibria, arising from the use of the SOLIDS property method, which although recommended for solids processing modelling, did not encompass vapour-liquid thermodynamics (Aspen Technology, 2010). Adjustments to the properties parameters rectified these issues and validated the proposed model for the scope of this study.

The effect of ΔT_{\min} on the heat integration is described here for a solid preheat temperature of 400°C but the conclusions are similar for all other scenarios. Figure 4.1 shows the utility demand and costs targets for ΔT_{\min} values ranging from 2 to 30°C. The term target implies the lowest theoretical value that can be reached with a theoretical HEN. It can be seen that for $\Delta T_{\min} \leq 6^\circ\text{C}$, no external heating is required for the HEN (the heat for the rotary kiln is not considered here as it is constant for all scenario and is not relevant for the current analysis) while the cooling utility target remains constant. On the other hand, above $\Delta T_{\min} = 6^\circ\text{C}$, greater heating and cooling duties required. This indicates a threshold ΔT_{\min} of 6°C below which there is no pinch (Kemp, 2011).

For further investigation, grand composite curves were generated below and above the threshold point (Figure 4.2). In addition to the earlier observations, it can be seen that above the threshold point, the lowest temperature required for the hot utility is slightly above the pinch (at $92^\circ\text{C} + \Delta T_{\min}/2$). This corresponds to the minimum temperature required for any fluid to heat up the dissolution solution (Figure 2.1). Hence, considering the hot sink available within the process, it

appears that these higher ΔT_{\min} affect the exchange between the dissolution solution and precipitation solution. The strong impact on the utility demand beyond this limiting point is explained by the high duties required by these two streams (Figure 2.1). In other words, the dissolution and precipitation solutions have similar temperatures at their opposite exits and hence heat exchange is very sensitive to ΔT_{\min} . It appears that the very high duty required by these streams justifies a very low ΔT_{\min} and consequently a higher capital cost investment in order to avoid subsequent external utility usage. Hence, ΔT_{\min} was fixed at 5°C for the rest of the study. Note that even though optimum ΔT_{\min} are generally ranging between 10-30°C (Varbanov *et al.*, 2012), lower values as those found in this study are also common (Valiani *et al.*, 2017).

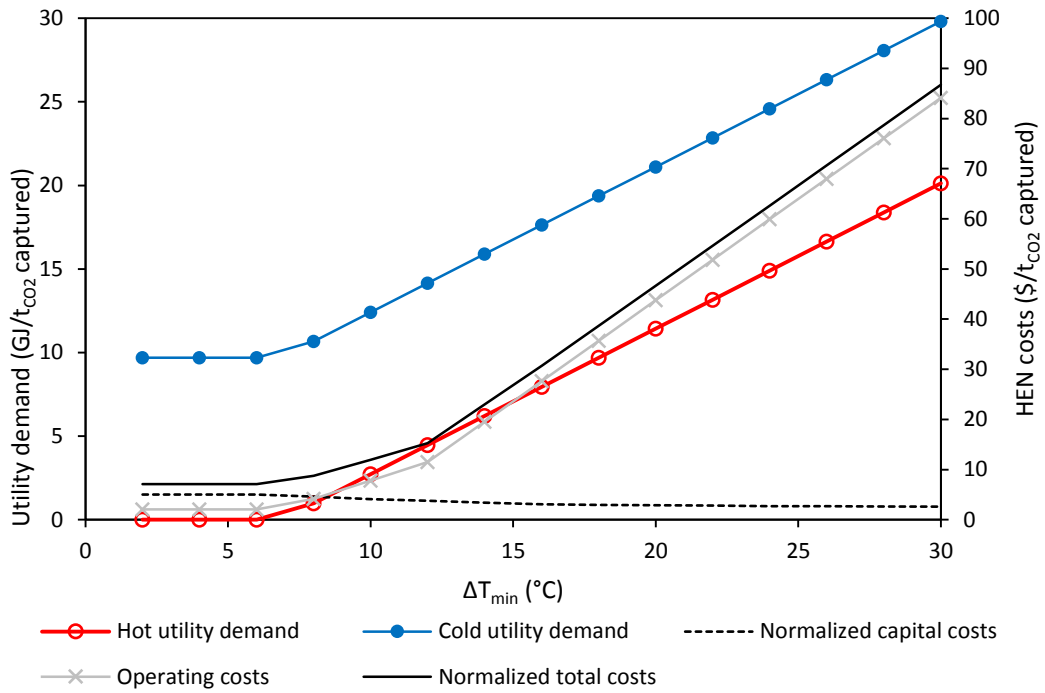


Figure 4.1 Utility and cost targets as a function of the ΔT_{min} at a solid preheat temperature of 400 °C

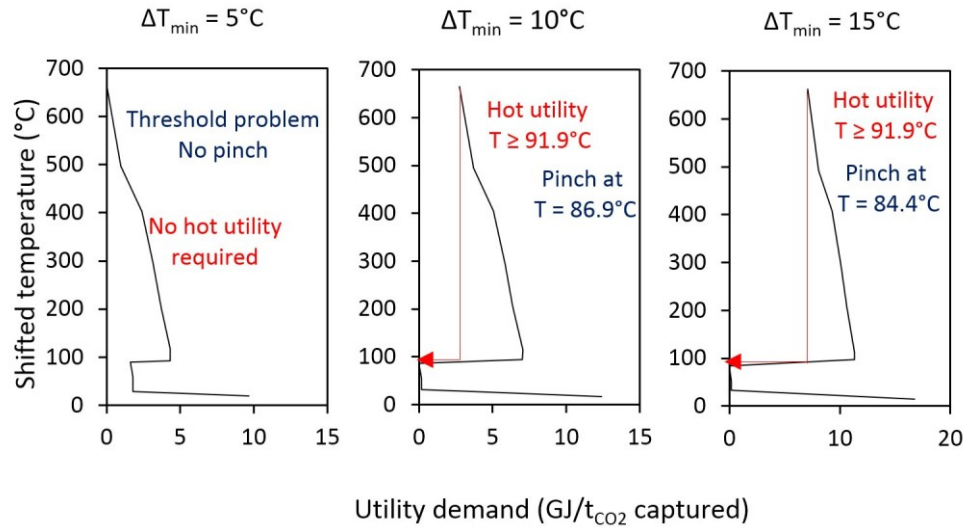


Figure 4.2 Grand composite curves for the solid preheat temperature of 400°C, at and above the threshold temperature⁶

4.2 Effect of serpentine preheating temperature

For each solid preheating temperature, several HEN were generated with AEA and the best ones in terms of total costs were selected. Results are illustrated in Figure 4.3 together with the corresponding rotary kiln cost and E_{CO_2} . Note that all scenarios reported here did not require an external hot utility usage for the HEN which implies two things: First, the overall process heat demand is only attributed to the serpentine heat activation and second, the HEN operating costs reported in Figure 4.3 are related to the cooling utility usage only.

It can be seen that the costs are mainly driven by the rotary kiln operating costs (Figure 4.3). Higher solid preheating temperature results in significantly less natural gas demand as more energy is retrieved from the process waste heat to cover a bigger fraction of the solid sensible heat. In addition, this results in lower CO_2 emissions as indicated by the E_{CO_2} increase. Consequently, the effect of the solid preheating temperature would be even higher if the costs were compared in terms of total CO_2 avoided. For example, the costs per tonne of CO_2 captured for the system 'rotary kiln + HEN' is 62\$ for the non-preheating scenario and 46\$ when serpentine is preheated at 400°C (Figure 4.3). Since E_{CO_2} respectively increases from 16% to 48% (Figure 4.3), the cost per tonne of CO_2 avoided respectively increases from 96\$ to 389\$.

It must be mentioned that the increase in the solid preheating temperature leads to less flue gas available for heat recovery as less natural gas and combustion air are required in the kiln. Consequently, less quality heat is available for the heat integration as the preheating temperature is increased. As a result, the temperature difference in the heat exchangers decreases as more heat needs to be retrieved from other hot fluids at lower temperatures. This, in addition

to the increased heat exchange surface required for serpentine preheating as a result of a higher energy load leads to increasing capital costs of the HEN as the solid preheating temperature is increased (Figure 4.3). On the other hand, since more heat is retrieved from the lower quality heat streams, the cooling duty is slightly reduced (Figure 4.3).

Therefore, the significant contribution of the rotary kiln to the total costs in addition to the evolution of the E_{CO_2} indicates that the optimum preheating temperature is 400°C. It should be stated that the highest solid theoretical preheating temperature is 450°C as solid-solid heat exchangers were not allowed due to limited commercial applications as indicated earlier.

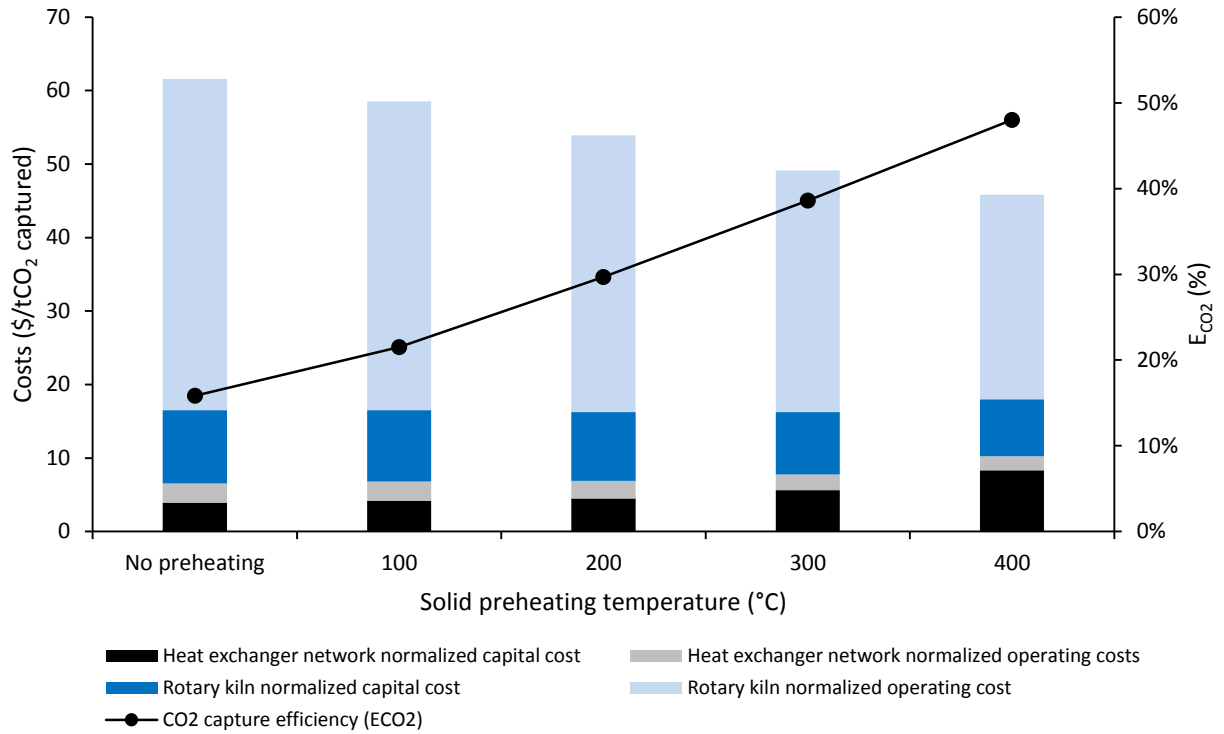


Figure 4.3 Rotary kiln and heat exchanger network costs with the corresponding CO₂ sequestration efficiency (E_{CO₂}) as a function of serpentine preheating temperature. As explained in the text, the heat exchanger network operating costs correspond to the costs of cooling as the heat is only required in the rotary kiln

4.3 Heat exchanger network analysis for the optimized serpentine preheating temperature

The selected design of the HEN for the optimum preheating temperature is illustrated in Figure 4.4 (Exchangers B1, B2, B3, H1 and H2). Its main characteristics together with the corresponding rotary kiln heat demand and costs are indicated in Figure 4.5. The importance of the HEN in the process is highlighted by its contribution to the process heat load that corresponds to more than ten times the heat provided to the process through the rotary kiln (Figure 4.5). After heat integration and solid preheating temperature optimization, the process heat demand was brought down to 5.6 GJ/t_{CO2} captured (Figure 4.5) or 11.7 GJ/t_{CO2} avoided considering $E_{CO2} = 48\%$. Note that this is a high-quality heat as it is required at 670°C. Compared to our previous work, this study has allowed the process heat demand by 16% (Pasquier *et al.*, 2016). This corresponds to 0.86 GJ/t_{rock} which is higher than 0.57 GJ/t_{rock} reported by Balucan *et al.*, (2013). Several factors explain that: First, a heat transfer efficiency of 80% was considered within the rotary kiln. Second, in this study the heat capacities of serpentine and activated serpentine was not considered similar. The activated serpentine heat capacity as estimated with the group contribution method was on average (it is a function of temperature) 20% lower than that of serpentine, and when combined with mass loss during dehydroxylation, activated serpentine had 30% less energy as compared to the sensitive heat required to bring serpentine to the activation temperature. Finally, the maximum heat recovery from activated serpentine after heat integration was 62% as compared to the 80% considered for the of Balucan *et al.*, (2013), and only 63% of the sensitive heat required to bring serpentine to the heat activation temperature was covered by the rotary kiln hot flue gas.

Figure 4.5 indicates that the heat exchange between the dissolution and precipitation solutions (exchanger H1) is one of the most important equipment item in the HEN as it covers 90% of the total exchanged heat load. The low value of the logarithmic temperature difference for this exchanger (LMTD = 5.6 °C) confirms the conclusions obtained in chapter 4.1 concerning the heat exchange between the precipitation solution and the dissolution solution. On the other hand, the exchanger that pre-heats the serpentine (Exchanger B1) contribute to 43% of the HEN capital costs while it only covers 5% of the total exchanged heat (Figure 4.5). This is mainly attributed to the low heat exchange coefficient between the gas and the solid. Still, the optimization work aiming to reduce the overall process energy demand stressed the importance of preheating the serpentine while the coupling with heat integration indicated that the most efficient way to recover heat from the rotary kiln flue gas was to use it to preheat the cold serpentine. Hence, it might be interesting for further optimization to compare the capital costs of the exchanger B1 with other systems such as a cyclone preheaters that are commonly used in the cement industry (Madloul *et al.*, 2011).

The amount of water recycled represents 99.3% of the total process water requirements which reduces the net process water demand to about 0.9 m³/t_{CO2} captured. The cost of cooling and recycling this water in the process can be evaluated considering the total costs of the cooler H2 (Figure 4.4). This corresponds to 1.78\$ /t_{CO2} captured or less than 0.02 \$/m³. As a comparison, for process water, a rough estimate of 0.5 \$/m³ is generally accepted (Towler & Sinnott, 2012b). For comparison, the cost of the cooling utility for the considered HEN is 1.9 \$ /t_{CO2} captured as compared to the heating costs of 27.8 \$/t_{CO2} captured (Figure 4.3).

Note that the heat removed by exchanger H2 could also be sold for district heating for example (around 135 GJ/h as shown in Figure 4.4). This could provide enough heating for around 9000-10000 homes in Quebec.

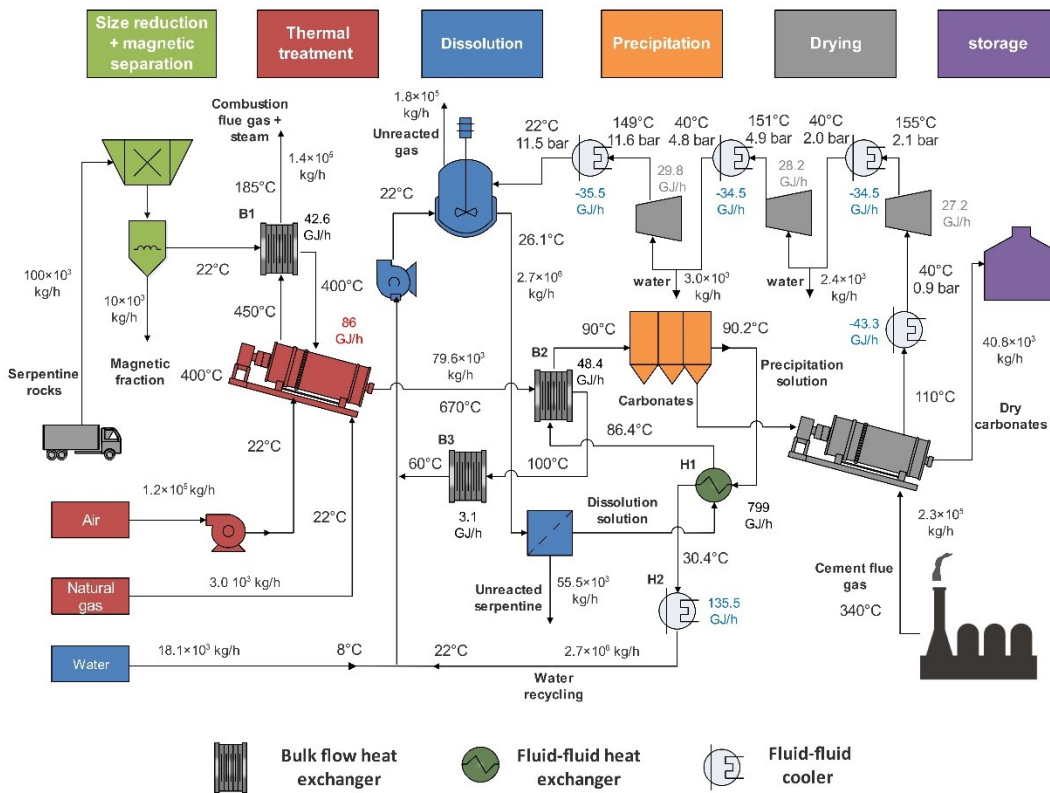


Figure 4.4 Optimum heat exchanger network obtained with a solid preheat temperature of 400°C

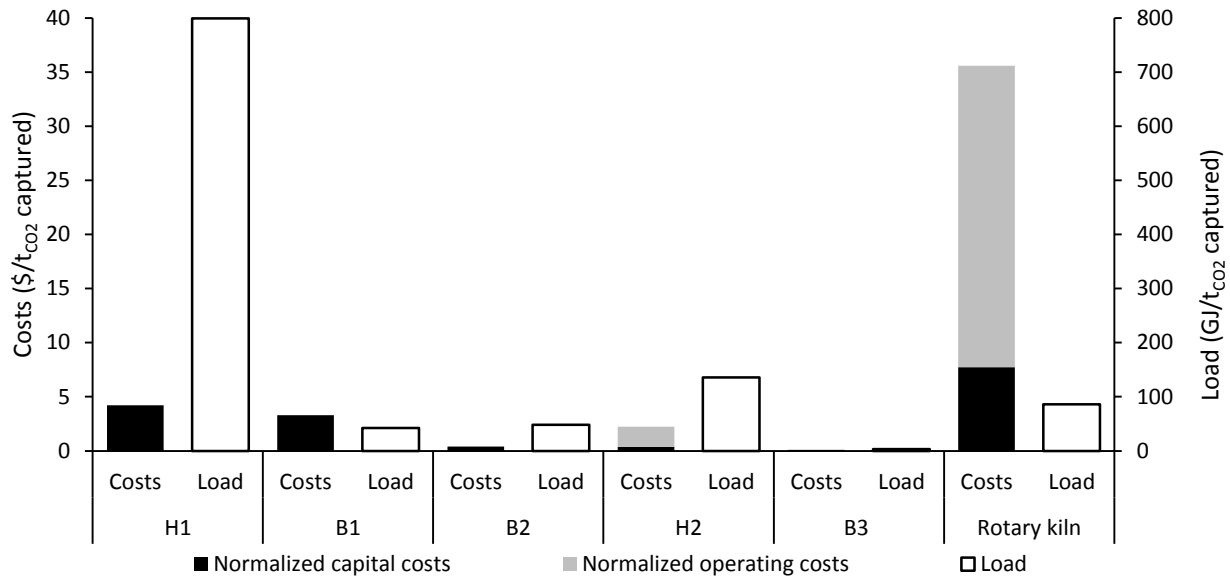


Figure 4.5 Contribution to the total load and costs for the rotary kiln and heat exchangers indicated in Figure 4.4

4.4 Effect of solids concentration and dissolution extent

The serpentine dissolution extent (X_{Mg}), which is defined here as the proportion of Mg recovered within the dissolution solution after the six successive dissolution stages, is a parameter of a primary importance for this application. This parameter depends on several factors including the material origin, the heat activation operation and the solids concentration during the dissolution operation (solid-liquid ratio) (Du Breuil *et al.*, 2019a; Du Breuil *et al.*, 2019b; Tebbiche *et al.*, 2019). In order to anticipate the effect of this parameter on the process scale up, and to understand the limitation of the heat integration strategy proposed here, the consequences of different dissolution extents and concentrations on the systems ‘HEN’ and ‘HEN + rotary kiln’ are

investigated. In our next study, the impact on the overall mineral carbonation process will be studied.

