

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

# **SÉQUESTRATION DES ÉMISSIONS DE CO<sub>2</sub> DANS LE SECTEUR DE PRODUCTION DE L'ALUMINIUM À PARTIR DES RÉSIDUS DE BAUXITE ISSUS DU PROCÉDÉ BAYER**

Par

**Maria José Moreno Correia**

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

## **Jury d'évaluation**

Président du jury et examinateur interne	Patrick Drogui INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada
Examineur externe	Louis Fradette Polytechnique Montréal, Montréal, QC, Canada
Examineur externe	Benoît Plante Université du Québec en Abitibi Témiscamingue, Rouyn-Noranda, QC, Canada
Directeur de recherche	Louis-César Pasquier INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada
Codirecteur de recherche	Guy Mercier INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada
Codirecteur de recherche	Jean-François Blais INRS-ETE, Université du Québec, Québec, QC, Canada



“Don't worry about failures, worry about the chances you miss when you don't even try.”

Jack Canfield



## REMERCIEMENTS

J'aimerais adresser mes remerciements à tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien les travaux de recherche tout au long de mon doctorat. En particulier, à mon directeur de recherche, le professeur Louis-César Pasquier et à mon codirecteur Guy Mercier qui a été lui aussi mon directeur pendant la première année de mes travaux, et à mon codirecteur Jean-François Blais. Je tiens à vous remercier pour la confiance qui m'a été accordée, pour l'encadrement, les conseils et la patience pendant ces années.

Un gros merci à Lan-Huong Tran qui a été toujours disponible pour discuter, donner des suggestions et me rassurer aux moments d'hésitation.

Je tiens à remercier également l'équipe de chercheurs du Centre de Recherche et de Développement Arvida : Simon Gaboury, Luc Fortin, Jonathan Bernier et Julie Elize Guérin qui ont également contribué à l'essor de ce projet avec leurs suggestions, leurs questionnements et leurs regards attentifs. Merci à l'équipe de techniciens de l'INRS, spécialement à Stéfane Prémont, Sébastien Duval, Jean-François Dutil et Richard Levesque pour leurs conseils et le prêt de matériel nécessaire à la réalisation de certaines étapes de mes recherches.

Merci à mes collègues de l'équipe de carbonatation, Julien Morcellin et Ilies Tebbiche pour votre aide, à Laura-Camille Belanger, Thi Yen Chau Nguyen et Charlotte Fortin-Lecomte pour votre amitié et votre soutien émotionnel. Ça m'a fait tellement plaisir de vous rencontrer et de partager quelques moments à vos côtés.

Finalement, je remercie ma famille et mes amis qui même éloignés ont su être présents dans ma vie avec leurs messages encourageants, leurs prières et leurs vœux de réussite, spécialement à ma sœur Hilma Moreno Correia pour m'avoir soutenue et encouragée dans la quête de mes réalisations.

Merci à mon copain, Moussa Abdenbi, pour ton existence en ma vie, pour être mon réconfort, pour ton constant soutien, pour apaiser mes peurs et remonter mon moral aux moments de doute.



## RÉSUMÉ

Le résidu de bauxite est un résidu minier alcalin produit pendant la production de l'alumine par le procédé Bayer. Ce résidu a été utilisé dans la carbonatation minérale afin de réduire les émissions de dioxyde de carbone à la sortie des cheminées des alumineries du Québec. Dans cette thèse, les carbonatations en phase aqueuse et solide ont été évaluées à température ambiante. Des tests en phase aqueuse ont été réalisés sur des suspensions avec 40, 50 et 60 % de densité de pulpe avec 10 % de CO<sub>2</sub> injecté à pression de 150 psi. La réaction par la voie gaz-solide a été priorisée et optimisée à l'égard de l'absorption et de la minéralisation du CO<sub>2</sub>. L'humidité du résidu, le débit du gaz, la concentration du CO<sub>2</sub> et le temps de réaction ont été évalués sur la carbonatation du résidu de bauxite pur dans un lit fixe de capacité de 1,5 L. Par la suite, afin d'améliorer la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub>, des expériences ont été menées avec l'ajout d'amendements calciques : un sous-produit de désulfuration des gaz de Rio Tinto, nommé Chaux Hydratée Aqua-Catalysée (CHAC) et les Poussières de four à chaux (Lime Kiln Dust - LKD). Les ajouts ont été effectués pour apporter un équivalent de 10 % en CaO au résidu. Les résultats ont montré que la réaction en phase aqueuse n'était pas viable pour la séquestration du CO<sub>2</sub>, car les ions carbonates formés lors de la dissolution du CO<sub>2</sub> ne pouvaient pas précipiter sans une surface de nucléation, en raison de la faible saturation de la solution. Ainsi, le résidu devrait être stocké dans les suspensions jusqu'à la précipitation des carbonates. La carbonatation par la voie gaz-solide élimine ce problème et améliore la séquestration du CO<sub>2</sub>. Parmi les paramètres évalués, le seul avec un effet significatif sur la carbonatation gaz-solide du résidu pur était la teneur d'humidité du résidu, car la porosité et la diffusion du gaz en dépendent. L'humidité optimale était de 26 % et la capacité de séquestration obtenue était de 12,3 kg.t<sup>-1</sup> de résidu de bauxite avec 10 % de CO<sub>2</sub>. L'ajout du CHAC augmentait la séquestration de CO<sub>2</sub> à 81,5 kg.t<sup>-1</sup> de résidu avec 44 % d'humidité. Cependant, l'utilisation des gaz dilués avec 5 % et 1 % de CO<sub>2</sub> réduisait cette capacité à 75.5 et 60.2 kg.t<sup>-1</sup> respectivement. À échelle industrielle, le traitement des effluents avec 10 % de CO<sub>2</sub> utilisant le résidu de bauxite mélangé au CHAC pourrait éviter les émissions de 6,6 kt de CO<sub>2</sub> par an dans la province de Québec.

**Mots-clés** : dioxyde de carbone; carbonatation minérale; séquestration de CO<sub>2</sub>; carbonatation gaz-solide; résidu de bauxite; boue rouge; gaz à effet de serre; production d'aluminium; résidu minier.





## ABSTRACT

Bauxite residue is an alkaline mining residue produced during the production of alumina by the Bayer process. This residue was used in mineral carbonation to reduce carbon dioxide emissions from the smokestacks of aluminum smelters in Quebec. In this thesis, the carbonation in aqueous and solid phase were evaluated at room temperature. The aqueous phase tests were carried out on suspensions with 40, 50 and 60 % pulp density with 10 % CO<sub>2</sub> injected at a pressure of 150 psi. The gas-solid reaction has been prioritized and optimized with regard to CO<sub>2</sub> absorption and mineralization. Residue moisture, gas flow rate, CO<sub>2</sub> concentration and reaction time were evaluated on the carbonation of pure bauxite residue in a fixed bed of 1.5 L capacity. Subsequently, to improve the capacity of CO<sub>2</sub> sequestration, experiments were carried out with the addition of calcium amendments: a gas desulfurization by-product from Rio Tinto, named Aqua-Catalyzed Hydrated Lime (CHAC) and Lime Kiln Dust (LKD). The additions were made to provide an equivalent of 10 % CaO to the residue. The results showed that the aqueous phase reaction was not viable for the capture of CO<sub>2</sub>, as the carbonate ions formed during the dissolution of CO<sub>2</sub> could not precipitate without a nucleation surface, due to the low saturation of the solution. Thus, the residue should be stored in suspensions until the carbonates precipitate. Carbonation by the gas-solid route eliminates this problem and improves CO<sub>2</sub> sequestration. Among the parameters evaluated, the only with a remarkable effect on gas-solid carbonation of the pure residue was the moisture content of the residue, since the porosity and gas diffusion depend on it. The optimum moisture content was 26 % and the resulting sequestration capacity was 12.3 kg.t<sup>-1</sup> of bauxite residue with 10 % CO<sub>2</sub>. Addition of CHAC increased CO<sub>2</sub> sequestration to 81.5 kg.t<sup>-1</sup> of residue with 44 % humidity. However, the use of gases diluted with 5 % and 1 % CO<sub>2</sub> reduced this capacity to 75.5 and 60.2 kg.t<sup>-1</sup> respectively. On an industrial scale, the treatment of effluents with 10 % CO<sub>2</sub> using the bauxite residue mixed with CHAC could avoid the emissions of 6.6 kt of CO<sub>2</sub> per year in the province of Quebec.

**Keywords :** carbon dioxide; mineral carbonation; CO<sub>2</sub> sequestration; aqueous carbonation; gas-solid carbonation; bauxite residue; red mud; greenhouse gas; aluminum production; mining residue.



## AVANT-PROPOS

Cette thèse présente les travaux menés sur la carbonatation minérale des résidus de bauxite dans le but d'évaluer la faisabilité technique de l'utilisation de ces résidus comme agent d'épuration des effluents gazeux pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> à la sortie des cheminées de l'usine Rio Tinto Aluminium située à Jonquière. Le manuscrit est composé de trois parties. La première présente une revue de littérature faisant référence aux généralités du procédé qui génère les résidus de bauxite et les émissions de CO<sub>2</sub> dans le secteur de production d'aluminium primaire. Par la suite, les méthodes de gestion du résidu de bauxite et les aspects théoriques de la carbonatation minérale sont présentés. Cette partie est finalisée par la présentation de la problématique, de l'hypothèse testée, des objectifs et de l'originalité de la recherche. La deuxième partie est composée de trois articles, lesquels sont en préparation pour la soumission à des revues scientifiques avec comités de lecture. La troisième partie est constituée d'une discussion générale et une conclusion mettant en évidence les aspects qui peuvent entraver l'application de la méthode à l'échelle industrielle et les perspectives pour des travaux futurs. Les trois articles qui composent la deuxième partie présentent les résultats de travaux réalisés à échelle laboratoire, dont les titres sont les suivants :

### **Reactivity of bauxite residue during direct mineral carbonation in aqueous phase and in acid neutralization**

Maria José Moreno Correia, Lan-Huong Tran, Simon Gaboury, Luc Fortin, Jonathan Bernier, Guy Mercier, Jean-François Blais, Louis-Cesar Pasquier.

### **Mechanism of gas diffusion in the bauxite residue: effect of humidity, gas concentration and flow rate and on the reduction of CO<sub>2</sub> emissions by gas-solid carbonation**

Maria José Moreno Correia, Lan-Huong Tran, Simon Gaboury, Luc Fortin, Jonathan Bernier, Guy Mercier, Jean-François Blais, Louis-Cesar Pasquier.

### **Improved CO<sub>2</sub> sequestration efficiency of bauxite residue using calcium amendments and effect on the cementing of residue**

Maria José Moreno Correia, Lan-Huong Tran, Simon Gaboury, Luc Fortin, Jonathan Bernier, Julie Elize Guerin, Guy Mercier, Jean-François Blais, Louis-Cesar Pasquier.



# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS .....	III
RÉSUMÉ .....	V
ABSTRACT .....	VII
AVANT-PROPOS .....	IX
TABLE DES MATIÈRES .....	XI
LISTE DES FIGURES .....	XV
LISTE DES TABLEAUX.....	XIX
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	XXI
<b>PARTIE I – SYNTHÈSE .....</b>	<b>1</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
1.1 MISE EN CONTEXTE .....	3
1.2 PROCÉDÉ BAYER .....	4
1.2.1 <i>Digestion de la bauxite</i> .....	5
1.2.2 <i>Clarification de la liqueur et génération des résidus de bauxite</i> .....	6
1.2.3 <i>Précipitation et calcination</i> .....	7
1.3 AMÉNAGEMENT DES RÉSIDUS DE BAUXITE .....	8
1.4 AUTRE SOUS-PRODUIT DANS LE SECTEUR DE PRODUCTION D'ALUMINIUM .....	12
1.5 GÉNÉRATION DE CO <sub>2</sub> PENDANT LA PRODUCTION D'ALUMINIUM .....	13
1.6 ÉMISSIONS DES GES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX.....	14
1.7 MÉTHODES DE SÉQUESTRATION DU CO <sub>2</sub> .....	17
1.7.1 <i>Carbonatation minérale</i> .....	18
1.8 PRINCIPAUX TRAVAUX DE CARBONATATION MINÉRALE AVEC LE RÉSIDU DE BAUXITE .....	29
1.9 PRÉSENTATION DU PROJET .....	36
1.9.1 <i>Problématique</i> .....	36
1.9.2 <i>Hypothèses, objectifs et originalité</i> .....	36
1.9.3 <i>Bref aperçu de la méthodologie</i> .....	39
<b>PARTIE II – ARTICLES.....</b>	<b>43</b>
<b>2 PREMIER ARTICLE - REACTIVITY OF BAUXITE RESIDUE DURING DIRECT MINERAL CARBONATION IN AQUEOUS PHASE AND IN ACID NEUTRALIZATION .....</b>	<b>45</b>
ABSTRACT .....	47
HIGHLIGHTS.....	47
RÉSUMÉ .....	49
2.1 INTRODUCTION.....	51

2.2	MATERIALS AND METHODS.....	54
2.2.1	<i>Materials and characterization</i> .....	54
2.2.2	<i>CO<sub>2</sub> sequestration capacity</i> .....	54
2.2.3	<i>Mineral carbonation in the aqueous phase</i> .....	55
2.2.4	<i>pH stabilization and dissolved species monitoring</i> .....	58
2.2.5	<i>Acid neutralization capacity</i> .....	58
2.3	RESULTS AND DISCUSSION .....	59
2.3.1	<i>Characterization of the residue and theoretical CO<sub>2</sub> sequestration capacity</i> .....	59
2.3.2	<i>Mineral carbonation in the aqueous phase</i> .....	60
2.3.3	<i>Acid neutralization capacity</i> .....	68
2.4	CONCLUSION .....	71
<b>3</b>	<b>DEUXIÈME ARTICLE - GAS DIFFUSION IN THE BAUXITE RESIDUE: EFFECT OF HUMIDITY, GAS CONCENTRATION AND FLOW RATE ON THE REDUCTION OF CO<sub>2</sub> EMISSIONS BY GAS-SOLID CARBONATION .....</b>	<b>73</b>
	GRAPHICAL ABSTRACT .....	75
	ABSTRACT .....	77
	RÉSUMÉ .....	79
3.1	INTRODUCTION.....	81
3.2	MATERIALS AND METHODS.....	83
3.3	MATERIALS .....	83
3.4	OPERATING MODE .....	84
3.4.1	<i>Effect of residue moisture content</i> .....	86
3.4.2	<i>Effect of CO<sub>2</sub> concentration and gas flow rate</i> .....	86
3.4.3	<i>Recirculation of the residue</i> .....	87
3.4.4	<i>Residue characterization</i> .....	88
3.5	RESULTS AND DISCUSSION .....	89
3.5.1	<i>Effect of residue moisture content</i> .....	89
3.5.2	<i>Effect of gas flow rate and CO<sub>2</sub> concentration</i> .....	92
3.5.3	<i>Residue recirculation</i> .....	94
3.5.4	<i>Effect on alkalinity and pH</i> .....	95
3.5.5	<i>Effect on the soluble metals</i> .....	98
3.5.6	<i>Annual CO<sub>2</sub> sequestration capacity</i> .....	98
3.6	CONCLUSION .....	100
<b>4</b>	<b>TROISIÈME ARTICLE - IMPROVED CO<sub>2</sub> SEQUESTRATION EFFICIENCY OF BAUXITE RESIDUE USING CALCIUM AMENDMENTS AND ITS EFFECT ON RESIDUE CEMENTING</b>	<b>101</b>
	ABSTRACT .....	103
	RÉSUMÉ .....	105

4.1	INTRODUCTION.....	107
4.2	MATERIALS AND METHODS.....	110
4.2.1	<i>Residue and reaction device.....</i>	110
4.2.2	<i>Adding the amendments and preparing the residue.....</i>	111
4.2.3	<i>Gas–solid carbonation.....</i>	112
4.2.4	<i>Carbonation evaluation.....</i>	112
4.2.5	<i>Neutralization of alkalinity.....</i>	114
4.2.6	<i>Solid analysis.....</i>	115
4.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	115
4.3.1	<i>Effect on CO<sub>2</sub> removal.....</i>	115
4.3.2	<i>Effect on alkalinity.....</i>	118
4.3.3	<i>Effect on residue hardening and particle size.....</i>	120
4.3.4	<i>CO<sub>2</sub> sequestration capacity.....</i>	124
4.4	CONCLUSION.....	127
<b>PARTIE III – DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION.....</b>		<b>129</b>
<b>5</b>	<b>DISCUSSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>131</b>
5.1	CARBONATATION EN VOIE PHASE AQUEUSE.....	131
5.1.1	<i>Augmentation du volume de résidu à stocker.....</i>	131
5.1.2	<i>Saturation des ions après l'injection du CO<sub>2</sub>.....</i>	132
5.1.3	<i>Réduction du pH et élimination du caractère dangereux.....</i>	135
5.2	CARBONATATION DU RÉSIDU DE BAUXITE - VOIE GAZ-SOLIDE.....	135
5.2.1	<i>Type de diffuseur.....</i>	136
5.2.2	<i>Obstacles à l'application de la méthode à grande échelle.....</i>	137
5.2.3	<i>Modification du résidu de bauxite avec l'ajout du CHAC.....</i>	138
5.3	APPROCHE THÉORIQUE POUR LES TRAVAUX FUTURS.....	140
5.3.1	<i>Influence de la présence du SO<sub>2</sub> dans le gaz.....</i>	140
5.3.2	<i>Effet de la température du gaz sur l'absorption et la minéralisation du CO<sub>2</sub>.....</i>	144
<b>6</b>	<b>CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>145</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>		<b>148</b>
<b>APPENDICES.....</b>		<b>159</b>





## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma général du procédé Bayer (Rio Tinto Alcan, Alteo Gardanne).....	4
Figure 1.2	Emplacement du site de disposition des résidus de bauxite au Québec (BAPE, 2011). .....	10
Figure 1.3	Image satellite du site d'aménagement de résidu de bauxite localisé au Saguenay. ....	11
Figure 1.4	Schéma des voies de carbonatation minérale. Adapté de Pan et al. (2012). ....	21
Figure 1.5	Diagramme de transition de phase et dissolution des métaux pour le modèle de noyau rétractable. Adapté de Chiang and Pan (2017). ....	22
Figure 1.6	Schéma du modèle de couverture de surface pendant la réaction de carbonatation (Chiang & Pan, 2017). ....	24
Figure 1.7	Diagramme d'équilibre des phases carbonatées en fonction du pH (Weight, 2019). ....	25
Figure 2.1	Schema of the aqueous phase carbonation method and experimental apparatus. 1: pressure gauge, 2: temperature probe, 3: stirrer, 4: gas supply valve, 5: gas sampling valve. ....	57
Figure 2.2	a) pH variation depending on the number of batches of gas treated. b) Percentage of Na leached as a function of the number of gases treated for different pulp density (dp). ....	61
Figure 2.3	CO <sub>2</sub> absorption efficiency as a function of gas batch number. ....	64
Figure 2.4	pH stability after carbonation. ....	66
Figure 2.5	Acid neutralization capacity. a) Variation in pH as a function of acid concentration and neutralization capacity. b) Concentration of major dissolved species in the liquid as a function of acid neutralization capacity. ....	69
Figure 3.1	Schema of the fixed bed reaction device. T1, T2, T3, T4 are the temperature probes, HC, HL, MC, ML, BC, BL are the residue sampling points. ....	84
Figure 3.2	a) Effect of humidity on CO <sub>2</sub> removal. a) CO <sub>2</sub> removal, bed height and porosity. b) Monitoring of the pH along the fixed bed. Treatment with 10 % CO <sub>2</sub> at a flow	

	rate of 1 L·min <sup>-1</sup> for 2 h. (HL = high lateral; HC = high center; ML = middle lateral; MC = middle center; BL = base lateral; BC = base center).....	91
Figure 3.3	Effect of gas flow on the CO <sub>2</sub> removal capacity of the gas in the bauxite residue (Residue humidity: 26%; gas concentration: 10%; CO <sub>2</sub> mass normalized to 22.2 ± 0.4 g triplicate test for each gas flow rate). .....	92
Figure 3.4	Effect of gas concentration on the CO <sub>2</sub> removal capacity and the pH of the bauxite residue at different points in the bed. a) CO <sub>2</sub> 10 % flow rate 1 L·min <sup>-1</sup> . b) CO <sub>2</sub> 5 % flow 2 L·min <sup>-1</sup> . .....	93
Figure 3.5	Residue recirculation experiments. a) CO <sub>2</sub> removal efficiency during residue recirculation experiments. b) Temperature variation during the recirculation of the residue. ....	95
Figure 4.1	Fixed-bed carbonation with the addition of calcium amendments. ....	110
Figure 4.2	The effect of adding 10 % CaO to bauxite residue with LKD and CHAC and the effect of moisture content. Experiments were performed using 10 % CO <sub>2</sub> and a flow rate of 1 L·min <sup>-1</sup> for 240 min (4 h). ....	116
Figure 4.3	Saturation kinetics of the bauxite residue doped with CHAC (10 % CaO). Experiments were performed with 44 % moisture and 10 % CO <sub>2</sub> with a flow rate of 1 L·min <sup>-1</sup> . Only the 4h and 7h tests were carried out in triplicate. The standard deviations for CO <sub>2</sub> removal at these points are ± 0.4 and ± 1.5, and for pH is ± 0.08 and ± 0.03 respectively. ....	117
Figure 4.4	Effect of gas concentration on CO <sub>2</sub> removal and sequestration capacity. Tests were performed with bauxite residue doped with CHAC (10 % CaO) at 44 % moisture. CO <sub>2</sub> gas concentrations and flow rates were as follows: 1 % CO <sub>2</sub> and 4 L·min <sup>-1</sup> for 17 h 30 min; 5% CO <sub>2</sub> and 2 L·min <sup>-1</sup> for 7 h; and 10 % and 1 L·min <sup>-1</sup> for 7 h. ....	118
Figure 4.5	Residue particle size distribution. a) Particle size distribution of the raw residues. b) Particle size distribution of the bauxite residue with 26 % moisture content before and after adding calcium amendments. ....	122
Figure 4.6	X-RD spectra of CHAC, bauxite residue and their mixtures before and after carbonation. Portl. = portlandite (Ca(OH) <sub>2</sub> ), Anhy. = anhydrite (CaSO <sub>4</sub> ), Sod. = sodalite (Na <sub>6</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ) 2NaX · H <sub>2</sub> O), Boeh. = boehmite (AlO(OH)), Goet. =	

	goethite (FeO(OH)), Hem. = hematite (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ); Laz. = lazurite (Na <sub>39.08</sub> Ca <sub>8</sub> K <sub>0.68</sub> Si <sub>37</sub> Al <sub>35</sub> S <sub>11.52</sub> O <sub>177.28</sub> Cl <sub>0.72</sub> ); Cal.= calcite (CaCO <sub>3</sub> ). .....	124
Figure 5.1	Type de diffuseur utilisés dans le lit fixe.....	136
Figure 5.2	Suivi de la diffusion du gaz par la mesure du pH dans le lit de résidu. a) Expériences avec 30 % d'humidité. b) Expériences avec 26 % d'humidité. (masse de 950 g de résidu base sèche, Gaz 10 % CO <sub>2</sub> , débit de 1 L.min <sup>-1</sup> ). HL : haut en latérale, HC : haut au centre, ML : milieu en latérale, MC : milieu au centre, BL : base en latérale, BC : base au centre. ....	137
Figure 5.3	Comparaison de la capacité de neutralisation acide du résidu de bauxite pur et mélangé au CHAC. ....	140
Figure 5.4	Diagramme de prédominance CO <sub>2</sub> et SO <sub>2</sub> dans l'eau (Halevy et al., 2007). ....	142



## LISTE DES TABLEAUX

### PARTIE I - SYNTHÈSE

Tableau 1.1	Conditions de digestion de la Gibbsite et de la Boehmite (Hudson, 1987). ....	5
Tableau 1.2	Potentiel de réchauffement climatique des principaux GES (MDDELCC, 2020).15	
Tableau 1.3	Influence de la salinité, de la température et de la pression sur la constante de dissociation de l'acide carbonique (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001).....	26
Tableau 1.4	Constant d'Henry dans les conditions naturelles de pression et température pour les gaz CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> et SO <sub>2</sub> dans l'eau (Sander, 2015). ....	27
Tableau 1.5	Recherches sur la carbonatation des résidus de bauxite en phase aqueuse directe sans additifs. ....	30
Tableau 1.6	Recherches sur la carbonatation des résidus de bauxite en phase aqueuse avec additifs. ....	35
Tableau 5.1	Comparaison de la masse moyenne de carbone total dans le résidu de bauxite avant et après la carbonatation et après 35 jours de l'injection des 12 batch de gaz. (Moyenne de trois tests). ....	132
Tableau 5.2	Valeurs de la solubilité des ions Na <sup>+</sup> et HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> dans le liquide carbonaté. ....	134

### PARTIE II - ARTICLES

Table 2.1	Chemical composition expressed as oxides and bauxite residue mineralogy. ....	59
Table 2.2	Efficiency of CO <sub>2</sub> mineralization with treatment of 12 gas batches and comparison of the amount of CO <sub>2</sub> in the post-carbonated liquid and after 35 days. ....	61
Table 2.3	Main species dissolved in the initial liquid post-carbonated and after 35 days. (Tests with 12 gas batch). ....	62
Table 3.1	Change in pH and alkalinity of the residue with recirculation of the residue. ....	97
Table 3.2	Quantity of soluble metals in the residue before and after CO <sub>2</sub> removal, and one month after carbonation. ....	98
Table 3.3	CO <sub>2</sub> balance in the initial bauxite residue and after 1 month of carbonation.....	99

Table 4.1.	Residue composition expressed as metal oxide (% w/w). .....	111
Table 4.2.	Monitoring the residue pH and alkalinity before and after mineral carbonation.	120
Table 4.3.	Quantity of major soluble metals in the pore liquid of the raw bauxite residue and mixed with the calcium amendments. Quantity of metals in milligrams. Tests with 10% CO <sub>2</sub> and a flow rate of 1 L·min <sup>-1</sup> for 4 h.....	121
Table 4.4.	CO <sub>2</sub> balance in the residue at the saturation point. Test with 10% CO <sub>2</sub> and a flow rate of 1 L·min <sup>-1</sup> .....	125

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

$\text{Al(OH)}_3$	Gibbsite
$\text{Al(OH)}_4^-$	Ion aluminate
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alumine
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Kaolinite et halloysite (polymorphes de silicate d'aluminium)
BET	Brunauer, Emmett and Teller
BR	Bauxite residue / Résidu de bauxite
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8]$	Katoite
$\text{CaCO}_3$	Carbonates de calcium (calcite)
CAH	Calcium aluminate hydrate / Aluminate de calcium hydrate
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Dolomite
CaO	Oxyde de calcium
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gypse
$\text{CH}_4$	Méthane
CHAC	Chaux hydratée aqua-catalysée
CHNS	Carbone, Hydrogène, Azote, Soufre
$\text{CO}_2$	Dioxyde de carbone
$\text{CO}_3^{2-}$	Ion carbonate
CSH	Calcium silicate hydrate / Silicate de calcium hydraté
dp	Densité de pulpe
éq. $\text{CO}_2$	Équivalent $\text{CO}_2$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Magnétite
GES	Gaz à effet de serre
$\text{H}_2\text{CO}_3$	Acide carbonique
$\text{HCO}_3^-$	Ion bicarbonate ou hydrogenocarbonate

HFC	Hydrofluorocarbures
ICP-AES	<i>Atomic emission spectrometry - inductive coupled plasma</i>
K <sub>2</sub> O	Oxyde de potassium
K <sub>H</sub>	Constante d'Henry
Kt	Kilotonne (mil tonnes)
LKD	<i>Lime kiln dust</i> (Poussière de four à chaux)
MgCO <sub>3</sub>	Carbonate de magnésium (magnésite)
MgO	Oxyde de magnésium
MPa	Mega Pascal
Mt.a <sup>-1</sup>	Mégatonne par an (1 million de tonnes par an)
N <sub>2</sub> O	Oxyde nitreux
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Bicarbonate de sodium
Na <sub>2</sub> O	Oxyde de sodium
Na <sub>6</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ) <sub>2</sub> ·NaX·xH <sub>2</sub> O	Sodalite
Na <sub>6</sub> Ca(Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> )(CO <sub>3</sub> )·2H <sub>2</sub> O	Cancrinite
NaAl(OH) <sub>4</sub>	Aluminate de sodium
NaAlCO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub>	Dawsonite
NaOH	Hydroxyde de sodium
OH <sup>-</sup>	Ion hydroxyde
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
PFC	Perfluorocarbures
pK	Constante de dissociation
PM10	Particules avec diamètre inférieur à 10 micromètres
R	Constante des gaz parfaits
Ratio L/S	Rapport entre la masse de liquide et de solide
rpm	Rotation par minute



RTA	Rio Tinto Aluminium
SF6	Hexafluorure de soufre
t eq. CO <sub>2</sub> .t <sup>-1</sup> Al	Tonne en équivalent de CO <sub>2</sub> par tonne d'aluminium
Wt %	Pourcentage massique
X-DR	X-ray diffraction / Diffraction des rayons- X
α-AlO(OH)	Diaspore
γ-AlO(OH)	Boehmite
Δ <sub>sol</sub> H	Enthalpie molaire de dissolution du gaz



## **PARTIE I – SYNTHÈSE**



# 1 INTRODUCTION

La demande croissante des produits en aluminium dans le monde a poussé le secteur industriel à augmenter sa production. Ce métal a une ample utilisation dans le marché international, et sa demande devrait s'élever de 215 % en 2050 par rapport à l'année 2010 (Watari et al., 2021). Le Canada, qui figurait comme le cinquième plus grand producteur d'aluminium au monde en 2019, prévoit une augmentation de la production de ce métal de 2,3 % par an entre la période de 2020 à 2025 (AAC, 2018b). L'augmentation de cette activité est accompagnée également d'un accroissement des émissions des gaz à effet de serre (GES) et de l'exploitation des minerais de bauxite pour la production de l'alumine ( $Al_2O_3$ ), laquelle est utilisée comme matière première pour la production d'aluminium primaire. À la suite de l'extraction de l'alumine, des quantités importantes de résidu de bauxite sont produites et disposées dans les sites d'élimination de résidu.