The solids concentration during the dissolution affects the size and costs of some key heat exchangers as the changes in water flows impacted the load in exchangers H1 and H2 (Figure 4.4). Lower solid concentrations dilute the heat generated during both the dissolution and precipitation reactions (Eq 3.3-3.8). As a consequence, these parameters affect the temperatures of the dissolution and precipitation solutions which impacts the heat integration strategy. It is worth mentioning that none of the scenarios reported here required any external heat duty in the HEN. Figure 4.6-a indicates the variation of the HEN cost reported per tonne of CO₂ captured for X_{Mg} values ranging from 30% to 70% and solid concentrations ranging from 5 to 25 wt.%. Note that the precipitation extent is assumed to be constant (90%).

At similar X_{Mg} , a lower solids concentration translates to more water usage which leads to a higher cost for the HEN as more surface is required for H1, B1 and B2 (Figure 4.6-a). At a fixed solid concentration, higher X_{Mg} lead to lower HEN cost. In this case, the reduction is attributed to both the amount of CO₂ sequestered and the reduction of HEN cost as a result of higher exit temperatures for the dissolution solution and precipitation solution.

Figure 4.6-b gives additional information as it illustrates the impacts on the system "HEN+ rotary kiln" reported per tonne of CO₂ avoided as the same parameters are varied. For a solid concentration of 5%, the system was no more thermally self-sufficient at a solid preheating temperature of 400°C. The dissolution solution heat demand increased significantly as more water was used and the process waste heat was unable to supply this demand. The use of an external heat supply affected the E_{CO_2} , leading the cost per tonne of CO₂ avoided being much

higher than for other solids concentrations (Figure 4.6-b). Note that E_{CO_2} also depends upon X_M . In Figure 4.6-b, values of $X_{Mg} < 50\%$ for a 5% solid concentration is not shown as the corresponding E_{CO_2} values are negative. Higher dissolution extent provide more heat the mineral carbonation reactions and reduce the heat exchange duty and costs. Conversely lower solid concentrations need to be regarded with care even when the water is recycled as this dilutes the heat of reactions and increases the equipment size and the exchanged duty.

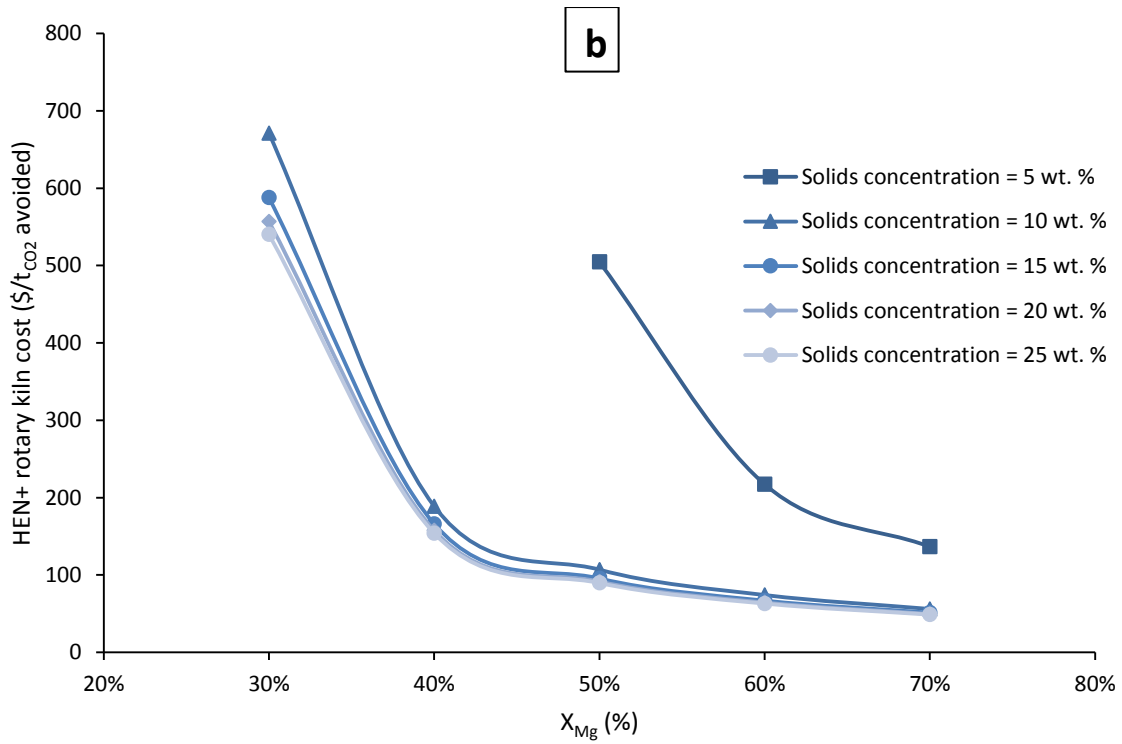
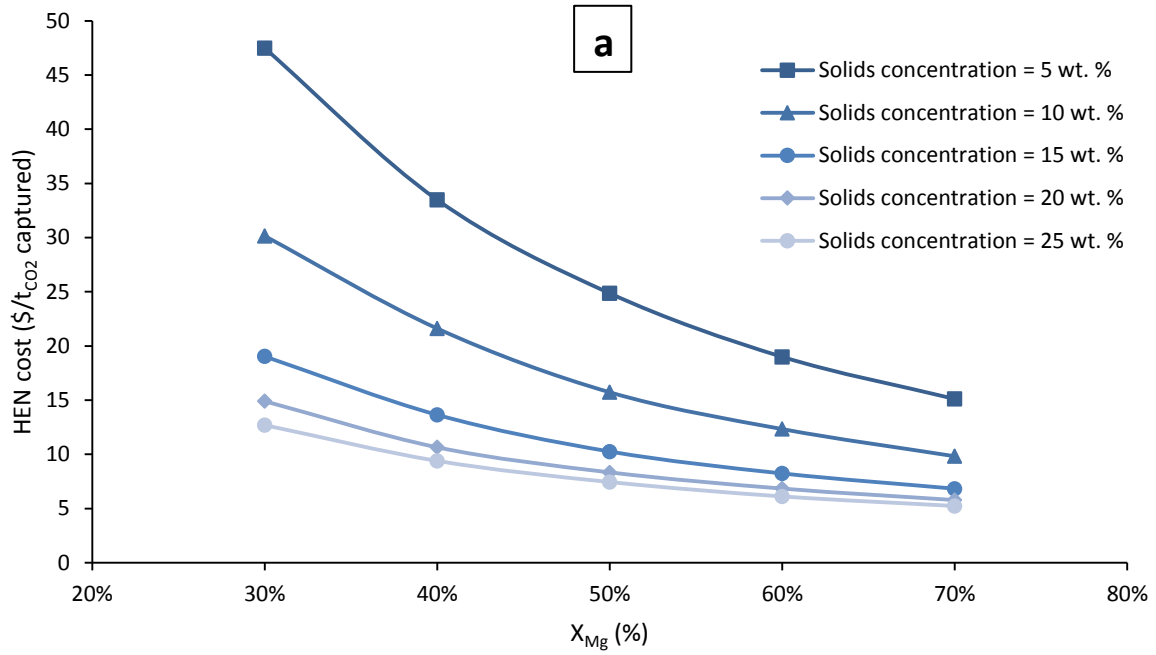


Figure 4.6 Effect of dissolution extent (X_{Mg}) and solids concentration on the heat exchanger network (HEN) (a) and on the system “heat exchanger network+ rotary kiln” (b)

4.5 Sensitivity analysis

The uncertainty behind the costs and the solids heat transfer coefficients in solid-fluid heat exchangers together with the activated serpentine heat capacity was already stated above. Therefore, a sensitivity analysis is performed to evaluate the impact of these uncertainties on the total normalized cost of the HEN per tonne of CO₂ captured (Figure 4.7). The base case is defined as the costs of the optimized HEN detailed in Section 4.3 with a serpentine preheating temperature of 400°C.

Increasing the solids heat transfer coefficient beyond the base case value does not seem to have an impact effect on the overall costs of the HEN (Figure 4.7). This is because the reverse value of the overall heat exchange resistance is the sum of respectively the reverse value of the solids and fluid heat transfer coefficients. The exchanger B1 contributes to about 87% of the capital costs of the solid-fluid heat exchangers in the HEN. Nevertheless, the overall heat exchange resistance in this exchanger is limited by the fluid side heat transfer coefficient. This is why very little improvement is made when the solids heat transfer coefficient is increased. Still, when this is reduced as compared to the base case scenario, the costs are affected (Figure 4.7). This is because the overall heat transfer coefficients of exchanger B2 and B3 (Figure 4.4) are limited by the solid heat transfer coefficient. On the other hand, a linear change in the HEN cost as a function of the bulk flow heat exchanger cost is seen, which is influenced mainly by the exchanger B1 that represents 39% of the HEN capital costs in the base case. This contribution will vary from 15% on the lowest value considered (-75%) to 65% on the highest one (+300%). This gives further information for eventual replacement of the exchanger B1 by a cyclone heat recovery system as suggested earlier.

The activated serpentine heat capacity was varied in a smaller range ($\pm 25\%$) to keep realistic figures (Figure 4.7). The highest value considered here corresponds approximately to the heat capacity of serpentine. Any variation in this parameter impacts the amount of energy recovered from the solid in exchanger B2 (and to a less extent in exchanger B3 as well, see Figure 4.4). Therefore, the system adjusts by exchanging less or more heat from exchanger H1 (Figure 4.4). Still, as the uncertainty on this parameter is smaller as compared to the others, the effect of activated serpentine heat capacity on the overall costs of the HEN are less important.

On the other side, this study considered that cooling water would be provided at a constant temperature of 10°C (Table 3.4). Nevertheless, depending on the season, cooling towers would be able to provide water at temperatures ranging from an average of 1°C (-90% from the base case) to 30°C ($+200\%$ from the base case) in the Quebec region (Current Results: weather and science facts, 2017; MDDELCC, 2018; Towler & Sinnott, 2012a). Therefore and to evaluate the uncertainty this might have on the heat integration strategy, the sensitivity analysis incorporated the cooling water inlet temperature. Figure 4.7 shows that below 12.5°C , the cooling water inlet temperature has almost no effect on the costs. However, these increase rapidly beyond this temperature. This is partly explained by the heat exchange driving force decreasing inside coolers (Figure 4.4). However and more importantly, expensive refrigerant usage (Table 3.4) becomes mandatory to meet the process constraints for the dissolution temperature. Two solutions could be suggested to overcome this important increase in cost: First, asbestos tailings mines generally have open pits where cold water is trapped with a constant temperature 6°C all over the year. This could be used instead of cooling water. In case this where this is not possible, the second

option would be to optimize the dissolution operation to cope with the regional and seasonal ambient temperatures.

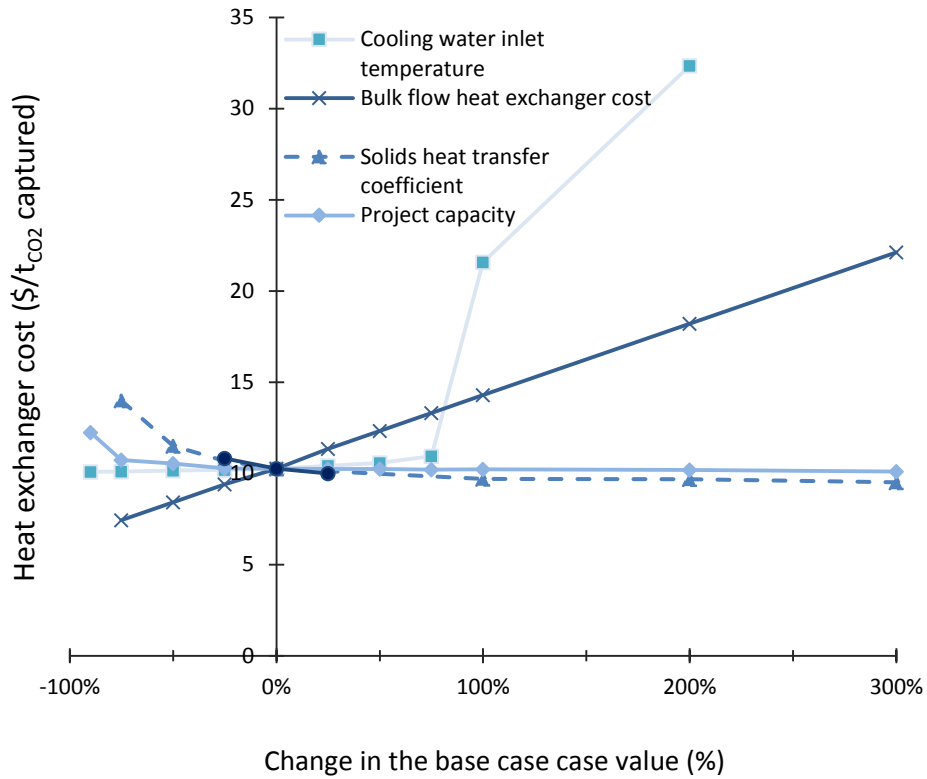


Figure 4.7 Sensitivity analysis showing the change in the total normalized cost per tonne of CO₂ captured versus the change in the base case value (the optimized heat exchanger network as defined in Section 4.3)

5 CONCLUSION

In this study, serpentine preheating temperature optimization coupled with process heat integration was applied for the first time on a mineral carbonation process. This resulted in reducing the heat demand by 16% as compared to a previous study on the same process (Pasquier *et al.*, 2016). The overall heat demand is 5.6 GJ/t_{CO2} captured or 11.7 GJ/t_{CO2} avoided. The process heat demand was only required for serpentine activation operations as heat integration allowed to cover the remaining heat demand. Consequently, this value corresponds to 0.86 GJ/t_{rock}. As a comparison, Balucan *et al.*, (2013) suggested that the minimum value for such application would be 0.57 GJ/t_{rock}. In this study, it was explained that the difference was attributed to several factors including that they considered a possible solid-solid heat exchange which was discarded here for limited application. This allowed then to cover 80% of the serpentine sensitive heat as the solid was preheated to 550°C. In this study, the optimum value obtained was 400°C as the serpentine was preheated from the rotary kiln flue gas.

Heat integration was performed with pinch analysis. The ΔT_{\min} was shown to have an important effect on the heat integration as it affected the amount of recoverable heat from the most important source of waste heat in the process which is the precipitation solution. The optimum value was found to below or equal to 5°C.

The dissolution extent and solid concentration in the dissolution operation were found to have important impact on the heat integration strategy and costs. Lower dissolution extents and solids concentrations increase the costs of the heat exchanger network as the heat released during the precipitation and dissolution reactions is respectively reduced and absorbed by the excess water.

Besides, very low solids concentration might lead to significant bad impacts as the process waste heat would become insufficient to cover all the process requirements. Therefore, water usage should be considered with care for mineral carbonation applications.

As limited data were available concerning the cost and heat exchange coefficient of solids in solid-fluid heat exchangers, a sensitivity analysis was operated to evaluate the uncertainty on the heat integration strategy. This gave additional information regarding possible replacement of some solid-heat exchangers by a cyclone heat recovery system for example. The uncertainty behind the activated serpentine heat capacity was also evaluated and was found to have very limited impact.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by This work was financially supported by Les Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies en équipe de 190542. References and screen images from Aspen Plus® are reprinted with permission from Aspen Technology, Inc. AspenTech®, Aspen Plus® Aspen ONE®, and the AspenTech leaf logo are trademarks of Aspen Technology, Inc. All rights reserved.

REFERENCES

- Amiri A & Vaseghi MR (2015) Waste heat recovery power generation systems for cement production process. *IEEE Transactions on Industry Applications* 51(1):13-19.
- Aspen Technology I (2010) Property Method Descriptions. *Aspen Physical Property System* Aspen Technology, Inc., Cambridge, MA. p 127-130, 169-172.
- Aspen Technology I (2015) Heat integration- Pinch analysis. *Aspen Energy Analyzer Reference Guide*, Aspen Technology, Inc., Bedford USA. p 3-18.
- Balucan RD, Dlugogorski BZ, Kennedy EM, Belova IV & Murch GE (2013) Energy cost of heat activating serpentinites for CO₂ storage by mineralization. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17:225-239.
- Benhelal E, Rashid MI, Rayson MS, Brent GF, Oliver T, Stockenhuber M & Kennedy EM (2019) Direct aqueous carbonation of heat activated serpentine: Discovery of undesirable side reactions reducing process efficiency. *Applied Energy* 242:1369-1382.
- Benhelal E, Rashid MI, Rayson MS, Prigge J-D, Molloy S, Brent GF, Cote A, Stockenhuber M & Kennedy EM (2018) Study on mineral carbonation of heat activated lizardite at pilot and laboratory scale. *Journal of CO₂ Utilization* 26:230-238.
- Benson S, Srinivasachar S, Laudal D & Browsers B (2014) Evaluation of Carbon Dioxide Capture From Existing Coal Fired Plants by Hybrid Sorption Using Solid Sorbents. (Univ. of North Dakota, Grand Forks, ND (United States)).
- Bonfils B, Julcour-Lebigue C, Guyot F, Bodéan F, Chiquet P & Bourgeois F (2012) Comprehensive analysis of direct aqueous mineral carbonation using dissolution enhancing organic additives. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 9:334-346.
- Correia MJM, Pasquier LC, Blais JF, Illiuta M & Mercier G (2016) L'influence de la température sur la précipitation des carbonates de magnésium et son impact sur le bilan du carbone dans un procédé de séquestration de CO₂. *Journée des Sciences de la Terre et de Environnement* (Quebec, Québec, Canada, 18 mars 2016).
- Current Results: weather and science facts (2017) *Average Annual Humidity at Canadian Cities.*

<https://www.currentresults.com/Weather/Canada/Cities/humidity-annual-average.php> (7 Juillet 2017)

- Dlugogorski BZ & Balucan RD (2014) Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31:353-367.
- Dong R, Zhang Z, Lu H & Yu Y (2012) Recovery of waste heat in cement plants for the capture of CO₂. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 6(1):104-111.
- Du Breuil C, César-Pasquier L, Dipple G, Blais J-F, Iliuta MC & Mercier G (2019a) Mineralogical Transformations of Heated Serpentine and Their Impact on Dissolution during Aqueous-Phase Mineral Carbonation Reaction in Flue Gas Conditions. *Minerals* 9(11):680.
- Du Breuil C, Pasquier LC, Dipple G, Blais J-F, Iliuta MC & Mercier G (2019b) Impact of particle size in serpentine thermal treatment: Implications for serpentine dissolution in aqueous-phase using CO₂ in flue gas conditions. *Applied Clay Science* 182:105286.
- Ebrahim M & Kawari A (2000) Pinch technology: an efficient tool for chemical-plant energy and capital-cost saving. *Applied Energy* 65(1):45-49.
- EIA (2019) *U.S. Energy Information Administration, Natural Gas Prices- Price of exports by pipelines.*
https://www.eia.gov/dnav/ng/ng_pri_sum_a_EPG0_PNP_DMcf_a.htm
- Erlund R, Koivisto E, Fagerholm M & Zevenhoven R (2016) Extraction of magnesium from four Finnish magnesium silicate rocks for CO₂ mineralization—part 2: Aqueous solution extraction. *Hydrometallurgy*
<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.07.004>.
- Fagerlund J, Nduagu E, Romão I & Zevenhoven R (2012) CO₂ fixation using magnesium silicate minerals part 1: Process description and performance. *Energy* 41(1):184-191.
- Farhang F, Oliver TK, Rayson M, Brent G, Stockenhuber M & Kennedy E (2016) Experimental study on the precipitation of magnesite from thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal* 303:439-449.