L'utilisation de la soude caustique pour dissoudre les minéraux contenant l'aluminium, et les réactions chimiques produites transforment les minéraux silicatés en minéraux alcalins. Ainsi, les rejets de résidu de bauxite peuvent être corrosifs et classés comme matière dangereuse selon le pH et les spécifications réglementaires de chaque pays. Cela complexifie la valorisation de ces résidus. De ce fait, leur accumulation reste l'approche privilégiée, nécessitant d'importantes surfaces destinées aux zones de stockage existantes et futures.

Par ailleurs, l'intensification de l'effet de serre est responsable de l'amplification du réchauffement climatique, lequel est accentué par l'augmentation des émissions des GES, notamment du  $CO_2$ , qui est le principal gaz à effet de serre d'origine anthropique.

Face à ce scénario, le gouvernement du Québec s'est engagé à réduire ses émissions de GES de 37,5 % en 2030 par rapport aux émissions de 1990 et d'atteindre la carboneutralité à l'horizon de 2050 (Gouvernement du Québec, 2020). La compagnie Rio Tinto Aluminium (RTA), dont une part importante de activités sont localisées dans la région du Saguenay, au Québec, détient la plus grande proportion de la production de l'aluminium produit au Canada. Engagée à réduire les impacts environnementaux associés à ses activités, RTA souhaite explorer le potentiel alcalin des résidus de bauxite produits dans leurs usines, afin de contribuer à la réduction des émissions de  $CO_2$  de la province.

Ce potentiel a été évalué dans un procédé de carbonatation minérale. Dans ce procédé, le  $CO_2$  peut être capturé dans les résidus miniers et par la suite minéralisé sous forme de carbonate. Cependant, la performance de ce procédé repose sur une série de facteurs intrinsèques à la

composition du résidu et aux conditions de réactions, dont certaines ont été l'objet d'étude dans cette thèse.

Deux voies de carbonatation ont fait l'objet d'étude dans ce projet : la voie aqueuse, où les résidus sont mis dans l'eau pour former une suspension dans laquelle le gaz contenant le CO<sub>2</sub> est injecté, et la voie gaz-solide, laquelle n'a pas besoin d'apport supplémentaire en eau, vu que les résidus contiennent une humidité résiduelle, variable selon la saison de l'année lorsqu'ils sont disposés dans les parcs de résidu.

Lors de l'exécution de ce projet, les travaux se sont concentrés sur l'étude de la réactivité du résidu, et plus spécifiquement, à la capacité d'enlèvement du CO<sub>2</sub> à partir d'un mélange de gaz (CO<sub>2</sub> balancé avec l'azote), dont les concentrations sont similaires à celles trouvées sur les sites industriels associés à la production de l'aluminium, soit : 1 %, 5 % et 10 %. Étant donné que les gaz concentrés sont plus réactifs, la plupart des travaux ont été réalisés avec le gaz à 10 % de CO<sub>2</sub> et les paramètres optimisés ont été par la suite validés sur les deux gaz à plus faible concentration.

Bien que la lixiviation des métaux et la variation du pH soient suivies régulièrement, de toute évidence, le paramètre le plus important dans ce projet est la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub>, c'est-à-dire, la quantité de CO<sub>2</sub> minéralisé par unité de résidu de bauxite. Avant les travaux laboratoire, la capacité de séquestration théorique du résidu a été calculée pour juger de la faisabilité de l'utilisation de ces résidus dans la carbonatation. Il s'est avéré que le matériel présente une faible capacité de séquestration de CO<sub>2</sub>, et les conditions réactionnelles employées dans les expériences ne permettaient pas d'atteindre cette capacité en raison du manque de métaux alcalins divalents. En conséquence, les travaux ont été orientés vers l'amélioration de la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> avec l'ajout d'amendement calcique dans le but de favoriser la minéralisation du CO<sub>2</sub> qui était adsorbé, mais qui ne précipitait pas en raison du manque de cations divalents.

## 1.1 Mise en contexte

Les résidus de bauxite, aussi appelés couramment de boue rouge, sont générés dans la production primaire de l'aluminium, lors de l'extraction de l'alumine à partir de la bauxite par le procédé Bayer (Kvande, 2011).

La bauxite est une roche latéritique composée majoritairement d'un mélange d'oxydes et d'hydroxydes d'aluminium sous forme de gibbsite, boehmite et diaspore avec d'autres minéraux, tels que de la silice, des oxydes et hydroxydes de fer, des oxydes de titane, des carbonates et des minéraux argileux (Dentoni et al., 2014). Typiquement, la bauxite contient de 30 à 60 % en équivalent d'oxydes d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ces oxydes sont principalement sous forme de gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (Authier-Martin et al., 2001), dont la teneur varie selon la provenance de la bauxite. La Bauxite utilisée dans les raffineries canadiennes provient de la Guinée (39 %) et du Brésil (61 %) (Blais, 2016). Dans les gisements brésiliens, la bauxite est constituée de 57 à 77 % de gibbsite (Negrão & Costa, 2021), et en Guinée ce minéral peut représenter jusqu'à 86 % en poids de la bauxite (Sidibe & Yalcin, 2019).

L'aluminium peut se trouver également sous forme de boehmite ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) à une teneur qui peut varier de 0,2 jusqu'à 20 % (Authier-Martin et al., 2001) et de diaspore ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ), souvent inférieure à 2 % dans les gisements des pays tropicaux (Sutar et al., 2014). D'autres formes, telles que la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) et l'alumino-goethite ( $(\text{Fe,Al})\text{OOH}$ ) sont également présentes dans certains gisements de bauxite (Authier-Martin et al., 2001).

Il existe plusieurs technologies d'extraction d'alumine, telles que le procédé Petersen, le procédé Deville Pechiney et le procédé Lime-Bayer (variante du procédé Bayer) (Kaußen & Friedrich, 2018, Metson, 2011). Toutefois, plus de 90 % de l'alumine produite à échelle mondiale visant la production d'aluminium, provient du procédé Bayer classique (Wang et al., 2018). Ce dernier est le moins onéreux et le plus efficace des procédés de production d'alumine (Klauber et al., 2011).

Le bilan massique de la production d'alumine et de la génération de résidus par rapport à la matière première dépend de l'origine et de la composition de la bauxite, ainsi que des conditions d'extraction lors du procédé Bayer (Power et al., 2011). Généralement, la production de 1 tonne d'alumine génère entre 1 à 1,5 tonnes de résidu de bauxite (Gräfe et al., 2011). L'Europe et l'Amérique du Nord, qui utilisent la bauxite de la Guinée, du Brésil et de la Jamaïque, ont une production de résidu plus faible. La production moyenne en Europe est 0,67 t/t d'alumine (Evans, 2016) et celle du Canada est 0,7 tonnes de résidu par chaque tonne d'alumine produite (RTA, 2015a).

## 1.2 Procédé Bayer

Le procédé Bayer a été découvert en 1887 par le chimiste Karl Josef Bayer lorsque des cristaux d'alumine auraient précipité à partir d'une solution synthétique d'aluminate de sodium  $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$ . En 1891, il aurait également réussi à mettre au point un procédé d'extraction d'alumine, en faisant chauffer de la bauxite avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) sous pression dans un autoclave (Habashi, 1995). Ces deux travaux constituent la base du procédé industriel de production d'alumine et restent presque inaltérés jusqu'à aujourd'hui. Le procédé Bayer a été industrialisé pour la première fois en 1893 à Gardanne (France). Aujourd'hui, il existe plus d'une centaine d'usines Bayer, dont 49 raffineries sont en Chine et 60 autres sont localisées dans d'autres pays (IAI, 2015).

Une description des étapes clés du procédé Bayer permettant la génération des résidus de bauxite est fournie dans cette section. À savoir, les quatre principales étapes du procédé Bayer illustrées dans la Figure 1.1 sont : la digestion ou attaque, la clarification ou décantation, la précipitation et la calcination.

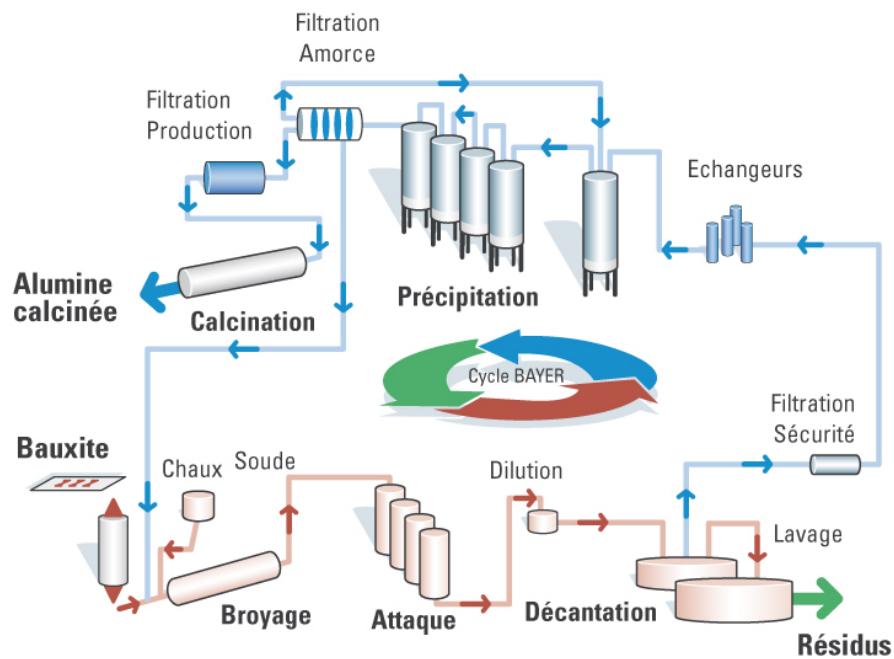


Figure 1.1 Schéma général du procédé Bayer (Rio Tinto Alcan, Alteo Gardanne).



### 1.2.1 Digestion de la bauxite

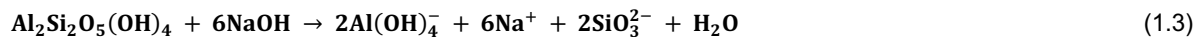
La digestion est une réaction chimique entre le minerai préalablement broyé et la soude caustique à des températures et pressions élevées (Authier-Martin et al., 2001). Elle est responsable de la dissolution des phases minérales riches en aluminium. Les conditions réactionnelles telles que la concentration de la soude, la température et la pression sont déterminées en fonction de la composition minéralogique de la bauxite.

La digestion des minerais riches en gibbsite a lieu à des températures et pressions relativement modérées, tandis que les minerais sous forme de boehmite sont digérés à des conditions près deux fois plus élevées (Ostap, 1986) (Tableau 1.1).

**Tableau 1.1 Conditions de digestion de la Gibbsite et de la Boehmite (Hudson, 1987).**

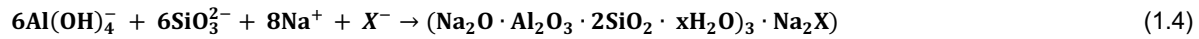
Minerai	Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$	Boehmite $\gamma\text{-AlOOH}$
Température (°C)	140 – 150	230 – 250
Pression (atm)	1,0 – 3,0	6,0
NaOH (mol.L <sup>-1</sup> )	3,6 – 8,9	3,6 – 5,0

Les réactions de dissolution de l'aluminium à partir de la gibbsite (Équation 1.1), de la boehmite et de la diaspore (Équation 1.2), et des minéraux aluminosilicates argileux, tels que la kaolinite et l'halloysite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) (Équation 1.3) en milieu alcalin produisent une solution saturée en aluminate de sodium ( $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ) soluble au pH de digestion. Cette solution appelée liqueur Bayer est utilisée pour l'obtention de l'alumine dans une étape postérieure.



La dissolution de silicates d'aluminium génère des ions silicates solubles dans la liqueur Bayer. Toutefois, les ions silicate sont instables au pH de la solution Bayer et précipitent sous forme d'autres minéraux (Metson, 2011). En absence de calcium, magnésium ou d'autres cations, les

silicates se recombinent avec les ions sodium et précipitent sous forme de sodalite  $[\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})_2 \cdot \text{NaX} \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ . Cette réaction peut être représentée par l'Équation 1.4.



Où X est généralement un ion carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ou sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) (Metson, 2011), mais peut être également des ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ), fluorure ( $\text{F}^-$ ), aluminate ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ), chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), entre autre, présents à des faibles quantités dans la liqueur Bayer (Evans, 2016).

La précipitation de sodalite pendant la digestion de la bauxite est cruciale pour la production d'alumine. Cette réaction est nettement plus lente que la digestion, mais essentielle pour garantir la précipitation des silicates et d'autres ions dissous qui constituent des impuretés majeures pour la production de l'alumine. Ces précipités nommés de produits de désilication sont séparés de la liqueur lors de la décantation et éliminés avec les résidus de bauxite (Metson, 2011). Pour cette raison, le temps de digestion de la bauxite est contrôlé par la précipitation de la silice dissoute dans la liqueur jusqu'à atteindre des niveaux suffisamment bas. Autrement, la précipitation de la silice aurait lieu dans les étapes subséquentes du circuit Bayer en réduisant la pureté de l'alumine (Ostap, 1986). Certaines usines ajoutent de la chaux éteinte ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) dans une étape de prédésilication pour précipiter les impuretés de la silice soluble. Ainsi, la teneur de calcium augmente considérablement dans certains résidus de bauxite et la cancrinite est formée à la place de la sodalite (Gräfe et al., 2011).

### 1.2.2 Clarification de la liqueur et génération des résidus de bauxite

Suite à la digestion, la solution saturée en  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  est séparée du résidu de bauxite dans des décanteurs (Metson, 2011). Certaines usines utilisent une combinaison de décanteur à pression et filtre de polissage, où les matières solides sont séparées soit à la température de digestion, soit à une température plus faible. Cependant, la majorité des usines décante les solides à pression atmosphérique près de la température de digestion. Après décantation atmosphérique, la surverse des décanteurs est envoyée à la filtration de polissage (Amano et al., 1997, Gräfe et al., 2011).

L'utilisation des polyacrylates et polyacrylamides est mentionnée dans plusieurs travaux en tant qu'agents floculants pour améliorer la séparation des particules très fines du liquide (Avotins et

al., 1998, Flieg et al., 1999, Rothenberg et al., 1997). Des sels de calcium et de magnésium sont également employés avec les flocculants polymériques lors de la clarification de la liqueur. Ce processus minimise les impuretés dans la liqueur d'aluminate de sodium par la précipitation de certains ions dissous lors de la digestion (Avotins et al., 1998).

Après la séparation de la liqueur clarifiée, les résidus de bauxite sont lavés en plusieurs étapes à contre-courant afin de maximiser la récupération des ions aluminate  $\text{Al(OH)}_4^-$  et de la soude caustique qui seront par la suite renvoyés dans le circuit Bayer (Gräfe et al., 2011). Malgré les étapes successives de lavage, les résidus restent fortement alcalins (souvent pH supérieur à 13). Dans certaines raffineries, une étape supplémentaire d'épaississement et/ou de filtration est nécessaire pour réduire le volume de la pâte avant l'élimination des résidus (Power et al., 2011).

### 1.2.3 Précipitation et calcination

Dans la liqueur Bayer, l'aluminium sous forme d'aluminate de sodium est d'abord récupéré par la précipitation de la gibbsite (Équation 1.5) et ensuite séparé par filtration et calciné pour former l'alumine (Équation 1.6). Lors de la précipitation, des cristaux de gibbsite fraîchement précipités sont introduits dans les réacteurs en tant qu'amorce afin d'accélérer la nucléation des cristaux et de contrôler la taille des particules (Hiralal, 1997). La cinétique de la précipitation dépend principalement du degré de sursaturation de la liqueur et de la température (Metson, 2011, Sonthalia et al., 2013). Lorsque les cristaux sont assez développés, ils sont classés soit dans les cyclones, des hydrocyclones ou des classificateurs gravitaires et lavés avant la calcination (Metson, 2011, Rousseaux et al., 2010, Shaw et al., 2011).



La calcination a lieu à des températures supérieures à 1000 °C. L'Équation 1.6 montre la conversion de la gibbsite en oxyde d'aluminium. Ce produit résulte de la perte progressive des groupes hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) à travers des interactions dans le réseau cristallin entre les  $\text{OH}^-$  et les hydrogènes voisins d'autres groupes d'hydroxydes. Ces interactions permettent la formation des molécules d'eau qui seront par la suite libérées de la structure cristalline par l'évaporation (Lippens & De Boer, 1964).



(1.6)

Le produit final de ce processus est une poudre blanche d'oxyde d'aluminium nommé alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), laquelle est utilisée pour la production d'aluminium.

### 1.3 Aménagement des résidus de bauxite

Jusqu'aux années 1970, les méthodes d'élimination des résidus de bauxite étaient limitées à la mise en lagune, où les résidus sont stockés dans les bassins de rétention, et à l'évacuation directe des résidus dans le fond des océans (Power et al., 2011). Cette dernière était utilisée par les raffineries situées aux proximités des zones côtières. Les usines de Gardanne et Barasse situées en France, de Distomon en Grèce, et trois usines du Japon (Shimizu, Ehime et Yokohama) ont utilisé cette voie d'élimination pendant des années (Evans, 2016). Au Japon, entre les années 2000 et 2005, le taux d'élimination dans la mer était de 1 million de tonnes de résidu par an (Mt/a). À partir de 2015, cette pratique a été interdite par l'Organisation maritime internationale (Power et al., 2011).

La technique de lagunage était la méthode de disposition la plus courante jusqu'aux années 1980 (Archambo & Kawatra, 2020). Elle implique la disposition des résidus de bauxite dans des lacs construits aux proximités des usines. Néanmoins, cette méthode requiert des coûts de maintenance élevés avec la structure de confinement et une surveillance périodique. Elle peut présenter aussi des risques environnementaux comme l'exposition des oiseaux au contenu caustique des résidus (Brunori et al., 2005). De plus, il existe des risques de contamination des eaux souterraines et de débordement pendant les tempêtes (Gomes et al., 2016).

L'augmentation de la production des résidus avec la croissance de la demande d'aluminium et le manque d'espace pour le stockage des résidus ont amené à la transition de lagunage à l'empilement à sec, diminuant ainsi le volume de résidu à stocker et les risques associés à la rupture des barrages et d'écoulement du liquide caustique dans l'environnement (Power et al., 2011). Cette technique est basée sur l'utilisation des filtres-presses et des filtres à tambour sous vide pour augmenter la siccité des résidus et diminuer les exigences en matière de superficie dans le site de disposition du résidu. Cependant, en périodes de sécheresse, le principal problème associé au mode d'empilement à sec est la dispersion des fines particules dans l'air

(Gomes et al., 2016). Lors du séchage des surfaces, les fines particules de taille inférieure à 10 µm (PM 10) peuvent entraîner une contamination atmosphérique (Mucsi et al., 2021).

Actuellement, la production totale de résidus de bauxite dans le monde est d'environ 175,5 Mt/an, selon l'estimation réalisée par Archambo and Kawatra (2020). Les raffineries en opération à travers le monde et 30 autres raffineries qui se trouvent fermées stockent dans leurs sites d'aménagement près de 3 milliards de tonnes de résidus de bauxite (IAI, 2015). Au Canada, le site d'élimination des résidus de bauxite de la compagnie Rio Tinto Alcan, localisé à Vaudreuil, Québec, stocke plus de 40 Mt de résidu de bauxite dans une zone de 193 hectares et en génère plus 1,05 Mt à chaque année (BAPE, 2011, Blais, 2016). Les Figure 1.2 et Figure 1.3 montrent l'emplacement du site de disposition de résidu bauxite et les limites géographiques du terrain exploité par Rio Tinto Alcan au Québec.

Le pH élevé (11-13) fait du résidu de bauxite un matériau caustique qui peut s'avérer problématique (Mucsi et al., 2021). L'*Occupational Safety and Health Administration* classe les résidus dont le pH est supérieur à 11,5 comme matière corrosive et dangereuse pour la santé des travailleurs (OSHA, 2016). La fiche de données de sécurité du résidu de bauxite de provenance de l'usine d'alumine Vaudreuil indique que le résidu de bauxite peut causer des irritations ou lésions oculaires graves (catégorie 1) dues à la teneur caustique, et de risque de cancer (catégorie 1A) associé à la présence de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et de quartz (SiO<sub>2</sub>) (CCVD, 2016). Toutefois, le Règlement sur les matières dangereuses du Québec (Q-2, r. 32) explicite que les boues et les résidus miniers provenant du traitement de l'effluent d'un parc à résidu minier ne constituent pas des matières dangereuses (LégisQuébec, 2021). En outre, le pH du résidu de bauxite ne dépasse pas le seuil de classification de matière corrosive. Selon le règlement, une matière corrosive est définie comme : « toute matière qui, lorsque mise à l'essai conformément aux méthodes prévues dans la Liste des méthodes d'analyse relative à l'application des règlements découlant de la Loi sur la qualité de l'environnement publiée par le ministère du Développement durable, de l'environnement et des Parcs, possède un pH inférieur à 2 ou supérieur à 12,5, ou corrode de surfaces en acier de type SAE 1020 à un taux supérieur à 6,25 mm par an à la température de 55 °C » (LégisQuébec, 2021).

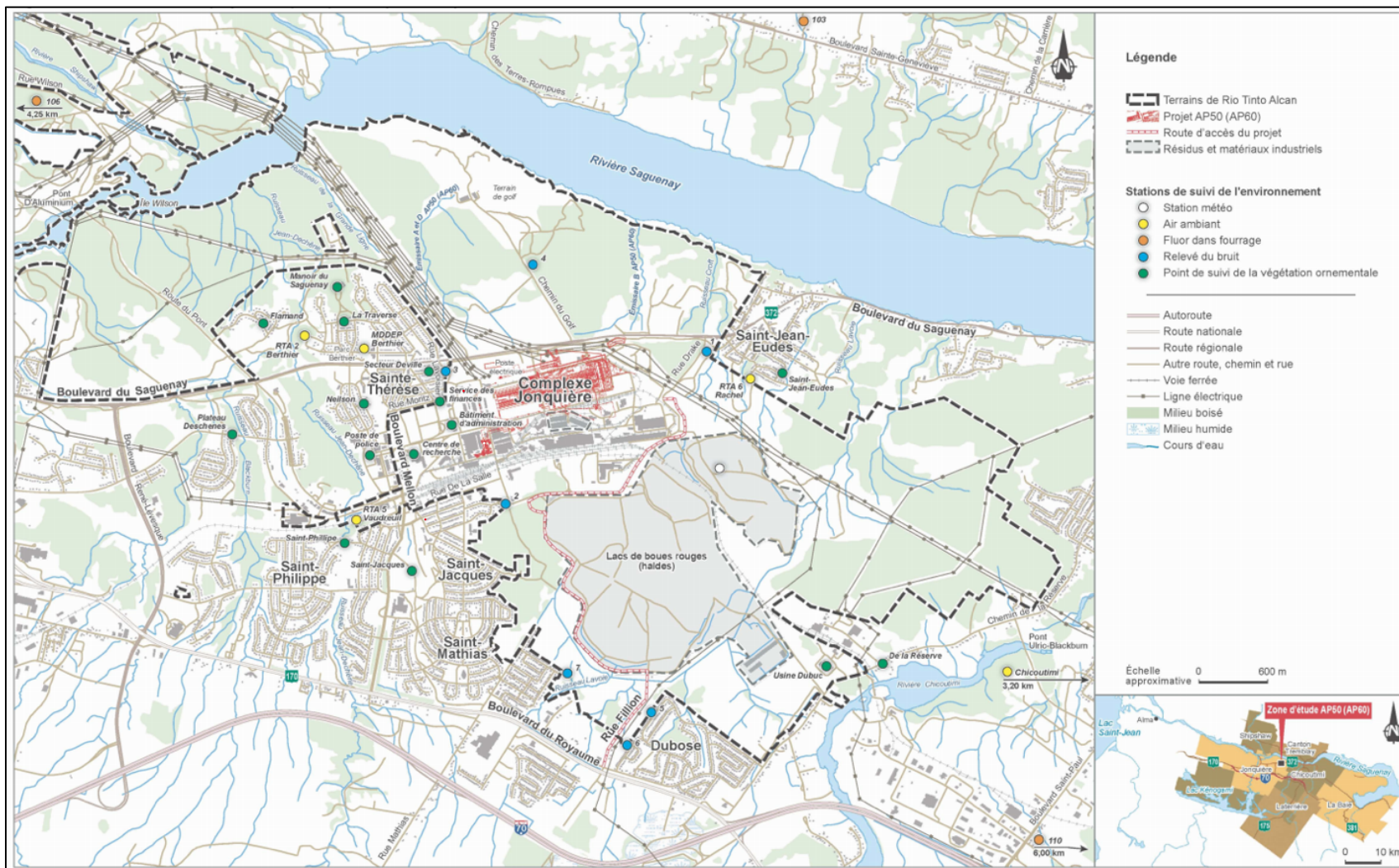
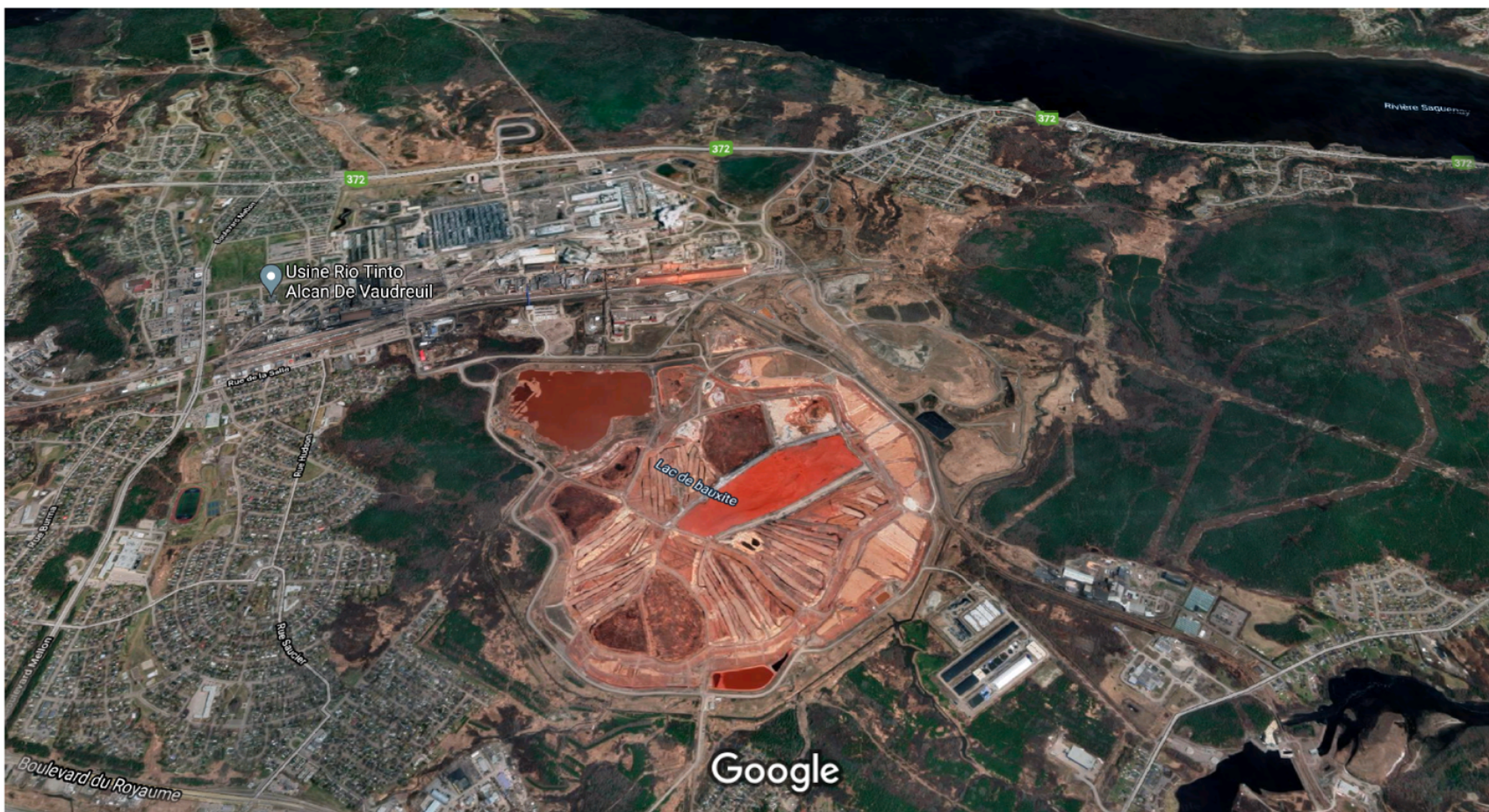


Figure 1.2 Emplacement du site de disposition des résidus de bauxite au Québec (BAPE, 2011).



Images ©2021 Maxar Technologies, Images ©2021 CNES / Airbus, City of Saguenay, Landsat / Copernicus, Maxar Technologies, 500 m  
Données cartographiques ©2021

Figure 1.3 Image satellite du site d'aménagement de résidu de bauxite localisé au Saguenay.

Les résidus de bauxite peuvent être classés comme des matières dangereuses en raison de la teneur élevée en alcali qui peut leur conférer un caractère corrosif (Klauber et al., 2011, Sanz, 2013). D'où la nécessité d'une neutralisation pour envisager leur transport et la valorisation de façon sécuritaire.

La neutralisation par la voie conventionnelle, avec des acides inorganiques, est efficace pour précipiter les anions alcalins solubles (Kong et al., 2017b). L'acide sulfurique est utilisé comme agent neutralisant supplémentaire à la raffinerie de Yarwun en Australie (Sturt, 2008). Toutefois, cette pratique entraîne une importante consommation d'acide et donc d'importants coûts (Rivera et al., 2017). C'est la raison pour laquelle la plupart des raffineries stockent leurs résidus sans neutralisation préalable.

Des méthodes de neutralisation alternatives, comme l'utilisation d'eau de mer ont été étudiées et mises en place dans les raffineries côtières Queensland Alumina Ltd. en Australie et Shandong Aluminium Industry Co., Ltd au Japon (Kong et al., 2017a). Cette méthode permet une réduction du pH de 12 à 8,5 (Clark et al., 2015, Hanahan et al., 2004, Menzies et al., 2004, Palmer & Frost, 2009) et la précipitation des cations Mg, Ca et Na ainsi que des anions alcalins  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sous forme de plusieurs minéraux différents (Hanahan et al., 2004). Cependant, cette méthode n'est possible que pour les usines situées en zones côtières, où l'eau de mer peut être captée pour le traitement, et le rejet peut être retourné dans l'océan à la suite du traitement.

#### **1.4 Autre sous-produit dans le secteur de production d'aluminium**

Un autre sous-produit du secteur de production d'aluminium canadien abordé dans ce manuscrit est le résidu résultant du procédé de désulfuration des gaz, nommé Chaux Hydratée Aqua-Catalysée (CHAC). En 2015, un projet pilote a été mise en œuvre pour traiter les gaz du calcinateur de coke du Complexe Jonquière, Rio Tinto Aluminium. Le procédé de désulfuration de gaz utilise la chaux hydratée ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) pour absorber le  $\text{SO}_2$  (Maltais et al., 2016). Lors de la désulfuration, le  $\text{SO}_2$  et la chaux hydratée sont transformés en sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ). Cependant, la conversion de la chaux hydratée n'est pas complète, restant une fraction non réagie dans le sous-produit final. Actuellement, 15 000 tonnes de CHAC sont générées chaque année dans une usine pilote de Québec. Les voies de valorisation du résidu CHAC sont encore incertaines et instables. Actuellement, il est utilisé par la propre compagnie comme matériel géotechnique, cimentier et stabilisant chimique de matières dangereuses. À l'externe, ce résidu a une application en tant qu'amendement calcique agricole. Dans ce projet, une nouvelle



possibilité s'offre à la valorisation du CHAC en tant qu'adjuvant pour améliorer la séquestration du CO<sub>2</sub> des résidus de bauxite.

## 1.5 Génération de CO<sub>2</sub> pendant la production d'aluminium

En plus de la génération du résidu de bauxite, le secteur de production d'aluminium émet de grandes quantités de dioxyde de carbone. Globalement, toutes les phases de production d'aluminium de l'exploitation minière jusqu'à la coulée rejettent environ 0,4 milliard de tonnes d'éq. de CO<sub>2</sub>.an<sup>-1</sup> (Gautam et al., 2018). Les émissions de CO<sub>2</sub> varient selon le pays, la technologie et la source d'énergie utilisée dans les procédés. Pendant l'année 2018 chaque tonne d'aluminium produit générait environ 16,1 t d'éq. CO<sub>2</sub>, y compris les émissions attribuées à l'extraction de la bauxite, le raffinage de l'alumine, les émissions indirectes de la production d'électricité, ainsi que la calcination du coke pour la production des anodes de carbone utilisés dans la fusion électrolytique et la coulée de lingots. De cette valeur, 10,7 t éq. CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> Al sont imputables aux émissions indirectes dans la consommation l'électricité (IAI, 2021a).

En Chine, les émissions directes de CO<sub>2</sub> pendant le raffinage d'alumine sont de 1,32 t de CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et les émissions indirectes associées à la consommation d'énergie dans les fonderies sont de 10,99 t de CO<sub>2</sub> par tonne d'aluminium (Zhang et al., 2015). La fusion électrolytique de l'alumine est l'étape avec la plus forte empreinte de carbone. Cette étape est responsable pour 72,2 % de toutes les émissions directes et indirectes de CO<sub>2</sub> imputables au secteur de production d'aluminium primaire (Zhang et al., 2015).

Pendant la fusion, l'alumine dissoute dans une solution électrolyte réagit avec l'électrode de carbone au niveau de la cathode pour réduire les ions Al<sup>3+</sup> en aluminium métallique (Al<sup>0</sup>) à travers du procédé Hall-Héroult (Kvande, 2011). Cette réaction engendre l'oxydation de l'électrode de carbone et la production de CO<sub>2</sub> comme indiqué dans équation globale d'électrolyse d'alumine représentée par l'Équation 1.7 (Prasad, 2000).



La réduction de l'alumine en aluminium dans le procédé Hall-Héroult consomme entre 0,4 à 0,45 kg de carbone.kg<sup>-1</sup> d'aluminium produit (Kvande, 2011, Saevarsdottir et al., 2020). En termes de CO<sub>2</sub>, cela représente une génération de 1,5 tonne de CO<sub>2</sub> par tonne d'aluminium liée uniquement

à la consommation des anodes (Alamdari, 2017). Selon l'*International Aluminium Institute*, 65,296 Mt métriques d'aluminium primaire ont été produites dans le monde au cours de l'année de 2020 (IAI, 2021b). Considérant ce ratio, l'estimation des émissions de CO<sub>2</sub> associées à la consommation des anodes pendant la fusion de l'alumine est de 97,64 Mt métriques de CO<sub>2</sub> pour cette période. À cette valeur s'ajoutent 39,18 Mt en éq. CO<sub>2</sub> provenant des émissions de perfluorocabures (PFC) à un rapport moyen de 0,6 t.t<sup>-1</sup> d'aluminium. Ce qui correspondant à une émission annuelle total de 136,83 Mt en éq. CO<sub>2</sub> uniquement dû à la consommation des anodes (IAI, 2021a).

En 2016, les émissions totales CO<sub>2</sub> associées à la production d'aluminium au Canada étaient 4,7 Mt. éq CO<sub>2</sub> (MDDELCC, 2020). Ces gaz étaient distribués en 11 principaux points d'émission dont les concentrations de CO<sub>2</sub> à la sortie des cheminées variaient entre 1 % et 10 %. Les points d'émissions comprennent : 6 bouilloires au gaz naturel pour la production de vapeur nécessaire à la digestion de la bauxite et 3 unités de calcination de l'alumine avec des concentrations de CO<sub>2</sub> comprises entre 8 et 9 %; 1 four de cuisson des anodes avec des concentrations de CO<sub>2</sub> de 3 à 4 %; 1 four de calcination du coke avec 5 à 6% de CO<sub>2</sub>; et l'électrolyse de l'alumine présentant des concentrations de CO<sub>2</sub> inférieures à 1 %.

## **1.6 Émissions des GES et impacts environnementaux**

Certains gaz à effet de serre (GES) sont naturellement présents dans l'atmosphère. Les plus abondants sont : la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le méthane (CH<sub>4</sub>), le protoxyde d'azote (N<sub>2</sub>O) et l'ozone (O<sub>3</sub>) (MDDELCC, 2020). Sans ces gaz, la température moyenne sur Terre serait de -18 °C. Leur rôle dans l'atmosphère est de retenir une partie du rayonnement infrarouge réémis vers l'espace par la surface de la Terre. Ce phénomène, appelé effet de serre, est un processus naturel qui a permis le développement et le maintien de la vie terrestre grâce à la rétention de la chaleur près de la surface de la Terre. Cependant, l'augmentation continue de la quantité de rejets de GES dans l'atmosphère avec l'intensification des activités industrielles a amplifié l'effet de serre et, par conséquent, les températures à la surface de la Terre deviennent de plus en plus élevées. L'utilisation massive de combustibles fossiles comme le pétrole, le charbon ou le gaz naturel, la déforestation, certains procédés industriels et les pratiques agricoles ainsi que l'enfouissement des déchets ont notamment joué un rôle majeur dans l'augmentation des GES (MDDELCC, 2021).

Au niveau mondial, la Chine est le principal émetteur des GES. Elle est responsable de plus d'un quart (25,9 %) des émissions mondiales, alors que celles du Canada sont de 1,6 % (Environnement Canada, 2017). Le secteur industriel était responsable par 32 % des émissions mondiales des GES en 2010, dont 11 % étaient associées aux émissions indirectes, qui comprennent l'électricité et la production de la chaleur, et 21 % résultaient d'émissions directes par les procédés industriels (IPCC, 2015).

Au Canada, le secteur industriel comptabilisait 11,1 % des émissions canadiennes et 30,0 % des émissions québécoises en 2018. Dans ce secteur, la production d'aluminium est la principale source d'émission des GES parmi les procédés industriels au Québec. En 2016, les alumineries ont émis 38,3 % des émissions québécoises imputables au sous-secteur de procédé industriel (MDDELCC, 2020).

Bien que les déclarations d'émission de GES soient déclarées en éq. CO<sub>2</sub>, cela ne signifie pas que la totalité des GES émis soit uniquement représentée par le CO<sub>2</sub>. Chaque gaz a une durée de vie et un potentiel de réchauffement planétaire (PRP) spécifique à sa molécule comme indiqué au Tableau 1.2. Il est une mesure relative de l'effet de réchauffement que l'émission d'un kilogramme d'un gaz présente à la surface troposphérique en comparaison avec l'effet de réchauffement de l'émission d'un kilogramme de CO<sub>2</sub>. L'éq. CO<sub>2</sub> est la quantité de chaque gaz émis multiplié par son respectif PRP (MDDELCC, 2020).

**Tableau 1.2 Potentiel de réchauffement climatique des principaux GES (MDDELCC, 2020).**

Type de GES	Formule chimique ou abréviation	Potentiel de réchauffement planétaire (PRP)
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	1
Méthane	CH <sub>4</sub>	25
Oxyde nitreux	N <sub>2</sub> O	298
Hexafluorure de soufre	SF <sub>6</sub>	22 800
Trifluorure d'Azote	NF <sub>3</sub>	17 200
Hydrofluorocarbures	HFCs	12-14 800*
Perfluorocarbures	PFCs	7 390 - 17 340*

**\*Variable selon la molécule considérée.**

Le dioxyde de carbone est le gaz d'origine anthropique le plus abondant dans l'atmosphère. Il représentait 76 % de toutes les émissions de GES à échelle mondiale en 2010 (IPCC, 2015) et 94 % des émissions déclarées par les industries canadiennes en 2016, alors que le méthane

(CH<sub>4</sub>), l'oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O), l'hexafluorure de soufre (SF<sub>6</sub>) et les gaz fluorés, tels que les hydrofluorocarbures (HFCs) et les perfluorocarbures (PFCs) représentaient 5,5 % de toutes les émissions déclarées (Environnement Canada, 2018).

Les concentrations actuelles de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère sont responsables par 65 % du forçage radiatif qui induit les réchauffements climatiques (OMM, 2017). Depuis la révolution industrielle, il a été constaté une augmentation de la température moyenne de 1 °C. Les recherches en climatologie estiment que cette valeur devrait attendre 1,5 °C entre 2030 et 2052 si les émissions de CO<sub>2</sub> continuent d'accroître au rythme actuel (IPCC, 2018). Cela semble faible, mais les conséquences à long terme sont néfastes pour l'environnement. L'élévation du niveau de la mer, la disparition des banquises arctiques, le prolongement des périodes de sécheresse avec dommages pour l'agriculture sont, entre autres, des conséquences mentionnées par Schleussner et al. (2016). Ces derniers ont estimé que la variation du niveau de la mer en 2100 avec l'augmentation de la température moyenne de 2 °C serait 30 % plus élevée qu'avec l'élévation de 1,5 °C. La disparition complète de la glace de l'Océan Arctique pourrait être constatée une fois par siècle avec un réchauffement de 1,5 °C, alors qu'avec une augmentation de 2 °C, cela se produirait une fois par décennie. Le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat estime que pour limiter les réchauffements climatiques à 1,5 °C, les émissions de CO<sub>2</sub> d'origine anthropique devraient être réduites d'environ 45 % par rapport aux niveaux de 2010 d'ici 2030 et atteindre la carboneutralité à l'horizon de 2050 (IPCC, 2018).

## 1.7 Méthodes de séquestration du CO<sub>2</sub>

Il existe plusieurs méthodes permettant de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et à la sortie des cheminées industrielles. Les quatre principales sont brièvement mentionnées dans cette section. Le CO<sub>2</sub> peut être séquestré naturellement par les organismes biologiques tels que les plantes, les algues et certaines bactéries phototrophes. Ce processus implique l'absorption et la conversion du CO<sub>2</sub> en carbone organique nécessaire au développement de ces organismes (DOE, 2008). Des chercheurs utilisent le CO<sub>2</sub> provenant des centrales thermiques pour cultiver des microalgues, lesquelles sont par la suite utilisées comme matière première pour la production de biocarburants (Chisti, 2007, Veillette et al., 2012, Velea et al., 2009, Zhu et al., 2017). Dans les deux cas, le CO<sub>2</sub> capturé est remis dans l'atmosphère par la respiration des plantes, par la décomposition microbienne de la matière organique ou par la combustion des combustibles ainsi générés.

De nombreux matériaux et solutions ont été développés ou sont en voie de développement pour l'application dans la capture du CO<sub>2</sub> afin d'obtenir du CO<sub>2</sub> pur et commercialisable. Le captage du CO<sub>2</sub> est basé sur la séparation physico-chimique du CO<sub>2</sub> d'autres molécules de gaz. Selon Feron and Hendriks (2005), les méthodes les plus courantes utilisées dans ce procédé sont :

- Séparation par membranes et tamis moléculaires, utilisant des barrières physiques ;
- Séparation par solvants, utilisant le principe d'absorption ;
- Séparation par absorbants, utilisant des particules sélectives ;
- Séparation cryogénique, utilisant la différence des points de condensation.

Les tamis moléculaires sont conçus pour séparer les molécules en fonction de leur poids moléculaire ou de leur taille moléculaire (Yang et al., 2008), alors que les solvants d'absorption sont basés sur des réactions chimiques avec CO<sub>2</sub> (Figuroa et al., 2008). Les principaux solvants absorbants utilisés dans la capture du CO<sub>2</sub> sont à base d'amines et d'ammonium (Feron & Hendriks, 2005). Certains types de tamis moléculaires adsorbants sont produits à base de lithium ou charbon actif. Les membranes peuvent être polymériques ou composées de carbone, d'alumine, de silice, ou à matrice mixte. Ce dernier permet l'incorporation de tamis moléculaires à l'intérieur d'une membrane polymère. Ce qui fournit à la fois l'aptitude au traitement des polymères et la sélectivité des tamis moléculaires (Yang et al., 2008).

Le processus d'absorption utilisant des solutions d'amines telles que MEA (monoéthanolamine), est une technologie commercialisée utilisée dans l'industrie du gaz naturel depuis 60 ans et est considéré comme le processus le plus mature. Cependant, un des principaux inconvénients du processus MEA est la consommation d'énergie élevée lors de la régénération des absorbants à haute température. Le procédé de séparation par membrane à grande échelle présente un avantage par rapport aux autres procédés en raison de la haute sélectivité des certains types de membranes (matériaux polymères et des matériaux inorganiques) pour le CO<sub>2</sub> par rapport à l'oxygène ou à l'azote (Yang et al., 2008).

La séquestration géologique permet de stocker le CO<sub>2</sub> capté par son l'injection dans les formations rocheuses profondes (Bodéan et al., 2006). L'injection de CO<sub>2</sub> dans l'espace poreux et les fractures d'une formation géologique perméable peuvent déplacer le fluide présent dans les pores. Le CO<sub>2</sub> peut se dissoudre dans le fluide et réagir avec les grains de minéraux formant des carbonates minéraux. Les caractéristiques des sites de stockage présentent une faible probabilité de fuite en raison des roches de couverture hautement imperméables et la stabilité géologique des sites sélectionnés pour la séquestration du CO<sub>2</sub>. Néanmoins, l'accumulation de la pression causée par l'injection de CO<sub>2</sub> pourrait déclencher de petits événements sismiques, pouvant présenter un risque de relargage du CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère. En plus, la présence de voies de fuite, des failles, des fractures ou des puits non détectés peuvent s'avérer un important facteur de risque pour le relargage du CO<sub>2</sub> (Metz et al., 2005b).

De plus en plus, de chercheurs étudient la séquestration de CO<sub>2</sub> utilisant les gaz industriels dans le procédé de carbonatation minérale. Fondamentalement, cette méthode est basée sur le même principe de la séquestration géologique, dont le but ultime est de former des carbonates minéraux à partir des oxydes et silicates métalliques disponibles dans les roches et les résidus miniers. Le principal avantage de cette méthode est la formation de carbonates stables capable de séquestrer le CO<sub>2</sub> à long terme (Cuéllar-Franca & Azapagic, 2015).

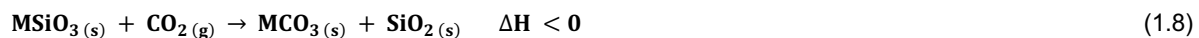
### **1.7.1 Carbonatation minérale**

La carbonatation minérale est une réaction chimique naturelle qui permet la minéralisation du CO<sub>2</sub> à partir de la réaction avec les oxydes métalliques divalents comme le magnésium et le calcium. Ces métaux sont plus abondants et forment des carbonates plus stables thermodynamiquement que les carbonates des cations monovalents (Hills et al., 2020). La

réaction de ces éléments avec le CO<sub>2</sub> forme des carbonates comme la calcite (CaCO<sub>3</sub>) et la magnésite (MgCO<sub>3</sub>) avec différents niveaux d'hydratation selon les conditions opérationnelles.

Cette réaction est spontanée et exothermique, mais avec une cinétique très lente dans les conditions naturelles (Romanov et al., 2015). Les réactions exothermiques sont thermodynamiquement favorisées à température ambiante. En raison de la forte entropie du CO<sub>2</sub> gazeux, l'équilibre du système métal-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> se déplace vers le CO<sub>2</sub> libre avec l'augmentation de la température (Lackner et al., 1997) en réduisant l'absorption du CO<sub>2</sub>. En revanche, l'augmentation de la température favorise la précipitation des carbonates (Moreno Correia, 2018), et par conséquent, la minéralisation du CO<sub>2</sub> est accélérée.

La réaction générale de la carbonatation minérale à partir des minéraux silicatés peut être représentée par l'Équation 1.8, où M est soit un atome de métal divalent ou deux atomes d'un métal monovalent. Cependant, les métaux monovalents comme le sodium (Na) et le potassium (K) ne sont pas généralement pris en compte dans la séquestration de CO<sub>2</sub>, car leurs carbonates correspondants ne sont pas stables et se dissolvent dans l'eau (Neeraj & Yadav, 2020). Bien que dans la carbonatation, des complexes intermédiaires de carbonates solubles soient formés, comme le Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et le Mg(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Yeo & Bu, 2019), la séquestration effective du CO<sub>2</sub> par la carbonatation minérale dépend de la minéralisation des carbonates, c'est-à-dire de la formation de carbonates solides.



Les matrices solides contenant différents cations métalliques peuvent former des carbonates avec plusieurs métaux comme la dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et la dawsonite (NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) entre autres (Metz et al., 2005a).

La carbonatation minérale peut être réalisée dans des formations géologiques (*in situ*) ou dans un réacteur industriel (*ex situ*). Dans cette thèse, les aspects généraux des différentes voies de la carbonatation sont abordés sans faire référence récurrente aux résidus utilisés dans leurs études, car la majorité de travaux a été développée avec des résidus miniers, ou cendres d'incinération riche en calcium ou magnésium. Ce qui n'est pas le cas pour la plupart des résidus de bauxite.

Dans le cas de la carbonatation minérale *in situ*, le CO<sub>2</sub> est injecté dans les formations géologiques. Les aquifères salins profonds, les gisements de gaz ou de pétrole épuisés et les

formations et vaines de charbon sont des exemples de site pour l'injection du CO<sub>2</sub> (Bodéan et al., 2006). La carbonatation *in situ* diffère du stockage géologique conventionnel par le fait que le CO<sub>2</sub> est utilisé dans de conditions optimales afin d'accélérer le processus naturel de la carbonatation minérale (Olajire, 2013).

Quant à la carbonatation minérale *ex situ*, les minéraux riches en cations doivent être extraits du sol et transportés à une installation industrielle. Autre alternative est l'utilisation des résidus miniers issus des procédés industriels qui sont considérés des déchets, mais qui présentent un important potentiel de carbonatation en raison de la présence des minéraux alcalins (Bobicki et al., 2012, Sanna et al., 2014). La réaction est effectuée dans un réacteur, où les conditions peuvent être contrôlées et optimisées séparément.

La voie *ex situ* nécessite dans certains cas, un prétraitement du résidu afin d'améliorer l'efficacité de réaction. Selon Sanna et al. (2014), les prétraitements les plus récurrents dans les travaux de carbonatation sont : le broyage, la séparation magnétique ou gravimétrique et le traitement thermique. Le broyage est essentiel pour réduire la taille des particules et augmenter la surface du résidu et l'interaction entre les minéraux et les ions acides formés pendant la carbonatation. La séparation magnétique enlève les fractions non réactives des résidus ou des fractions qui peuvent être valorisées, comme la magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Le traitement thermique permet d'enlever des groupements chimiques, comme les hydroxyles des résidus de serpentine qui limitent la réactivité du résidu (Metz et al., 2005a).

La carbonatation peut s'effectuer soit par voie directe, où tout le processus (l'injection du CO<sub>2</sub>, la dissolution des métaux et la précipitation) est réalisé simultanément dans le même réacteur en une seule étape, ou par voie indirecte. Cette dernière nécessite une mise en solution des cations, normalement effectuée par l'acidification du milieu, et la postérieure injection de CO<sub>2</sub> et précipitation des carbonates (Pan et al., 2012, Sipilä et al., 2008). Les principales technologies explorées sont indiquées dans la Figure 1.4.



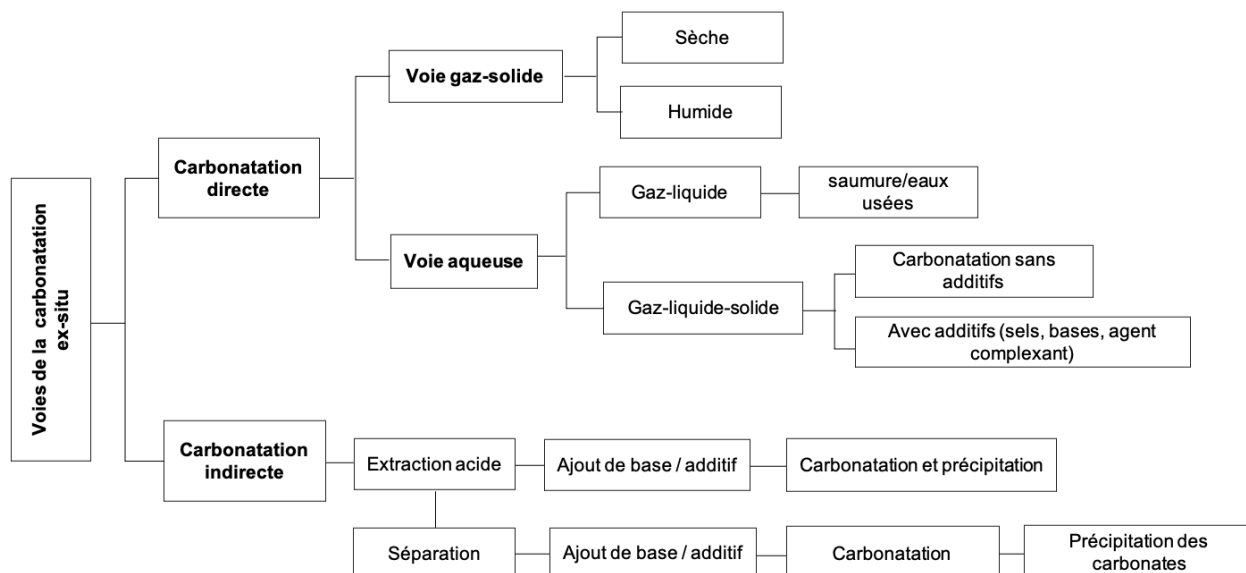


Figure 1.4 Schéma des voies de carbonatation minérale. Adapté de Pan et al. (2012).

### 1.7.1.1 Carbonatation minérale directe aqueuse

La carbonatation directe peut être effectuée par la réaction entre le gaz et une suspension aqueuse (voie aqueuse) ou directement par le contact du résidu solide avec le gaz contenant le  $\text{CO}_2$  (voie gaz-solide) (Sanna et al., 2014). Les étapes de prétraitement mentionnées auparavant ne sont pas considérées comme une étape de la carbonatation (Bobicki et al., 2012). Ainsi, malgré le fait que les résidus subissent un broyage ou plusieurs autres étapes de traitement, à l'exception d'une lixiviation des cations métalliques avant l'injection du  $\text{CO}_2$ , la méthode est encore considérée directe. Les avantages de la carbonatation minérale directe sont la simplicité de la mise en place du procédé et l'utilisation minimale de réactifs chimiques, et par conséquent, un coût plus abordable du procédé (Bobicki et al., 2012).

La majorité des travaux sur la carbonatation minérale se sont focalisés sur la voie aqueuse, où les résidus alcalins sont mélangés avec l'eau à des rapports L/S égaux ou supérieurs à 2 (Bhanage & Arai, 2014). Des ratios L/S inférieurs à cette valeur peut entraver l'agitation et entraîner des faibles taux de diffusion du gaz. Cela a un impact direct sur l'efficacité globale de la carbonatation, car l'absorption du  $\text{CO}_2$  et la lixiviation des métaux sont réduites (Huijgen et al., 2007, Sanna et al., 2014). Le rapport L/S minimal pour la carbonatation dépend du résidu et du type de réacteur ainsi que du système d'agitation employé. De ce fait, l'optimisation de la teneur en eau visant à obtenir un procédé avec le minimum d'eau est importante pour le bilan thermique

et économique. Selon Huijgen et al. (2006), la réduction du ratio L/S peut conduire par exemple, à une plus faible consommation énergétique associée aux pompages, en plus de réduire le coût de conception des réacteurs de taille plus petite étant donné que le volume de la pulpe est réduit. Ces auteurs avaient démontré que la réduction du rapport L/S de 5 à 2 (17 et 33 % respectivement de solide en poids sec de wollastonite) augmentait l'efficacité de séquestration du CO<sub>2</sub>. Malgré le fait que certaines études aient recommandé l'utilisation des ratios L/S minimum de 2 kg.kg<sup>-1</sup>, Huijgen et al. (2006) suggèrent que l'exploitation des procédés industriels jusqu'à des ratios L/S de 1 kg.kg<sup>-1</sup> pourrait améliorer davantage l'efficacité de la séquestration du CO<sub>2</sub>.

D'après Sanna et al. (2014), l'étape limitante de la carbonatation est la dissolution du minéral. Cependant, cette étape est strictement liée à la vitesse et la capacité d'absorption du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse et dans la couche de fluide. Pour expliquer ce mécanisme dans les systèmes gaz-liquide-solide pendant la carbonatation, Chiang and Pan (2017) avaient proposé un modèle de noyau rétractable. Leur modèle montre que la carbonatation est contrôlée par les trois mécanismes suivants, lesquels sont illustrés à la Figure 1.5.

- La diffusion au travers de la couche de fluide entourant la surface des particules solides (1- *Film control, F- mechanism*);
- La diffusion dans la couche solide (2- *Diffusion control, A- mechanism*);
- Les réactions chimiques produites aux surfaces des particules (3 – *Reaction control, C - mechanism*).

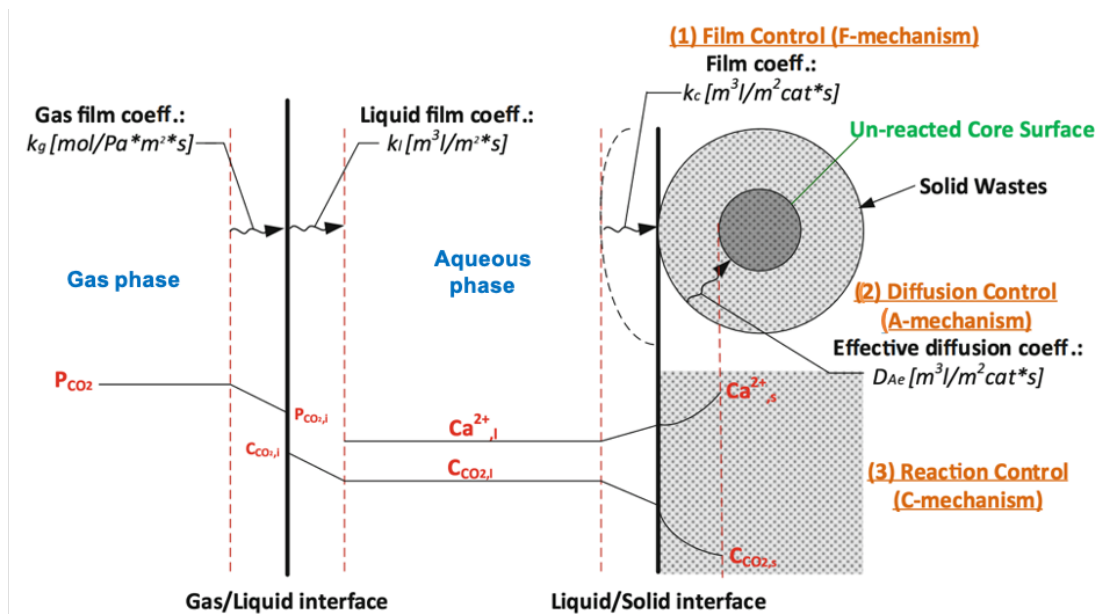


Figure 1.5 Diagramme de transition de phase et dissolution des métaux pour le modèle de noyau rétractable. Adapté de Chiang and Pan (2017).