- Farhang F, Rayson M, Brent G, Hodgins T, Stockenhuber M & Kennedy E (2017) Insights into the dissolution kinetics of thermally activated serpentine for CO₂ sequestration. *Chemical Engineering Journal* 330:1174-1186.
- Gadikota G (2016) Commentary: Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Frontiers in Energy Research* 4(21).
- Garrett D (1989) Appendix 1: Equipment Cost Estimates. *Chemical Engineering Economics*, Reinhold VN (Édit.) New York, USA. p 288.
- Giannoulakis S, Volkart K & Bauer C (2014) Life cycle and cost assessment of mineral carbonation for carbon capture and storage in European power generation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 21:140-157.
- 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.
- Hariharan S, Leopold C, Werner MR & Mazzotti M (2017) A Two-step CO₂ Mineralization Process. *Energy Procedia* 114:5404-5408.
- Hariharan S & Mazzotti M (2017) Growth kinetics of synthetic hydromagnesite at 90 °C. *Crystal Growth & Design* 17(1):317-327.
- Hariharan S, Reppmann-Werner M & Mazzotti M (2016) Dissolution of dehydroxylated lizardite at flue gas conditions: III. Near-equilibrium kinetics. *Chemical Engineering Journal* 298:44-54.
- Hariharan S, Werner M, Hänchen M & Mazzotti M (2014) Dissolution of dehydroxylated lizardite at flue gas conditions: II. Kinetic modelling. *Chemical Engineering Journal* 241:314-326.
- 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.
- Kemp IC (2011) Threshold problems. *Pinch analysis and process integration: a user guide on process integration for the efficient use of energy*, Elsevier Butterworth Heinemann, Oxford, Great Britain, 2nd Ed. p 54-56.
- Kidnay AJ, Parrish WR & McCartney DG (2011) Overview of the Natural Gas Industry *Fundamentals of natural gas processing*, CRC press, New York, US. p 16.

- Koivisto E, Fagerholm M & Zevenhoven R (2016) Extraction of magnesium from four Finnish magnesium silicate rocks for CO₂ mineralization - Part 1: Thermal solid/solid extraction. *Hydrometallurgy* (166):222-228.
- Lackner KS, Butt DP & Wendt CH (1997) Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management* 38, Supplement:S259-S264.
- Li SQ, Ma LB, Wan W & Yao Q (2005) A Mathematical Model of Heat Transfer in a Rotary Kiln Thermo-Reactor. *Chemical engineering & technology* 28(12):1480-1489.
- Loh H, Lyons J & White III CW (2002) Process equipment cost estimation, final report. (National Energy Technology Lab., Pittsburgh, West Virginia, USA), p 43.
- Madlool NA, Saidur R, Hossain MS & Rahim NA (2011) A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(4):2042-2060.
- McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Diefenbacher J, Béarat H & Wolf G (2004) Exploration of the Role of Heat Activation in Enhancing Serpentine Carbon Sequestration Reactions. *Environmental Science & Technology* 38(24):6897-6903.
- Ministère du Développement durable de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (2018) *Normales climatiques du Québec 1981-2010*. <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/climat/normales/index.asp>
- Mostafa ATMG, Eakman JM, Montoya MM & Yarbrow SL (1996) Prediction of Heat Capacities of Solid Inorganic Salts from Group Contributions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35(1):343-348.
- Mouedhen I, Kemache N, Pasquier L-C, Cecchi E, Blais J-F & Mercier G (2017) Effect of pCO₂ on direct flue gas mineral carbonation at pilot scale. *Journal of Environmental Management* 198:1-8.
- Nafsun AI, Herz F, Specht E, Scherer V & Wirtz S (2016) Heat Transfer Experiments in a Rotary Drum for a Variety of Granular Materials. *Experimental Heat Transfer* 29(4):520-535.
- O'Connor W, Dahlin D, Rush G, Gerdemann S & Nilsen D (2005) Aqueous mineral carbonation: Final report. in *Albany Research Center (ARC) Albany, Oregon, US*, p 1-19.

- Park A-HA & Fan L-S (2004) CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 59(22):5241-5247.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied Geochemistry* 50:66-73.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) Reaction Mechanism for the Aqueous-Phase Mineral Carbonation of Heat-Activated Serpentine at Low Temperatures and Pressures in Flue Gas Conditions. *Environmental Science & Technology* 48(9):5163-5170.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50:147-157.
- Polley G & Haslego C (2002) Using plate exchangers in heat recovery networks. *Chemical engineering progress* 98(10):48-51.
- Romão I, Nduagu E, Fagerlund J, Gando-Ferreira LM & Zevenhoven R (2012) CO₂ fixation using magnesium silicate minerals. Part 2: Energy efficiency and integration with iron-and steelmaking. *Energy* 41(1):203-211.
- Sanna A, Dri M & Maroto-Valer M (2013) Carbon dioxide capture and storage by pH swing aqueous mineralization using a mixture of ammonium salts and antigorite source. *Fuel* 114:153-161.
- Sinnott RK (2005) Chemical engineering design. *Coulson & Richardson's chemical engineering*, Elsevier, Oxford, UK, 4 Ed Vol 6. p 111-127.
- Sutherland N (2015) Innovative cooling solution for biosolids. in *20th European Biosolids & Organic Resources Conference & Exhibition* Alberta, Canada).
- Tebbiche I, Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F & Kentish S (2019) Thermally activated serpentine leaching under flue gas conditions in a bubble column reactor operated at ambient pressure and temperature. *Submitted to Hydrometallurgy*.
- Towler G & Sinnott RK (2012a) Utilities and Energy Efficient Design- Cooling water. *Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design*, Elsevier, Oxford, UK. p 110-112.

- Towler G & Sinnott RK (2012b) Utilities and Energy Efficient Design- Water. *Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design*, Elsevier, Oxford, UK. p 115.
- Valiani S, Tahouni N & Panjeshahi MH (2017) Optimization of pre-combustion capture for thermal power plants using Pinch Analysis. *Energy* 119:950-960.
- Varbanov PS, Fodor Z & Klemeš JJ (2012) Total Site targeting with process specific minimum temperature difference (ΔT_{min}). *Energy* 44(1):20-28.
- Vorrias I, Atsonios K, Nikolopoulos A, Nikolopoulos N, Grammelis P & Kakaras E (2013) Calcium looping for CO₂ capture from a lignite fired power plant. *Fuel* 113:826-836.
- Wang F, Dreisinger DB, Jarvis M & Hitchins T (2018) The technology of CO₂ sequestration by mineral carbonation: current status and future prospects. *Canadian Metallurgical Quarterly* 57(1):46-58.
- Weber JN & T.Greer R (1965) Dehydration of Serpentine : Heat of Reaction and Reaction Kinetics at $p_{H_2O} = 1$ Atm. *American Mineralogist* 50(450-64).
- Werner M, Hariharan S & Mazzotti M (2014) Flue gas CO₂ mineralization using thermally activated serpentine: from single- to double-step carbonation. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(45):24978-24993.
- Woods DR (2007) Dryers. *Rules Of Thumb In Engineering Practice*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany. p 151-158.
- Xiang B, Zhang M, Yang H & Lu J (2016) Prediction of Acid Dew Point in Flue Gas of Boilers Burning Fossil Fuels. *Energy & Fuels* 30(4):3365-3373.
- Yang W-C & Hoffman J (2009) Exploratory Design Study on Reactor Configurations for Carbon Dioxide Capture from Conventional Power Plants Employing Regenerable Solid Sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(1):341-351.
- 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.
- Ziegler WH (2011) The Role of Heat Exchangers In Post-Combustion CO₂ Capture *Spring Meeting & 7th Global Congress on Process Safety*. (Chicago, Illinois, US, 2011) AIChE.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Details about the different flowsheets in Aspen Plus[®] used to perform material and energy balances for the case where serpentine was preheated to 400°C are given here. The different streams information are also included.

Size reduction section

The flowsheet used in Aspen Plus[®] to simulate the size reduction unit is shown in Figure 1 while Table 1 indicates the streams information. Note that the temperature was assumed constant all around the size reduction process.

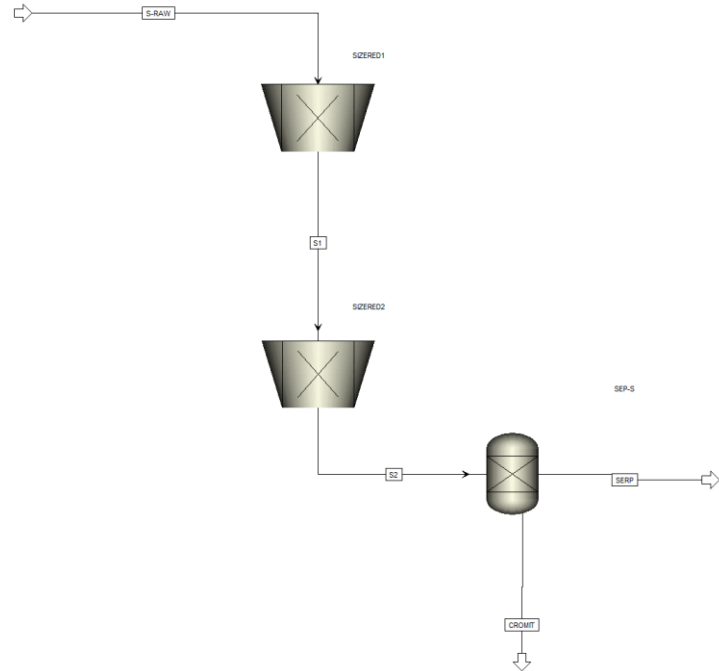


Figure 1 Size reduction flowsheet in Aspen Plus model

Table 1 Size reduction flowsheet streams information (Figure 1)

Stream	State	T °C	D ₈₀ mm	Flow Kg	Composition	
					Component	Fraction (w/w)
S-RAW	Solid	22	100	180 000	Fe ₃ O ₄ Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	10% 90%
S1	Solid	22	12.5	180 000	Fe ₃ O ₄ Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	10% 90%
S2	Solid	22	0.04	180 000	Fe ₃ O ₄	10%

					$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	90%
SERP	Solid	22	0.04	159 124	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	100%
CRMT	Solid	22	0.04	20 876	Fe_3O_4	100%

Thermal activation section

The flowsheet used in Aspen Plus[®] to simulate the heat activation unit is shown in Figure 2 while Table 2 indicates the streams information. FORTRAN codes were written to adjust the heat (Natural gas and air flows) required within the combustion chamber of the rotary kiln as a function of the serpentine preheat temperature.

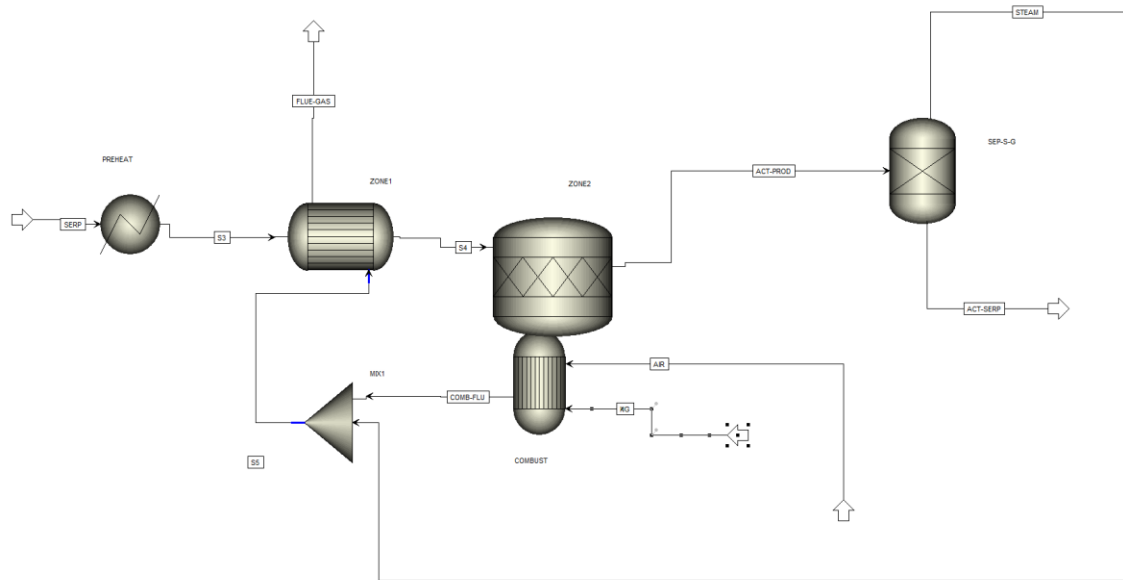


Figure 2 Thermal activation flowsheet in Aspen Plus model

Table 2 Thermal activation flowsheet streams information (Figure 2)

Stream	State	T	p	Flow	Composition	
		°C	mm		Kg	Component
SERP	Solid	22		90 000	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	100%
S3	Solid	400		90 000	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	100%
S4	Solid	665		90 000	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂)	12.2% 87.8%
ACT-SERP	Solid	670		79 702	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	12.2%

					(MgO) ₃ (SiO ₂)	87.8%
STEAM	Vapor	670	1.013	10 438	H ₂ O	100%
AIR	Gas	22	1.1	122 346	N ₂ O ₂	76.7% 23.3%
NG	Gas	22	1.1	2 954	CH ₄ C ₂ H ₆ N ₂	92.9% 5.4% 1.7%
COMB- PRO	Gas	670	1.013	125 299	H ₂ O CO ₂ N ₂ O ₂	5.1% 6.3% 74.9% 13.5%
GAZ-MIX	Gas	670	1.013	135 737	H ₂ O CO ₂ N ₂ O ₂	12.4% 5.9% 69.2% 12.5%
FLUE-GAS	Gas	450	1.013	135 737	H ₂ O CO ₂ N ₂ O ₂	12.4% 5.9% 69.2% 12.5%

Dissolution section

The flowsheet used in Aspen Plus[®] to simulate serpentine dissolution unit is shown in Figure 3 while Table 3 indicates the streams information. To simplify the flowsheet reading, distinction can be made based on the color code: Gas streams (grey), liquid streams (blue), black streams (slurry) and red streams (solid).

Note that B1, B2, B3, B4, B5 and B6 are the six dissolution blocks (Hierarchy within the flowsheet). An example of dissolution block (B1) is given in next Figure 4 together with its streams information (table 4). As this can be seen in Figure 4, SEP1 unit was used to separate the non-reactive N₂ from the rich CO₂ flue gas. This is because for unknown reasons, which are related to the thermodynamic equilibrium calculation with the selected SOLIDS method, N₂ was found to absorb into the solution. This led to significant errors within the temperature calculations as the heat of absorption caused important errors. Exchanger HEX-1 was used to homogenize the reaction product upon exit.

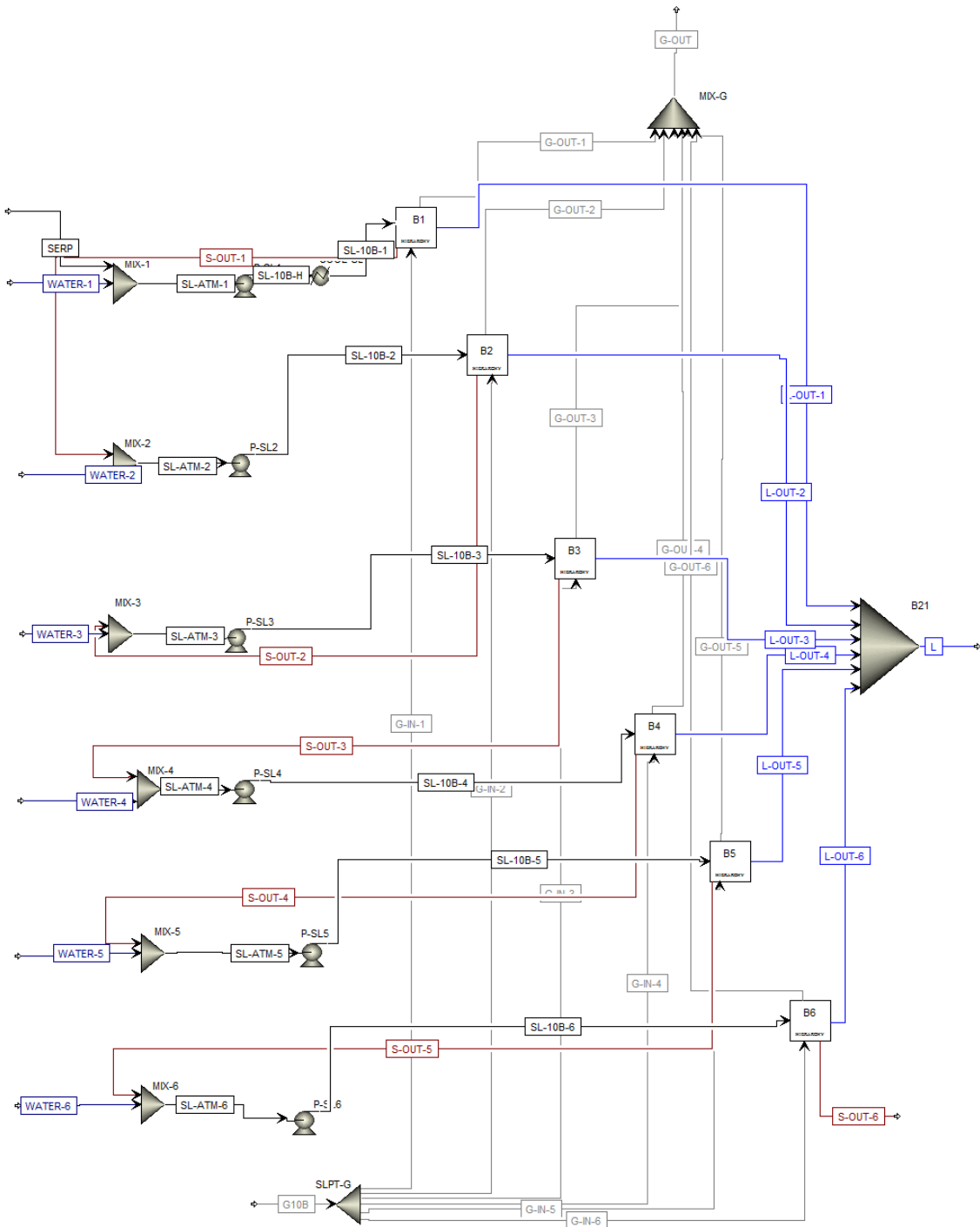


Figure 3 Dissolution flowsheet in Aspen Plus model

Table 3 Streams information of the dissolution flowsheet (Figure 3)