Les coefficients de transfert de masse entre le gaz et le liquide, ainsi que de la diffusion sur la couche de fluide et le solide sont détaillés dans les ouvrages de Pan et al. (2018) et Chiang and Pan (2017). À interface gaz-liquide, le transfert de masse est fonction de la concentration de  $\text{CO}_2$  dans le gaz, de la pression et de la surface effective par unité de volume (Pan et al., 2018).

Les ions résultant de la dissolution du  $\text{CO}_2$  se diffusent dans le fluide et pénètrent dans la matrice solide à travers des micropores pour réagir avec les métaux dans la phase minérale. Les cations dissous forment des carbonates qui peuvent précipiter dans le liquide ou à l'interface liquide-solide comme montre la Figure 1.6. La carbonatation est limitée par la formation des couches de passivation de silice laissée sur les surfaces des particules suite à la lixiviation du métal, ou par la précipitation des phases secondaires, y compris des carbonates qui peuvent précipiter sur la surface des particules pendant l'avancement de la carbonatation. La nouvelle couche formée entraîne le blocage des pores et limite la dissolution des métaux laissant au noyau une zone non réactive (Pan et al., 2012). Pour cette raison, les procédés de carbonatation sont rarement assez performants pour convertir la totalité des oxydes métalliques en carbonate.

Les mécanismes de diffusion, ainsi que le taux et l'étendue de la carbonatation, dépendent de la composition du solide, de la taille des particules et de sa porosité, ainsi que des conditions de réaction, telles que la teneur en eau, le pH initial, la pression partielle de  $\text{CO}_2$ , la concentration du gaz et la température (Fernández Bertos et al., 2004).

Wu et al. (2021) ont postulé que la rétention du gaz dans la phase aqueuse lors d'un procédé en continu est affectée principalement par la vitesse d'écoulement du gaz et du liquide, le rapport liquide-solide et le rapport hauteur-diamètre du réacteur. Ces paramètres affectent de manière significative la taille, la quantité et le temps de séjour des bulles de gaz dans le fluide, affectant ainsi la diffusion et l'absorption du  $\text{CO}_2$ .

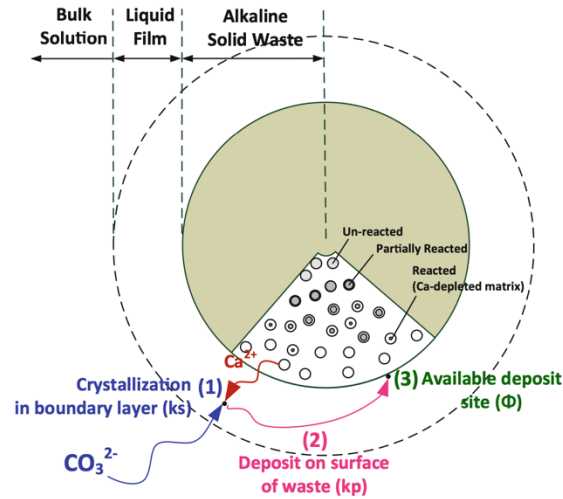


Figure 1.6 Schéma du modèle de couverture de surface pendant la réaction de carbonatation (Chiang & Pan, 2017).

Le procédé de carbonatation minérale en présence d'eau commence par la dissolution du  $\text{CO}_2$  selon les réactions représentées par les Équations 1.9 à 1.13. Plusieurs espèces carbonatées sont formées pendant la dissolution du  $\text{CO}_2$ , telles que l'ion hydrogénocarbonate ou bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ), le carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et de l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) dont leur prédominance dépend principalement du pH du milieu (Stumm & Morgan, 1996).

La Figure 1.7 montre que l'acide carbonique aqueux est l'espèce dominante à des pH inférieurs à 6,3. Le  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est très instable en milieu aqueux, ce qui défavorise l'efficacité de la carbonatation lorsque le  $\text{CO}_2$  est injecté dans un système dont le pH initial est acide (Moreno Correia, 2018). Cela est la raison pour laquelle le *pH-swing* soit indispensable lors de la carbonatation minérale indirecte. La concentration de l'ion hydrogénocarbonate augmente avec l'augmentation du pH et devient l'espèce dominante au-dessus du pH 6,3, lequel représente l'équilibre entre les ions  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$ . L'augmentation de la concentration des ions  $\text{OH}^-$  et du pH engendre la conversion des  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$  comme le montre l'Équation 1.13. Ainsi, ces ions deviennent l'espèce dominante à pH supérieur à 10,33, alors que la concentration des ions hydrogénocarbonates décroît continuellement à mesure que le pH augmente.



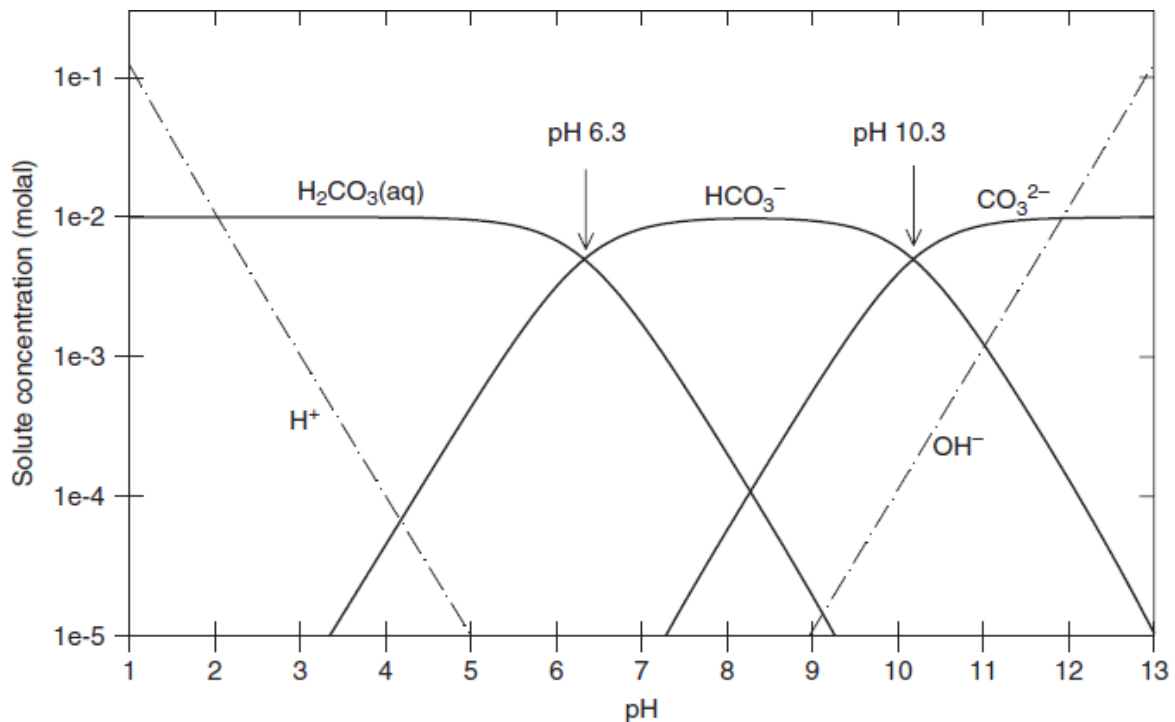


Figure 1.7 Diagramme d'équilibre des phases carbonatées en fonction du pH (Weight, 2019).

Selon Zeebe and Wolf-Gladrow (2001), la prédominance des espèces carbonatées est aussi influencée par la salinité de l'eau, car la constante de dissociation de l'acide carbonique varie en fonction de la concentration des espèces dissoutes et de la force ionique.

Le Tableau 1.3 montre que l'augmentation de la salinité de 0 à 35 diminue les valeurs de la constante de solubilité de l'acide carbonique par rapport aux constantes  $\text{pK}_1$  et  $\text{pK}_2$  de l'eau pure dans les conditions standards ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P = 1\text{ atm}$  et salinité = 0). Ainsi, les équilibres chimiques des phases carbonatées dans l'eau saline se produisent à des pH sensiblement plus faibles que dans l'eau douce (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001). Cela indique que les ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont disponibles pour la précipitation des carbonates à des pH plus faibles que dans les eaux avec faible salinité.

**Tableau 1.3 Influence de la salinité, de la température et de la pression sur la constante de dissociation de l'acide carbonique (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001).**

Température (°C)	Salinité	Pression (atm)	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
25	0	1	6,35*	10,33*
25	35	1	5,86	8,92
0	35	1	6,11	9,38
0	35	300	5,96	9,29

\*pKa constante de solubilité de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans les conditions standard de pression et température pour l'eau douce.

La loi de Henry, représentée par l'Équation 1.14, prédit que la concentration d'un gaz dissous (C<sub>i</sub>) est directement proportionnelle à la pression partielle du gaz (p<sub>i</sub>) et à sa constante de dissolution (K<sub>H</sub>). Toutefois, la constante K<sub>H</sub> dépendant de la température à laquelle la réaction se produit comme démontré par l'Équation 1.15 (Sander, 2015). Cette équation démontre qu'une augmentation de la température engendre la diminution de la constante de dissolution du gaz (K<sub>H</sub>) et, par conséquent, le transfert de masse du CO<sub>2</sub> de la phase gazeuse à la phase liquide est réduit.

$$C_i = K_H \cdot p_i \quad (1.14)$$

$$K_H = K_H^0 \cdot \exp \left[ \left( \frac{-\Delta_{sol}H}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \right] \quad (1.15)$$

Où,

K<sub>H</sub><sup>0</sup> : constante de Henry dans les conditions standards de température et pression

Δ<sub>sol</sub>H : enthalpie molaire de dissolution du gaz (J.mol<sup>-1</sup>)

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

T<sup>0</sup> : température standard (298,15 K)

T : température expérimentale (K)

Le Tableau 1.4, présente les valeurs de la constante d'Henry pour les principaux gaz émis par les alumineries (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>). Leurs valeurs sont établies dans les conditions standards de pression et température, soit 298,15 K et pression de 101 325,3 Pa.

**Tableau 1.4 Constant d'Henry dans les conditions naturelles de pression et température pour les gaz CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> O<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> dans l'eau (Sander, 2015).**

Gaz	$K_H^\theta$ à 298,15 K (mol.m <sup>-3</sup> Pa <sup>-1</sup> )	$\frac{-\Delta_{sol}H}{R}$ (K)
CO <sub>2</sub>	0,00034	2400
N <sub>2</sub>	0,0000064	1300
O <sub>2</sub>	0,000013	1500
SO <sub>2</sub>	0,013	2900

L'azote et l'oxygène ont des solubilités négligeables comparativement à celles du CO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub>. Cela indique que la présence du N<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub> dans le gaz des alumineries n'a pas d'influence sur le procédé de carbonatation. Cependant, d'un point vue cinétique, la vitesse de la carbonatation en phase aqueuse ou de l'adsorption sur les résidus humides sera influencée par la présence de l'azote et de l'oxygène, car le gaz sera dilué.

### 1.7.1.2 Carbonatation directe par voie gaz-solide

La voie gaz-solide englobe des réactions avec le résidu sec et en milieu humide, dont le ratio liquide-solide (L/S) est inférieur à 1 (Bhanage & Arai, 2014). Des travaux réalisés avec différents résidus de bauxite, avaient montré que le ratio L/S optimal pour les procédés gaz-solide dépendait du type de résidu, de sa composition, de la taille des particules et de la densité relative du résidu (Yadav et al., 2010).

El-Naas et al. (2015) avaient signalé que l'approche gaz-solide réduit le lessivage des métaux lourds en minimisant les impacts négatifs de ces métaux sur environnement. Néanmoins, le lessivage des métaux impliqués dans la carbonatation est également réduit (Mazzella et al., 2016). De ce fait, la cinétique et l'efficacité de carbonatation sont généralement faibles et moins attirantes que la voie aqueuse (Sipilä et al., 2008), mais la carbonatation direct gaz-solide peut être améliorée par l'augmentation de la pression du gaz et en contrôlant la température de la réaction, ainsi que la teneur en eau dans le résidu et l'humidité relative du gaz (Mazzella et al., 2016, Veetil et al., 2015).

Bien que la présence d'eau soit un élément crucial pour la carbonatation, certains procédés avec une teneur de vapeur d'eau élevées (supérieur à 15 %) ont montré une diminution de l'efficacité de capture du CO<sub>2</sub> en raison de l'adsorption compétitive de l'eau sur le résidu et de l'augmentation de l'agglomération du résidu. Étant donné que la carbonatation est contrôlée par la diffusion du CO<sub>2</sub> à la surface du solide, l'eau adsorbée bloque les pores en réduisant l'adsorption du CO<sub>2</sub> et sa transformation en carbonate (Kwon, 2011).

### 1.7.1.3 Carbonatation par voie indirecte

Le plus souvent, le procédé de carbonatation indirecte implique des réactions en phase aqueuse, car elle favorise une meilleure efficacité de séquestration du CO<sub>2</sub> et une consommation d'énergie moins importante par rapport aux réactions en phase sèche (Olajire, 2013). Dans ce cas, la réaction a lieu avec une lixiviation des cations métalliques préalable en présence des réactifs chimiques. Des solutions d'acides tels que l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), l'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>) et l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), ainsi que des acides organiques comme l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) et l'acide formique (HCOOH) sont utilisés pour dissoudre les métaux d'intérêt (Teir et al., 2007).

Des sels d'ammonium ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl), sont également utilisés comme réactif pendant la dissolution des métaux (Sanna et al., 2013, Wang & Maroto-Valer, 2011a). Ceux-ci ont l'avantage d'être récupérés et réutilisés dans les procédés (Wang & Maroto-Valer, 2011a, Wang & Maroto-Valer, 2011b). Cependant, l'utilisation d'acides ou des sels d'ammonium engendrent une baisse du pH, normalement à des valeurs inférieures à 3. Dans ce cas, une étape de neutralisation est requise soit avant ou pendant la carbonatation (Pan et al., 2012, Sipilä et al., 2008). Cette étape est nommée *pH-swing*. La neutralisation est nécessaire pour ramener le pH à des valeurs supérieures à 8 et rendre possible la dissolution du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse. Cependant, certains métaux comme le fer, l'aluminium, et le manganèse précipitent majoritairement sous forme d'hydroxydes à pH entre 4 et 9. Cela pourrait être un avantage dans le cas où ces métaux sont considérés comme des impuretés pour la production des carbonates de haute pureté. En revanche, lorsque le fer est impliqué dans la séquestration du CO<sub>2</sub>, la remontée du pH empêche la formation des carbonates de fer comme cela a été démontré dans les travaux de Beaulieu (2017), puisque le fer précipitait sous forme d'hydroxyde.



## **1.8 Principaux travaux de carbonatation minérale avec le résidu de bauxite**

Des nombreux chercheurs ont utilisé des flux de CO<sub>2</sub> gazeux concentré ou similaire à ceux des usines de production d'aluminium pour neutraliser le pH et l'alcalinité du résidu de bauxite. Les deux voies de carbonatation minérale directe (phase aqueuse et gaz-solide) ont été explorées. Cependant, la plupart se sont concentrés sur la réaction du résidu par la voie aqueuse. La suspension de résidu de bauxite est partiellement neutralisée avec l'injection du CO<sub>2</sub> et le pH est réduit autour de 7 en peu de temps, mais un rebond du pH a été documenté dans tous les travaux dont le suivi post-carbonatation a été effectué, et la plupart ont annoncé une stabilisation autour de 10 comme le montre le Tableau 1.5.

Les principaux paramètres mentionnés précédemment ont fait l'objet d'étude dans la carbonatation des résidus de bauxite. Les travaux de Han et al. (2017) montrent qu'il existe une relation directe entre la vitesse de neutralisation et la concentration du gaz. Évidemment, les gaz plus concentrés atteignent la saturation en moins de temps, et les pH d'équilibre diffèrent selon la teneur de CO<sub>2</sub> dans le gaz. Néanmoins, la concentration du gaz a peu d'influence sur la stabilisation du pH post-carbonatation à long terme. Le même comportement a été observé dans les travaux de Khaitan et al. (2009b).

**Tableau 1.5 Recherches sur la carbonatation des résidus de bauxite en phase aqueuse directe sans additifs.**

Origine du résidu	Ratio L/S (kg.kg <sup>-1</sup> )	Gaz	Débit du gaz	Pression	Temperature	Temps	Agitation	Capacité de Séq. CO <sub>2</sub>	pH final	Référence
Alcan Inc. (Vaudreuil, Canada)	10,0	CO <sub>2</sub> 15 %	5 mL.min <sup>-1</sup>	1 atm	20° C	16 h	200 rpm	41,5 mg.g <sup>-1</sup> dans la suspension	> 7 et < 8 *	(Bonenfant et al., 2008)
KC Inc. (Sud-ouest, Corée)	10,0	CO <sub>2</sub> 1 %, 14 % et 100 %	1 mL.min <sup>-1</sup>	1 atm	Ambiante	24 h	200 rpm	---	9, 5 – 9,8 après 24h	(Han et al., 2017)
Lab. R&D de NALCO, Odisha, Inde	10,0	CO <sub>2</sub> 100 %	5 mL.min <sup>-1</sup>	1 atm	Ambiante	5 h (3 cycles)	180 rpm	70,2 mg.g <sup>-1</sup> dans la suspension	8,45 après 33 jours	(Sahu et al., 2010)
Nord du Brésil	1,0-9,0	CO <sub>2</sub> 7 à 30 %	3,5 à 9,5 mL.min <sup>-1</sup>	1 atm	40 °C - 70 °C	2 min	350-1250 rpm	16,8 mg.g <sup>-1</sup> dans la suspension	---	(Braga et al., 2018)
CVG Bauxilum (Venezuela)	5,0	CO <sub>2</sub> 100 %	---	1 atm	27 °C	24 – 30 jours	600 rpm	19,7 kg.m <sup>-3</sup> dans la suspension	9,8 après 60 jours	(Sanz, 2013)
Aluminium de Grèce (Agiros Nikolaos, GR)	5,0	CO <sub>2</sub> 100 %	8-250 mL.min <sup>-1</sup>	5-30 atm	Ambiante	20-120 min	478 rpm	---	9,3 après 2 jours	(Rivera et al., 2017)
Alcoa, Sherwin, Texas, US	2,5	CO <sub>2</sub> 1 %, 10 % et 100 %	---	1 atm	Ambiante	1-30 jours	non agité	21 mg.g <sup>-1</sup> in dans la suspension	9.9 après 2 jours	(Khaitan et al., 2009b)
Guangxi, China	2-10	CO <sub>2</sub> 100 %	---	2 -10 atm	20-130 °C	60 - 300 min	500 rpm	13,5 mg.g <sup>-1</sup> minéralisé	---	(Su et al., 2020)
Alcoa, pays non identifié.	2,2	CO <sub>2</sub> liquide	---	66 atm	21,85 °C	5-15 min	180 rpm	23 mg.g <sup>-1</sup> dans la suspension	10 après 12 jours	(Enick et al., 2001)
Hindalco, Belgaum (Karnataka, Inde)	1,5	CO <sub>2</sub> 100 % CO <sub>2</sub> 9,16 %	4,0 g.h <sup>-1</sup> 41,8 g.h <sup>-1</sup>	1 atm	Ambiante	30-1440 min	120 rpm	20 mg.g <sup>-1</sup> minéralisé	9,5 -10 après 240 jours	(Kuntikana et al., 2021)

Tamil Nadu, India	0,1-1,0	CO <sub>2</sub> 100 %	---	2-10 atm	Ambiante	1-6 h	500 rpm	21,9 mg.g <sup>-1</sup> dans la suspension	---	(Revathy et al., 2017)
Almásfüzitő, Hongrie	0,3	CO <sub>2</sub> 99,5 %	---	5 atm	25 °C	1-4 h	245 rpm	16 mg.g <sup>-1</sup> minéralisé	6,2 *	(Mucsi et al., 2021)

\* Rebond du pH post-carbonatation non mentionné.

--- Données non fournies.

Les plus récents travaux de carbonatation du résidu de bauxite ont été développés avec des résidus recueillis à la sortie du procédé Bayer de Hindalco Industries, Belgaum (Karnataka) en Inde. Les auteurs ont souligné que la précipitation de la calcite se produisait dans la phase initiale de la carbonatation (30 min réaction), mais la précipitation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  qui a une cinétique plus lente avait lieu lorsque la réaction se poursuivait jusqu'à 24h (Kuntikana et al., 2021).

L'augmentation de la quantité de carbonate de sodium dans la liqueur Bayer a été identifiée comme un inhibiteur de la solubilité des aluminosilicates de sodium tels que la sodalite et la cancrinite  $[\text{Na}_6\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  (Zheng et al., 1998). Bien que Rivera et al. (2017) et Su et al. (2020) aient affirmé que la solubilité de ces minéraux, y compris la katoite  $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8]$  soit favorisée par l'augmentation de la température de réaction, les expériences menées par Su et al. (2020) n'avaient pas montré une différence significative du taux de carbone minéralisé avec l'augmentation de la température de 30 °C à 90 °C. La seule différence significative a été observée à 110 °C. Cependant, ces auteurs avaient signalé qu'au-delà de cette température la capacité de séquestration du résidu de bauxite est entravée en raison de la diminution de la dissolution du  $\text{CO}_2$ .

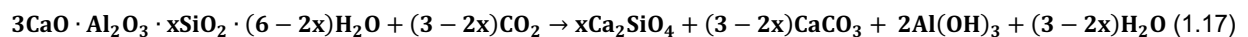
L'effet de la température sur la réduction de la solubilité du  $\text{CO}_2$  est réduit lorsque la pression partielle du  $\text{CO}_2$  augmente (Santos et al., 2013). Les travaux de Revathy et al. (2017) avaient démontré que l'augmentation de pression partielle du  $\text{CO}_2$  de 2 à 6 bar augmentait la capacité de séquestration de  $\text{CO}_2$  de 10,3 à 20,9 g de  $\text{CO}_2\cdot\text{kg}^{-1}$  de résidu de bauxite. Toutefois, une augmentation supplémentaire de la pression à 10 bars et du temps de réaction de 1 à 3 heures n'avait pas permis d'améliorer davantage la séquestration du  $\text{CO}_2$  en utilisant le rapport L/S optimal de 0,6 à température ambiante.

Étant donné que les travaux de carbonatation avec le résidu de bauxite visent généralement un procédé économique pour séquestrer le  $\text{CO}_2$  et que la taille de particule du résidu de bauxite est déjà très fine (diamètre moyen de 10  $\mu\text{m}$ ) (Reddy et al., 2021), l'effet de la taille de particules a été abordé dans peu de travaux, comme ceux de Mucsi et al. (2021). Ces chercheurs avaient étudié l'effet de l'activation mécanique du résidu de bauxite par broyage. Cependant, leurs résultats ne montrent pas une corrélation du temps de broyage et l'efficacité de la carbonatation. Le résidu a été séché initialement à 105 °C et broyé à 128 rpm à quatre temps différents (5, 15, 30, 60 minutes). L'augmentation du temps de broyage au-delà de 15 minutes ne montrait ni la diminution progressive de la taille des particules ni de l'augmentation de la séquestration de  $\text{CO}_2$ . Ce manque de corrélation a été attribué à l'augmentation de l'agrégation des particules lorsque le résidu était broyé pendant plus de 15 min. La plus grande quantité de  $\text{CO}_2$  était captée sur les

échantillons broyés pendant 15 min, donnant une capacité de séquestration de 16 g de CO<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> de résidu.

Yadav et al. (2010) ont fractionné le résidu de bauxite sec en trois fractions selon la granulométrie et la densité spécifique, et ont étudié l'effet du ratio L/S sur la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> de chaque fraction. Ils ont trouvé que la fraction intermédiaire, dont la taille des particules était en moyenne de 30 µm et la densité relative de 1,8 g.cm<sup>-3</sup> était plus efficace que la fraction dont la taille moyenne était de 5 µm. Ce comportement a été attribué à la moindre quantité de minéraux portant le calcium dans la structure minérale des fractions fines.

En Chine, Xie et al. (2018) ont développé un procédé permettant de séquestrer le CO<sub>2</sub> et de récupérer jusqu'à 44,5 % d'alumine du résidu de bauxite contenant initialement 22,20 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 21,30 % de SiO<sub>2</sub> et 11,43 % de CaO. Le procédé repose sur trois étapes : 1) une calcification à haute température (180 °C) à l'aide de l'ajout de CaO établi sur un rapport molaire Ca : Si de 2,5 : 1 ; 2) une étape de carbonatation directe en phase aqueuse avec 99 % de CO<sub>2</sub> à pression de 1,2 MPa à 120 °C ; 3) une étape de dissolution de l'aluminium par digestion du résidu carbonaté avec une solution de 30 g/L de NaOH. La calcification et la carbonatation étaient effectuées utilisant un ratio L/S de 5 : 1 dans un réacteur autoclave agité à 300 rpm pendant 1 heure. Au cours du processus de calcification, représenté par l'Équation 1.16, les phases d'aluminosilicate de sodium hydraté étaient transformées en hydrogrenat [3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xSiO<sub>2</sub>·(6-2x)H<sub>2</sub>O], qui ensuite se transformait en CaO·SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub> et Al(OH)<sub>3</sub> pendant la carbonatation (Équation 1.17). Cependant, ces auteurs n'ont montré aucun résultat sur la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> de leur méthode (Xie et al., 2018).



En Corée du Sud (usine KC Inc.), Han et al. (2017) ont démontré à l'échelle pilote qu'un ajout supplémentaire de Ca sous forme de gypse (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) solide ou d'une solution de CaCl<sub>2</sub> augmente la séquestration de CO<sub>2</sub> et améliore la neutralisation des résidus. La séquestration maximale obtenue dans leur étude avec l'ajout de 16 g/L de CaCl<sub>2</sub> est d'environ 83 kg de CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> de résidu de bauxite. L'ajout des adjuvants riches en calcium et magnésium aux résidus de

bauxite à partir des saumures a été également abordé dans les travaux de carbonatation (Clark et al., 2015, Dilmore et al., 2008, Johnston et al., 2010a, Jones et al., 2006, Sanz, 2013, Soong et al., 2011b). Les principaux travaux de carbonatation du résidu de bauxite avec l'ajout d'additifs sont montrés au Tableau 1.6. Ces auteurs ont constaté que l'ajout de calcium et de magnésium réduit le rebond du pH à des valeurs entre 8,5 et 9,0 et permet de minéraliser les ions carbonates et bicarbonates neutralisant complètement l'alcalinité associée à ces ions.

**Tableau 1.6 Recherches sur la carbonatation des résidus de bauxite en phase aqueuse avec additifs.**

L/S (kg/kg)	Additifs	Gaz	Débit du gaz	Pression	Temp.	Temps	Agitation	Cap. de Séq. CO <sub>2</sub>	pH final	Référence
62,5	16 g.L <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> atmosphérique	---	1 atm	Ambiante	55 jours	400 rpm	83 mg.g <sup>-1</sup> (a)	7,7 *	(Han et al., 2017)
15,0	Eau de mer (b)	CO <sub>2</sub> 100 %	200 mL.min <sup>-1</sup>	0,7 atm	Ambiante	5-60 min	---	748 mg.g <sup>-1</sup> (b*)	<7,5 *	(Jones et al., 2006)
5,0	21,7 g (CaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O) + 132,4 g (MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O)	CO <sub>2</sub> 100 %	200 mL.min <sup>-1</sup>	1 atm	Ambiante	25 min	---	17,3 mg.g <sup>-1</sup>	8,5 *	(Clark et al., 2015)
5,0	15 g.L <sup>-1</sup> (CaCl <sub>2</sub> ) + 30 g.L <sup>-1</sup> (MgCl <sub>2</sub> )	CO <sub>2</sub> 100 %	---	1 atm	24 °C	24-30 jours	600 rpm	28,6 kg.m <sup>-3</sup>	8,4 après 60 jours	(Sanz, 2013)
3,3 (c)	20 % de saumure de champs pétrolifère (d)	CO <sub>2</sub> 100 %	---	6,7 atm	Ambiante	30 min	500 rpm	13,8 mg.g <sup>-1</sup> dans la suspension	9,7 après 33 jours	(Dilmore et al., 2008)
---	40 % saumure de pétrole/gaz	CO <sub>2</sub> 15 % + SO <sub>2</sub> 542 ppm	---	45,3 atm	20-140 °C	1-5 h	1500 rpm	7,87 kg.kL <sup>-1</sup>	5,5-7,5 *	(Soong et al., 2011b)

\* Rebond du pH post carbonatation non mentionné.