Stream	State	T °C	p mm	Flow Kg	Composition	
					Component	Fraction (w/w)
Water 1	Liquid	22	1.013	530415	H ₂ O	100%
Water 2	Liquid	22	1.013	497988	H ₂ O	100%
Water 3	Liquid	22	1.013	461814	H ₂ O	100%
Water 4	Liquid	22	1.013	433869	H ₂ O	100%
Water 5	Liquid	22	1.013	391326	H ₂ O	100%
Water 6	Liquid	22	1.013	377439	H ₂ O	100%
ACT-SERP	Solid	60	-	79 702	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂)	12.2% 87.8%
S-OUT-1	Solid	26.1	-	74 698	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂) SiO ₂	11.5% 82.3% 6.3%
S-OUT-2	Solid	27.5	-	69 272	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂) SiO ₂	10.7% 76.6% 12.7%
S-OUT-3	Solid	26.1	-	65 080	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂) SiO ₂	10.% 72.5% 17.4%
S-OUT-4	Solid	28.2	-	58 699	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂) SiO ₂	9.2% 66.2% 24.6%
S-OUT-5	Solid	24.2	-	56 616	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂) SiO ₂	8.9% 64.1% 26.9%
S-OUT-6	Solid	23.2	-	56616	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂) SiO ₂	8.8% 63.1% 28.1%
G10 B	Gas	22	11.5	222941	CO ₂ N ₂ O ₂	18.2% 77.8% 4.0%
G-IN-1	Gas	26.1	11.5	43913	CO ₂ N ₂ O ₂	18.2% 77.8% 4.0%
G-IN-2	Gas	27.5	11.5	41228	CO ₂ N ₂	18.2% 77.8%

					O ₂	4.0%
G-IN-3	Gas	26.1	11.5	38234	CO ₂ N ₂ O ₂	18.2% 77.8% 4.0%
G-IN-4	Gas	28.2	11.5	35920	CO ₂ N ₂ O ₂	18.2% 77.8% 4.0%
G-IN-5	Gas	24.2	11.5	32398	CO ₂ N ₂ O ₂	18.2% 77.8% 4.0%
G-IN-6	Gas	23.2	11.5	31248	CO ₂ N ₂ O ₂	18.2% 77.8% 4.0%
G-OUT-1	Gas	26.1	1.013	33854	CO ₂ N ₂ O ₂	3.7% 90.0% 5.3%
G-OUT-2	Gas	27.5	1.013	32379	CO ₂ N ₂ O ₂	5.5% 89.3% 5.2%
G-OUT-3	Gas	26.1	1.013	32027	CO ₂ N ₂ O ₂	11.4% 83.7% 4.9%
G-OUT-4	Gas	28.2	1.013	29737	CO ₂ N ₂ O ₂	10,3% 84,7% 5,0%
G-OUT-5	Gas	24.2	1.013	27247	CO ₂ N ₂ O ₂	11,7% 83,4% 4,9%
G-OUT-6	Gas	23.2	1.013	28325	CO ₂ N ₂ O ₂	18,1% 77,3% 4,5%
G-OUT	Gas	26.1	1.013	183568	CO ₂ N ₂ O ₂	9.8% 85.2% 5.0%
L-OUT-1	Liquid	26.1	1.013	545644	H ₂ O MgO H ₂ CO ₃	97,2% 0,9% 1,9%
L-OUT-2	Liquid	27.5	1.013	511952	H ₂ O MgO H ₂ CO ₃	97,3% 0,9% 1,8%
L-OUT-3	Liquid	26.1	1.013	471601	H ₂ O	97,9%

					MgO H ₂ CO ₃	0,7% 1,4%
L-OUT-4	Liquid	28.2	1.013	445045	H ₂ O MgO H ₂ CO ₃	97,5% 1,1% 1,5%
L-OUT-5	Liquid	24.2	1.013	398124	H ₂ O MgO H ₂ CO ₃	98,3% 0,4% 1,4%
L-OUT-6	Liquid	23.2	1.013	381201	H ₂ O MgO H ₂ CO ₃	99,0% 0,2% 0,8%
L-OUT	Liquid	26.1	1.013	2753568	H₂O MgO H₂CO₃	97,8% 0,7% 1,5%

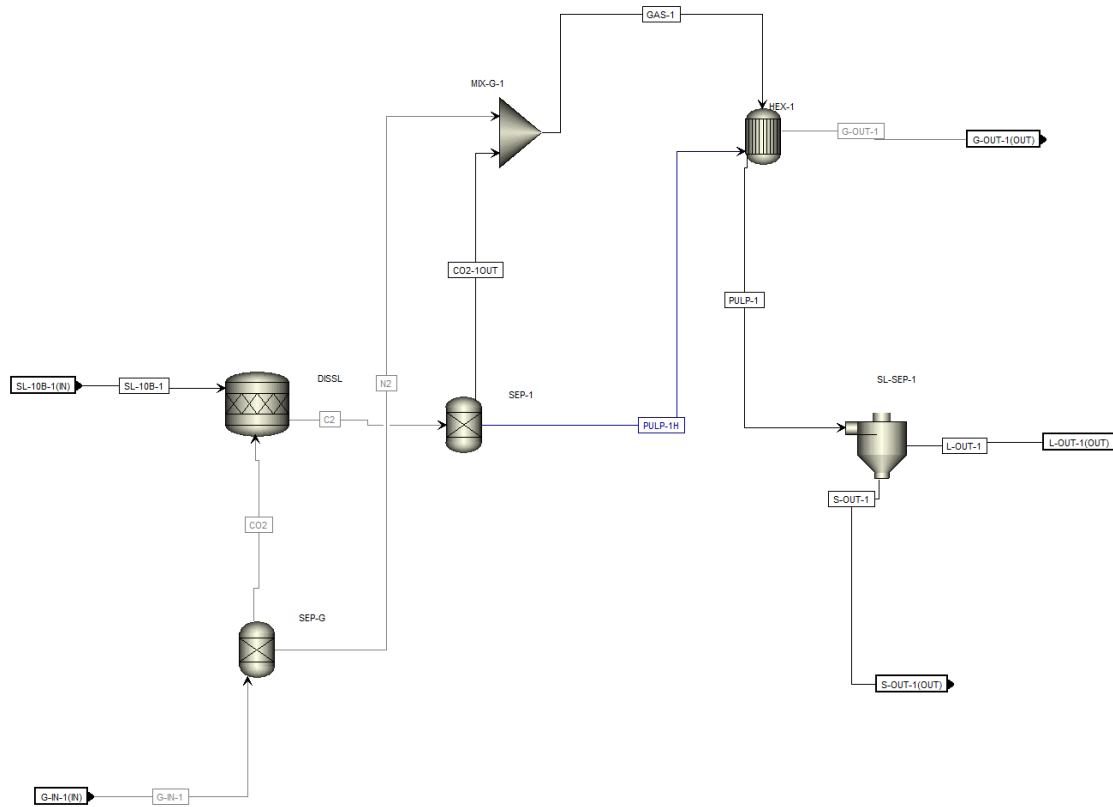


Figure 4 Dissolution Block B1 detailed flowsheet in Aspen Plus

Table 4 Streams information of the dissolution block B1 (Figure 4)

Stream	State	T	p	Flow	Composition	
					Component	Fraction (w/w)
SL-10B-1	Slurry	22	11.5	610 117	H ₂ O Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂)	86.9% 1.6% 11.5%
G-IN-1	Gas	22	11.5	43 913	CO ₂ N ₂ O ₂	18.2% 77.8% 4.0%
CO2	Gas	22	11.5	1 756	CO ₂	100%
N2	Gas	22	11.5	42 157	N ₂ O ₂	96.0% 4.0%
G-OUT-1	Gas	26.1	1.013	33854	CO ₂ N ₂	3.7% 90.0%

					O ₂	5.3%
S-OUT-1	Solid	26.1	-	74 698	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ (MgO) ₃ (SiO ₂) SiO ₂	11.5% 82.3% 6.3%
L-OUT-1	Liquid	26.1	1.013	545644	H ₂ O MgO H ₂ CO ₃	97,2% 0,9% 1,9%

Precipitation section

The flowsheet used in Aspen Plus[®] to simulate the precipitation unit is shown in Figure 5 while

Table 5 indicates the streams information.

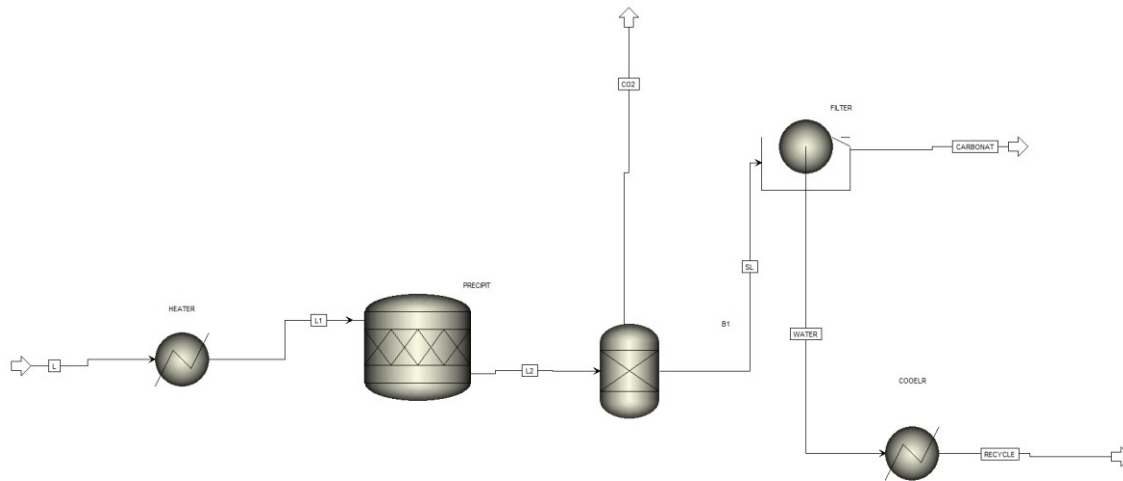


Figure 5 Precipitation flowsheet in Aspen Plus[®]

Table 5 Streams information of the precipitation flowsheet (Figure 5)

Stream	State	T °C	p bar	Flow Kg	Composition	
					Component	Fraction (w/w)
L-OUT	Liquid	26.1	1.013	2 753 568	H ₂ O MgO H ₂ CO ₃	97,8% 0,7% 1,5%
L1	Liquid	90	1.013	2753568	H ₂ O MgO H ₂ CO ₃	97,8% 0,7% 1,5%

CO2	gas	91.9	1.013	23997	CO ₂	100%
CARBONAT	Solid	91.9	1.013	49 012	Hydromag- Nesite H ₂ O	83.3% 17.7%
RECYCLE	Liquid	91.9	1.013	2 745 397	H ₂ O	100%
Purge	-	-	-	1956	MgO	100%

Drying section

The flowsheet used in Aspen Plus[®] to simulate the drying unit is shown in Figure 6 while Table 6 indicates the streams information.

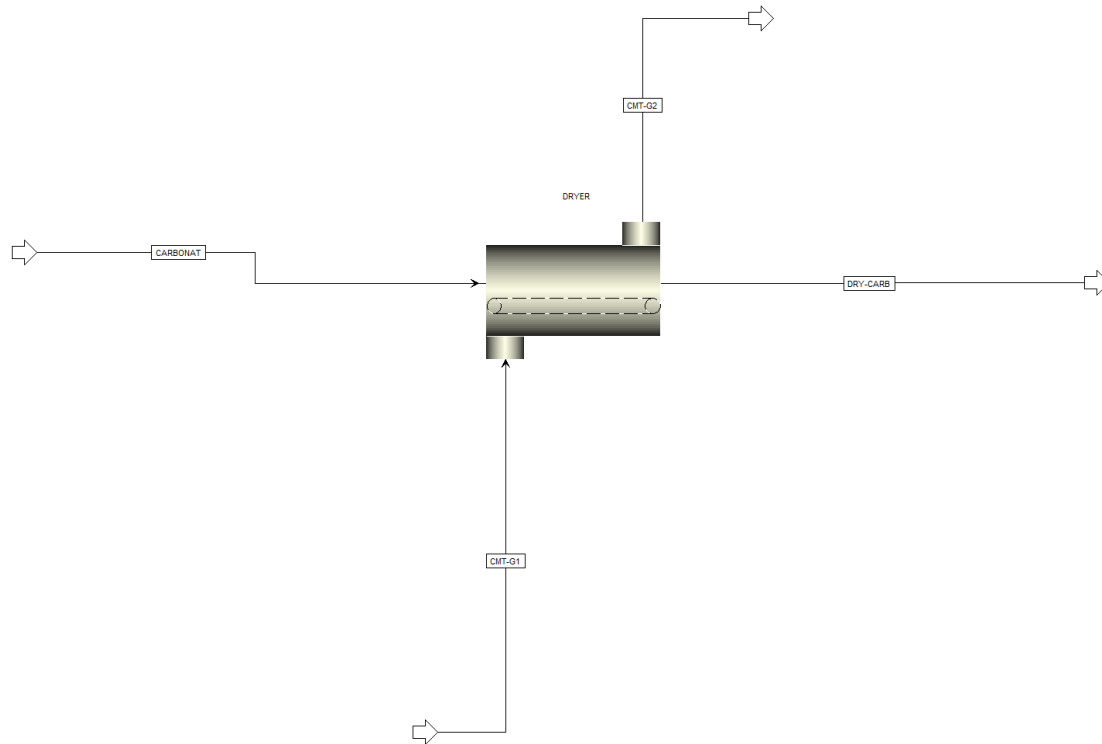


Figure 6 Drying flowsheet in Aspen Plus[®]

Table 6 Streams information of the drying flowsheet[®]

Stream	State	T °C	p mm	Flow Kg	Component	Fraction (w/w)
CARBONAT	Solid	91.9	-	49 012	Hydromag- Nesite H ₂ O	83.3% 17.7%
DRY-CARB	Solid	91.9	-	41 660	Hydromag- Nesite H ₂ O	98% 2%

CMT-G1	Gas	340	1.013	222 941	CO ₂ N ₂ O ₂	18.2% 77.8% 4.0%
CMT-G2	Gas	240	0.85	230 293	CO ₂ N ₂ O ₂ H ₂ O	18.2% 77.8% 4.0%

ARTICLE 3

AN ECONOMIC MODEL AS A COST PREDICTION TOOL FOR MINERAL CARBONATION OF SERPENTINE

AN ECONOMIC MODEL AS A COST PREDICTION TOOL FOR MINERAL CARBONATION OF SERPENTINE

Ilies Tebbiche*, Louis-César Pasquier*, Guy Mercier*, Jean-François Blais*, Sandra
Kentish**

*Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau, Terre et Environnement),
Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Québec G1K 9A9, Canada

** Department of Chemical and Biomolecular Engineering, The University of Melbourne,
Parkville, Victoria 3010, Australia

Article en préparation

RÉSUMÉ

L'effet de certains paramètres procédés incluant la concentration de la serpentine, le taux d'avancement de la réaction de dissolution, le temps de réaction et le captage du CO₂ sur le coût de la carbonatation minérale avec la serpentine activée thermiquement en phase aqueuse a été étudié. Une usine avec une capacité de 100 tonnes de roche par heure opérée selon les conditions du procédé en cours de développement à l'Institut national de la recherche scientifique (INRS) a été considérée. Deux voies de procédé ont notamment été explorées. Dans la première, la dissolution de la serpentine est opérée sous une pression relative de 10,5 b dans des réacteurs agités, tandis que pour la deuxième, elle se déroule sous pression atmosphérique dans des colonnes à bulles.

Selon les conditions opératoires, les coûts variaient de 180 à plus de 3000 \$ par tonne de CO₂ évitée. Sous des conditions similaires, la dissolution atmosphérique permet de réaliser des économies de 22% lorsqu'un gaz dilué (18,2% de CO₂) était utilisé. De manière générale, le captage du CO₂ et la dilution du solide (utilisation d'eau) sont associés à une augmentation des coûts. Cependant, une amélioration du taux d'avancement de la réaction de dissolution pourrait rendre ces opérations globalement viables. Un modèle prédictif basé sur les paramètres opératoires du procédé comme intrants a été développé pour permettre une comparaison plus rapide et efficace entre les différents scénarios. Ce modèle pourrait également servir à déterminer le taux d'avancement de dissolution minimale additionnel nécessaire afin que la dilution ou le captage deviennent économiquement justifiables. Le modèle économique est donc

un outil intéressant d'aide à la décision et la méthodologie de son développement pourrait être exploitée pour d'autres applications.

Mots-clés : Carbonisation minérale; modélisation économique; serpentine; capture de CO₂.

ABSTRACT

The effect of key process parameters including serpentine concentration and dissolution extent, reaction time and CO₂ capture on activated serpentine aqueous mineral carbonation was investigated. A plant capacity of 100 tonne of rocks per hour was considered based on the process under development at the Institut National de la recherche scientifique (INRS) was considered. Two process routes were simultaneously investigated. For the first, serpentine dissolution occurred under 10.5 b gauge pressure in agitated reactors while for the second it occurred under atmospheric pressure in bubble columns.

The process costs ranged from 180 to more than 3000 \$ per tonne of CO₂ avoided. Under similar conditions, dissolution at atmospheric pressure led to 22% costs savings when diluted flue gas (18.2% CO₂) was used. Globally, CO₂ capture and solids concentration were associated with an additional cost penalty. A trade-off situation might occur between improved material reactivity and water usage as the solids concentration changes. A cost predictive model based on the input process parameters was developed allowing faster and efficient comparison between different process scenarios. This can be used to determine under which constraints of additional dissolution extent, the material dilution or CO₂ capture can become economically justified. Hence, this model is an important decision tool for the process studied here while its development methodology could be used for other applications.

Keywords: Mineral carbonation; process economic modelling; serpentine; CO₂ capture.

NOMENCLATURE

\$	US Dollars
a	Model parameter
\bar{a}	Ionic activity
CAPEX	Total Investment costs (M\$)
C_{Mg}^{in}	Inlet Mg concentration in the precipitation reactor (mol/m ³)
C_{Mg}^{out}	Outlet Mg concentration in the precipitation reactor (mol/m ³)
D	Equipment capital cost constant
E	Equipment capital cost constant
Ea	Activation energy (kJ/mol)
I	Ionic strength (mol/L)
ISBL	Plant installation costs
k	Hydromagnesite precipitation reaction rate constant (mol/cm ² -h)
K_s	hydromagnesite solubility product constant
kt	Thousand metric tonne
kWh	kilowatt hour
M	Million
m	Meter
MDDELCC	Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques
m_{hmgs}	Hydromagnesite crystals mass (mol/m ² -h)
min	Minutes
MW	Molar mass
n	Economic model fitting parameter
OL	Operating labour costs
OPEX	Total operating costs (M\$/year)
OSBL	Plant offsite costs
p	Pressure
Q	Volume flow (m ³ /h)
\bar{R}	Ideal gas constant (J/K ⁻¹ -mol ⁻¹)
R'_{Mg}	Growth rate of hydromagnesite normalized to reactor volume (mol/m ³ -h)
R ²	Model regression parameter
r_{Mg}	Growth rate of hydromagnesite normalized to the BET surface area (mol/m ² -h)
S_{BET}	BET surface area of hydromagnesite crystals in m ² /g

t	Metric tonne
T	Temperature (K)
u	Equipment capital cost constant
V	Volume (m ³)
wt.	Mass fraction (%)
X _{Mg}	Material dissolution extent
X _{Mg0}	Economic Model fitting parameter
y	Ionic activity coefficient
yr	Year
z	Ionic charge
α	Trushdell and Jones model parameter
β	Trushdell and Jones model parameter
τ	Reaction residence time (h)
Ω	Saturation ratio

1 INTRODUCTION

The recent Paris agreement stipulated that the global temperature rise should not exceed 2°C above pre-industrial levels (Hulme, 2016). Due to its natural cycle and proportion in entropic emissions, CO₂ is the gas that contributes most to the global warming effect (MDDELCC, 2016). Unfortunately, measurements of CO₂ emissions suggest a growing trend globally (Jiang *et al.*, 2019). Thus, serious efforts are essential to tackle this issue. Ex-situ mineral carbonation offers an interesting solution as it allows permanent and safe CO₂ storage (Seifritz, 1990). Among potential materials, serpentine has gained popularity for such carbonation because of its wide availability and relatively good reactivity (O'Connor *et al.*, 2005; Pronost *et al.*, 2011).