(a) Valeur estimée en supposant que la réduction de Ca dans la suspension enrichi avec 16 g.L<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> a été transformée en CaCO<sub>3</sub>. (Réduction de 1220 mg.L<sup>-1</sup> de Ca).

(b) Composition majeure de l'eau de mer non fournie par les auteurs.

(b\*) Valeur estimée en supposant que la totalité du CO<sub>2</sub> introduit (4L) a été convertie en carbonate selon la relation de densité du CO<sub>2</sub> (1,87 kg.m<sup>-3</sup>)

(c) Ratio L/S pour une suspension avec 20% de saumure.

(d) Composition majeure de la saumure : (Ca : 25133 mg.L<sup>-1</sup>, K : 930 mg.L<sup>-1</sup>, Mg : 1540 mg.L<sup>-1</sup>, Na : 48733 mg.L<sup>-1</sup>, Sr : 9503 mg.L<sup>-1</sup>, Cl<sup>-</sup> : 122929 mg.L<sup>-1</sup>).

--- Données non fournis.

## **1.9 Présentation du projet**

### **1.9.1 Problématique**

Un des principaux problèmes de la gestion des résidus de bauxite provient du fait que les raffineries d'alumine en génèrent de grands volumes annuellement. Au Québec, environ 1 Mt de résidu sont produites et entreposées annuellement au complexe Rio Tinto Aluminium (RTA), et plus de 40 Mt résidus sont entreposées dans la région du Saguenay (Blais, 2016). Ces résidus possèdent une teneur élevée en matière caustique. En raison de leur pH élevé (supérieur à 11,5), ils sont considérés comme matière corrosive selon *l'Occupational Safety and Health Administration* (OSHA, 2016) ce qui limite leur valorisation.

Une autre problématique associée à la production d'aluminium est les émissions de GES. Malgré le fait que l'aluminium produit au Québec ait une de plus faible empreinte carbone du monde, le secteur de production d'aluminium reste le principal émetteur de GES parmi les procédés industriels du Québec. Dans ce contexte, les travaux présentés dans cette thèse visent à utiliser les résidus de bauxite produits par la raffinerie d'alumine pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> à la sortie des cheminées de RTA à l'aide de la carbonatation minérale. La réalisation de ce projet permettrait au partenaire Rio Tinto Aluminium de contribuer à l'objectif de réduction des GES à l'échelle provinciale qui a été fixé à 37,5 % d'ici 2030 par rapport aux émissions de 1990 (Simard & Dubuc, 2015).

### **1.9.2 Hypothèses, objectifs et originalité**

La réalisation de cette recherche repose sur l'hypothèse principale que les résidus de bauxite, étant des résidus alcalins, pourraient être utilisés dans la carbonatation minérale pour capturer et séquestrer le CO<sub>2</sub> des émissions gazeuses des alumineries canadiennes. Comme présenté précédemment, cette hypothèse a été déjà abordée dans d'autres travaux à travers le monde. Cependant, étant donné que les caractéristiques physico-chimiques des résidus de bauxite sont variables selon l'origine et les conditions d'extraction de l'alumine, il est nécessaire de connaître le rendement de la minéralisation du CO<sub>2</sub> spécifiquement pour le résidu de bauxite généré au Québec par la compagnie Rio Tinto Aluminium.



Ainsi, les trois objectifs principaux de cette étude sont :

1. Identifier la méthode la plus efficace pour la carbonatation minérale des résidus de bauxite;
2. Évaluer l'efficacité de la carbonatation avec différentes concentrations de CO<sub>2</sub> dans le gaz afin de traiter les différentes sources d'émission de CO<sub>2</sub> de la compagnie Rio Tinto Aluminium ;
3. Neutraliser l'alcalinité et réduire le pH du résidu de bauxite afin d'éliminer la corrosivité du résidu de bauxite et de viabiliser leur valorisation.

Plusieurs hypothèses ont été formulées au long des travaux réalisés, lesquelles sont énoncées ci-dessous :

**Première Hypothèse** : l'utilisation d'une teneur de solide en suspension plus élevée que celles normalement utilisées dans les travaux précédents de carbonatation minérale aqueuse pourrait améliorer l'enlèvement du CO<sub>2</sub> du gaz et sa conversion en carbonate solide. Cette hypothèse est abordée dans le premier article, dont les objectifs spécifiques étaient d'évaluer l'effet de la densité de pulpe (rapport entre la masse de résidu et le volume total de la suspension) sur :

- La quantité de CO<sub>2</sub> enlevée du gaz et minéralisée sous forme de carbonate ;
- La lixiviation des métaux et la stabilisation du pH de la suspension après la carbonatation.

Bien que le premier article ne présente pas une approche technologique innovante quant au procédé de carbonatation, les travaux réalisés ont permis de mettre en évidence des aspects importants pour la carbonatation aqueuse des résidus de bauxite, jamais documentés dans les travaux précédents. Ces aspects constituent l'originalité scientifique du premier article. À savoir :

- 1) La précipitation accrue des carbonates avec l'augmentation de la densité de pulpe, malgré un plus faible taux de lixiviation du sodium ;
- 2) L'augmentation du relargage du CO<sub>2</sub> dissous (réversibilité de l'absorption) avec les suspensions plus diluées ;
- 3) L'absence de précipitation des carbonates sans la présence des surfaces de nucléation. Lorsque le résidu de bauxite reste en contact avec le liquide, ils agissent comme surface de nucléation pour la précipitation des carbonates minéraux. Cela indique un besoin de conditionner le résidu avec le liquide pour favoriser la précipitation des carbonates.

Étant donné que le stockage des résidus de bauxite dans une phase aqueuse engendrerait des coûts supplémentaires pour la gestion des résidus de bauxite, dans un deuxième temps, les travaux ont été orientés vers une méthode carbonatation en mode gaz-solide. C'est-à-dire, sans ajout d'eau.

**Deuxième Hypothèse :** l'approche de carbonatation en mode gaz-solide pourrait éliminer le besoin de stocker des grands volumes de suspension carbonatée pour favoriser la précipitation des carbonates.

Les objectifs spécifiques de cette étude étaient :

- Déterminer les meilleures conditions expérimentales pour la carbonatation des résidus de bauxite en mode gaz-solide ;
- Évaluer l'effet de l'humidité sur l'agrégation du résidu et sur la diffusion du gaz dans le lit fixe ;
- Étudier l'effet du débit et de la concentration du gaz sur l'efficacité d'enlèvement du CO<sub>2</sub>.

La principale originalité technologique de cette étude et de la thèse consiste en utiliser des résidus à forte teneur de solides totaux (supérieure à 65 % en poids) comme c'est le cas des résidus entreposés dans les sites d'élimination de résidu de la compagnie Rio Tinto Aluminium à l'usine Vaudreuil. L'utilisation des résidus avec une faible teneur en eau rend la réaction de carbonatation plus difficile en raison de l'agglomération des particules qui limite le transfert de masse du CO<sub>2</sub> dans la couche de diffusion liquide/solide. Cependant, l'étude de la réactivité du résidu de bauxite dans ces conditions a été priorisée afin de minimiser les dépenses supplémentaires avec l'apport de grands volumes d'eau et les problèmes associés à l'élimination de l'effluent liquide supplémentaire ainsi généré, et d'avoir une méthode viable pour l'application à l'échelle industrielle.

En outre, les approches méthodologiques pour évaluer la diffusion du gaz dans le résidu en fonction de l'humidité (mesures du pH à différents points du lit de résidu), ainsi que l'étude de l'effet de la concentration et du débit du gaz sur l'enlèvement du CO<sub>2</sub> avec une normalisation de la masse de CO<sub>2</sub> à l'entrée du système sont d'aspects non documentés dans les travaux de carbonatation minérale précédents.

**Troisième Hypothèse :** L'ajout d'amendements calciques pourrait fournir des cations pour minéraliser l'alcalinité libre des ions carbonates formés pendant l'enlèvement du CO<sub>2</sub> du gaz, mais qui ne précipitaient pas complètement en raison de la faible quantité de cations métalliques bivalents disponibles dans la matrice solide. Ainsi, dans le troisième article, les objectifs spécifiques étaient d'utiliser des amendements calciques comme adjuvants pour :

- Réduire l'alcalinité totale du liquide interstitiel par la précipitation des ions carbonates et, ainsi, augmenter la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> ;
- Évaluer le comportement du résidu de bauxite suite à l'ajout des amendements calciques.

L'originalité scientifique de cette approche est attribuée aux observations du comportement du résidu suite à l'ajout des amendements calciques et les conséquents changements sur les propriétés physico-chimiques du résidu, telles que le durcissement du résidu, l'augmentation de la taille des particules, ainsi que la réduction de la plasticité du résidu qui réduisaient significativement l'effet de l'humidité du résidu de bauxite sur l'absorption du CO<sub>2</sub>.

### **1.9.3 Bref aperçu de la méthodologie**

#### **1.9.3.1 Caractérisation physico-chimique**

Les résidus de bauxite étudiés dans ce projet de doctorat ont été obtenus auprès de l'usine Rio Tinto Aluminium - Vaudreuil, localisée dans la région du Saguenay, Québec, Canada. Le résidu était disposé dans un parc à résidu à l'air libre où les résidus sont aménagés avec un ajout d'anhydrite (CaSO<sub>4</sub>) et d'écorces à la surface comme agent d'abat pour les poussières.

Avant les essais de carbonatation, des caractérisations physico-chimiques et minéralogiques, ainsi que la capacité théorique de séquestration du CO<sub>2</sub> du résidu de bauxite ont été déterminées. Pour la caractérisation chimique, des échantillons ont été premièrement séchés à 60°C pendant 24°C et broyés au mortier. Ensuite, la composition chimique des résidus, exprimée en oxydes, a été déterminée par Spectrométrie d'Émission Atomique - Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES) (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, modèle Varian 725-ES*);

Les phases minérales ont été quantifiées à l'Université de Colombie-Britannique (UBC) à Vancouver, par diffraction de rayons X, selon la méthode Rietveld. La granulométrie a été déterminée sur des échantillons frais par diffraction laser (*Granulomètre Laser LA-950V2*,

*Horiba*). Le pH des résidus frais a été mesuré sur des suspensions préparées à un rapport solide liquide 1 : 2 selon la Méthode MA.100- pH1.1, et l'alcalinité a été quantifiée par titrage avec l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) à 0,1 N. De plus, la capacité de neutralisation acide du résidu, soit la quantité d'acide en équivalent molaire d'ions  $H^+$  (éq.  $H^+$ ) nécessaires pour neutraliser une masse définie de résidu à un pH inférieur à 9 a été déterminée. Les tests ont été effectués avec 55 g de résidu séchés à 105°C et tamisés à 100 mesh, distribués dans 11 tubes (5 g chaque tube) avec des concentrations d'acide nitrique ( $HNO_3$ ) de 0 à 0,67 N. Les tubes ont été maintenus en agitation par culbutage pendant 48h à 30 tours/min avant la mesure du pH. Plus de détails sont disponibles dans la méthode Ma.110-C. neu 1.0 du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (2015b). Une aliquote du liquide de chaque tube a été analysée pour déterminer le taux de lixiviation des métaux à chaque pH.

### **1.9.3.2 Approche méthodologique**

Dans cette étude, deux montages expérimentaux ont été mis en place et testés pour le traitement des résidus. Le premier était un réacteur fermé avec agitation mécanique, utilisé lors des essais en phase aqueuse avec des densités de pulpe égale ou inférieure à 60 %. Les hypothèses et les objectifs énumérés dans la section précédente ont été vérifiés par des travaux expérimentaux, dont la méthodologie et le dispositif réactionnel utilisés pour valider la première hypothèse et atteindre les objectifs spécifiques sont décrits dans le premier article (section 2.2).

Les paramètres évalués lors de ces expériences sont les suivants :

- L'effet de la densité de la pulpe (40, 50, et 60 %) sur l'absorption et la minéralisation du  $CO_2$ , ainsi que sur le taux de lixiviations des métaux;
- L'effet de la quantité de  $CO_2$  introduit dans le réacteur sur la saturation de la pulpe ;
- Le suivi du pH à court et à long terme. C'est-à-dire, après chaque deux lots de carbonatation et après 1 mois que le dernier lot de carbonatation a été réalisé.

Pour la carbonatation des résidus de bauxite sans ajout d'eau, dont la teneur de solides totaux était supérieure à 65 %, l'approche en mode statique (lit fixe) a été la méthode choisie en raison de la difficulté de travailler en mode agité avec des résidus de haute densité. Le réacteur a été conçu pour des tests en mode continu à des températures modérées et pression atmosphérique. Le design et les particularités du dispositif, ainsi que la méthodologie expérimentale sont

présentés dans le deuxième article (section 3.2). Les résidus reçus de l'usine Vaudreuil avaient une humidité comprise entre 30,4 et 34,5 % en poids. Lors des expériences, l'humidité du résidu a été variée de 2 à 34 % afin d'évaluer l'effet de la teneur en eau sur l'agglomération du résidu, la porosité du lit et la capacité d'enlèvement du CO<sub>2</sub> du gaz. Le débit et la concentration du gaz ont été évalués sur la capacité d'enlèvement du CO<sub>2</sub>. Les débits évalués ont été 0,25, 0,5, 1 et 2 L.min<sup>-1</sup>; et la concentration du CO<sub>2</sub> dans le gaz était de 10 % et 5 %. Dans le troisième article des tests ont été effectués également avec 1 % de CO<sub>2</sub>.

La description des amendements calciques utilisés pour valider la troisième hypothèse, leur quantité, la méthode de préparation du résidu avant la carbonatation et le mode opératoire est détaillée dans le troisième article (section 4.2).

L'efficacité de la carbonatation minérale vis-à-vis l'absorption et la minéralisation du CO<sub>2</sub>, et de la neutralisation des résidus de bauxite a été évaluée tout au long du projet. Les paramètres évalués sont les suivants :

- La concentration de CO<sub>2</sub> dans le gaz avant et après la carbonatation, afin d'effectuer le bilan massique et de déterminer l'enlèvement du CO<sub>2</sub> ;
- La quantité de carbone inorganique dissous dans le liquide lors des essais réalisés en phase aqueuse et en mode gaz-solide ;
- La teneur de CO<sub>2</sub> séquestré sous forme de carbonate, déterminée à partir de l'analyse du carbone solide ;
- L'analyse du pH avant et après la carbonatation à court et long-terme (immédiatement suite à la carbonatation et après 30 jours.
- Les métaux dissous dans la suspension aqueuse et dans le liquide interstitiel du résidu carbonaté ;
- Le taux d'humidité dans les résidus avant et après chaque essai réalisé dans le lit fixe ;
- L'alcalinité du liquide interstitiel lors des expériences réalisées en lit fixe ;
- La détermination des phases minérales formées après la carbonatation.

Ce dernier paramètre a été évalué seulement pour les essais obtenus dans les meilleures conditions expérimentales.

### 1.9.3.3 Terminologies récurrentes

**Minéralisation du CO<sub>2</sub>** : Processus de conversion du CO<sub>2</sub> initialement sur la forme gazeuse en carbonates minéraux solide par le biais des réactions intermédiaires, telles que l'absorption du CO<sub>2</sub> (formation d'ions carbonates) et leur cristallisation avec de cations métalliques sous forme de carbonates.

**Capacité de carbonatation du CO<sub>2</sub> (*CO<sub>2</sub> carbonatation capacity*)** : Le terme fait référence à la quantité de CO<sub>2</sub> capté par de processus d'adsorption et/ou absorption pendant que le gaz était en contact avec le résidu ou la suspension aqueuse. Elle est exprimée par le ratio entre la quantité totale de CO<sub>2</sub> enlevé du gaz et la masse totale de résidu (base sèche). Pour éviter les ambiguïtés, dans les figures ce terme est remplacé par CO<sub>2</sub> enlevé (*CO<sub>2</sub> removal* en anglais).

**Capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> (*CO<sub>2</sub> sequestration capacity*)** : Exprime la quantité maximale de CO<sub>2</sub> minéralisée sous forme de carbonate divisé par la quantité totale de résidu utilisé dans l'expérience en base sèche.

## **PARTIE II – ARTICLES**





## 2 PREMIER ARTICLE - REACTIVITY OF BAUXITE RESIDUE DURING DIRECT MINERAL CARBONATION IN AQUEOUS PHASE AND IN ACID NEUTRALIZATION

### RÉACTIVITÉ DU RÉSIDU DE BAUXITE LORS DE LA CARBONATATION MINÉRALE DIRECTE EN PHASE AQUEUSE ET EN NEUTRALISATION ACIDE

Maria José Moreno Correia<sup>a</sup>, Lan-Huong Tran<sup>b</sup>, Simon Gaboury<sup>c</sup>, Luc Fortin<sup>d</sup>, Jonathan Bernier<sup>e</sup>, Julie Elize Guerin<sup>f</sup>, Guy Mercier<sup>g</sup>, Jean-François Blais<sup>h</sup>, Louis-Cesar Pasquier<sup>i</sup>

- a Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-4477, Fax: (418) 654 – 2600, e-mail : [maria-jose.moreno\\_correia@inrs.ca](mailto:maria-jose.moreno_correia@inrs.ca)
- b Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: [lan.huong.tran@inrs.ca](mailto:lan.huong.tran@inrs.ca)
- c Chercheur, Centre de Recherche et de Développement Arvida, 1955 boulevard Mellon, Jonquière, QC, Canada, G7S 3H3, Phone : (418) 699-6585, e-mail : [simon.gaboury@riotinto.com](mailto:simon.gaboury@riotinto.com)
- d Chercheur, Centre de Recherche et de Développement Arvida, 1955 boulevard Mellon, Jonquière, QC, Canada, G7S 3H3, Phone : (418) 699-6585, e-mail : [luc.fortin-vaud@riotinto.com](mailto:luc.fortin-vaud@riotinto.com)
- e Chercheur, Centre de Recherche et de Développement Arvida, 1955 boulevard Mellon, Jonquière, QC, Canada, G7S 3H3, Phone : (418) 699-6585, e-mail : [Jonathan.Bernier@riotinto.com](mailto:Jonathan.Bernier@riotinto.com)
- f Chercheur, Centre de Recherche et de Développement Arvida, 1250, Saguenay, QC, Canada, G7S 4K8, Phone : (418) 540 8506, e-mail : [JulieElize.Guerin@riotinto.com](mailto:JulieElize.Guerin@riotinto.com)
- g Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2575, Fax: (418) 654 -2600, email: [jean-francois.blais@inrs.ca](mailto:jean-francois.blais@inrs.ca)
- h Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654 -2600, email: [guy.mercier@inrs.ca](mailto:guy.mercier@inrs.ca)
- i Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2606, Fax: (418) 654 -2606, email: [Louis-Cesar.Pasquier@inrs.ca](mailto:Louis-Cesar.Pasquier@inrs.ca)

**Authors' contribution:** **Maria Jos Moreno Correia:** Conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, writing, original draft. **Lan-Huong Tran:** Conceptualization, methodology, supervision and revision. **Simon Gaboury:** Revision, formal analysis. suggestion. **Luc Fortin:** Revision, formal analysis. **Jonathan Bernier:** Revision, formal analysis. **Guy Mercier:** Methodology, supervision, Funding acquisition, review. **Jean-François Blais:** Methodology, supervision, funding acquisition, review. **Louis-César Pasquier:** Project management, methodology, supervision, review, funding acquisition.

**Lien entre l'article et l'article suivant :** Cet article aborde de façon détaillée la caractérisation physicochimique et minéralogique du résidu de bauxite, ainsi que sa capacité théorique et expérimentale de séquestration de CO<sub>2</sub>. Les expériences de carbonatation ont été effectuées en phase aqueuse avec un gaz dont la concentration de CO<sub>2</sub> est similaire aux concentrations dans les cheminées de certaines composantes de la chaîne de production de l'aluminium, comme les calcinateurs d'alumine, soit de 10 % de CO<sub>2</sub>. L'effet de la teneur de solide dans la suspension a été évalué sur l'absorption du CO<sub>2</sub>, la précipitation des carbonates et la lixiviation des métaux. De plus, cet article présente la capacité de neutralisation acide du résidu, qui reflète la quantité d'ions H<sup>+</sup> nécessaires à neutraliser le pH du résidu à une valeur inférieure à 9. Une corrélation entre cette capacité et la quantité de CO<sub>2</sub> devant être absorbée dans la pulpe pour atteindre le même pH est présentée. Les résultats obtenus dans ce premier article ont montré que les carbonates précipitent lentement après la carbonatation, nécessitant un contact prolongé du résidu avec la phase aqueuse pour que le CO<sub>2</sub> dissous soit effectivement séquestré sous forme de carbonate. Ce qui impliquerait des coûts supplémentaires pour la compagnie Rio Tinto, en raison de l'accroissement du volume d'effluent et du mode de disposition nécessaire pour atteindre la minéralisation du CO<sub>2</sub>. Pour cette raison, le deuxième article aborde l'approche gaz-solide dont le résidu est carbonaté avec la même teneur en eau que celle trouvée dans le résidu aménagé dans les parcs à résidu de l'usine.

## ABSTRACT

Extraction of alumina in the Bayer process generates large quantities of bauxite residue. An alkaline industrial waste with little valorization. In this work, the bauxite residue was used in the mineral carbonation. The main objective of this study was to evaluate the capacity of CO<sub>2</sub> sequestration of the residue as a function of the quantity of suspended solids and the amount of gas batch used. Three suspensions with pulp densities (dp) of 40, 50 and 60 % (dp 40, dp 50 and dp 60) were carbonated with a gas containing 10 % CO<sub>2</sub> (balanced with N<sub>2</sub>). The experiments were carried out with an initial pressure of 10.3 bars at room temperature. The pastes were treated with 1 to 12 batches of gas. The results showed that the pulp density with the lowest suspended solids content (dp 40) was saturated more quickly. A maximum of 23 % sodium was leached with eight batches of gas at dp 40 and 19 % at dp 60. Leaching of other metals was less than 1 % in all tests. However, denser pastes improved the CO<sub>2</sub> mineralization rate. The experimental CO<sub>2</sub> sequestration capacities of the three suspensions with 12 gas batches were 5.12, 8.19 and 9.32 mg.g<sup>-1</sup> of residue for dp 40, dp 50 and dp 60, respectively. Thus, the mineral carbonation of bauxite residue with a pulp density of 60 % could potentially sequester 9.79 thousand tons of CO<sub>2</sub> per year from the 1.05 million tons of residue generated annually in Canada.

**Keywords:** bauxite residue; red mud; mineral carbonation; CO<sub>2</sub> sequestration capacity; mining residue.

## HIGHLIGHTS

The residue was saturated from the eighth batch of gas;

A maximum of 23% Na was leached;

The higher pulp density promotes CO<sub>2</sub> mineralization;

The maximum sequestration capacity was 9.32 Kg of CO<sub>2</sub> per ton of residue (dry basis);

The presence of the residue in the carbonate liquid promotes the precipitation of carbonates.



## RÉSUMÉ

L'extraction de l'alumine dans le procédé Bayer génère de grandes quantités de résidus de bauxite, un déchet industriel alcalin peu valorisé. Dans ce travail, le résidu de bauxite a été utilisé dans la carbonatation minérale. L'objectif principal était d'évaluer la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> par le résidu en fonction de la quantité de matières en suspension et de la quantité de lot de gaz utilisé. Trois suspensions avec des densités de pulpe (dp) de 40, 50 et 60 % (dp 40, dp 50 et dp 60) ont été carbonatées avec un gaz contenant 10 % de CO<sub>2</sub> (équilibré en N<sub>2</sub>). Les expériences ont été réalisées avec une pression initiale de 10,3 bars à température ambiante. Les pâtes ont été traitées avec 1 à 12 lots de gaz. Les résultats ont montré que la densité de la pulpe avec la plus faible teneur en matières en suspension (dp 40) était saturée plus rapidement. Un maximum de 23 % de sodium a été lixivié avec huit lots de gaz à dp 40 et 19 % à dp 60. La lixiviation des autres métaux était inférieure à 1 % dans tous les tests. Cependant, des pâtes plus denses ont amélioré le taux de minéralisation du CO<sub>2</sub>. Les capacités expérimentales de séquestration du CO<sub>2</sub> des trois suspensions à 12 lots de gaz étaient respectivement de 5,12, 8,19 et 9,32 mg.g<sup>-1</sup> de résidu pour dp 40, dp 50 et dp 60. Ainsi, la carbonatation minérale des résidus de bauxite avec une densité de pulpe de 60 % pourrait potentiellement séquestrer 9,79 mille tonnes de CO<sub>2</sub> par an à partir des 1,05 million de tonnes de résidus générés annuellement au Canada.

**Mots clés:** résidus de bauxite; boues rouges; carbonatation minérale; séquestration du CO<sub>2</sub>; résidus miniers.



## 2.1 INTRODUCTION

Bauxite residue is an alkaline industrial waste generated during alumina extraction in the aluminum production Bayer process. This process is used for producing 90 % of alumina in the world (Wang et al., 2018). The amount of bauxite residue generated in this step depends on the origin and quality of the bauxite, as well as the extraction conditions (Power et al., 2011). On average, producing 1 ton of alumina generates between 1 and 1.5 tons of bauxite residue (Gräfe et al., 2011, Wang et al., 2019). In 2019, global bauxite residue production was estimated at approximately 175.5 million tons (Archambo & Kawatra, 2020). Of this total, 88 million tons were produced in China from the production of 73 million tons of alumina (Wang et al., 2019). In Canada, only 1.05 million tons of residue were generated with a ratio of 0.7 tons of residue per ton of alumina produced (RTA, 2015a) and an annual production of 1.5 million tons of alumina in 2015 (RTA, 2015b).

The use of large amounts of caustic soda to dissolve aluminum-containing minerals, such as gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), boehmite ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) and diaspore ( $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ ), and the chemical reactions produced under high pressure and temperature in the Bayer process (Authier-Martin et al., 2001) generate an alkalinity of 20 to 30  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  eq.  $\text{CaCO}_3$  and pH generally above 13 (Johnston et al., 2010b). Aluminum production also generates gaseous effluents rich in  $\text{CO}_2$  that are released into the atmosphere, contributing to global warming. All aluminum production phases, from mining to casting, emit 0.4 billion tons of  $\text{CO}_2$  equivalent per year (Gautam et al., 2018). The average global emissions from bauxite mining to ingots is 14.4  $\text{t CO}_2 \text{ eq}\cdot\text{t}^{-1}$  aluminum (Saevarsdottir et al., 2020). However, this value fluctuates enormously depending on the energy source used in the processes, which represents 70.6 % of greenhouse gas (GHG) emissions. Canadian aluminum production, which has tight process control and uses predominantly hydroelectric power, has  $\text{CO}_2$  emissions among the lowest in the world, with an average of 2  $\text{t eq. CO}_2\cdot\text{t}^{-1}$  of aluminum (AAC, 2018a). Approximately 2.9 million tons of primary aluminum are produced annually in Canada according to the Aluminum Association of Canada's 2018 Sustainability Report (AAC, 2018b). This aluminum production rate emits 5.8 million tons of  $\text{CO}_2$  equivalents annually. These emissions are allocated to the production of 25 % of the alumina used in Canadian aluminum production, smelting, anode production, and electrolysis (Gouvernement of Québec, 2015, Simard & Dubuc, 2015).

To help reduce global GHG emissions and limit global warming to 1.5 °C, anthropogenic  $\text{CO}_2$  emissions should be reduced by approximately 45 % compared to 2010 levels by 2030 (IPCC,

2018). The aluminum production sector could contribute significantly to this reduction. One of the possibilities for reducing CO<sub>2</sub> emissions in this sector is the use of bauxite residues as a sequestering agent for CO<sub>2</sub> by mineral carbonation. One obstacle to using this technology is the low concentration of CO<sub>2</sub> (approximately 1 %) in large volumes of gas from aluminum plant gas stacks (Mathisen et al., 2014, Simard & Dubuc, 2017). Low concentrations limit CO<sub>2</sub> capture and sequestration and make the process more expensive due to the larger reactor size and higher operational cost (Arachchige et al., 2014, Lassagne et al., 2013, Mathisen et al., 2014). In this study, mineral carbonation is evaluated with a concentration of 10 % CO<sub>2</sub>, which is closer to what can be found in gas leaving alumina refining plant stacks where natural gas is used as a fuel for calcining or producing steam.

Several studies have used CO<sub>2</sub> as a neutralizing agent for corrosive bauxite residues, whose high pH poses a problem for managing these materials, such as transport and valorization (Higgins et al., 2018). Others have focused on carbonation capacity to reduce CO<sub>2</sub> emissions in the industrial sector. The theoretical carbonation capacity of bauxite residues from Rio Tinto Aluminum Inc. (Vaudreuil plant in Canada) is 56 kg of CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> of bauxite residue. However, these calculations are based solely on the total CaO composition (7.7 % by weight), allowing CO<sub>2</sub> to be sequestered permanently (Bonenfant et al., 2008).

In Kwinana, Australia, Alcoa has put in operation a carbonation plant that sequestered 70 thousand tons of CO<sub>2</sub> per year from an ammonia plant close to its facilities (GCCSI, 2011). The process makes it possible to reduce the pH of bauxite residue suspensions from 13.5 to 10.5 with a concentrated CO<sub>2</sub> flow. The CO<sub>2</sub> sequestration capacity with that method was 30 to 35 kg of CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> of dry residue, but the process required a CO<sub>2</sub> concentration above 85 % (GCCSI, 2011). Another pilot-scale study by the Technology Delivery Group (Alcoa World Alumina) focused on carbonation with a gas of 9 % CO<sub>2</sub> (Guilfoyle et al., 2005).

The carbonation of the aqueous suspension with 10 % residue bauxite from Rio Tinto treated with 15 % CO<sub>2</sub> and 85 % N<sub>2</sub> with a gas flow rate of 5 mL.min<sup>-1</sup> at ambient temperature and pressure gave a CO<sub>2</sub> sequestration capacity of 41.5 kg.t<sup>-1</sup> of residue (Bonenfant et al., 2008). These authors also studied the carbonation capacity of the leachate prepared with 20 g of residue in 200 mL of demineralized water and stirred at 300 rpm for 24 hours at ambient temperature and pressure. They found that three consecutive leachates and three leachate matrices had a carbonation capacity of 70.9 kg of CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup>. However, this method required a large supply of water to leach the residue, and their carbonation capacity seems to have been based solely on the absorption of



CO<sub>2</sub> and not on the mineralization of CO<sub>2</sub> since the carbonation capacity of these latter tests was greater than their theoretical capacity.

Han et al. (2017) studied the influence of gas concentration on residue neutralization with a 100 g.L<sup>-1</sup> suspension of bauxite residue treated with gases at 100 %, 14 % and 1 % CO<sub>2</sub> concentrations for 24 hours with a gas flow rate of 1 L.min<sup>-1</sup>. Their results showed a direct relationship between the residue neutralization rate and CO<sub>2</sub> concentration. However, in all cases, a pH rise was observed after the gas purge, and the pH stabilized between 9.5 and 9.8 after 24 hours (Han et al., 2017). Other authors have also reported the rebound effect and a postcarbonation pH stabilization of approximately 10 (Cooling et al., 2002, Khaitan et al., 2009b, Rivera et al., 2017, Sahu et al., 2010). In South Korea (KC Inc. factory). Han et al. (2017) demonstrated on a pilot scale that adding Ca in the form of gypsum (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) solid or a CaCl<sub>2</sub> solution increased CO<sub>2</sub> sequestration and improved residue neutralization. The best sequestration rate in their experiments (83 kg of CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> of bauxite residue) was obtained with a residue suspension with 16 g.L<sup>-1</sup> distilled water and 0.1 M CaCl<sub>2</sub>, while for the test with only bauxite residue in suspension, the capacity was 32.7 kg CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> residue. In the work of Venancio et al. (2017), the average pH after 400 days of carbonation of a 27 % residue suspension was 10.5 and that of the residue with added CaO stabilized at 9.5. The bauxite residue with 44.7 % (w/w) CaO from the Chongqing Company (Aluminum Corporation of China) was used to neutralize and mineralize the CO<sub>2</sub> formed by organic matter degradation in a supercritical water oxidation reactor (SCWO) with activated sludge from the Xiao Jiahe wastewater treatment plant, Chongqing (China) (Chen et al., 2016). The process mineralized 17.85 g of total inorganic carbon per kilogram of residue and increased the pH from 5.2 to 7.7. The exhaust gases were cleaned using a suspension of red mud S/L (1 : 5) at 5 MPa and mineralized 75.2 g of CO<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> of bauxite residue (Chen et al., 2016).

Most of the work conducted to date has been developed with continuous gas treatment and with aqueous suspensions diluted between 9 % and 30 % residue. In this work, more concentrated suspensions were evaluated (pulp density of 40 to 60 %) whose solid content is closer to the residue storage conditions (70 % total solids) (Delisle & Boileau, 2016). The experiments were carried out in batch mode. This approach allows the gas to remain in contact with the residue long enough for the CO<sub>2</sub> to be effectively absorbed into the pulp. The main objective of this study is to evaluate the mineral carbonation capacity of the bauxite residue as a function of the pulp density. More specifically, assess aspects related to the reactivity of the residue such as the rate of absorption and conversion of CO<sub>2</sub> to carbonate, the variation in pH, the rate of leaching of the

resulting metals and the implications of applying this method to large-scale CO<sub>2</sub> sequestration. In addition, the study aims to show a correlation between the acid neutralization capacity and the amount of CO<sub>2</sub> needed to stabilize the pH of the residue below 9.

## 2.2 MATERIALS AND METHODS

### 2.2.1 Materials and characterization

The bauxite residue used in this study was obtained from Rio Tinto Aluminum - Vaudreuil. The residue was stored at the plant's development site located in the Saguenay region, QC, Canada. The residue chemical composition was determined from 0.1 g of the residue previously dried at 60 °C for 24 hours and ground in a ceramic mortar. The sample was fused with 1 g of lithium metaborate (LiBO<sub>2</sub>) on a fluxer (Fluxy Claisse Scientific® Inc.) and diluted in 100 mL of a solution of 0.5 % hydrochloric acid (HCl) and 10 % nitric acid (HNO<sub>3</sub>). The concentration of metals in the solution was determined by atomic emission spectrometry - inductive coupled plasma (ICP-AES) (Varian 725 - ES).

The mineral phases were quantified using the Rietveld method at the University of British Columbia (UBC) in Vancouver. X-ray diffractograms (Siemens diffractometer, model D5000) were obtained in the Bragg – Brentano  $\theta - 2\theta$  geometry using a Cu K $\alpha$  radiation tube (40 kV, 40 mA) over a range of  $2\theta$  3–80°. The analysis step size was  $2\theta = 0.03^\circ$  with a counting time of 7 seconds per step.

### 2.2.2 CO<sub>2</sub> sequestration capacity

The theoretical CO<sub>2</sub> sequestration capacity was calculated from the bauxite residue chemical and mineralogical composition. The oxide contents used in Equation 1 (Steinour's formula) (Mazzella et al., 2016) were calculated considering that the elements Mg, Ca, Na, K, and S were exclusively in the form of MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and SO<sub>3</sub>.

$$\text{CO}_2 (\%)_{\text{max}} = 0.785(\text{CaO} - 0.7\text{SO}_3) + 1.091\text{MgO} + 1.420\text{Na}_2\text{O} + 0.935\text{K}_2\text{O} \quad (2.1)$$

where  $\text{CO}_2$  (%) max is the maximum amount of  $\text{CO}_2$  necessary to convert all the metal oxides CaO, MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ , and  $\text{K}_2\text{O}$  to carbonate at a pressure of 1 bar (Cho et al., 2011, Mazzella et al., 2016).

In this study, the calculation also accounted for CaO already in the form of carbonate. The amount of CaO available to capture  $\text{CO}_2$  (reactive CaO) was calculated from the mineralogical analysis according to Equation 2.2.

$$\text{CaO}_{\text{reactive}} = \text{CaO}_{\text{total}} - (0.5603 * \text{CaCO}_3) \quad (2.2)$$

where  $\text{CaO}_{\text{total}}$  is the percentage of calcium oxide chemically determined from the ICP-AES analysis, 0.5603 is the fraction of CaO in calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) and  $\text{CaCO}_3$  is the percentage of  $\text{CaCO}_3$  in the residue determined by X-DR using the Rietveld method.

### 2.2.3 Mineral carbonation in the aqueous phase

The carbonation experiments were carried out in triplicate from the fresh bauxite residue without pretreatment. The average particle size determined with an LA-950V2 laser granulometer (Horiba) was less than 9  $\mu\text{m}$ . The pulp was prepared in distilled water according to Appendices I, where  $d_p$  is the pulp density (mass of dry residue/total volume of pulp). The volumes of water necessary for preparing each suspension were calculated as a function of the moisture content ( $31.9 \pm 0.1$  %), the relative density of the residue ( $2.51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) and the total volume of the pulp fixed at 100 mL. This suspension preparation method avoids interference from other parameters, such as increase in the total pulp volume with the increase in the amount of suspended solids. In that case, gas pressure adjustment would have been necessary, but it would have been difficult to analyze the effect of pulp density against the effect of pressure.

After the pulp was homogenized, the initial suspension pH was measured using a previously calibrated pH meter (Accument Basic AB 15 pH-Meter, Fisher Scientific). Batch tests were carried out in a 300 mL closed stainless steel reactor (Mini Bench top reactor model 4560, Parr Instrument Company®). The apparatus was equipped with pressure gauge, temperature probe and stirrer. The controller was fitted with a digital display allowing the monitoring of the measured parameters.

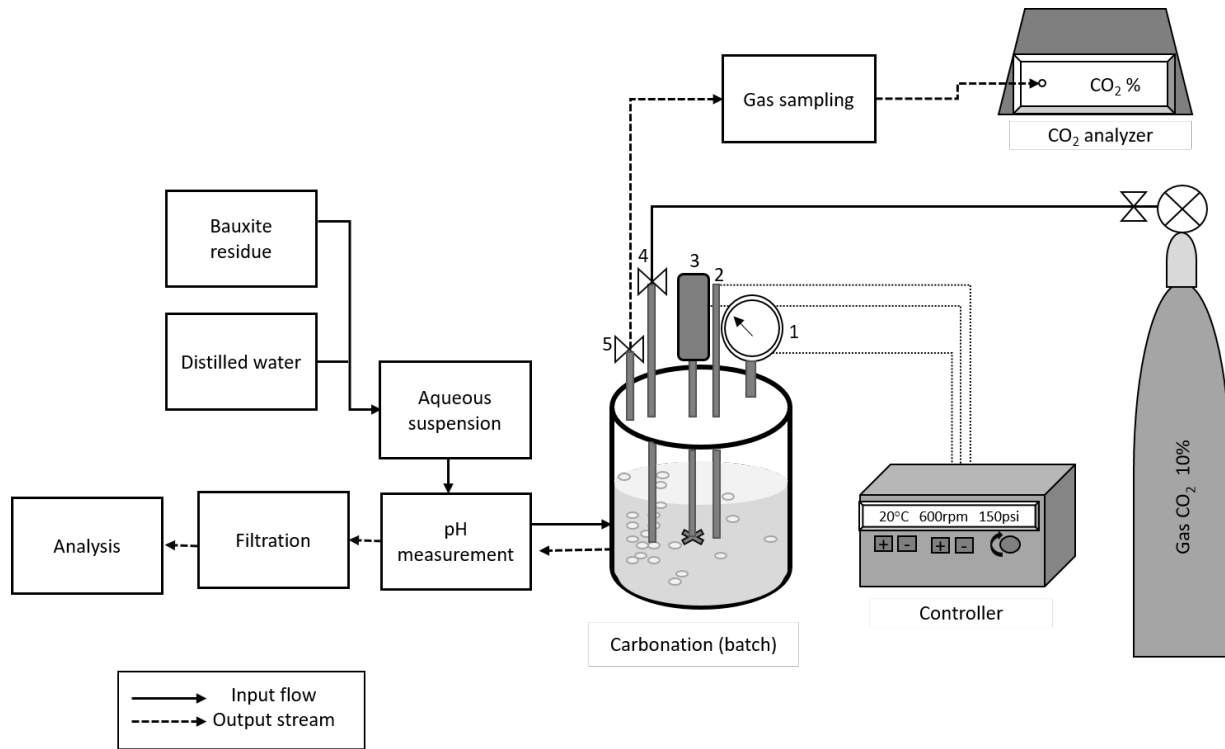
Figure 2.1 illustrates the aqueous phase mineral carbonation schema and experimental apparatus.

The gas containing 10 % CO<sub>2</sub> equilibrated in N<sub>2</sub> was injected directly into the bauxite residue suspension and vented for 5 seconds before the reactor was pressurized. This step allows to avoid the dilution of the gas with the air contained in the reactor. When the desired pressure was reached (10.3 bar), the supply valve was closed. The experiments were carried out at room temperature with stirring at 600 rpm. The contact time of each batch of gas with the paste was 15 min. At the end of each reaction batch, the gas has been sampled from the gas purge valve.

The number of batches of gas treated in each suspension was gradually increased by a factor of 2 to 12 batches. Thus, each paste density was tested with 2, 4, 6, 8, 10 and 12 batches of gas before being analyzed.

To determine the rate of CO<sub>2</sub> absorption by the pulp at the end of each batch, the gas was sampled in a Tedlar bag (2 L) and analyzed by an infrared CO<sub>2</sub> analyzer (Quantek Instruments, model 906). The final pH was measured, and a volume of 10 mL of the pulp was filtered. The filtrate was used to determine dissolved inorganic carbon (DIC) using the TOC-VCPH and IC methods (Shimadzu, Tokyo, Japan). An aliquot of the filtered liquid was acidified and analyzed by ICP-AES (Varian 725 - ES) to quantify leached metals. The solid fraction was dried at 60 °C, and the CO<sub>2</sub> converted to carbonate was determined in the infrared region by combusting solids at 1100 °C with CHNS (Leco® TuSpec Micro, USA).

All experiments were conducted in triplicate to assure the reproducibility of mineral carbonation process. The results are presented by the average of three experiments. The error bars shown in the figures is the highest value of the standard deviations of a parameter evaluated for each group of experiments.



**Figure 2.1** Schema of the aqueous phase carbonation method and experimental apparatus. 1: pressure gauge, 2: temperature probe, 3: stirrer, 4: gas supply valve, 5: gas sampling valve.

The CO<sub>2</sub> removal was determined by Equation 2.3.

$$CO_2 \text{ removal (g)} = \frac{CO_2 \text{ mass (input)} - CO_2 \text{ mass (output)}}{CO_2 \text{ mass (input)}} \quad (2.3)$$

The CO<sub>2</sub> mass at the inlet and outlet of the gas treatment was determined based on the pressure and gas concentration according to Equation 2.4.

$$CO_2 \text{ mass (g)} = \frac{P_t * x_{CO_2} * V}{ZRT} * MM_{CO_2} \quad (2.4)$$

where  $P_t$  is the total pressure of the gas in Pascals,  $x_{CO_2}$  is the fraction of CO<sub>2</sub> in the gas mixture and  $V$  is the volume occupied by the gas (m<sup>3</sup>).  $Z$  is the compressibility factor of CO<sub>2</sub> as a function of pressure and temperature. At 150 psi and 20°C its value was 0.995. This indicates that CO<sub>2</sub> obeys the ideal gas law.;  $R$  is the ideal gas constant (8.314 m<sup>3</sup>.Pa.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>),  $T$  is the temperature

of the gas in Kelvin, which in these tests varied between 292.15 and 297.15 K, and  $MM_{CO_2}$  is the  $CO_2$  molar mass (44.01 g.mol<sup>-1</sup>).

#### **2.2.4 pH stabilization and dissolved species monitoring**

To evaluate the pH rebound of the suspensions neutralized with  $CO_2$ , the dp 40 test with 12 gas batches was repeated, and the liquid was separated from the residue after carbonation. The dp 40, dp 50 and dp 60 suspensions and the dp 40 filtrate resulting from carbonation with 12 successive batches of gas were packaged at room temperature in closed 120 ml containers. The pH was monitored every seven days for 70 days. At the start of pH stabilization (after 35 days), a fraction of the liquid and solids from each test were reanalyzed.

The concentrations of dissolved metals and dissolved inorganic carbon as well as the pulp initial pH (Appendices II) were used to model the  $OH^-$  and  $Al^{3+}$  ions speciation and the suspension alkalinity before carbonation. The models were carried out using the interactive software PHRREQC (version 3.3.3, svn 10424) (Parkhurst & Appelo, 2013) with the *Wateq4f.data* database (Ball et al., 1991).

#### **2.2.5 Acid neutralization capacity**

The acid neutralization capacity (i.e., the amount of  $H^+$  ions required to neutralize the residue at a pH below 9) was evaluated to determine the amount of  $CO_2$  required to neutralize the residue. The tests were carried out using 55 g of residue dried at 105 °C and sieved to 100 mesh. The residue was distributed in 11 tubes (5 g in each tube), acidified with a nitric acid solution ( $HNO_3$  2N) and diluted in demineralized water according to protocol *Ma.110-C. neu 1.0* from the (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, 2015a). The acid concentrations in the tests after dilution varied between 0 and 0.7 N. The tubes were kept in tumbling agitation for 48 hours at 30 rpm. Then, they were centrifuged and the pH measured. An aliquot of the liquid from each tube was acidified and analyzed by ICP-AES to determine the rate of cation leaching as a function of the acid concentration.

## 2.3 RESULTS AND DISCUSSION

### 2.3.1 Characterization of the residue and theoretical CO<sub>2</sub> sequestration capacity

The bauxite tailings from the Rio Tinto Aluminum Vaudreuil plant used in this study consisted mainly of iron oxide (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mineralized in the form of hematite, goethite and pyrite (Table 2.1). Al-goethite ((Fe<sub>0.03</sub>Al<sub>0.17</sub>)(OOH)) was also identified by X-DR analyzes. However, its mass fraction has not been quantified. The typical content of Al-goethite in the bauxite residue can vary from 1 to 55 % by dry weight (Evans, 2016). This mineral is formed by the substitution of a part of Fe<sup>3+</sup> by Al<sup>3+</sup> in the hexagonal structure of goethite (Wu, 2012).

Aluminum oxides (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was the second most abundant group. Aluminum was also mineralized in the form of sodalite, boehmite and gibbsite. The X in the sodalite formula (Table 2.1) was a fluoride ion (F<sup>-</sup>). However, it can also be a carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) or sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), chloride (Cl<sup>-</sup>), hydroxides (OH<sup>-</sup>) or aluminate (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) ion (Evans, 2016, Metson, 2011).

The oxides Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which represent 64.17 % of the mass content, play no role in direct mineral. The metal oxides involved in direct mineral carbonation present in the bauxite residue were alkali metal oxides, such as Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O, and alkaline earth metals, such as CaO and MgO. Since the mineralogical analyses showed the presence of 3.09 % calcite in the residue, the total amount of CaO available for CO<sub>2</sub> sequestration, was reduced from 3.51 % to 1.77 % using Equation 2.2 to calculate the CaO available for carbonation. There was less than 1 % of MgO, K<sub>2</sub>O and SO<sub>3</sub> oxides in the residue. This was very low to allow the identification and quantification of their respective mineral phases by X-DR.

**Table 2.1 Chemical composition expressed as oxides and bauxite residue mineralogy.**

Chemical composition		Mineralogical composition		
Oxides	Wt %	Minerals	Chemical formula	Wt %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.62	Boehmite	AlO(OH)	8.68
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.55	Gibbsite	Al(OH) <sub>3</sub>	1.17
Na <sub>2</sub> O	5.98	Hematite	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.77
TiO <sub>2</sub>	7.03	Goethite	FeO(OH)	17.20
SiO <sub>2</sub>	13.57	Pyrite	FeS <sub>2</sub>	0.28
CaO	3.51	Sodalite	Na <sub>6</sub> (Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> )2NaX·H <sub>2</sub> O	11.85
MgO	0.15	Anatase	TiO <sub>2</sub>	3.45
K <sub>2</sub> O	0.31	Rutile	TiO <sub>2</sub>	2.93
SO <sub>3</sub>	0.75	Quartz	SiO <sub>2</sub>	1.14
C	0.58	Calcite	CaCO <sub>3</sub>	3.09
Loss on ignition	10.78	Katoite	(CaO) <sub>3</sub> (AlO <sub>3</sub> ) <sub>1.425</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4.8</sub>	0.62

Based on the residue chemical and mineralogical compositions, the maximum amount of CO<sub>2</sub> that could be converted to carbonate using bauxite residues was 98 kg of CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup>. This value was calculated assuming that all the oxides involved in Equation 2.1 were converted to carbonate with a stoichiometry of 1:1. In this case, CaO would be converted to CaCO<sub>3</sub>, MgO to MgCO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O would be converted to NaHCO<sub>3</sub> and KHCO<sub>3</sub>, respectively. However, when the Na<sub>2</sub>O and K<sub>2</sub>O oxides are converted into Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, whose stoichiometry is 2:1, each two moles of metal could capture only one mole of CO<sub>2</sub>. Thus, the sequestration capacity would be reduced to 54 kg CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> of residue. However, the theoretical capacity for CO<sub>2</sub> sequestration does not take into account the reaction kinetics or the different forms of carbonates that can be formed depending on the experimental conditions.

## **2.3.2 Mineral carbonation in the aqueous phase**

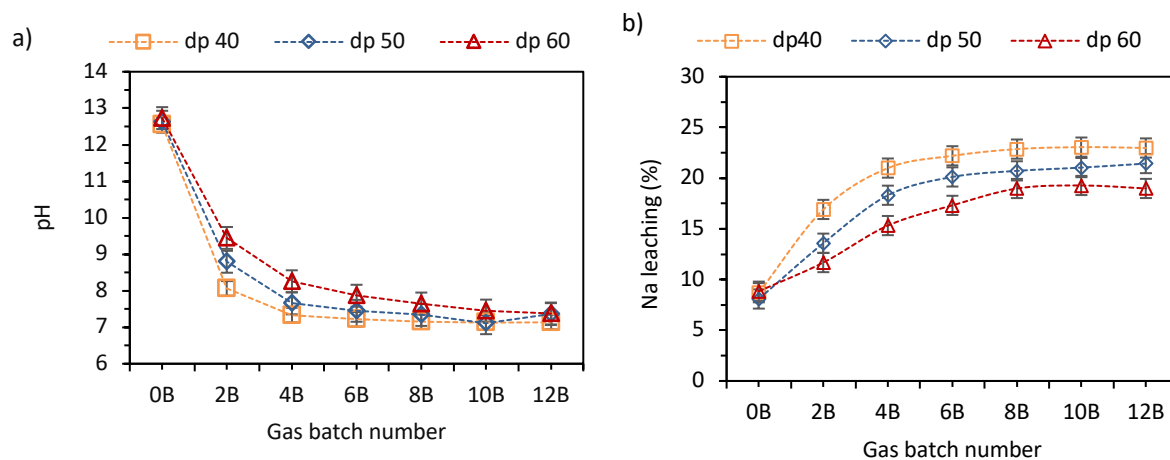
### **2.3.2.1 CO<sub>2</sub> absorption and metals leaching**

The results obtained in this study showed that residue neutralization is influenced by the paste density. The quantity of alkaline material is less important in less concentrated pastes, and the OH<sup>-</sup> ions of the suspension with 40 % solids (dp 40) were neutralized more quickly (Figure 2.2a). Thus, the OH<sup>-</sup> ion consumption and H<sup>+</sup> formation when the gas came into contact with the suspension made it possible to lower the pH in the eighth gas batch assay with dp 40 from 12.5 to 7.1. This pH decrease resulted from the absorption of 0.99 g of CO<sub>2</sub> in the twelfth batch as shown in Table 2.2. For the tests carried out with dp 60, the absorption was 1.28 g, and the pH resulting from this absorption was 7.4. This value was slightly higher than that at dp 40, although there was more CO<sub>2</sub> adsorbed. This behavior was mainly due to the higher initial free alkalinity as the pulp density increased. Values calculated using PHREEQC were 0.13, 0.15 and 0.21 eq. CaCO<sub>3</sub>. L<sup>-1</sup> for dp 40, dp 50 and dp 60, respectively.

The CO<sub>2</sub> uptake after treating the 12 gas batches was 23.6 %, 27.9 % and 30.1 % for pulp densities of dp 40, dp 50 and dp 60, respectively. These results is in agreement with those published by Pasquier et al. (2014) for serpentine carbonation and by Huijgen et al. (2007), Huijgen et al. (2005) for steel slag, which had also shown a positive effect of increasing pulp density.



The predominant reactions during the carbonation of the bauxite residue are the dissolution of CO<sub>2</sub> in the aqueous phase, the leaching of sodium (Figure 2.2b), and the precipitation of aluminum as shown in Table 2.3.



**Figure 2.2** a) pH variation depending on the number of batches of gas treated. b) Percentage of Na leached as a function of the number of gases treated for different pulp density (dp).

**Table 2.2** Efficiency of CO<sub>2</sub> mineralization with treatment of 12 gas batches and comparison of the amount of CO<sub>2</sub> in the post-carbonated liquid and after 35 days.

	dp 40	dp 40 filtered	dp 50	dp 60
Total CO <sub>2</sub> inlet with 12 batch of gas (g)	4.20 ± 0.01	4.19 ± 0.01	4.24 ± 0.03	4.24 ± 0.01
CO <sub>2</sub> removal (g)	0.99 ± 0.01	1.02 ± 0.03	1.18 ± 0.04	1.28 ± 0.05
CO <sub>2</sub> in the liquid post-carbonated (g)	0.77 ± 0.02	0.78 ± 0.03	0.88 ± 0.06	0.96 ± 0.01
CO <sub>2</sub> in the liquid after 35 days (g)	0.28 ± 0.00	0.70 ± 0.01	0.22 ± 0.01	0.21 ± 0.01
Reduction of CO <sub>2</sub> in the liquid (g)	0.49 ± 0.03	0.07 ± 0.02	0.66 ± 0.06	0.75 ± 0.01
CO <sub>2</sub> precipitated (g)	0.20 ± 0.04	---	0.41 ± 0.06	0.56 ± 0.07
CO <sub>2</sub> released (g)*	0.28 ± 0.04	---	0.25 ± 0.02	0.19 ± 0.06
CO <sub>2</sub> removal capacity (mg.g <sup>-1</sup> of residue)	24.74 ± 0.26	25.41 ± 0.71	23.65 ± 0.74	21.28 ± 0.82
CO <sub>2</sub> sequestration capacity (mg.g <sup>-1</sup> of residue)	5.12 ± 0.98	---	8.19 ± 1.22	9.32 ± 1.21

\* Estimated value by mass balance of CO<sub>2</sub> in the liquid and solid phase.

**Table 2.3 Main species dissolved in the initial liquid post-carbonated and after 35 days. (Tests with 12 gas batch).**

Condition	Pulpe density (%)	Al (mg)	Na (mg)	DIC (mg)	S (mg)	Ca (mg)	K (mg)	Mg (mg)
Initial suspension	dp 40	36.3	172.8	7.8	22.0	1.1	0.3	0.0
	dp 50	42.4	209.0	9.5	25.2	1.1	0.4	0.0
	dp 60	55.6	290.2	11.6	34.9	1.0	1.0	0.0
Postcarbonation	dp 40 unfiltered	0.0	456.4	209.1	22.3	8.6	0.9	0.1
	dp 40 filtered	0.0	467.7	209.9	24.3	8.8	1.0	0.2
	dp 50	0.0	532.3	238.9	29.1	2.9	1.0	0.2
	dp 60	0.0	565.7	261.0	35.0	3.3	1.2	0.1
After 35 days	dp 40 unfiltered	0.9	256.8	77.6	26.5	0.4	0.6	0.0
	dp 40 filtered	0.0	460.8	189.9	24.2	0.3	1.1	0.1
	dp 50	1.2	257.1	59.7	32.5	0.2	0.7	0.0
	dp 60	0.6	273.1	57.3	40.8	0.6	0.7	0.1

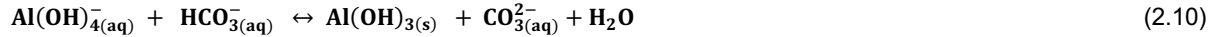
**DIC: dissolved inorganic carbon.**

When the suspensions were saturated with hydroxide ions ( $\text{OH}^-$ ), at the start of the reaction the  $\text{CO}_2$  absorption in the bauxite residue suspension generated carbonate ions ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Equation 2.5). This reaction was favored by the initial solution pH, which varied between 12.55 and 12.85. The initial solution speciation models under PHREEQC showed that at this pH, approximately 47 % of the  $\text{OH}^-$  ions were in free form and 52 % are linked to  $\text{Al}^{3+}$ , forming the aluminate complex ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ). With the decreased pH and free  $\text{OH}^-$  ions,  $\text{CO}_2$  was absorbed in the form of hydrogen carbonate ions ( $\text{HCO}_3^-$ ) according to Equations 2.6 and 2.7.



In the three suspensions, there were initially between 36 mg and 56 mg of dissolved aluminum ( $\text{Al}^{3+}$ ). This represented between 0.7 and 0.8 % of the total aluminum mass present in the bauxite residue. According to the PHREEQC initial solution speciation models, the soluble aluminum in the suspension was in the form of aluminate ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) before carbonation. This complex is soluble at pH values greater than 8 (Nguyen & Lee, 2019, Povar & Spinu, 2014). However, during carbonation, the  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  complex becomes unstable due to the generation of  $\text{H}^+$  ions and precipitated in the form of gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (Equations 2.9 and 2.10). According to (Jones et al.,

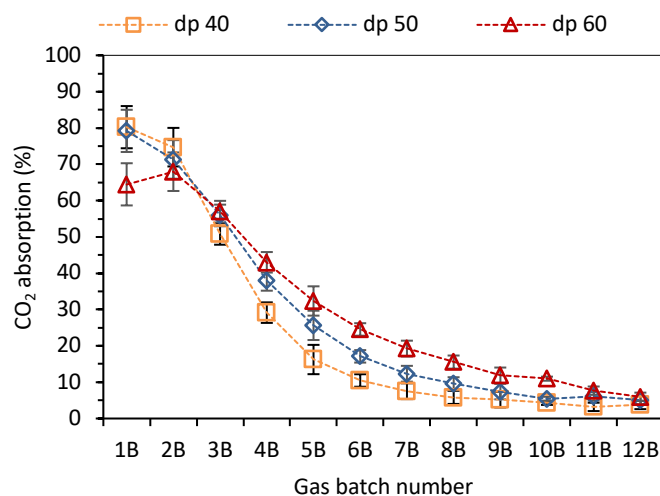
2006) in mineral carbonation, aluminate can also precipitate with carbonate and sodium ions, forming dawsonite ( $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ ) (Equation 2.11).



With respect to residue dissolution, the only metal whose leaching was not negligible was sodium. The leaching rate was improved with the least concentrated suspensions. The plateau reached with the eighth batch of gas treatment in Figure 2.2b indicates that the suspensions reached saturation vis-à-vis  $\text{CO}_2$  absorption and that the generation of  $\text{H}^+$  ions necessary for leaching was limited. Although sodium leaching ceased from the eighth batch of gas in all the pulps, Figure 2.3 shows that a small fraction of  $\text{CO}_2$  was still absorbed in pulps dp 50 and 60 up to the twelfth batch of gas, and the same was true for the variation in pH (Figure 2.2a).