Conversion rates and reaction kinetics for serpentine carbonation are naturally slow and several studies have been devoted toward resolving this matter. The methodologies proposed generally included one or several of the following techniques: mineral grinding, thermal or mechanical activation of the mineral, salt and chemical addition to the carbonation reactor and intensive reactor operating conditions (Li & Hitch, 2015; O'Connor *et al.*, 2005). As a result, reaction times have shifted from days to minutes and conversions as high as 90% are often reported (Sanna *et al.*, 2013). Unfortunately, despite the exothermal nature of the global reaction, the overall process is associated with significant costs which are mainly driven by the acceleration techniques (Balucan *et al.*, 2013; Giannoulakis *et al.*, 2014; Hosseini *et al.*, 2016). Hence, the major challenge for

mineral carbonation of serpentine remains its cost. This is still much higher than for geological storage in sedimentary basins, which is around 8 \$/t_{CO2} captured (Gislason & Oelkers, 2014). Nevertheless, this does not take into account the cost of CO₂ capture and transport that would add another 50-110 \$/t_{CO2} captured (Rubin *et al.*, 2015).

In one of the initial cost estimates for ex-situ mineral carbonation with serpentine, O'Connor *et al.*, (2005) estimated the overall process cost as 210 \$/t_{CO2} captured. This was based on a total conversion rate of 79%. Despite further developments, these costs still remain within the range of 50 \$ to 300 \$/t_{CO2} captured (Sanna *et al.*, 2014). As a result, some researchers have focused on enhancing the process profitability through product commercialization. When the product magnesium carbonates are of the purity for sale, Pasquier *et al.*, (2016) have shown that ex-situ mineral carbonation with serpentine can be profitable, generating a revenue of 644 \$/t_{CO2} captured (with the sale of magnesium carbonate at 275 \$/t).

Factors driving the costs and their relative magnitude must be identified in order to understand the process limitations and potential improvements. O'Connor *et al.*, (2005) estimated that the carbonation reactor contributed 50% to the total investment costs. This is very high considering that the industry average is within the range of 5-15% (Dudukovic, 2010). This could be attributed to the relatively long reaction residence time (2 hours). Heat integration can lower the energy demand and costs significantly (Tebbiche *et al.*, 2020). For example, Balucan *et al.*, (2013) has shown that the operating costs of serpentine thermal activation can be as low as 1 \$/t_{rock} provided that 80% of the kiln sensitive heat is recovered. This is much lower than the cost of rock transportation that

accounts for around 5-10 $\$/t_{\text{rock}}$ (Pasquier *et al.*, 2016). However, this neither takes into account the capital costs nor the consequences of the CO₂ emissions from the heat activation.

A higher CO₂ partial pressure has been shown to have a positive effect on the reaction conversion (Mouedhen *et al.*, 2017). However, industrial CO₂ flue gas emissions are often available only at ambient pressure, with concentrations ranging 1-44% depending on the industry and fossil fuel type (Lassagne *et al.*, 2013; Songolzadeh *et al.*, 2014). Despite this, many costs estimates on mineral carbonation typically consider only pure CO₂ usage under high pressure, often without including the additional costs of capture. This is because historically, mineral carbonation was often seen as substitute to geological storage, and hence it was considered that the CO₂ to be already captured and compressed prior to its transportation (Gerdemann *et al.*, 2007; Huijgen *et al.*, 2007; Newall P. S, 2000). Only recently, has CO₂ mineralization been considered as a utilization technique with the potential commercialization of carbonates and by-products (Erlund & Zevenhoven, 2018; Pasquier *et al.*, 2016).

Reducing the solid concentration used in aqueous ex-situ mineral carbonation is associated with cost increases (Huijgen *et al.*, 2007). This is because a more dilute solution results in larger equipment and hence a greater capital investment. Dilution might also reduce heat integration opportunities as the carbonation heat of reaction is also diluted (Tebbiche *et al.*, 2020). However, dilution can increase the extent of solid dissolution as equilibrium limitations are overcome (Pasquier *et al.*, 2014a; Tebbiche *et al.*, 2019). Hitch *et al.*, (2012) showed that sequestration reaction efficiency is the most important factor

driving the costs of mineral carbonation. Hence, the additional costs incurred by dilution of the solids, CO₂ capture and compression can all be justified if an adequate increase in reaction efficiency results. In other words, a trade-off can occur between process parameters, reaction efficiency and the overall cost. To the best of our knowledge, there is no study that has focused on this purpose.

In this work, an economic model for ex-situ aqueous mineral carbonation with serpentine is developed based on the process under development at the Institut national de la recherche scientifique in Canada (INRS). The aim is to obtain a decision tool that can predict the economic and environmental performance for a given set of process parameters and therefore allow a comparison of different trade-off situations. The envelope for the model borders begin at serpentine transport and end at carbonate drying. The costs are based on the mass and energy balances of each scenario and the comparison unit is the cost of 1 tonne of CO₂ avoided, which allows the emissions from the process itself to be taken into consideration. Two routes based on our previous experimental work were considered. In the first (INRS 10b), the dissolution is operated in agitated pressurized vessels (10.5 bar gauge pressure); while in the second (INRS 1b) the dissolution is performed in bubble columns under atmospheric pressure. For each, reaction time, operation with pure (captured) or diluted CO₂ (18.2% v/v), solids concentration and material reactivity were considered as variables. Finally, the relative impact of the process parameters was addressed.

2 COST ESTIMATION METHODOLOGY

The cost estimate is based on the INRS mineral carbonation process with a total plant capacity of 100 tonne per hour of raw serpentine material. Further information on the INRS process can be found in our previous work (Tebbiche *et al.*, 2020). For each set of parameters, a scenario was defined and the corresponding cost of 1 tonne of CO₂ avoided was calculated. This parameter takes into account the CO₂ generated by the process itself. Therefore, it considers both process economics and energy efficiency. It also facilitates comparison with other CO₂ mitigation techniques and government subsidies. The global methodology is illustrated in Figure 2.1 and can be broken into the following steps:

- Mass and energy balance determination and energy integration.
- Equipment design and fixed capital cost estimate (CAPEX).
- Operating cost estimate (OPEX).
- Total cost estimates and evaluation of the cost of 1 tonne of CO₂ avoided.
- Data analysis.

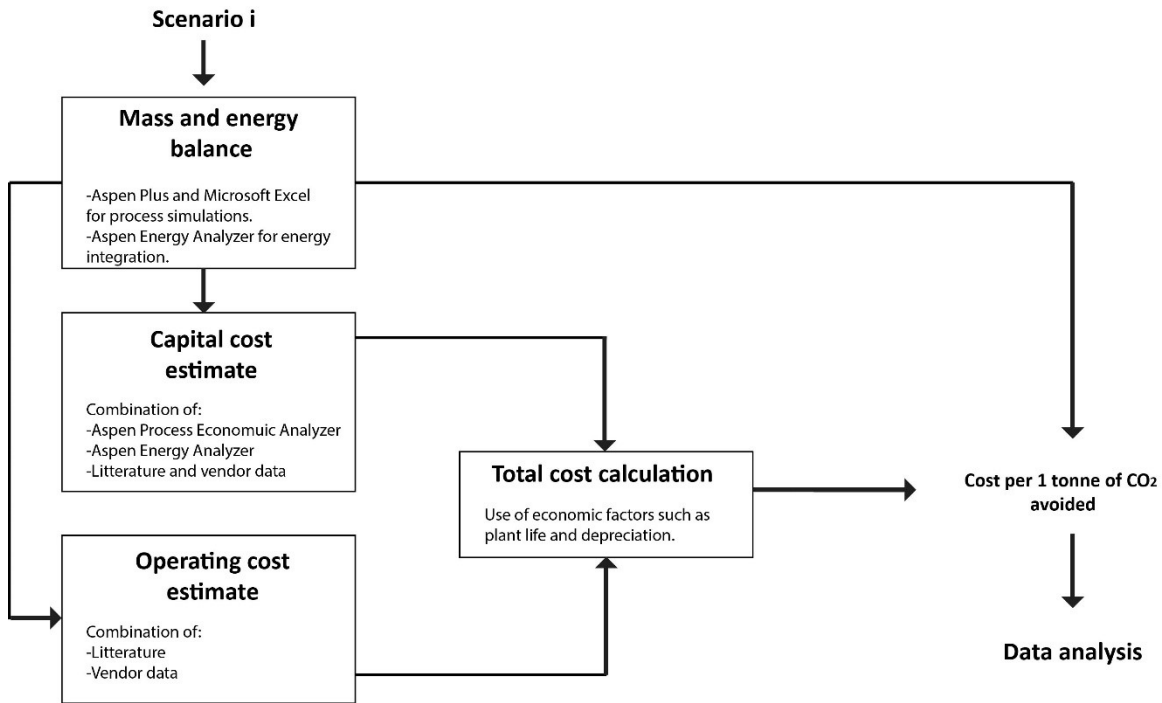


Figure 2.1 Cost estimation methodology

2.1 Mass and energy balance determination and energy integration

Mass and energy balances were extracted from Aspen Plus simulation files. For heat integration, pinch analysis was performed with Aspen Energy Analyzer. Heat integration and optimization of the INRS process was the subject of a previous work (Tebbiche *et al.*, 2020) and so further details on the Aspen Plus model and the heat integration methodology are not given here. The material dissolution extent (X_{Mg}) is defined as the proportion of Mg extracted from the solid and recovered within the dissolution solution. Note that X_{Mg} and solid concentration impact the heat integration strategy as well (Tebbiche *et al.*, 2020). The total amount of CO₂ avoided is defined as the difference

between the mass of CO₂ sequestered as carbonate and the mass of CO₂ released by the process (which is related to energy usage).

2.2 Equipment design and fixed capital investment

2.2.1 Equipment design

Process equipment was designed based on the mass and energy balance results. An additional design margin of 20% was applied. Table 2.1 indicates the main design parameters considered for the most important process units.

Table 2.1 Design data used in the model (unless when specified parameters were varied)

Parameter	value		
Material inlet d_{80}	100	mm	
Raw serpentine magnetic phase content ¹	10%	wt.	
Serpentine Bond work index	19	kWh/t	(Tavares <i>et al.</i> , 2009)
Dehydroxylation reaction water loss ¹	11.3%	wt.	(Pasquier <i>et al.</i> , 2014b)
Compressor inlet temperature (any stage) ²	40°C	°C	
Compressor final outlet temperature	22	°C	
Compressor adiabatic efficiency	75%		
Dissolution residence time ¹	30	min	INRS 10 b
	60	min	INRS 1 b
Precipitation residence time ¹	15	min	
Dissolution temperature	22	°C	
Precipitation temperature	90	°C	
Dissolution reaction efficiency (X_{Mg}) ¹	50%		
Precipitation reaction extent (based on Mg) ¹	90%		
Carbonate moisture content before drying	20%		
Carbonate moisture content after drying	2%		
Drying residence time	60	min	(Parikh, 2014)
Dryer evaporation capacity	50	kg/h-m ²	
Agitation energy requirement ³	1.5	kW/m ³	Dissolution (Sinnott, 2005)
	0.5	kW/m ³	Precipitation
Hydromagnesite specific cake resistance	$1.04 \cdot 10^{10}$	m/kg	(Tarleton & Wakeman, 2005)
Serpentine specific cake resistance	$6.1 \cdot 10^{11}$	m/kg	(Blackburn & Nagamori, 1994)
Support medium specific resistance	$2 \cdot 10^{10}$	m ⁻¹	(Blackburn & Nagamori, 1994)

¹ Based on our laboratory results. Note that for INRS 1 b route, the maximum X_{Mg} achieved to date is 32% for a solids concentration of 10% (Tebbiche *et al.*, 2019). Nevertheless, a similar X_{Mg} was used for initial comparison with the INRS 10 b route. Variation in X_{Mg} and in solids concentration is evaluated later in the manuscript.

² Moisture is removed for compressor safety.

2.2.1.1 Material processing equipment

A cone crusher and a ball mill are used to reduce the material size by a factor of 8 and 150 respectively (Couper *et al.*, 2009b). Bond's law of comminution is used to determine the energy requirement for the size reduction operation (Tanaka, 1966). The magnetic content is removed in a magnetic drum separator. The energy requirement for the direct rotary kiln is calculated according to previous study (Tebbiche *et al.*, 2020).

2.2.1.2 Compressors, pumps and conveyors

Compressors are required for both INRS 10 b and INRS 1 b processes. For the first, a three-stage compressor is used to bring the CO₂-rich gas to the operating pressure of the dissolution reactors (11.5 bar). For the INRS 1 b, a two-stage compressor is used to overcome the static pressure in the dissolution columns. For this second case the compressor output pressure varied from 2-3 bar depending upon the solid concentration in the columns. Compression ratios were divided equally between the stages taking into account a 0.1 bar pressure drop each time the gas passes through a cooler.

Belt conveyors and pumps are used to transport solids and fluids through the different process stages. The pump energy requirement is calculated using Bernoulli's equation (Sinnott, 1999).

2.2.1.3 Solid separation and drying

Centrifugation is used to remove 99% of the solids from the dissolution reactor output and is followed by a drum filter to clarify the liquid phase. Following the precipitation

reaction, a drum filter separates the carbonates from the solution that is recycled. Filtration theory is used to design the filters (Holdich, 2003).

The cement flue gas with an average temperature of 340°C is assumed to dry the precipitated carbonate in a direct conveyor dryer. Considering a rule of thumb where 3.2 MJ is required to evaporate 1 kg of water (Woods, 2007), sufficient energy is available to dry all of the hydromagnesite that is formed even when the maximum dissolution extent is considered ($X_{Mg} = 70\%$).

2.2.1.4 Heat exchangers

Shell and tube and bulk flow heat exchangers were used respectively for fluid-fluid and solid-fluid heat exchange. More details on the design and costing parameters are available in our previous study (Tebbiche *et al.*, 2020).

2.2.1.5 Reactors

All reactors are designed as continuous stirred tank reactors (CSTRs) except the dissolution bubble columns used in the INRS 1 b process that were designed as columns without internals. For a given reaction residence time, the reactor volume is calculated according to (Eq 2.1).

$$V = \frac{Q}{\tau} \quad \text{(Eq 2.1)}$$

Where: V: Reactor volume (m³).

Q: Volumetric flow into the reactor (m^3/h). Volume expansion is neglected, so this is also the outlet volumetric flow.

τ : Residence time (h).

The growth rate of crystal surface area in the precipitation reactor (r_{Mg} in $\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) is a function of the specific surface area of the solids (S_{Bet} , m^2/g) and the mass of crystals present to act as seeds (m_{Hmgs}) (Eq 2.2) (Gautier et al, 2014).

$$r_{\text{Mg}} = \frac{Q \cdot (C_{\text{Mg}}^{\text{in}} - C_{\text{Mg}}^{\text{out}})}{5 m_{\text{Hmgs}} S_{\text{Bet}}} \quad \text{(Eq 2.2)}$$

Where: $C_{\text{Mg}}^{\text{in}}$ and $C_{\text{Mg}}^{\text{out}}$ are respectively the inlet and outlet Mg concentration (mol/m^3) in the aqueous phase of the precipitation reactor.

r_{Mg} : growth rate of hydromagnesite normalized to the BET surface area ($\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{h}$).

S_{Bet} is the BET surface area of hydromagnesite crystals in m^2/g

m_{Hmgs} is the mass of hydromagnesite crystals present.

Gautier et al. (2014) indicates that the BET surface area (S_{Bet}) can be assumed constant throughout the reaction. The mass of crystals present can be estimated in a CSTR by the product of the outlet concentration and the reactor volume (Eq 2.3).

$$m_{Hmgs} = C_{Hmgs}^{out} \cdot V \quad (\text{Eq 2.3})$$

Thus, the growth rate of crystal mass per unit volume of reactor (gr'_{Mg} in mol/m³.h)

$$\begin{aligned} r'_{mg} &= r_{mg} \cdot S_{bet} \cdot MW_{Hmgs} C_{Hmgs}^{out} \\ &= \frac{Q \cdot (C_{Mg}^{in} - C_{Mg}^{out})}{5 C_{Hmgs}^{out} \cdot V \cdot S_{Bet}} \cdot S_{bet} \cdot MW_{Hmgs} C_{Hmgs}^{out} \end{aligned} \quad (\text{Eq 2.4})$$

$$r'_{mg} = \frac{Q \cdot (C_{Mg}^{in} - C_{Mg}^{out})}{5 V} \cdot MW_{Hmgs} \quad (\text{Eq 2.5})$$

It is worth mentioning that the X_{Mg} and solid concentration both modify the soluble magnesium concentration in the precipitation reactor. This affects the residence time in this CSTR reactor as the extent of Mg precipitation is fixed at 90% (Table 2.1). Hydromagnesite precipitation kinetics (Eq 2.6) was also taken from (Gautier *et al.*, 2014).

$$r_{Mg} = k \cdot \exp(-E_a/RT) (\Omega^{1/5} - 1) \quad (\text{Eq 2.6})$$

Where: k is the rate constant = 0.0018 mol/cm²-h

E_a : Activation energy = 45.5 kJ/mol

\bar{R} : Ideal gas constant = 8.31 J/K⁻¹-mol

T : reaction temperature (°K)

Ω : Saturation ratio (Eq 2.10)

Thus:

$$r'_{Mg} = S_{BET} \cdot MW_{Hmgs} \cdot C_{Hmgs}^{out} \cdot k \cdot \exp(-E_a/RT) (\Omega^{1/5} - 1) \quad (\text{Eq 2.7})$$

Given that S_{BET} and the MW of hydromagnesite are constant, this can be expressed as:

$$r'_{Mg} = k' \cdot C_{Hmgs}^{out} \cdot \exp(-E_a/RT) (\Omega^{1/5} - 1) \quad (\text{Eq 2.8})$$

Gautier et al. (2014) find that their value of the rate constant, k , is three orders of magnitude less than that determined by Wang and Li (2012). Because of this discrepancy and because we were unable to determine S_{bet} for the present work, k' was determined in the present case from experimental data for the base case of a 15 min reaction time

with solid concentration = 15% and $X_{Mg} = 50\%$ (Pasquier *et al.*, 2014a). This was then used to determine the rate for other cases. The saturation ratio (Ω) was determined from the stoichiometry of the hydromagnesite precipitation reaction (Eq 2.9) as (Eq 2.10):



$$\Omega = \frac{\bar{a}_{Mg^{2+}}^5 \cdot \bar{a}_{CO_3^{2-}}^4 \cdot \bar{a}_{OH^-}^2 \cdot \bar{a}_{H_2O}^4}{K_s \cdot \bar{a}_{Mg_5(CO_3)_4(OH)_2 \cdot 4H_2O}} \quad (\text{Eq 2.10})$$

Where: K_s hydromagnesite solubility product constant = $1.7 \cdot 10^{-43}$ at 90°C (Gautier *et al.*, 2014).

\bar{a}_i : activity of ion i (Eq 2.11).

Hydromagnesite solubility is very limited under the precipitation conditions (Gautier *et al.*, 2014). Consequently, the system is supersaturated for all the range of considered parameters. The solution ionic strength (I) does not exceed 2 mol/L and hence, the Truesdell and Jones model (Eq 2.12) was used to model the activity coefficients for the system hydromagnesite-water considering $p_{CO_2} = 0$ in the precipitation reactor (Eby, 2016).

$$\bar{a}_i = \gamma_i c_i \quad (\text{Eq 2.11})$$

While :

$$\log(y_i) = -\frac{z_i^2 I^{0.5}}{1 + \alpha_i I^{0.5}} + \beta_i I \quad (\text{Eq 2.12})$$

And :

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad (\text{Eq 2.13})$$

Where: I: solution ionic strength (mol/L)

z_i : charge of ion i.

α_i and β_i are model parameters that depend on the ion and temperature (Manov *et al.*, 1943).

c_i is the concentration of ion i (mol/L).

y_i : is the activity coefficient of ion i.

Note that it was assumed that no precipitation occurs inside the dissolution reactors.

2.2.2 Fixed investment-cost estimation (CAPEX)

Purchase and installation costs for the majority of equipment were obtained from Aspen Process Economic Analyzer V 9.0. Costs for the cone crusher, ball mill, magnetic separator and rotary kiln were not available in Aspen Process Economic Analyzer for the capacity considered in this application and so literature and vendor data were used (Couper *et al.*, 2009a; Garrett, 1989). When required, the 2018 Chemical Engineering Index was used with equations in the form of (Eq 2.11) (Couper *et al.*, 2009a). As the heat integration strategy might be very different for each scenario (Tebbiche *et al.*, 2020), the heat exchanger network including the different coolers used to cool down the compressed gas

prior to the dissolution was directly cost in Aspen Energy Analyzer for each case. Further information related to the costs used in Eq 2.9 are given in Supplementary Material 1. Offsite costs, engineering costs and contingencies are added to the installation costs to obtain the fixed investment capital costs (CAPEX) (Table 2.2).

$$\text{Equipment cost} = D + E \cdot \text{Capacity}^u \quad (\text{Eq 2.14})$$

Where: D, E and u are constants that depend on the equipment type.

2.3 Operating costs (OPEX) and total cost estimates

The operating costs can be classified as variable and fixed production costs. Variable production costs are those proportional to the plant output rate (Towler & Sinnott, 2012b). These are related to products and energy usage. On the other side, fixed production costs are independent of the plant output and can be related to manpower, plant logistics and management (Towler & Sinnott, 2012a). The exhaustive list of the production costs used in the economic model can be found in Table 2.2.

The fixed capital investment is broken down for the duration of the plant using a linear annualization method (Eq 2.10). The annualized capital investment costs are added to the operating costs to make the total costs. Knowing the amount avoided CO₂ from mass and

energy balances, the cost per tonne of CO₂ avoided is obtained. The interest rate and plant life in years used here are given in Table 2.2.

Annualized capital investment =

$$\text{Fixed capital investment} * \frac{[\text{interest rate} \cdot (1 + \text{interest rate})^{\text{plant life}}]}{[(1 + \text{interest rate})^{\text{plant life}} - 1]} \quad (\text{Eq 2.15})$$

Table 2.2 Economic factors and assumption for the economic model

Fixed capital investment	Installation costs (ISBL)	See chapter 2.2	
	Offsite costs (OSBL)	30 %	From purchase costs
	Engineering costs	10%	From (ISBL + OSBL)
	Contingency	10%	From (ISBL + OSBL)
Variable production costs	Natural gas ³	3	\$/Mft ³
	Electricity ⁴	3.5	c\$/kWh
	Cooling water ⁵	1.6 10 ⁻⁷	\$/kJ
	Rocks transport by train ⁶	7	c\$/t-km
	Rocks management ⁷	2	\$/t ⁵
Fixed production costs	Operating labour (OPL)	According to (Towler & Sinnott, 2012a)	
	Supervision	25%	From OPL
	Salary overhead	40%	From supervision
	Maintenance	3%	From ISBL
	Property tax and insurance	1%	From ISBL
	Rent of land	1%	From (ISBL + OSBL)
	Allocated environmental charges	1%	From (ISBL + OSBL)
Annualization parameters	Plant life	20	Years
	Interest rate	10%	
	Annualization method (Eq 2.10)	Linear	

³ The average price at the end of 2018 in North America for the east coast.

⁴ In accordance with electricity prices in Quebec province

⁵ Aspen energy analyzer default cost data.

⁶ Rocks were assumed to be transported from 200 km distance by train.

⁷ In accordance with our previous study (Pasquier *et al.*, 2016)

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Base scenarios costs estimates and comparison with other studies

It has previously been experimentally demonstrated that $X_{Mg} = 50\%$ can be reached after six dissolution stages with a solid concentration of 15% for the INRS 10 b route (Pasquier *et al.*, 2014a). On the other hand and for the INRS 1 b route, only $X_{Mg} = 32\%$ has been reached so far for a solids concentration of 10% (Tebbiche *et al.*, 2019). Nevertheless, several factors including material origin and preparation influence the X_{Mg} . Therefore it might be interesting to compare both process routes under similar conditions.

Table 3.1 indicates the capital costs of the main equipment designed for both routes with a solid concentration of 15% and $X_{Mg} = 50\%$; while Table 3.2 illustrates the investment, variable, fixed and total costs. The amount of CO_2 captured as hydromagnesite under these conditions is 135 kt/yr (Table 3.2). Note that hydromagnesite stores 0.8 molecules of CO_2 per molecule of Mg while for nesquehonite, magnesite and some other calcium based carbonates, the ratio is 1. The costs per tonne of CO_2 captured are respectively 346 \$ and 269 \$ for the INRS 10 b and INRS 1 b routes (Table 3.2). In this case, the CO_2 sequestration efficiency (E_{CO_2}) defined as the ratio between the CO_2 avoided and the CO_2 captured is 48% after heat integration (Tebbiche *et al.*, 2020). Thus, the costs per tonne of CO_2 avoided are respectively 722 \$ and 560 \$ for INRS 10 b and INRS 1 b routes (Table 3.2). This is within the range of previous studies of mineral carbonation with serpentine (Sanna *et al.*, 2014).

The cost reduction for the INRS 1b route is mainly driven by the lower investment costs and power consumption of the compression and dissolution sections of the process (Table 3.2). A double stage compressor is required for this route while a three stages compressor was required for the 10 b route to provide the required duty. In addition, the dissolution reactors in the INRS 10 b route come with higher investment costs (Table 3.1) as they require additional room for the gas phase and thicker wall vessels to withstand the higher operating pressure. As a result, the INRS 1 b routes requires respectively 48% and 66% lower capital investments respectively in the compression unit and the dissolution reactors (Table 3.1). On the other hand, the CO₂-rich flue gas compression and the dissolution solutions agitation account for more than 50% of the total power demand for the INRS 10 b route (Table 3.1). As less duty is required by the compressor and the agitation is provided by the gas bubbles within the dissolution columns, the INRS 1 b route allows for 69% savings in power as compared to the INRS 10 b route. This underlines the impact of mild operating conditions on reducing the process costs (Pasquier *et al.*, 2016).

In our study, the cost of rocks transportation and management accounts for 14 M\$/yr or 104 \$/t_{CO2} captured which represents 30% and 39% of the total capture costs respectively for the INRS 10 b and INRS 1 b routes (Table 3.2). This highlights the important contribution of transportation to the mineral carbonation processes as discussed in previous work (Pasquier *et al.*, 2016). For the same distance, the cost for transportation of pure CO₂ are generally low (1-3 \$/t_{CO2}) but transportation of raw flue gas would be prohibitively expensive. This means that capture is mandatory which adds another 60-110/t_{CO2} captured (Metz *et al.*, 2005). Thus localised use of dilute flue gases, with

transportation of the raw serpentine is probably as competitive especially if no infrastructure is available for gas transport.

Other studies report much lower overall costs, within the range of 60-100 \$/t_{CO2} captured (Khoo *et al.*, 2011b; Khoo & Tan, 2006; Newall P. S, 2000). *Khoo & Tan* (2006) used a shortcut method reported in the IPCC (M. Mazzotti *et al.*, 2005) where the investment costs are assumed to contribute by 20% to the total process costs was used. On the other hand, the study of Newall *et al.*, (2000) mainly aimed to compare the cost of mineral sequestration to that of geological storage. These authors did not consider the process kinetics and also omitted the costs of CO₂ capture and transportation.

Serpentine carbonation is often reported to have higher costs than other mineral sources. Gerdemann *et al.*, (2007) for example, estimated the costs per tonne of CO₂ avoided for olivine and wollastonite respectively to be 80\$ and 112\$ per tonne compared to 300\$ or more for serpentine. This was attributed to the energy-intensive heat activation of serpentine.

Table 3.1 Example of capital costs estimation for 10 b and 1 b routes with a solids concentration of 15% and $X_{Mg} = 50\%$

	Characteristic property	Characteristic property value ⁸	Electricity consumption (MWh/yr)	Number of items	Purchase cost (M\$)	Installed costs (M\$)
Total material processing			4.9×10^4		7.5	12.7
Cone crusher	capacity (t/h)	1.2×10^2	1.8×10^2	1	0.3	0.6
Magnetic separation	capacity (t/h)	1.2×10^2	4.8×10^1	1	0.1	0.2
Ball mill	capacity (t/h)	1.1×10^2	4.9×10^4	1	1.7	3.1
Direct rotary kiln	Heat duty (GJ/h)	8.6×10^1	-	1	5.4	8.9
Gas processing INRS 10 b only			2.0×10^5		14.8	16.8
Three stage compressor	Capacity (m ³ /h)	2.7×10^5	1.9×10^5	3	11.7	12.4
Coolers	$p_{final}/p_{initial}$ Surface (m ²)	1.4×10^1 1.9×10^4	-	-	3.1	4.4
Gas processing INRS 1b only			7.4×10^4		7.1	8.1
Double stage compressor	Capacity (m ³ /h)	1.7×10^5	7.4×10^4	2	5.5	5.8
Coolers	$p_{final}/p_{initial}$ Surface (m ²)	3.4×10^0 9.4×10^3	-	-	1.6	2.2
Dissolution INRS 10 b only			4.1×10^4		23.9	27.5
Reactors	Volume (m ³)	6.4×10^3	3.7×10^4	6	14.6	15.2
Centrifuges	Capacity (t/h)	4.6×10^2	3.2×10^3	12	4.8	7.2
Filters	Surface (m ²)	1.9×10^3	8.6×10^2	6	4.5	5.1
Cone crusher	capacity (t/h)	7.8×10^1	-	1	0.3	0.6
Dissolution INRS 1 b only			3.4×10^3		13.8	17.5
Columns	Volume (m ³)	3.6×10^3	-	6	4.5	5.1
Centrifuges	Capacity (t/h)	4.6×10^2	3.2×10^3	12	4.8	7.2
Filters	Surface (m ²)	1.9×10^3	8.6×10^2	6	4.5	5.1
Cone crusher	capacity (t/h)	7.8×10^1	-	1	0.3	0.6
Precipitation			3.3×10^3		3.6	3.8
Reactor	Volume (m ³)	8.1×10^2	3.3×10^3	1	3.4	4.5
Filtration	surface (m ²)	3.6×10^1	6.6×10^1	1	0.2	0.2
Heat exchanger network					6.7	9.6
Coolers	surface (m ²)	1.9×10^3	-	-	0.4	0.5
Heat exchangers	surface (m ²)	3.4×10^4	-	-	6.3	9.1
Drying direct contact dryer					3.8	4.3
	Surface (m ²)	1.7×10^2	-	1	3.8	4.3
pumps and conveyers			1.2×10^3		2.4	3.3

Total INRS 10 b	-	-	4.6×10⁵	-	62.6	77.9
Total INRS 1 b			1.4×10⁵		44.8	59.2

⁸ Note that the characteristic values are given above take into consideration the safety factor.

Table 3.2 Detailed cost estimate for the INRS 10 b and INRS 1 b routes for a solids concentration of 15% and $X_{Mg} = 50\%$

		INRS 10 b	INRS 1 b
Investment costs (M\$)	Purchased equipment	62.6	44.8
	Installed equipment	77.9	59.2
	Offside	18.8	13.4
	Engineering	9.7	7.3
	Contingency	9.7	7.3
	Fixed capital investment	116.0	87.1
	Annualized fixed capital investment (M\$/yr)	13.6	10.2
Variable production costs (M\$/yr)	Electricity	10.4	4.5
	Natural gas	2.2	2.2
	cooling	0.3	0.3
	Rocks transport and management	14.0	14.0
	Variable production costs	26.8	21.0
Fixed production costs (M\$/yr)	Labor costs	0.85	0.85
	Supervision	0.2	0.2
	Salary overhead	0.1	0.1
	Property tax and insurance	0.8	0.8
	Maintenance	2.3	1.8
	Rent of land	1.0	1.0
	Allocated environmental charges	1.0	1.0
	Fixed production costs	6.2	5.0
Total process costs (M\$/yr)		46.6	36.2
CO ₂ captured (kt/yr)		135	135
E _{CO2}		48%	48%
Costs per CO ₂ captured (\$/t)		346	269
Costs per CO ₂ avoided (\$/t)		722	560

3.2 Effect of dissolution and precipitation reaction residence time

The residence time in the dissolution and precipitation reactors have an important effect on the extent of reaction and therefore on the amount of CO₂ captured (Correia *et al.*, 2016; Pasquier *et al.*, 2014a). It is important to evaluate the impact of this parameter in the process economics to anticipate any further changes. Figure 3.1 Figure 3.2 illustrate the evolution of the process costs for variable dissolution and precipitation residence time respectively for both process routes with a solid concentration of 15% and $X_{Mg} = 50\%$.

The dissolution residence time has the greatest impact on the INRS 10 b route. An increase of 100% in the dissolution reaction time from the base case leads to a 6% increase in costs for the INRS 10 b route against only 2% for the INRS 1 b route. This is attributed to the higher capital costs of the dissolution reactors for the INRS 10 b route. The dissolution reactors represent 20% of the total capital costs for the INRS 10 b route while they account for only 9% for the INRS 1 b route (Table 3.1). On the other hand, the precipitation reactor is constructed to operate under similar conditions and constraints for both process routes and has a very similar contribution to the investment costs of both process routes (6% and 8% respectively for the INRS 10 b and INRS 1 b). This explains why the effect of precipitation residence time is very similar in both cases: An increase of 100% in the precipitation reaction residence time leads to a 2% cost increase for both routes.

The reactors account for 25% and 16% of the total investment costs respectively for the INRS 10 b and INRS 1 b routes. A similar figure was obtained by Huigjens *et al.*, (2007) for wollastonite carbonation (25%) but a much higher contribution (50%) can be found in

Gerdemann et al. (2007). This is because the total reaction residence time was respectively 15 minutes and 2 hours in these studies. As stated in the introduction, these figures are relatively high considering that reactors typically represent 5-15% of the total capital costs in industry (Dudukovic, 2010). Assuming that the minimum residence time as indicated in Figure 3.1 and Figure 3.2 was considered simultaneously for both reactions, the contribution would drop down to around 10%. This shows how reaction time is important and explains why so many studies have been devoted to increasing the carbonation kinetics (Koivisto *et al.*, 2016; O'Connor *et al.*, 2005; Pasquier *et al.*, 2014a; Sanna *et al.*, 2013). Regardless, a significant reduction does not appear to have an important impact on the avoidance costs (Figure 3.1 and Figure 3.2). This is because of the important contribution of the rock transport and heat activation on the overall costs as discussed earlier.

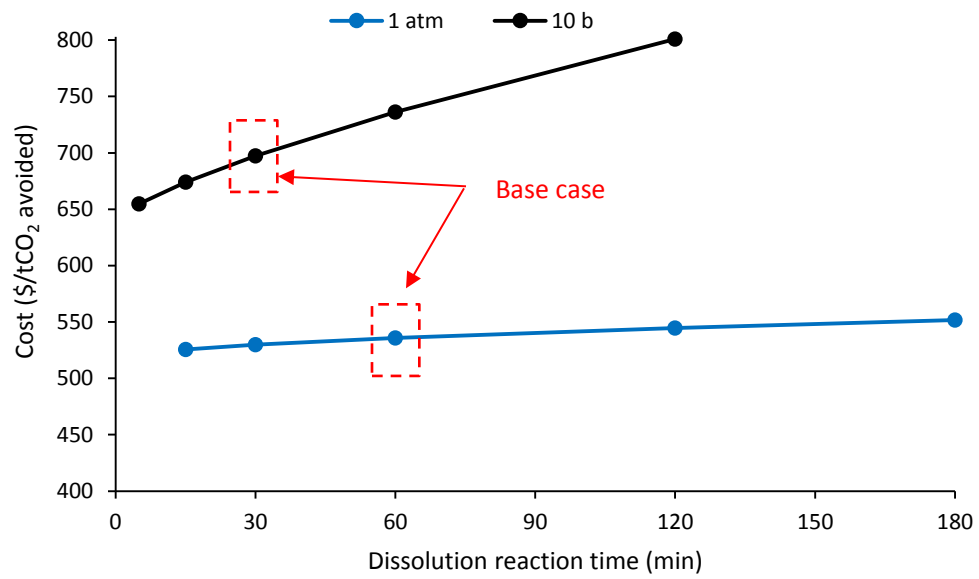


Figure 3.1 Effect of dissolution reaction residence time for the solids concentration of 15% and $X_{Mg} = 50\%$

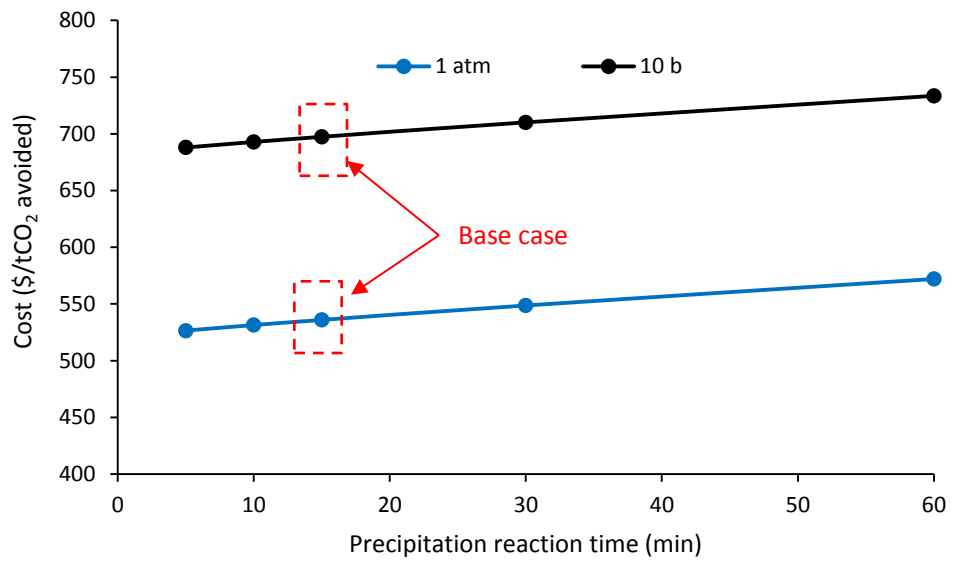


Figure 3.2 Effect of precipitation reaction residence time for the solids concentration of 15% and $X_{Mg} = 50\%$

3.3 Modelling the effect of material dissolution extent (X_{Mg}) and solid concentration

Variation in the solid concentration in the dissolution reactor can affect X_{Mg} and hence the total amount of CO_2 captured for a given plant (Pasquier *et al.*, 2014a; Tebbiche *et al.*, 2019). On the other hand, the solid concentration has a large impact on the process capital costs as several process equipment designs depend on the process water usage. In addition, it has also been shown that both solids concentration and X_{Mg} affect the heat integration strategy and costs, E_{CO_2} and consequently the total amount of CO_2 avoided (Tebbiche *et al.*, 2020). Therefore, a model that compares the two process routes with different X_{Mg} outputs at various solid concentrations, in terms of the cost of CO_2 avoided, is a useful decision tool.