A possible reaction allowing sodium leaching was sodalite dissolution according to the general reaction below (Equation 2.12). Concentrations below  $3 \text{ mg.L}^{-1}$  of other metals, such as magnesium (Mg), chromium (Cr), zinc (Zn), zirconium (Zr), phosphorus (P), and barium (Ba), were also quantified in the leachate liquid. The potassium (K) and silicon (Si) concentrations were less than  $16 \text{ mg.L}^{-1}$ .





**Figure 2.3** CO<sub>2</sub> absorption efficiency as a function of gas batch number.

A thick and persistent foam formed by agitation and gas displacement in the suspension was observed in the first gas treatment batches in the three suspensions. The amount of foam increased as the pulp density increased. Optionally, the contact between the gas and the suspension was limited by the formation of bubbles on the paste surface after gas injection. Thus, the CO<sub>2</sub> absorption efficiency of the dp 60 pastes in the first two batches was reduced. However, between the third and twelfth batches, the percentage of CO<sub>2</sub> absorbed was slightly improved as the pulp density increased. A hypothesis for this foam formation was based on the principle of flotation. Some low solubility minerals, such as quartz, bind by weak electrostatic interactions with the gas and are transported to the surface of the paste. The work of Massola et al. (2009) has shown that indeed, a fraction of SiO<sub>2</sub> can be removed from bauxite by flotation.

### 2.3.2.2 CO<sub>2</sub> mineralization

Residue analysis showed that CO<sub>2</sub> mineralization was slightly favored by increased suspended residues. The CO<sub>2</sub> precipitated values reported in Table 2.2 were measured on the residue on the 35th day after carbonation.

The best CO<sub>2</sub> mineralization yield was obtained with dp 60. However, this value corresponds to only 9.51 % of the theoretical maximum sequestration capacity, which is 98 kg of CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> of

residue. This low experimental capacity compared to the theoretical capacity was explained by the low metal leaching rate during CO<sub>2</sub> dissolution. Less than 1 % of calcium was leached at the end of carbonation. The only cation with significant leachate was sodium. The values expressed in Table 2.3 correspond to leaching of 22.97 ± 0.22, 21.44 ± 0.92 and 18.98 ± 0.84 % of sodium for dp 40, dp 50 and dp 60, respectively. According to Rivera et al. (2017), during carbonation, Na<sup>+</sup> can react with CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions to form Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and/or NaHCO<sub>3</sub>. However, these two compounds are soluble in water (300.7 and 87 g.L<sup>-1</sup> of water at 25 °C, respectively) (Rivera et al., 2017) and are therefore difficult to precipitate after carbonation.

Precipitation of 44 to 52 % sodium and 63 to 78 % dissolved inorganic carbon occurred 35 days after the pulps were carbonated. Unfortunately, the quantity of precipitated carbonate was too small to allow to identify alterations in the residue mineralogical composition and to determine the type of precipitated carbonate (Appendices III and IV).

The results showed that a pulp with 60 % residue offers better CO<sub>2</sub> sequestration capacity as well as lower effluent generation. Low effluent is important because there are already large volumes of tailings generated during alumina extraction (Power et al., 2011). Thus, a strong residue dilution before carbonation would further increase the volume of residue slurry and would add additional costs in carbonation and effluent management.

Although the use of a filter press is planned when managing bauxite residues, a significant fraction of inorganic carbon dissolved with CO<sub>2</sub> absorption (75.3 %) would be released with leachate separation. The recirculation of this liquid phase in a carbonation loop must be studied to minimize the volume of waste generated and water consumed. Nevertheless, the results presented in Table 2.3 suggested that the leached liquid must remain in contact with the residue until pH stabilization so that the DIC precipitates with sodium.

Applying this method on an industrial scale could capture 9.79 thousand tons of CO<sub>2</sub> per year in Canada from 1.05 million tons of bauxite residue generated annually. This reduction in CO<sub>2</sub> emissions represents only 0.17 % of Canada's aluminum production sector's GHG emissions, based on annual emissions of 5.8 million tons of GHGs estimated from the production of 2 t CO<sub>2</sub> eq.t<sup>-1</sup> Al for a total of 2.9 Mt of Al per year (AAC, 2018a). Extrapolating this potential for all the bauxite residues produced worldwide would allow for a global mitigation of 1.6 Mt CO<sub>2</sub> each year, which represents approximately 1.3 % of the total CO<sub>2</sub> emitted from thermal energy used in the global alumina production process in 2019 (IAI, 2020a).

### 2.3.2.3 pH stabilization and monitoring dissolved species

Figure 2.4 shows the results for monitoring the pH for 70 days after stopping the gas injection. During this time, a gradual increase in pH was observed until stability was reached. The pH stabilized around 10 from the 35th day for dp 60, and the dp 40 and dp 50 suspensions, for their part, stabilized at pH 9.8. In the work of Han et al. (2017), the pH rose from 6.7 to 9.8 48 hours after the CO<sub>2</sub> injection was stopped and the system remained open with stirring. The test was carried out with 500 mL of suspension containing 10 % bauxite residue (100 g.L<sup>-1</sup>) treated with 100 % CO<sub>2</sub> at a flow rate of 1 L.min<sup>-1</sup> for 24 hours. Other gases containing 14 % and 1 % CO<sub>2</sub> were also tested under the same conditions, and pH values of 7.5 and 8.3 rebounded to 9.5 and 9.8, respectively. These studies indicated that regardless of the amount of residue in suspension and the amount of CO<sub>2</sub> used, the pH of low-Ca bauxite tailings neutralized with CO<sub>2</sub> tend to equilibrate around pH 10.

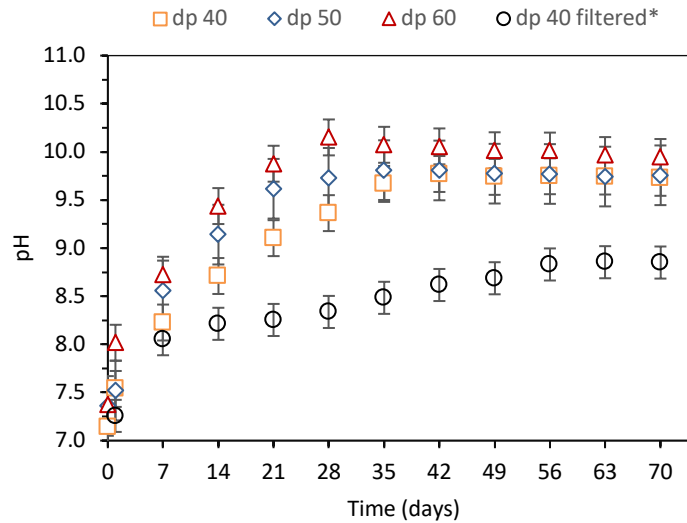


Figure 2.4 pH stability after carbonation.

The CO<sub>2</sub> balance in the suspensions showed that between 36.16 and 19.53 % of the CO<sub>2</sub> initially dissolved in the liquid could be released into the air depending on the pulp density (Table 2.1). The lower the pulp density was, the greater the dissolved CO<sub>2</sub> tended to return to the gaseous state. This may have been partly responsible for the increase in pH. The greater release of CO<sub>2</sub> with low pulp densities probably resulted from the fact that fewer metal species were available in the suspension to complex the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions and prevent the CO<sub>2</sub> dissolution reversibility.

The filtered postcarbonation solutions from the experiments with dp 40 were monitored to assess whether the increased pH could also have been due to the dissolution of the alkaline minerals present in the residue. Figure 2.4 shows that when the liquid was separated from the residue after carbonation, there was also a rise in pH, but to a lesser extent. The fact that the pH of the suspension with the residue was higher than that of the filtrate indicates that the pH increase occurred by at least two chemical phenomena: CO<sub>2</sub> release and the dissolution of alkaline minerals from the bauxite residue. The rebound in pH has been interpreted in previous work as a result of the buffering of pore water by dissolved carbonates (Khaitan et al., 2009b) or as a consequence of reactions with the solid or with pore water from the bauxite residue (Dilmore et al., 2008). According to (Venancio et al., 2016), the main alkalinity is in the solids, and the slow dissolution of alkaline minerals after carbonation is one of the reasons for the rise in pH. In their work, the pH of the carbonated residue rose from 8.5 to 10.5 in a suspension of 27 % bauxite residue. Smith et al. (2003) and Khaitan et al. (2009b) reported that the mineral phase responsible for the pH rebound would be tricalcium aluminate, which does not dissolve completely during short-term carbonations.

When the contact time of the residue with CO<sub>2</sub> or an acid is long enough, the tricalcium aluminate can dissolve, and the residue pH can be buffered to pH 8.7 (Khaitan et al., 2009a, Khaitan et al., 2009b). However, since in this work the main objective was to assess the absorption and mineralization of CO<sub>2</sub> by the bauxite residue, and not the neutralization of the residue specifically, long-term carbonation was not considered.

Table 2.3 shows that dissolved CO<sub>2</sub> determined from analyzing inorganic carbon in the filtered liquid after 35 days was 2.5 times higher than that of the aqueous suspension with residue. In the first case, it was not possible to quantify the fraction of mineralized CO<sub>2</sub> due to the insufficient quantity of precipitated carbonate. Only a thin, opaque film was formed on the walls of the container. However, analyses of the species dissolved in the aqueous phase showed no significant alteration for the major components (Na<sup>+</sup> and DIC) when the liquid was separated from the solid. The presence of the residue in the suspension seems to have promoted the precipitation of sodium and dissolved inorganic carbon.

In addition, a small fraction of the aluminum precipitated from the residue during gas injection was redissolved due to the increase in pH. Nevertheless, in Table 2.2, the decrease in the quantity of CO<sub>2</sub> in the suspension due to salting out the initially dissolved CO<sub>2</sub> in the form of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> was less significant when the quantity of residue in the suspension increased.

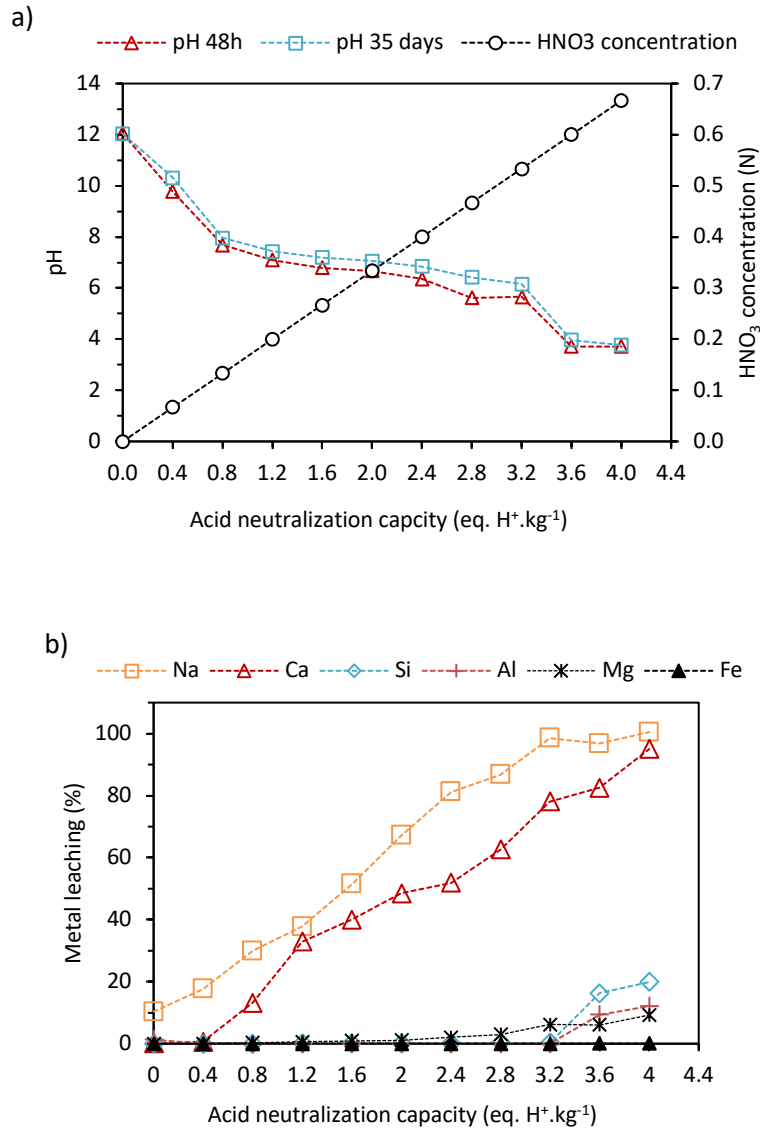
These results suggest that the presence of the bauxite residue in suspension with  $\text{Na}^+$  ions and dissolved inorganic carbon improve carbonate precipitation. It was possible that carbonate precipitation in this case was facilitated by the presence of nucleation sites on the bauxite residue particles according to the principle of precipitation by heterogeneous nucleation. More minerals serving as nucleation sites that have a morphology close to that of the minerals to be precipitated, the more precipitation is improved. The interfacial energy between the two solids is weaker, thus allowing nucleation and crystal growth (Brezonik & Arnold, 2011). Thus, it is possible that the sodalite ( $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})2\text{NaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), which correspond to 11.85 % of the residue mass, was the mineral serving as a nucleation site for precipitating  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{HCO}_3^-$  ions. The precipitated mineral could be in the form of cancrinite, the most common simplified formula of which is  $(\text{Na}_6\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] (\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Olysyk et al., 2011).

### 2.3.3 Acid neutralization capacity

The acid neutralization capacity was evaluated to determine the quantity of  $\text{H}^+$  ions necessary to neutralize the residue at a pH below 9. In this test, after 48 hours, the bauxite residue was neutralized at a stable pH of 7.7 with a concentration of 0.13 N of  $\text{HNO}_3$  (Figure 2.5a). This condition corresponds to an acid neutralization capacity of 0.8 eq.  $\text{H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  of residue.

Considering that the dissolution of one mole of  $\text{CO}_2$  in the aqueous phase generates 2 moles of  $\text{H}^+$ , the amount of  $\text{CO}_2$  necessary to achieve the same neutralization would have been equivalent to 17.6 g  $\text{CO}_2 \cdot \text{kg}^{-1}$  of residue. In mineral carbonation with 40 g of residue (dry basis), the quantity of  $\text{CO}_2$  necessary to reach 0.8 eq.  $\text{H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  would have been equivalent to 0.7 g of  $\text{CO}_2$ . Table 2.2 shows that 0.77 g of  $\text{CO}_2$  was dissolved in the liquid when  $\text{CO}_2$  injection was stopped with 12 batches of gas in dp 40. However, the dissolution of one mole of  $\text{CO}_2$  in the bauxite residue suspension did not directly generate the formation of two moles of  $\text{H}^+$ , as was shown previously in Equations 2.5 and 2.6. This means that a greater quantity of  $\text{CO}_2$  would have been necessary to reach 0.8 eq.  $\text{H}^+$  in the suspension. However, since the suspension was already saturated with the 12 batches of gas, it was unlikely that the dissolution of  $\text{CO}_2$  in the suspension of bauxite residues without any adjuvant would form such a quantity of  $\text{H}^+$  ions and consequently a stable pH after carbonation.





**Figure 2.5** Acid neutralization capacity. a) Variation in pH as a function of acid concentration and neutralization capacity. b) Concentration of major dissolved species in the liquid as a function of acid neutralization capacity.

Metals leaching in the presence of nitric acid was greater compared to mineral carbonation even when the final pH of the latter was lower than that of neutralization with HNO<sub>3</sub>. 48 hours after samples were stirred with HNO<sub>3</sub>, 29.9 % of the sodium was solubilized at pH 7.7 with 0.13 N HNO<sub>3</sub> as shown in Figure 5b. This value was 23.1 % higher than sodium leaching when 0.77 g CO<sub>2</sub> was dissolved in dp 40 (12B). The amount of calcium leached using HNO<sub>3</sub> was 13.2 %, whereas after carbonation with the 12 gas batches, only 0.65 % of the calcium was leached in dp 40 at pH 7.1. Complete sodium leaching was achieved with 3.2 eq. H<sup>+</sup>.kg<sup>-1</sup>. The pH resulting from

this acidification was 5.7, while 95 % of calcium was leached in the most acidified test (4 eq.  $\text{H}^+ \cdot \text{kg}^{-1}$  residue) for which the pH was stable at 3.7.

Comparing the metals leaching results from acid neutralization tests and those of mineral carbonation indicated that to achieve the theoretical  $\text{CO}_2$  sequestration capacity, indirect carbonation would be necessary. This approach involves a metal cation leaching step using an acid solution and reneutralization (*pH-swing*) before injecting the gas containing  $\text{CO}_2$ .

In the work of Kashefi et al. (2020), the indirect bauxite residue carbonation carried out with a leaching step with 1 M HCl at 80 °C for 6 hours leached 85 % of the calcium. Calcium carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ) with a purity of 98 % was precipitated. The carbonates were precipitated by mixing the leachate with a  $\text{NaHCO}_3$  solution obtained by bubbling  $\text{CO}_2$  in NaOH. The precipitation yield was 32.7 %, and the carbonation capacity was 34  $\text{kg CO}_2 \cdot \text{t}^{-1}$  residue. However, the CaO content in their residue was 14.21 %, which was much higher than the residue CaO content studied in this work. The low levels of alkali metal oxides in the bauxite residue from Rio Tinto Alcan (Vaudreuil, Canada), more specifically of CaO and MgO (3.51 % and 0.15 %, respectively), make the indirect approach impracticable for mineral carbonation of these metal oxides.

## 2.4 CONCLUSION

In this work, the CO<sub>2</sub> absorption efficiency of a gas was evaluated on bauxite residues with different amounts of suspended solids and different amounts of CO<sub>2</sub> represented by the number of batches. The effect of pulp density (residue mass/pulp volume) appeared to affect the CO<sub>2</sub> absorption and mineralization, as well as the pH and sodium leaching. This effect was considered negligible in this study due to the small variation in efficacy. Nevertheless, it is possible that an increased effect would have been observed if the variations between the residue masses in the suspensions were greater. The trend showed that denser suspensions were more effective in further mineralizing CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub> absorption decreased exponentially with the increase in the number of gas batches treated on the same suspension until reaching saturation from the eighth gas batch. At that point, the residue reactivity, that is, the dissolution of the minerals and the pH, were no longer affected by the small variations in CO<sub>2</sub> absorption. Monitoring the species dissolved in separated liquid and the liquid not separated from the residue allowed to conclude that the bauxite residue served as a nucleation surface for carbonate precipitation, but a more in-depth study of this mechanism and the identification of the precipitated mineral phase would be necessary to validate the hypothesis of cancrinite precipitation from sodalite nucleation sites. Finally, the best experimental CO<sub>2</sub> sequestration capacity was obtained with dp 60 (9.32 mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> of residue). With this capacity, it is estimated that 9.79 thousand tons of CO<sub>2</sub> could be sequestered annually in Canada. However, an economic analysis is necessary to determine the feasibility of applying such a method on an industrial scale. The low CO<sub>2</sub> sequestration capacity resulted in part from the fact that the studied bauxite residues were poor in calcium. The latter would form less soluble carbonates under the conditions employed and could precipitate more easily. Adding calcium from other residual materials generated at Rio Tinto will be addressed in future work to improve CO<sub>2</sub> sequestration.

## Acknowledgement

This study was funded by Fonds Québécois pour la Recherche et les Technologies (FQRNT), Programme de recherche en partenariat sur le développement durable du secteur minier 2017-MI-2029



### 3 DEUXIÈME ARTICLE - GAS DIFFUSION IN THE BAUXITE RESIDUE: EFFECT OF HUMIDITY, GAS CONCENTRATION AND FLOW RATE ON THE REDUCTION OF CO<sub>2</sub> EMISSIONS BY GAS-SOLID CARBONATION

#### DIFFUSION DU GAZ DANS LES RESIDUS DE BAUXITE : EFFET DE L'HUMIDITE, DE LA CONCENTRATION ET DU DEBIT DU GAZ SUR LA REDUCTION DES EMISSIONS DE CO<sub>2</sub> PAR LA CARBONATION GAZ-SOLIDE

Maria José Moreno Correia<sup>a</sup>, Lan-Huong Tran<sup>b</sup>, Simon Gaboury<sup>c</sup>, Luc Fortin<sup>d</sup>, Jonathan Bernier<sup>e</sup>, Guy Mercier<sup>f</sup>, Jean-François Blais<sup>g</sup>, Louis-Cesar Pasquier<sup>h\*</sup>

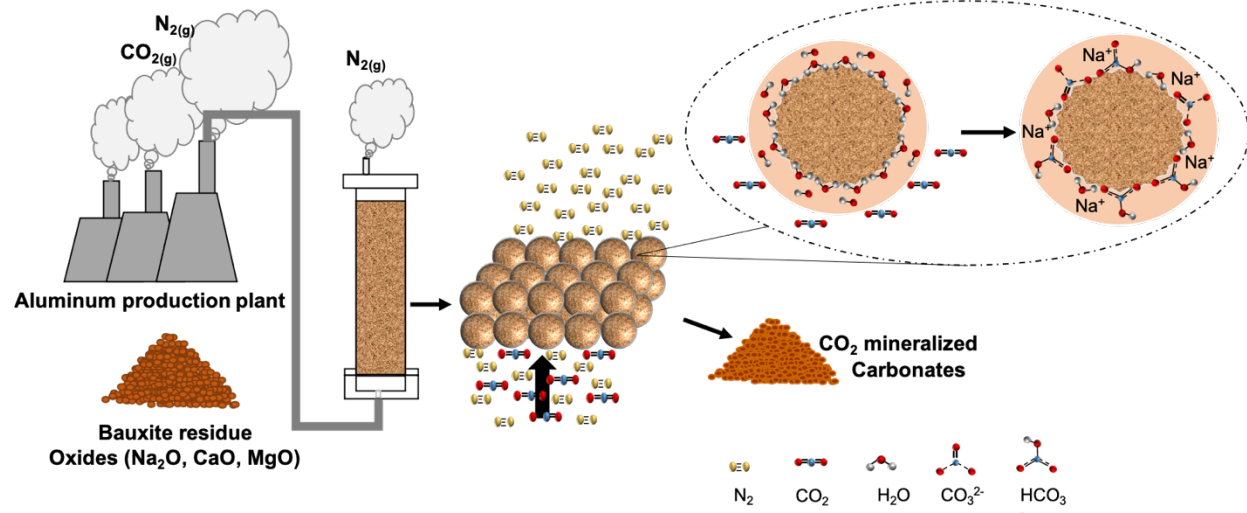
- a Étudiante au doctorat, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone : (418) 654-4477, Fax: (418) 654 – 2600, e-mail : [maria-jose.moreno\\_correia@inrs.ca](mailto:maria-jose.moreno_correia@inrs.ca)
- b Associée de recherche, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email:
- c Chercheur, Centre de Recherche et de Développement Arvida, 1955 boulevard Mellon, Jonquière, QC, Canada, G7S 3H3, Phone : (418) 699-6585, e-mail : [simon.gaboury@riotinto.com](mailto:simon.gaboury@riotinto.com)
- d Principal Advisor, Technical Services, 1955 boulevard Mellon, Jonquière, QC, Canada, G7S 4L2, Phone : (418) 699-2111, e-mail : [luc.fortin-vaud@riotinto.com](mailto:luc.fortin-vaud@riotinto.com)
- e Chercheur, Centre de Recherche et de Développement Arvida, 1955 boulevard Mellon, Jonquière, QC, Canada, G7S 3H3, Phone : (418) 699-6585, e-mail : [Jonathan.Bernier@riotinto.com](mailto:Jonathan.Bernier@riotinto.com)
- f Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2575, Fax: (418) 654 -2600, email: [jean-francois.blais@inrs.ca](mailto:jean-francois.blais@inrs.ca)
- g Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654 -2600, email: [guy.mercier@inrs.ca](mailto:guy.mercier@inrs.ca)
- h Professeur, Institut national de la recherche scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, Qc, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2606, Fax: (418) 654 -2606, email: [Louis-Cesar.Pasquier@inrs.ca](mailto:Louis-Cesar.Pasquier@inrs.ca)

**Authors' contribution:** **Maria Jos Moreno Correia:** Conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, writing, original draft. **Lan-Huong Tran:** Conceptualization, methodology,

supervision and revision. **Simon Gaboury**: Revision, formal analysis. suggestion. **Luc Fortin**: Revision, formal analysis. **Jonathan Bernier**: Revision, formal analysis. **Guy Mercier**: Methodology, supervision, Funding acquisition, review. **Jean-François Blais**: Methodology, supervision, funding acquisition, review. **Louis-César Pasquier**: Project management, methodology, supervision, review, funding acquisition.

**Lien entre l'article précédent et cet article** : Cet article présente le comportement du résidu de bauxite pour la carbonatation minérale par le biais d'une réaction gaz-solide sans l'ajout supplémentaire d'eau. Cette approche a été évaluée afin d'éliminer le besoin de stocker les suspensions carbonatées pour favoriser la précipitation des carbonates. L'effet de l'humidité initiale du résidu a été évalué pour identifier les meilleures conditions pour favoriser l'absorption de CO<sub>2</sub>. Comme le titre l'énonce, l'effet de la concentration et du débit de gaz a été évalué sur l'enlèvement du CO<sub>2</sub> en fonction du temps, et ce, jusqu'à saturation du résidu. Par la suite, des tests de recirculation du résidu ont été effectués afin de neutraliser l'alcalinité régénérée par le nouvel équilibre établi entre l'hydroxyde dans le solide et dans le liquide interstitiel. Bien que la minéralisation du CO<sub>2</sub> présentée dans cet article soit légèrement supérieure aux expériences en phase aqueuse, la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> reste faible et une partie importante du CO<sub>2</sub> absorbé ne forme pas de carbonates en raison de la faible teneur en cations divalents comme le calcium. Pour améliorer la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> du résidu de bauxite, des tests d'ajout des résidus riches en calcium ont été effectués et leurs résultats sont présentés dans le troisième article.

# Graphical abstract







## ABSTRACT

Bauxite residues are alkaline wastes with potential to capture and sequester CO<sub>2</sub> from industrial emissions. This article aims to study the CO<sub>2</sub> sequestration of bauxite residue through a gas-solid carbonation reaction. The water content was evaluated to find the optimum conditions for gas diffusion through the residue bed. The gas concentration and flow rate were evaluated as a function of the CO<sub>2</sub> removal efficiency. Subsequently, residue recirculation tests were carried out to further increase CO<sub>2</sub> capture and assess its effect on the neutralization of free alkalinity. The experiments were carried out in a fixed bed with a moisture content between 2 % and 34 %. The gases with 10 % and 5 % CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> balance) were tested by adjusting the gas flow rate so that the amount of CO<sub>2</sub> injected is the same in all the experiments. The results showed that the reaction between CO<sub>2</sub> and the residue was controlled mainly by the moisture content of the residue. High moisture hampered gas diffusion, while low water contents limited CO<sub>2</sub> uptake. The optimum humidity was 26 % giving a CO<sub>2</sub> removal capacity of 16.0 mg.g<sup>-1</sup> of bauxite residue (dry basis). The gas flow rate and concentration did not have a significant effect on the amount of CO<sub>2</sub> removal. Tests with 5 % CO<sub>2</sub> with the gas flow twice as high as that of gas with 10 % CO<sub>2</sub> showed no difference in the efficiency of CO<sub>2</sub> removal. These results indicate that only the reaction kinetics are strongly affected by the change in gas concentration and flow rate. Recirculation of the residue increased the amount of CO<sub>2</sub> removal from 16.0 to 30.9 mg.g<sup>-1</sup> and reduced the pH from 11.9 to 10.2 after three cycles of carbonation. However, the amount of CO<sub>2</sub> mineralized was an average of 10.1, 11.7 and 11.9 mg.g<sup>-1</sup> for one, two and three cycles of use of the residue, respectively. These results indicate that the recirculation of the residue should be limited to two carbonation cycles, which corresponds to a reduction a maximum in CO<sub>2</sub> emissions of 12.2 kt.year<sup>-1</sup> in Canada at current bauxite residue production level.

**Keyword:** Bauxite residue, CO<sub>2</sub> sequestration, gas-solid carbonation, greenhouse gases, red mud neutralization.