For both process routes, a detailed cost estimate as illustrated in Table 3.1 and Table 3.2 was obtained for X_{Mg} values ranging from 30% to 70% with 10% step changes and for solid concentrations ranging from 5% to 25% with 5% step. The cases $X_{Mg} < 50\%$ for the solid concentration = 5% were discarded as they led to negative costs per tonne of CO_2 avoided (negative E_{CO_2} values indicating that the plant emits more CO_2 than it captures). Regression revealed that the best fit was obtained with power-law type functions (Eq 3.1) where a , n and X_{Mg0} are the model fitting parameters that depend on the process route and solid concentration. X_{Mg0} was optimized using the Microsoft Excel solver by minimizing (R^2-1) function as R is the model regression parameter. Note that the cost is given in $\$/t_{CO_2}$ avoided. The model fitting parameters are illustrated in Table 3.3 together

with the corresponding R^2 values. Note that all the obtained R^2 values were higher than 0.999, which validates the model accuracy.

$$\text{Cost} = a.(X_{Mg}-X_{Mg0})^n \quad \text{(Eq 3.1)}$$

To illustrate that with a concrete example, take the case where the solid concentration was fixed to 15% and the output X_{Mg} was 46% for the process route INRS 10 b. Using the correct parameters from Table 3.3 in (Eq 3.1), the cost obtained is 920 \$/t_{CO2} avoided. If the INRS 1 b route was operated instead, only $X_{Mg} = 41\%$ would be required to meet the same cost of 920 \$/t_{CO2} avoided. Similarly, if the solid concentration of 10% was used instead with the initial route, the minimum X_{Mg} that would need to be obtained to justify this dilution is 49%. It must be stressed that even though the model here was applied to the INRS process, the methodology could be adapted to other processes in order to develop a decision tool based on process parameters.

Table 3.3 Economic model fitting parameters with diluted flue gas

			Concentration = 5%	Concentration = 10%	Concentration = 15%	Concentration = 20%	Concentration = 25%
INRS 10 b	Parameters	X_{Mg0}	40%	26%	25%	25%	25%
		a	166.8	155.3	156.0	153.8	152.7
		n	-1.79	-1.22	-1.12	-1.11	-1.09
	Interpolation interval	$50\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $1381\$ \leq Cost \leq 9882\$$	$30\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $385\$ \leq Cost \leq 8637\$$	$30\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $385\$ \leq Cost \leq 4979\$$	$30\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $372\$ \leq Cost \leq 4320\$$	$30\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $366\$ \leq Cost \leq 4126\$$	
R ²		0.9997	0.9994	0.9992	0.9990	0.9991	
INRS 1 b	Parameters	X_{Mg0}	39%	25%	26%	25%	25%
		a	149	120	119	113	112
		n	-1.56	-1.22	-1.09	-1.10	-1.10
	Interpolation interval	$50\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $1222\$ \leq Cost \leq 9246\$$	$30\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $355\$ \leq Cost \leq 7539\$$	$30\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $299\$ \leq Cost \leq 3967\$$	$30\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $286\$ \leq Cost \leq 3336\$$	$30\% \leq X_{Mg} \leq 70\%$ $281\$ \leq Cost \leq 3157\$$	
R ²		0.9996	0.9994	0.9991	0.9993	0.9991	

3.4 Effect of CO₂ capture

As observed in Section 3.1, the high operating pressure in the INRS 10 b is associated with an important cost penalty. Therefore, it might be interesting to investigate whether CO₂ capture might be economically viable for the overall process. Another interest would be to evaluate what increase in dissolution extent is required (increase in X_{Mg}) so that the CO₂ capture penalty can be economically justified. For that, the same procedure detailed in Section 3.1 was applied for both process routes while considering the additional economic burden of CO₂ capture.

In the case of INRS 10 b route, the partial pressure of CO₂ (p_{CO_2}) was maintained identical to the case where direct flue gas was used ($p_{CO_2} = 2.1$ bar total pressure) while for the INRS 1 b route, $p_{CO_2} = 1.013$ b was assumed as it would be expensive to operate the column under vacuum (0.18 bar). For consistency, it is assumed that after the cement flue gas is used to dry the carbonates product, it is purified by a third party contractor at a given cost per tonne of CO₂ captured. This means that the capture operation does not have an impact on the E_{CO_2} factor. Furthermore, it was assumed that 60% of the CO₂ that exits the dissolution reactor without conversion to a carbonate form was recycled. Considering the uncertainty related to the cost of large scale CO₂ capture, this was varied from 40 to 140 \$/t_{CO₂} captured (Gupta *et al.*, 2003). A power law was again found to be the best fit for the model (Eq 3.1). The model fitting parameters for both process routes with the various solid concentration and various CO₂ capture costs are given in supplementary material 2.

In order to illustrate the effect of CO₂ capture on the decision-making process, the case with the solid concentration of 15% is considered in Figure 3.3 and Figure 3.4 respectively for the INRS 10

b and INRS 1 b routes, using Equation 3.1. Situations where $X_{Mg} < 30\%$ were discarded since they led to negative E_{CO_2} as indicated earlier.

First, considering the INRS 10 b route (Figure 3.3) it appears that for low to average X_{Mg} values ($\approx \leq 60\%$), the overall process costs are lower or competitive with a capture cost of 60 $\$/t_{CO_2}$ captured or less. For higher capture costs, the savings made within the dissolution and compression sections are unable to justify the capture operation given both flue gas and pure CO_2 lead to similar X_{Mg} values. On the other hand, for the INRS 1 b route, the capture of CO_2 always results in a higher overall cost per tonne of CO_2 avoided for a fixed X_{Mg} .

Another factor to consider here is the potential increase that might be gained by improved X_{Mg} as a consequence of using pure CO_2 . To illustrate that with an example, consider the total cost = 600 $\$/t_{CO_2}$. This corresponds to X_{Mg} values of respectively 54% and 48% for INRS 10 b and INRS 1 b (Figure 3.3 and Figure 3.4). When the CO_2 is captured at a cost of 80 $\$/t_{CO_2}$ captured, the corresponding X_{Mg} values are 62% and 59% respectively for the INRS 10 b and INRS 1 b routes (Figure 3.2 and Figure 3.4). Hence, if pure CO_2 usage results in higher X_{Mg} values, the capture operation becomes economically viable.

CO_2 capture is often reported to add to the mineralization costs and environmental impacts (Giannoulakis *et al.*, 2014; Khoo *et al.*, 2011a). Nevertheless, this section shows that it can be a viable option depending on its costs and the positive effect on the reactivity. Hence the use of CO_2 capture should not always be disregarded.

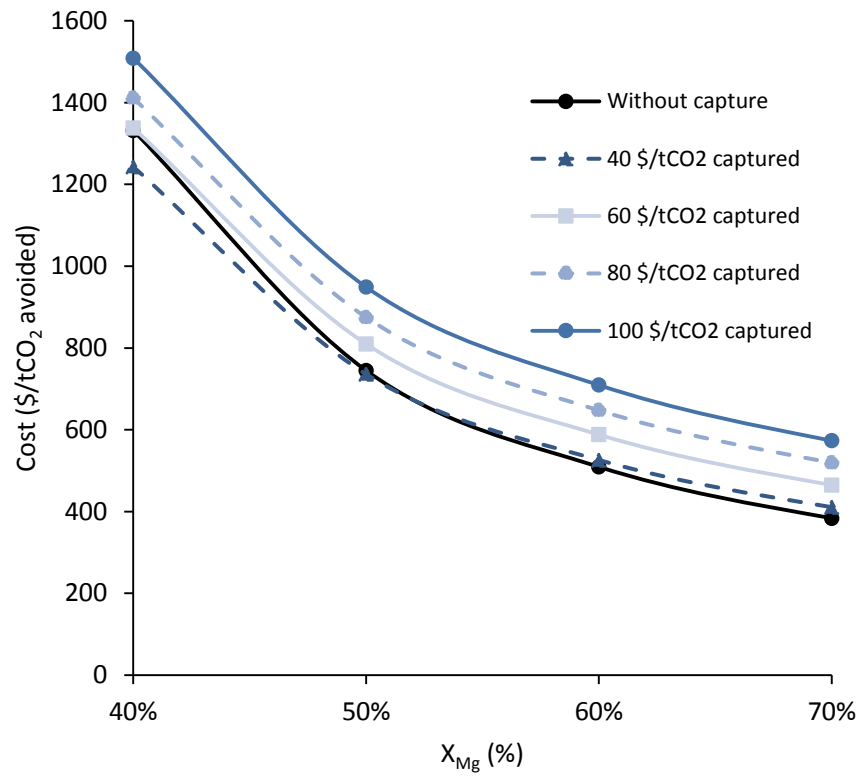


Figure 3.3 Effect of CO₂ capture at various costs on the overall costs of the INRS 10 b route for a solid concentration of 15%

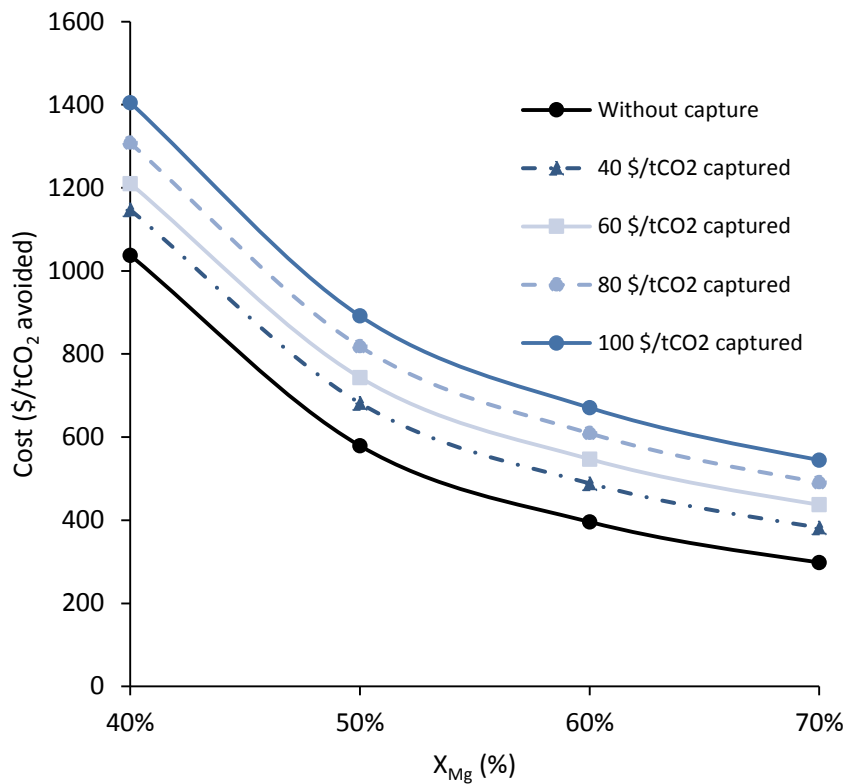


Figure 3.4 Effect of CO₂ capture at various costs on the overall costs of the INRS 1 b route for a solid concentration of 15%

3.5 Effect magnitude of the considered process parameters

Figure 3.5 and Figure 3.6 reflect the magnitude of the effect of dissolution reaction time, precipitation reaction time, X_{Mg} and solid concentration on the INRS process costs for the INRS 10 b and INRS 1 b routes respectively. These figures show that aside from changing X_{Mg} , there are few opportunities to improve process costs. This indicates that the process is already operating within or close to the optimum parameters range. Nevertheless, a reduction of 20% in X_{Mg} from

the base case would be devastating as it leads to an increase of more than 500% in the process costs (Figure 3.5). Material reactivity was reported as the second most important parameter after feedstock price by Huijgen *et al.*, (2007) but with a lower intensity as the range considered was smaller ($\pm 10\%$ from the base case). On the other hand, further dilution at a solid concentration of 5% might even have a higher negative impact. The increase in the process costs for such dilution corresponds to more than 8000 \$ per tonne of CO₂ avoided respectively (Figure 3.5 and Figure 3.6). This is attributed both due to the significant decrease in process energy efficiency for this solid concentration (Tebbiche *et al.*, 2020), and the higher precipitation reactor volume due to lower saturation levels (Eq 2.8). To put this into perspective, when the process is operated with a solid concentration of 10%, the overall cost increase would be less than 140 \$ for both process routes. This is in accordance with the results of Huijgen *et al.*, (2007) in which it was reported that economic efficiency corresponds to energy efficiency for the carbonation of wollastonite. Still, for solid concentrations as low as 5%, the process economics might be improved by concentrating the dissolution solution with nanofiltration or reverse osmosis. This will both reduce the precipitation solution dilution and improve the energy efficiency. Nevertheless, this will require further experimental validation and the costs of concentration would still need to be considered. Finally, this section indicates that for both process routes, solid concentration and material dissolution extent need to be considered with attention in order to avoid a drastic increase in the process cost.

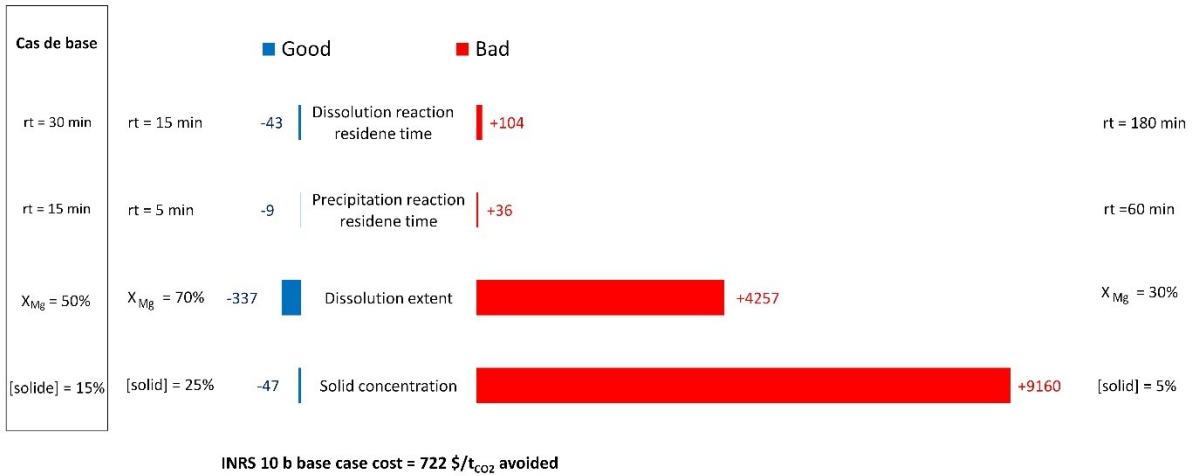


Figure 3.5 Effect of a number of process parameters on the INRS 10 b route at the minimum and maximum values considered

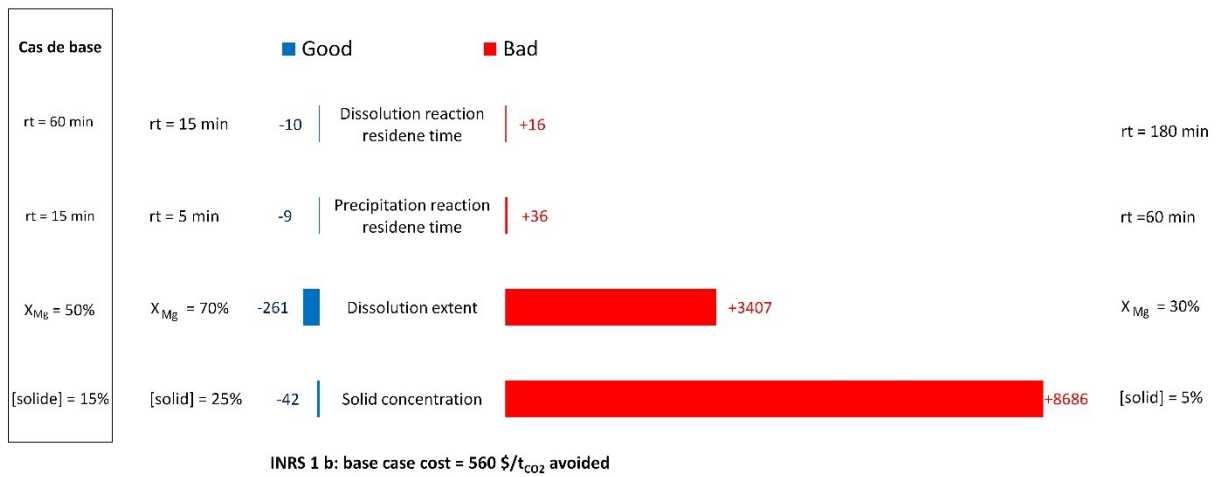


Figure 3.6 Effect of a number of process parameters on the INRS 1 b route at the minimum and maximum values considered

4 CONCLUSION

This study has focused on the INRS process to estimate the effect of some process key parameters on the process costs. Two process routes were considered: the INRS 10 b where the dissolution is operated under 10.5 bar gauge pressure and the INRS 1 b where it is operated under atmospheric pressure in a bubble column reactor. Under equivalent conditions and reaction efficiency, INRS 1 b results in 22% cost reduction compared to INRS 10 b. This highlights the benefits of operating the process at mild conditions. However, under specific conditions of solid concentration and mineral dissolution extent, the INRS 10 b route could be economically more viable.

An increase in mineral dissolution extent might justify further dilution of the dissolution solution possibly coupled with downstream concentration of the aqueous phase using nanofiltration or reverse osmosis. However, very low solid concentrations (as low as 5%), results in a significant increase in process water usage, which has a significant negative impact on the process costs as it affects process energy efficiency and leads to low saturation levels within the precipitation reaction. The model also shows that CO₂ capture could be economically viable depending on the capture costs and the corresponding additional dissolution extent obtained.

ACKNOWLEDGMENT

This work was financially supported by Les Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies en équipe de 190542. References and screen images from Aspen Plus® are reprinted with permission from Aspen Technology, Inc. AspenTech®, Aspen Plus® Aspen ONE®, and the AspenTech leaf logo are trademarks of Aspen Technology, Inc. All rights reserved.

REFERENCES

- Balucan RD, Dlugogorski BZ, Kennedy EM, Belova IV & Murch GE (2013) Energy cost of heat activating serpentinites for CO₂ storage by mineralization. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17:225-239.
- Blackburn D & Nagamori M (1994) Slurry filtration and cake washing after the HCl-leach of magnesite and serpentine—continuous washing model. *Metallurgical and Materials Transactions B* 25(3):321-331.
- Correia MJM, Pasquier LC, Blais JF, Illiuta M & Mercier G (2016) L'influence de la température sur la précipitation des carbonates de magnésium et son impact sur le bilan du carbone dans un procédé de séquestration de CO₂. *Journée des Sciences de la Terre et de l'Environnement* (Quebec, Québec, Canada, 18 mars 2016).
- Couper JR, Penney WR & Fair JR (2009a) Chapter 21: Costs of individual equipment. *Chemical Process Equipment-Selection and Design (Revised 2nd Edition)*, Elsevier (Édit.) Gulf Professional Publishing, Burlington, Vermont, US. p 731-741.
- Couper JR, Penney WR & Fair JR (2009b) Disintegration, agglomeration, and size separation of particulate solids. *Chemical process equipment revised 2E: selection and design*, Gulf Professional Publishing. p 268-270.
- Dudukovic MP (2010) Reaction engineering: Status and future challenges. *Chemical Engineering Science* 65(1):3-11.
- Eby GN (2016) Equilibrium thermodynamics and kinetics. *Principles of Environmental Geochemistry*, Waveland Press, Lowell, Massachusetts, US. p 39.
- Erlund R & Zevenhoven R (2018) Hydration of magnesium carbonate in a thermal energy storage process and its heating application design. *Energies* 11(1):170.
- Garrett D (1989) Appendix 1: Equipment Cost Estimates. *Chemical Engineering Economics*, Reinhold VN (Édit.) New York, USA. p 288.
- Gautier Q, Bénézech 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. *Environmental Science & Technology* 41(7):2587-2593.
- Giannoulakis S, Volkart K & Bauer C (2014) Life cycle and cost assessment of mineral carbonation for carbon capture and storage in European power generation. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 21:140-157.
- Gislason SR & Oelkers EH (2014) Carbon storage in basalt. *Science* 344(6182):373-374.

- Gupta M, Coyle I & Thambimuthu K (2003) CO₂ capture technologies and opportunities in Canada. *1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop*. (Calgary, Alberta, Canada, p 19.
- Hitch M & Dipple GM (2012) Economic feasibility and sensitivity analysis of integrating industrial-scale mineral carbonation into mining operations. *Minerals Engineering* 39:268-275.
- Holdich RG (2003) Solid–liquid separation equipment selection and modelling. *Minerals Engineering* 16(2):75-83.
- Hosseini T, Haque N, Selomulya C & Zhang L (2016) Mineral carbonation of Victorian brown coal fly ash using regenerative ammonium chloride – Process simulation and techno-economic analysis. *Applied Energy* 175:54-68.
- Huijgen WJJ, Comans RNJ & Witkamp G-J (2007) Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Conversion and Management* 48(7):1923-1935.
- Hulme M (2016) 1.5 °C and climate research after the Paris Agreement. *Nature Climate Change* 6:222.
- Jiang J, Ye B & Liu J (2019) Research on the peak of CO₂ emissions in the developing world: Current progress and future prospect. *Applied Energy* 235:186-203.
- Khoo HH, Bu J, Wong RL, Kuan SY & Sharratt PN (2011a) Carbon capture and utilization: Preliminary life cycle CO₂, energy, and cost results of potential mineral carbonation. *Energy Procedia* 4:2494-2501.
- Khoo HH, Sharratt PN, Bu J, Yeo TY, Borgna A, Highfield JG, Björklöf TG & Zevenhoven R (2011b) Carbon capture and mineralization in Singapore: Preliminary environmental impacts and costs via LCA. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50(19):11350-11357.
- Khoo HH & Tan RBH (2006) Life cycle evaluation of CO₂ recovery and mineral sequestration alternatives. *Environmental Progress* 25(3):208-217.
- Koivisto E, Fagerholm M & Zevenhoven R (2016) Extraction of magnesium from four Finnish magnesium silicate rocks for CO₂ mineralization - Part 1: Thermal solid/solid extraction. *Hydrometallurgy* (166):222-228.
- Lassagne O, Gosselin L, Désilets M & Iliuta MC (2013) Techno-economic study of CO₂ capture for aluminum primary production for different electrolytic cell ventilation rates. *Chemical Engineering Journal* 230:338-350.
- Li J-j & Hitch M (2015) Ultra-fine grinding and mechanical activation of mine waste rock using a high-speed stirred mill for mineral carbonation. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 22(10):1005-1016.
- M. Mazzotti, J. C. Abanades, R. Allam, K. S. Lackner, F. Meunier, E. Rubin, J. C. Sanchez, K. Yogo & R. Zevenhoven (2005) Mineral carbonation and industrial uses of carbon dioxide. in *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA), p 321-338.

- Manov GG, Bates RG, Hamer WJ & Acree SF (1943) Values of the constants in the Debye—Hückel equation for activity coefficients. *Journal of the American Chemical Society* 65(9):1765-1767.
- MDDELCC (2016) Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2006 et leur évolution depuis 2013. (Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, Direction des politiques de la qualité de l'atmosphère, Québec, Québec, Canada), p 8,18.
- Metz B, Davidson O, De Coninck H, Loos M & Meyer L (2005) Capture of CO₂. *Carbon Dioxide Capture and Storage*, Vol 5. p 108-140.
- Mouedhen I, Kemache N, Pasquier L-C, Cecchi E, Blais J-F & Mercier G (2017) Effect of pCO₂ on direct flue gas mineral carbonation at pilot scale. *Journal of Environmental Management* 198:1-8.
- Newall P. S CSJ, Haywood H.M, Scholes H, King P. A, Barley R. W (2000) CO₂ storage as carbonate minerals. (CSMA Consultants Ltd, Cheltenham, United Kingdom), p 106-164.
- O'connor W, Dahlin D, Rush G, Gerdemann S & Nilsen D (2005) Aqueous mineral carbonation: Final report. in *Albany Research Center (ARC) Albany, Oregon, US*), p 1-19.
- Parikh DM (2014) Solid drying: Basics and applications. *Chemical Engineering* 121(4):42-46.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied Geochemistry* 50:66-73.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) Reaction Mechanism for the Aqueous-Phase Mineral Carbonation of Heat-Activated Serpentine at Low Temperatures and Pressures in Flue Gas Conditions. *Environmental Science & Technology* 48(9):5163-5170.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2016) Technical & economic evaluation of a mineral carbonation process using southern Québec mining wastes for CO₂ sequestration of raw flue gas with by-product recovery. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 50:147-157.
- Pronost J, Beaudoin G, Tremblay J, Larachi F, Duchesne J, Hébert R & Constantin M (2011) Carbon Sequestration Kinetic and Storage Capacity of Ultramafic Mining Waste. *Environmental Science & Technology* 45(21):9413-9420.
- Rubin ES, Davison JE & Herzog HJ (2015) The cost of CO₂ capture and storage. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 40:378-400.
- Sanna A, Uibu M, Caramanna G, Kuusik R & Maroto-Valer M (2014) A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Reviews* 43(23):8049-8080.
- Sanna A, Wang X, Lacinska A, Styles M, Paulson T & Maroto-Valer MM (2013) Enhancing Mg extraction from lizardite-rich serpentinite for CO₂ mineral sequestration. *Minerals Engineering* 49:135-144.

- Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345:486.
- Sinnott R (1999) Pumps. *Coulson & Richardson's Chemical Engineering: Volume 6: Chemical Engineering Design*, Elsevier Butterworth Heinemann, Oxford, UK Vol 6. p 199-216.
- Sinnott RK (2005) Mixing equipments. *Coulson & Richardson's chemical engineering: Chemical engineering design*, Elsevier, Oxford, UK, 4 Ed Vol 6. p 468-476.
- Songolzadeh M, Soleimani M, Takht Ravanchi M & Songolzadeh R (2014) Carbon dioxide separation from flue gases: A technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions. *The Scientific World Journal* 2014:1-34.
- Tanaka T (1966) Comminution laws. Several probabilities. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 5(4):353-358.
- Tarleton S & Wakeman R (2005) Compressible cake filtration. *Solid/liquid separation: Principles of industrial filtration*, Elsevier, Oxford, UK. p 112.
- Tavares EGB, Castilhos ZC, Luz A, França S & Cesar RG (2009) Potencial de aplicação dos serpentinitos como Insumo na Agricultura Sustentável. *XVII Jornada de Iniciação Científica–CETEM* :41-47.
- Tebbiche I, Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F & Kentish S (2019) Thermally activated serpentine leaching under flue gas conditions in a bubble column reactor operated at ambient pressure and temperature. *Submitted to Hydrometallurgy*.
- Tebbiche I, Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F & Kentish S (2020) Mineral carbonation with thermally activated serpentine; the implication of serpentine preheating temperature and heat integration. *Submitted to Chemical Engineering Research and Design*.
- Towler G & Sinnott RK (2012a) Estimating fixed production costs. *Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*, Butterworth-Heinemann, Boston, US. p 376-380.
- Towler G & Sinnott RK (2012b) Estimating variable production costs. *Chemical engineering design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design*, Butterworth-Heinemann, Bonston, US. p 373-376.
- Woods DR (2007) Dryers. *Rules Of Thumb In Engineering Practice*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany. p 151-158.

SUPPLEMENTARY MATERIAL 1

The constants used to estimate the purchase and installation costs of the main process equipments used in (Eq 2.14) are given bellow for the main process equipments.

Table 1 Purchase cost parameters of the main process equipments

Equipment	Characteristic unit	D	E	u
Cone crusher	Capacity (t/h)	0	1890	1.05
Ball mill	Capacity (t/h)	23000	242000	0.4
Compressor (2 stages)	Volume (m ³)	0	1941	0.6672
Compressor (3 stages)	Volume (m ³)	0	67.582	0.9358
Dissolution reactor (INRS 10 b)	Volume (m ³)	0	12858	0.7514
Dissolution column (INRS 1 atm)	Volume (m ³)	0	20909	0.56
Precipitation reactor	Volume (m ³)	0	10609	0.8602
Centrifuge	Capacity (t/h)	134.73	6.912	1
Rotary kiln	Duty (GJ/h)	0	659770	0.4813
Dryer	Surface (m ²)	25032	4271.8	1
Pumps	Flow (L/s)	23222	511.62	1
Rotary drum filter	Surface (m ²)	0	70568	0.3326

Table 2 Installation costs parameters of the main process equipments

Equipment	Characteristic unit	D	E	u
Cone crusher	Capacity (t/h)	0	1890	1.05
Ball mill	Capacity (t/h)	43000	451000	0.4
Compressor (2 stages)	Volume (m ³)	0	2186	0.9612
Compressor (3 stages)	Volume (m ³)	0	93.388	0.9125
Dissolution reactor (INRS 10 b)	Volume (m ³)	0	15025	0.7349
Dissolution column (INRS 1 atm)	Volume (m ³)	0	26694	0.5423
Precipitation reactor	Volume (m ³)	0	11292	0.8578
Centrifuge	Capacity (t/h)	202	10.368	1
Rotary kiln	Duty (GJ/h)	0	108023	0.4813
Dryer	Surface (m ²)	33527	4764.5	1
Pumps	Flow (m ³ /h)	36182	593.94	1
Rotary drum filter	Surface (m ²)	0	75195	0.3459

SUPPLEMENTARY MATERIAL 2

The model fitting parameters of the economic model as indicated in (Eq 3.1) for CO₂ capture costs ranging from 40 \$ to 140 /t_{CO2} captured are indicated below.

Table 1 Economic model fitting parameters with pure CO₂ captured at a cost of 40 \$/tCO₂ captured

		40 \$/tCO ₂ captured					
		d = 5 %	d = 10 %	d = 15 %	d = 20 %	d = 25 %	
INRS 10 b	Parameters	X _{Mg0}	40%	26%	26%	26%	26%
		a	190.0	175.6	186.7	188.1	187.1
		n	-1.68	-1.14	-0.95	-0.90	-0.89
	Conditions	50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 90%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	
		1 421 \$ ≤ cost ≤ 9 836 \$	447 \$ ≤ cost ≤ 8 202 \$	409 \$ ≤ cost ≤ 4 557 \$	292 \$ ≤ cost ≤ 3 898 \$	389 \$ ≤ cost ≤ 3 702 \$	
R ²	0.9994	0.9978	0.9990	0.9994	0.9995		
INRS 1 b	Parameters	X _{Mg0}	40%	26%	26%	26%	26%
		a	176.6	163.2	174.8	176.3	175.9
		n	-1.69	-1.14	-0.94	-0.89	-0.88
	Conditions	50% ≤ X _{Mg} ≤ 90%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 90%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 90%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 90%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 90%	
		600 \$ ≤ cost ≤ 9 513 \$	298 \$ ≤ cost ≤ 7 750 \$	281 \$ ≤ cost ≤ 4 191 \$	274 \$ ≤ cost ≤ 3 569 \$	271 \$ ≤ cost ≤ 3 395 \$	
R ²	0.9994	0.9972	0.9986	0.9993	0.9994		

Table 2 Economic model fitting parameters with pure CO₂ captured at a cost of 60 \$/tCO₂ captured

		60 \$/tCO ₂ captured					
		d = 5 %	d = 10 %	d = 15 %	d = 20 %	d = 25 %	
INRS 10 b	Parameters	X _{Mg0}	42%	27%	27%	27%	27%
		a	225.6	205.9	219.6	221.6	220.7
		n	-1.52	-1.07	-0.90	-0.85	-0.84
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%
			1 505 \$ ≤ cost ≤ 10 051 \$	500 \$ ≤ cost ≤ 8 456 \$	462 \$ ≤ cost ≤ 4 809 \$	449 \$ ≤ cost ≤ 4 149 \$	442 \$ ≤ cost ≤ 3 953 \$
R ²		0.9997	0.9975	0.9988	0.9993	0.9994	

INRS 1 atm	Parameters	X _{Mg0}	42%	27%	27%	27%	27%
		a	212.5	201.0	213.8	209.6	209.4
		n	-1.52	-1.02	-0.84	-0.84	-0.83
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%
			1 430 \$ ≤ cost ≤ 9 728 \$	469 \$ ≤ cost ≤ 8 003 \$	433 \$ ≤ cost ≤ 4 442 \$	442 \$ ≤ cost ≤ 3 820 \$	417 \$ ≤ cost ≤ 3 646 \$
R ²		0.9997	0.9985	0.9994	0.9990	0.9992	

Table 3 Economic model fitting parameters with pure CO₂ captured at a cost of 80 \$/tCO₂ captured

		80 \$/tCO ₂ captured					
		d = 5 %	d = 10 %	d = 15 %	d = 20 %	d = 25 %	
INRS 10 b	Parameters	X _{Mg0}	42%	27%	27%	27%	27%
		a	253.5	243.4	257.3	260.0	259.5
		n	-1.46	-0.98	-0.83	-0.79	-0.77
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 90%
			1 589 \$ ≤ cost ≤ 10 266 \$	553 \$ ≤ cost ≤ 8 710 \$	515 \$ ≤ cost ≤ 5 061 \$	386 \$ ≤ cost ≤ 4 400 \$	496 \$ ≤ cost ≤ 4 204 \$
R ²		0.9996	0.9984	0.9993	0.9996	0.9996	

INRS 1 b	Parameters	X _{Mg0}	42%	27%	27%	27%	27%
		a	240.4	231.6	247.1	248.7	248.7
		n	-1.46	-0.97	-0.81	-0.77	-0.76
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%
			1 514 \$ ≤ cost ≤ 9 942 \$	522 \$ ≤ cost ≤ 8 256 \$	486 \$ ≤ cost ≤ 4 694 \$	442 \$ ≤ cost ≤ 4 071 \$	470 \$ ≤ cost ≤ 3 897 \$
R ²		0.9996	0.9981	0.9992	0.9995	0.9996	

Table 4 Economic model fitting parameters with pure CO₂ captured at a cost of 100 \$/tCO₂ captured

		100 \$/tCO ₂ captured					
		d = 5 %	d = 10 %	d = 15 %	d = 20 %	d = 25 %	
INRS 10 b	Parameters	X _{Mg0}	42%	27%	27%	27%	27%
		a	282.2	274.4	290.8	294.1	293.6
		n	-1.41	-0.95	-0.80	-0.76	-0.75
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%
			1 673 \$ ≤ cost ≤ 10 482 \$	606 \$ ≤ cost ≤ 8 963 \$	568 \$ ≤ cost ≤ 5 312 \$	555 \$ ≤ cost ≤ 4 652 \$	549 \$ ≤ cost ≤ 4 456 \$
R ²		0.9995	0.9982	0.9991	0.9994	0.9995	

INRS 1 b	Parameters	X _{Mg0}	42%	27%	27%	27%	27%
		a	269.0	262.8	280.8	282.8	283.0
		n	-1.41	-0.93	-0.78	-0.74	-0.73
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%
			1 597 \$ ≤ cost ≤ 10 157 \$	575 \$ ≤ cost ≤ 8 509 \$	539 \$ ≤ cost ≤ 4 945 \$	528 \$ ≤ cost ≤ 4 322 \$	523 \$ ≤ cost ≤ 4 148 \$
R ²		0.9995	0.9979	0.9990	0.9993	0.9994	

Table 5 Economic model fitting parameters with pure CO₂ captured at a cost of 120 \$/tCO₂ captured

		120 \$/tCO ₂ captured					
		d = 5 %	d = 10 %	d = 15 %	d = 20 %	d = 25 %	
INRS 10 b	Parameters	X _{Mg0}	42%	27%	27%	27%	27%
		a	311.4	306.0	324.5	328.3	328.0
		n	-1.36	-0.91	-0.77	-0.73	-0.72
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%
			1 756 \$ ≤ cost ≤ 10 697 \$	659 \$ ≤ cost ≤ 9 217 \$	621 \$ ≤ cost ≤ 5 564 \$	608 \$ ≤ cost ≤ 4 903 \$	602 \$ ≤ cost ≤ 4 707 \$
R ²		0.9994	0.9979	0.9989	0.9993	0.9994	

INRS 1 b	Parameters	X _{Mg0}	43%	28%	28%	28%	28%
		a	298.2	294.4	314.8	317.2	317.5
		n	-1.36	-0.90	-0.75	-0.72	-0.71
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%
			1 681 \$ ≤ cost ≤ 10 372 \$	628 \$ ≤ cost ≤ 8 762 \$	592 \$ ≤ cost ≤ 5 196 \$	581 \$ ≤ cost ≤ 4 573 \$	576 \$ ≤ cost ≤ 4 398 \$
R ²		0.9994	0.9977	0.9988	0.9992	0.9993	

Table 6 Economic model fitting parameters with pure CO₂ captured at a cost of 140 \$/tCO₂ captured

		140 \$/tCO ₂ captured					
		d = 5 %	d = 10 %	d = 15 %	d = 20 %	d = 25 %	
INRS 10 b	Parameters	X _{Mg0}	43%	28%	28%	28%	28%
		a	341.2	337.9	358.5	362.8	362.6
		n	-1.32	-0.89	-0.75	-0.71	-0.70
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 90%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%
			1 840 \$ ≤ cost ≤ 10 912 \$	712 \$ ≤ cost ≤ 9 471 \$	674 \$ ≤ cost ≤ 5 816 \$	661 \$ ≤ cost ≤ 5 154 \$	655 \$ ≤ cost ≤ 4 958 \$
R ²		0.9993	0.9978	0.9988	0.9992	0.9993	

INRS 1 b	Parameters	X _{Mg0}	43%	28%	28%	28%	28%
		a	328.0	337.1	357.2	351.8	352.3
		n	-1.32	-0.83	-0.70	-0.70	-0.69
	Conditions		50% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 90%	30% ≤ X _{Mg} ≤ 70%
			1 765 \$ ≤ cost ≤ 10 586 \$	681 \$ ≤ cost ≤ 9 015 \$	645 \$ ≤ cost ≤ 5 447 \$	634 \$ ≤ cost ≤ 4 823 \$	629 \$ ≤ cost ≤ 4 649 \$
R ²		0.9993	0.9985	0.9993	0.9991	0.9992	