## RÉSUMÉ

Les résidus de bauxite sont des déchets alcalins susceptibles de capturer et de séquestrer le CO<sub>2</sub> des émissions industrielles. Cet article vise à étudier la séquestration du CO<sub>2</sub> des résidus de bauxite à travers une réaction de carbonatation gaz-solide. La teneur en eau a été évaluée pour trouver les conditions optimales de diffusion des gaz à travers le lit de résidus. La concentration de gaz et le débit ont été évalués en fonction de l'efficacité d'élimination du CO<sub>2</sub>. Par la suite, des tests de recirculation des résidus ont été réalisés pour augmenter encore le captage du CO<sub>2</sub> et évaluer son effet sur la neutralisation de l'alcalinité libre. Les expériences ont été réalisées en lit fixe avec un taux d'humidité compris entre 2 % et 34 %. Les gaz à 10 % et 5 % de CO<sub>2</sub> (bilan N<sub>2</sub>) ont été testés en ajustant le débit de gaz pour que la quantité de CO<sub>2</sub> injectée soit la même dans toutes les expériences. Les résultats ont montré que la réaction entre le CO<sub>2</sub> et le résidu était principalement contrôlée par la teneur en humidité du résidu. Une humidité élevée a entravé la diffusion des gaz, tandis que les faibles teneurs en eau ont limité l'absorption de CO<sub>2</sub>. L'humidité optimale était de 26 % donnant une capacité d'élimination du CO<sub>2</sub> de 16,0 mg.g<sup>-1</sup> de résidu de bauxite (base sèche). Le débit et la concentration du gaz n'ont pas eu d'effet significatif sur la quantité d'élimination du CO<sub>2</sub>. Des tests avec 5 % de CO<sub>2</sub> avec un débit de gaz deux fois plus élevé que celui d'un gaz avec 10 % de CO<sub>2</sub> n'ont montré aucune différence dans l'efficacité d'élimination du CO<sub>2</sub>. Ces résultats indiquent que seule la cinétique de réaction est fortement affectée par le changement de concentration de gaz et de débit. La recirculation du résidu a augmenté la quantité d'élimination du CO<sub>2</sub> de 16,0 à 30,9 mg.g<sup>-1</sup> et a réduit le pH de 11,9 à 10,2 après trois cycles de carbonatation. Cependant, la quantité de CO<sub>2</sub> minéralisée était en moyenne de 10,1, 11,7 et 11,9 mg.g<sup>-1</sup> pour un, deux et trois cycles d'utilisation du résidu, respectivement. Ces résultats indiquent que la recirculation des résidus devrait être limitée à deux cycles de carbonatation, ce qui correspond à une réduction maximale des émissions de CO<sub>2</sub> de 12,2 kt.an<sup>-1</sup> au Canada au niveau actuel de production de résidus de bauxite.

**Mot clés:** Résidus de bauxite; séquestration du CO<sub>2</sub>; carbonatation gaz-solide; gaz à effet de serre; neutralisation des résidus de bauxite.



### 3.1 INTRODUCTION

Alkaline industrial wastes are an important source of alternative materials for mineral carbonation (Bobicki et al., 2012). Among these wastes is the bauxite residue generated during the extraction of alumina in the Bayer process. The production of alumina from bauxite requires a large supply of caustic soda to leach the aluminum (Authier-Martin et al., 2001). Leaching of aluminum from clay aluminosilicate minerals, such as kaolinite and halloysite ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) in the presence of NaOH produces a saturated solution of sodium aluminate ( $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ) and  $\text{SiO}_3^{2-}$  soluble at pH digestion (Metson, 2011). However, caustic soda and a small amount of ( $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ) remain associated with the bauxite residue, even after several steps of backwashing the residue (Gräfe et al., 2011, Power et al., 2011).

Experiments of sequentially exchanging bauxite residue with water showed that the pH of the suspension was not affected by washing, if it was buffered by alkaline solids (Thornber & Binet, 1999). Between 20 and 25 % alkalinity of caustic soda is in soluble or free form. The rest is in the form of complex minerals (Rai et al., 2017b). Upon extraction, soluble silicate and sodium recombine with the aluminate and precipitate as sodalite [ $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot 2\text{NaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ]. (Metson, 2011). In the presence of calcium these ions form cancrinite ( $(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) 2\text{CaCO}_3$ ), tri-calcium aluminate ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ), hydrocalumite ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3$ ) among others (Gräfe et al., 2011).

The alkalinity present in the bauxite residue could help reduce  $\text{CO}_2$  emissions through the mineral carbonation reaction. The average carbonation potential of these tailings is  $47 \pm 8 \text{ kg CO}_2 \cdot \text{t}^{-1}$  (Renforth, 2019). The direct mineral carbonation reaction can be carried out in an aqueous suspension or via the gas-solid reaction.

The majority of carbonation work with the bauxite residue has been developed in the direct aqueous phase with very dilute suspensions, such as those of Bonenfant et al. (2008), Han et al. (2017) and Sahu et al. (2010) whose liquid/solid ratio (L/S) was  $10 \text{ kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Nevertheless, the study of the effect of the solids content in the suspension had shown that the absorption and sequestration of  $\text{CO}_2$  was optimal with an L/S ratio of 2.93 : 1 (25.4 % solid) (Braga et al., 2018) and 3: 1 (Su et al., 2020). Other authors had studied the carbonation of the bauxite residue with the solid content obtained at the outlet of the Bayer process (between 40 and 50 % solids) in order to avoid the additional supply of water (Cooling et al., 2002, Enick et al., 2001, Khaitan et al., 2009b, Kuntikana et al., 2021).

Research on direct gas-solid carbonation has mainly focused on the use of tailings with a high content of CaO and MgO (Bobicki et al., 2012) such as ash, slag (Ahn & Yoo, 2009), concrete

waste, anorthosite tailings (Ghacham et al., 2015), fly ash (Li et al., 2007, Liu et al., 2018), olivine smelting sand and waste rock (Li & Hitch, 2016). Little research has been done with bauxite tailings in this route. The direct gas-solid approach in the presence of moisture was briefly explored in the works of Han et al. (2017) and Yadav et al. (2010).

The neutralization of the bauxite residue with atmospheric CO<sub>2</sub> was evaluated by Han et al. (2017) from 100 kg of residue (humidity not specified) spread over an area of 4 m<sup>2</sup> for 120 days. The pH had dropped from 12.3 to about 10.5 in the first 40 days and remained almost constant at around 10 until the end of treatment. The time was extended to 300 days of exposure to air, but no change in pH was found. No estimate of CO<sub>2</sub> sequestration was provided for these experiments.

Other authors have conducted laboratory-scale tests with humidity conditions close to those used in this article (L/S ratio 0.2 to 0.6). However, the residue was dried at 100 °C for 2 hours before the experiments and fractionated according to the density and size of the particles. The three fractions obtained were hydrated with a NaOH solution, whose concentration was not specified, and the fractions were carbonated separately. The intermediate density fraction (1.8 g.cm<sup>-3</sup> and 30 μm) which represented 4.57 % of the initial mass had the best CO<sub>2</sub> sequestration capacity (53 mg.g<sup>-1</sup>) due to the presence of a higher fraction of cancrinite and chantalite (CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>) (Yadav et al., 2010).

The carbonation experiments carried out with the bauxite residue from the company Tamil Nadu, (India) with L/S ratios between 0.11 and 1.09 showed that the maximum CO<sub>2</sub> removal capacity (15.5 g of CO<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup>) was reached with an L/S ratio of 0.53 with 15 % CO<sub>2</sub> at a pressure of 42.1 bar at 65.1 °C (Revathy et al., 2021). The same residue, treated with 100 % CO<sub>2</sub> gas and at room temperature, sequestered 20.09 g of CO<sub>2</sub>.kg<sup>-1</sup> of residue with the optimum L/S ratio of 0.6 at 6 bar for 1 hour of reaction (Revathy et al., 2017).

In this article, the carbonation of bauxite residue by the gas-solid route has been studied in more depth. The objective of this approach is to explore the possibility of using Rio Tinto Aluminum's bauxite residue to reduce their CO<sub>2</sub> emissions and the pH of the bauxite residue without adding additional water. The effect of moisture content, gas concentration, as well as gas flow rate were evaluated on the efficiency of CO<sub>2</sub> removal. In a second step, the residue was recirculated in three cycles to assess whether it was possible to increase the yield and improve the stability of the residue with respect to alkalinity and pH. Although the effect of residue recirculation has already been studied by Sahu et al. (2010) and Rai et al. (2013) in the aqueous phase, no study has explored this approach in carbonation by the gas-solid route, nor the rebound of pH following their neutralization. The effect of gas concentration and flow rate with a normalization of the mass of

CO<sub>2</sub> at the inlet of the system is another aspect that has been little addressed in previous carbonation work.

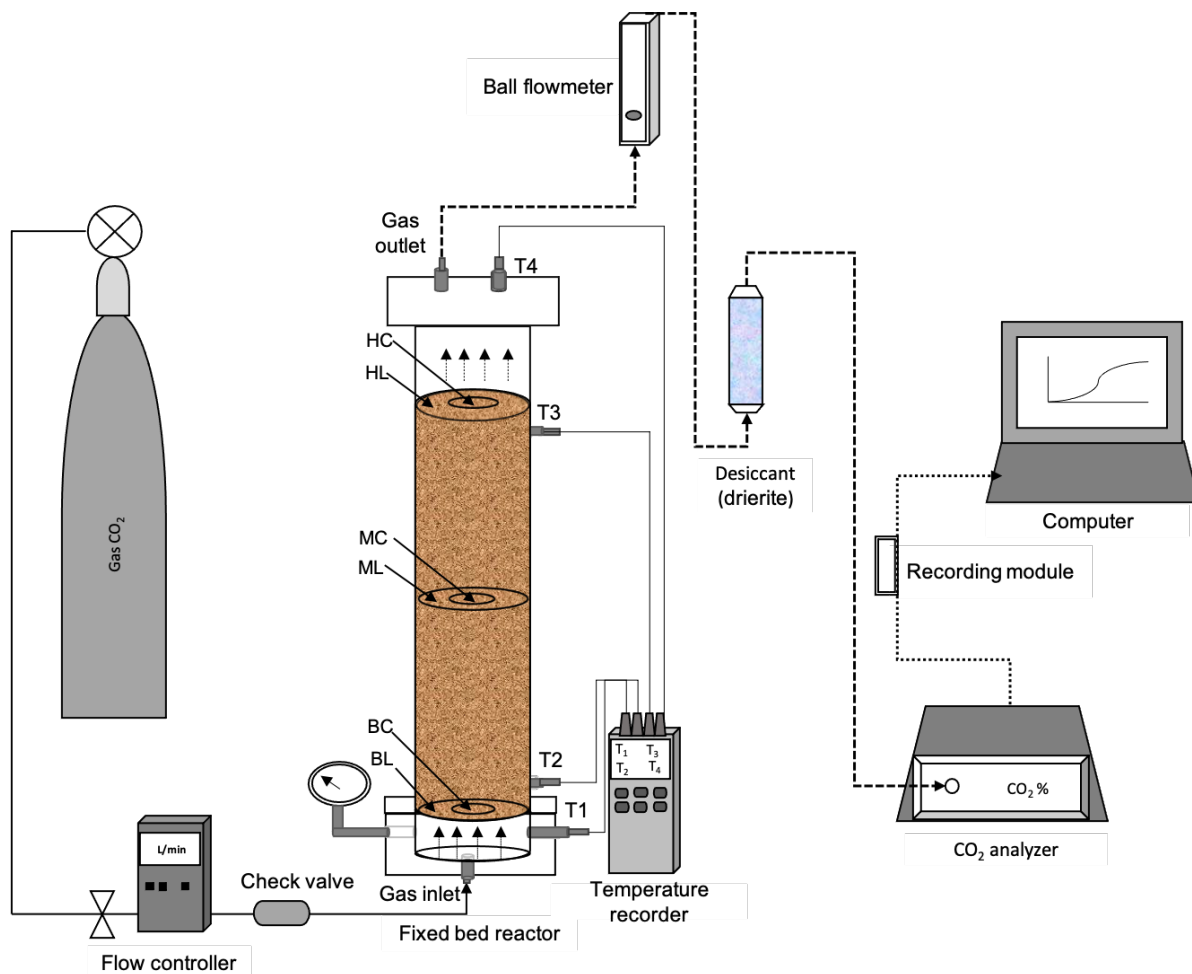
## **3.2 MATERIALS AND METHODS**

### **3.3 Materials**

The bauxite residue used in this study came from the company Rio Tinto Aluminum – Vaudreuil plant, Jonquière, Canada. The humidity of the residue varied between 30.4 and 34.5 % by weight.

The absorption of CO<sub>2</sub> on the bauxite residue was evaluated in continuous mode in a fixed bed. The reaction device is a two-compartment column made from polycarbonate illustrated in Figure 3.1. The internal diameter of the two compartments (gas chamber and fixed bed) measures 8.2 cm. The height of the gas chamber and that of the fixed bed were 4 cm and 28.5 cm respectively, and the capacity of the residue compartment was 1.5 L. The residue was placed on the gas diffuser, which separates the residue compartment from the gas chamber.

The diffuser is a perforated metal disc with a gas diffusion surface area of 21.2 cm<sup>2</sup>. The orifice size was 500 µm and the open space is 22 % of the disc surface. The gas was injected 1.5 cm away from the column wall to minimize the wall effect. The column was equipped with a pressure gauge (0-100 psi) located at the gas chamber to assess whether the increase flow rate generated an increase in pressure. Temperature probes type J (0 to 482 °C accuracy 0.4 % of reading above 0 °C) were installed at four points on the side of the column (T1, T2, T3 and T4) to monitor temperature variations in the system.



**Figure 3.1** Schema of the fixed bed reaction device. T1, T2, T3, T4 are the temperature probes, HC, HL, MC, ML, BC, BL are the residue sampling points.

### 3.4 Operating mode

The gas with CO<sub>2</sub> was injected into the reactor continuous mode from the base of the column. The gas volume flow at the reactor inlet was provided by a previously calibrated multi-gas digital flow controller (Sierra Smartrack, Series 100, USA). After crossing the fixed bed, the gas was dehydrated over a desiccating agent (drierite) and continuously analyzed by an infrared CO<sub>2</sub> detector (Quantek Instruments, model 906). CO<sub>2</sub> concentrations in the outlet gas have been recorded at every 10 second interval on the HOBOWare Pro module. The same logging interval was applied for temperature measurements and data was logged on the Digi-Sense® module, model 20250-03.



CO<sub>2</sub> reacts was calculated by comparing the CO<sub>2</sub> concentrations analyzed for the gases introduced into the experimental device shown schematically in Figure 3.1 without the residue and the concentrations measured with the use of the residue. The initial and final CO<sub>2</sub> masses ( $mCO_2$ ) were calculated using the ideal gas law (Equation 3.1).

$$mCO_2(g) = \left( \frac{P \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T} \right) * MMCO_2 \quad (3.1)$$

where  $P$  is the gas pressure in Pascal,  $V_{CO_2}$  is the volume of gas every 10s in m<sup>3</sup>,  $R$  is the ideal gas constant (8.314 m<sup>3</sup>.Pa.mol<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>),  $T$  is the temperature of the gas in Kelvin which in these tests varied between 292.15 and 297.15 K and  $MMCO_2$  is the molar mass of CO<sub>2</sub> (44.01 g.mol<sup>-1</sup>).

The volume of gas was calculated based on the gas flow rate according to Equation 3.2.

$$V_{CO_2}(m^3) = \frac{[(Q_v \text{ gas inlet} \cdot 10s) \cdot (xCO_2 \text{ mesured})]}{10^6} \quad (3.2)$$

Where,  $Q_v$  is the gas volume flow rate (mL.s<sup>-1</sup>) at the reactor inlet and 10s is the recording interval of the CO<sub>2</sub> concentration by the HOBOWare Pro module.  $xCO_2$  is the fraction of CO<sub>2</sub> detected at each instant and value  $10^6$  is the volume conversion factor from mL to m<sup>3</sup>. The CO<sub>2</sub> reacts was the difference between the total amount of CO<sub>2</sub> introduced into the column and the sum of the amount of CO<sub>2</sub> leaving the reactor when it was filled with the bauxite residue (Equation 3.3). The efficiency of CO<sub>2</sub> removal was determined using Equation 3.4.

$$CO_2 \text{ reacts } (g) = [(\sum_{i=1}^n mCO_2(t_1; t_n) \text{ inlet gas}) - (\sum_{i=1}^n mCO_2(t_1; t_n) \text{ Outlet gas})] \quad (3.3)$$

$$CO_2 \text{ removal } (\%) = \left( \frac{CO_2 \text{ reacts}}{\text{Total masse of } CO_2 \text{ inlet}} \right) * 100 \quad (3.4)$$

After stopping the gas injection, grab samples were taken along the column to check if the gas diffusion process was homogeneous. Samples were taken at six points of the column. The pH of the residues from the different sampling points and initial residue was determined from 5 g of

residue diluted in 10 mL of distilled water using a previously calibrated pH meter Accument Basic AB 15 pH-Meter (Fisher Scientific).

### 3.4.1 Effect of residue moisture content

The moisture content of the residue was controlled by drying the residue at 105 °C at various times depending on the desired humidity. Distilled water was sprayed on the residue after drying to rehydrate excessively dried surfaces. After obtaining the desired moisture contents (2 %, 17 %, 20 %, 23 %, 26 %, 30 % and 34 %), the residue was cooled to room temperature overnight in a closed container. After cooling, the residue was disaggregated using a 3.18 mm sieve to have a homogeneous grain size distribution ensuring the reproducibility of the results. For all conditions, the reactor was fed in a batch with an average mass of 950 g (dry base). The concentration of the gas used was 10 % CO<sub>2</sub> balance N<sub>2</sub>, and the flow rate and reaction time were 1 L.min<sup>-1</sup> for 120 minutes. Only the test where the moisture content was optimal (26 %) were carried out in triplicate.

The porosity of the residue was estimated by the saturation method with ultra-pure water. The wet sample was placed in a graduated cylinder until the volume reached 20 mL and dried in an oven at 60 °C overnight. After cooling the residue, ultra-pure water was added gradually to the cylinder containing the residue using a 10 mL graduated pipette until all voids were filled with water and the liquid reached the limit of the volume of the residue measured initially (20 mL). The porosity was determined by Equation 3.5, where,  $V_{water}$  is the volume of water added,  $V_{residue}$  is the volume of the residue which in all cases was 20 mL.

$$Porosity (\%) = \frac{V_{water}}{V_{residue} + V_{water}} \times 100 \quad (3.5)$$

### 3.4.2 Effect of CO<sub>2</sub> concentration and gas flow rate

Since the CO<sub>2</sub> emissions are variable in the gas emissions of the company Rio Tinto Aluminum, two gas concentration were evaluated. The gases used are mixtures of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> certified by Linde HIQ® with 10 % and 5 % CO<sub>2</sub>. The effect of the gas flow with 10 % CO<sub>2</sub> was first evaluated

by changing the flow rate and adjusting the time to have the same amount of CO<sub>2</sub> introduced into the reactor. Subsequently, the 10% CO<sub>2</sub> gas was maintained at 1 L.min<sup>-1</sup>, while that 5% CO<sub>2</sub> was increased to 2 L.min<sup>-1</sup>. The residue retention time in the reactor was 30, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes.

### 3.4.3 Recirculation of the residue

Tests with three carbonation cycles were carried out to assess whether the CO<sub>2</sub> absorption capacity was regenerated after the pH rebound. The residue was dried up to 26 % humidity and treated with a mixture of 10 % CO<sub>2</sub> (Balance N<sub>2</sub>) as described in section 3.4 (cycle 1). After gas injection has been stopped, the residue was dried in an oven at 105 °C for 16 h and cooled to room temperature. Then, it was rehydrated to 26 % humidity, disintegrated and the absorption capacity was evaluated a second time (cycle 2). This procedure was repeated to bring the gas into contact with the residue a third time (cycle 3). After each cycle, the residue was homogenized and a suspension of 10 g of the wet residue was prepared with 20 mL of deionized water and stirred at 600 rpm for 15 min. The pH was measured on the suspension and the liquid was collected by vacuum filtration under G6 filter papers (Fisher Scientific 09-804-42A), the pore diameter of which was 1.6 µm. The alkalinity (g.L<sup>-1</sup> of CaCO<sub>3</sub>) of the leachate was determined from 15 mL of the liquid using 0.1 N sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) solution. The simple alkalinity was determined by titrating the liquid to pH 8.3, and the total alkalinity was determined at pH 4.5 according to Equation 3.6. Where  $V_{acid}$  is the volume of acid added during titration,  $C_{acid}$  is the concentration of acid,  $V_{sample}$  is the volume of the titrated sample, and 50,000 is the weight of one equivalent of CaCO<sub>3</sub> in milligrams. Subsequently, the values were converted to the pore water alkalinity of the residue at 26 % moisture.

$$Alkalinity = \frac{V_{acid} * C_{acid} * 50000}{V_{sample}} \quad (3.6)$$

An aliquot of 1 mL of the filtered leachate was acidified with 0.5 % hydrochloric acid (HCl) and 10 % nitric acid (HNO<sub>3</sub>) solution, and analyzed at Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES, model Varian 725-ES). Monitoring of pH, alkalinity and dissolved metals after 30 days was done on samples preserved at room temperature in a closed plastic container.

### 3.4.4 Residue characterization

The particle size of the solid was determined using a particle size distribution analyzer (model LA-950V2, Horiba). The oxide content was determined by analysis of the residue with ICP-AES. Mineral phases were quantified using the Rietveld method at the Department of Earth, Ocean and Atmospheric Sciences, University of British Columbia, Vancouver. X-ray diffractograms (Siemens diffractometer, model D5000) were obtained in the Bragg – Brentano  $\theta - 2\theta$  geometry using a Cu  $K\alpha$  radiation tube (40 kV, 40 mA) over a range of  $2\theta$  3–80°. The analysis step size was  $2\theta = 0.03^\circ$  with a counting time of 7 s/step.

The specific surface area was determined by the Brunauer, Emmett and Teller (BET) equation at relative pressure  $0.05 \leq P / P_0 \leq 0.2$  and the volume and pore distribution were calculated from the isotherm of  $N_2$  adsorption using the NLDFT method (non-local functional density theory). For this, the residues were dried beforehand at 105 °C, and degassed under vacuum at 80 °C overnight and the adsorption isotherms were obtained at relative pressure  $0 \leq P / P_0 \leq 1$  on Quantachrome® ASiQwin™ (Automated Gas Sorption Data, © 1994-2013, Quantachrome Instruments, version 3.01).

The amount of  $CO_2$  mineralized by in residue was determined using Equations 3.7, 3.8, and 3.9 and  $CO_2$  sequestration capacity was calculated from Equation 3.10, assuming that any increase in carbon content in the bauxite residue was due to mineralization of carbonate ions.

$$CO_2 \text{ mineralized in } BR_f (g) = \left( \frac{X_c \text{ in } BR_f * \text{Mass of residue after carbonation} * MM_{CO_2}}{MM_c} \right) \quad (3.7)$$

$$\text{Mass of residue after carbonation} (g) = \left\{ \text{Mass of } BR_i + \left[ \frac{(X_c \text{ in } BR_f - X_c \text{ in } BR_i) * \text{mass of } BR_i * MM_{CO_2}}{MM_c} \right] \right\} \quad (3.8)$$

$$CO_2 \text{ mineralized in } BR_i (g) = \left( \frac{X_c \text{ in } BR_i * \text{Mass of } BR_i * MM_{CO_2}}{MM_c} \right) \quad (3.9)$$

$$CO_2 \text{ sequestration capacity} \left( \frac{mg}{g} \right) = \left( \frac{mCO_2 \text{ mineralized in } BR_f - mCO_2 \text{ mineralized in } BR_i}{\text{Initial mass of } BR \text{ (dry basis)}} \right) \quad (3.10)$$

Where,  $BR_f$  and  $BR_i$  are the final and initial masse of residue bauxite (dry base),  $x_c$  is the fraction of carbon in the residue,  $MM_{CO_2}$  is the molar mass of carbon dioxide,  $MM_c$  is the molar mass of carbon (12.01 g.mol<sup>-1</sup>) and  $mCO_2$  is the mass of carbon dioxide in the residue before carbonation and after 1 month that the experiments were performed. The carbon content assay was performed in samples of BR dried at 105 °C for 24 hours and analyzed in CHNS (Leco® TuSpec Micro, USA).

### 3.5 RESULTS AND DISCUSSION

The chemical composition of the initial residue expressed as oxides was 40.6 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23.6 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13.6 % SiO<sub>2</sub>, 7.0 % TiO<sub>2</sub>, 6.0 % Na<sub>2</sub>O and 3.5 % CaO. The main mineral phases associated with these oxides were: hematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), goethite ((FeO(OH))), sodalite (Na<sub>6</sub>(Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>)2NaX·H<sub>2</sub>O), boehmite (AlO(OH)), anatase (TiO<sub>2</sub>) and calcite (CaCO<sub>3</sub>). Quartz (SiO<sub>2</sub>), rutile (TiO<sub>2</sub>) and gibbsite Al(OH)<sub>3</sub> were minor phases with a mass content of less than 3 %. Traces of pyrite (FeS<sub>2</sub>) and katoite ((CaO)<sub>3</sub>(AlO<sub>3</sub>)<sub>1.425</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>4.8</sub>) were also identified at levels below 1 %. More than 90 % of particles of this residue were smaller than 23 µm and the mean size was 9 µm. The specific surface area of the initial residue was 19.31 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> and the pore volume was 0.046 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

#### 3.5.1 Effect of residue moisture content

The efficiency of carbonation of the bauxite residue is presented in this article in relation to the amount of CO<sub>2</sub> removal, rather than CO<sub>2</sub> converted to carbonate to normalize the results with the data in the literature.

To assess the influence of residue moisture on carbonation, the fresh bauxite residue was gradually dried to achieve the desired moisture content. The same mass (dry basis) was tested. The results obtained in this study showed that the removal CO<sub>2</sub> from the gas by the bauxite residue is controlled mainly by the moisture of the residue. A polynomial correlation of order 2 with a correlation factor of  $R^2 = 0.93$  was obtained, indicating that water has a positive effect on CO<sub>2</sub> absorption up to a content of 26 % moisture as shown Figure 3.2. Above this value the tendency changed indicating that other parameters interfered with CO<sub>2</sub> removal. The same tendency was observed in the work of Yadav et al. (2010) and Li et al. (2007).

The growth of CO<sub>2</sub> removal with moisture content of 2 to 18 % indicates that water has a positive effect on CO<sub>2</sub> uptake. Because it is the double electrons of the water molecules that interact with the CO<sub>2</sub> to chemically absorb the CO<sub>2</sub> and form carbonate or bicarbonate ions. In its absence or at low levels, the amount of CO<sub>2</sub> absorbed becomes insignificant. In contrast, the excess of water observed between 30 and 34% harms the absorption of CO<sub>2</sub> by the blocking of the pores induced by the plastic effect which causes a strong agglomeration and reduces the contact surface and the porosity of the bed of residue. This behavior limits the diffusion of the gas, and therefore the CO<sub>2</sub> removal from the gas is reduced.

The maximum efficiency of 14.8 mg.g<sup>-1</sup> was achieved by reducing the moisture content from 34 to 26 %. However, the results indicate that it would be possible to operate without significant loss of efficiency up to 23 % water (efficiency of 14.3 mg.g<sup>-1</sup>). While with 2 % initial water, the residue had captured only 2 mg.g<sup>-1</sup> of CO<sub>2</sub>.

The height of the bed and the porosity of the residue were also influenced by the moisture of the residue as shown in Figure 3.2a. These parameters increased by 46.3 % and 16.6 % respectively with the humidity of 26 % compared to the tests with 34 %. However, the variations were not significant for other humidities.

Yadav et al. (2010) studied different fractions of bauxite residue separated according to density. The fractions were doped with NaOH and the tests were carried out in a closed reactor at 3.5 bar pressure for 3.5 h. They found that the optimum liquid-solid ratio depended on the density and particle size of the residue. The less dense fraction (1.5 g.cm<sup>-1</sup> and 5 µm) had better efficiency with the L/S ratio of 0.5, while the intermediate fraction (density of 1.8 g.cm<sup>-1</sup> and 30 µm) which accounted 4.57 % of the initial residue was more efficient with the L/S ratio of 0.35. The latter is in agreement with the results obtained in this study, for the raw bauxite residue, where the L/S ratio of the tests with the highest efficiency was also 0.35 (26 % moisture). Similar results were obtained for municipal solid waste incineration fly ash with an optimum ratio of 0.3 (Li et al., 2007).

The low CO<sub>2</sub> uptake with moistures of 30 and 34 % (Figure 3.2a) is attributed to the clayness of the residue, which is associated with the presence of aluminosilicate and/or phyllosilicate minerals with particles smaller than 4 µm. These characteristics provide a plasticity to the residue at appropriate water contents (Guggenheim & Martin, 1995, Moreno-Maroto & Alonso-Azcárate, 2018). Plasticity is defined as the ability of a material to undergo permanent deformation under stress without cracking. Fine-grained materials, especially clay soils, are susceptible to becoming plastic as water is absorbed (Dhir et al., 2017). In the case of the bauxite residue used in this article, 50 % of the particle volume (D(v, 0.5)) had a particle size less than 3.5 ± 1.1 µm.

When the residue contained between 30-34 % moisture, the particles remained agglomerated and appeared in clay form even after passing through a sieve. In this state, the gas followed the preferential paths formed when filling the reactor, and the absorption of CO<sub>2</sub> was reduced. This mechanism has been demonstrated by the pH of the different sampling points of the residue bed in Figure 3.2b. In particular, for the tests carried out with 34 % moisture where the lower pH in the BL, ML and HL position indicated a predominance of the wall effect, with a greater quantity of the gas following the preferential path at the edges of the column.

The reduction in CO<sub>2</sub> adsorption on high density clay minerals was reported by Xu et al. (2016). However, in this study, when the moisture was 26 % or less, it was possible to manipulate the residue in such a way as to avoid its excessive aggregation. This made it possible to have granules of regular size allowing a homogeneous gas diffusion, and consequently the pH of the treated residue did not vary significantly whatever the sampling point in the bed as shown in Figure 3.2b.

In experiments carried out with 26 % moisture, it was observed complete removal of CO<sub>2</sub> during the first 40 minutes of continuous gas treatment. The average efficiency relative to the amount of CO<sub>2</sub> injected into the reactor for 120 min was 62.3 %, while with 34 % moisture, the concentration of CO<sub>2</sub> in the outlet gas had increased quickly in less than 5 minutes to reach an efficiency of 13.8 % after 120 min. Reducing moisture of 34 to 26 % can be achieved with the new filtration technology (filter presses) implemented by Rio Tinto (GCC, 2019).

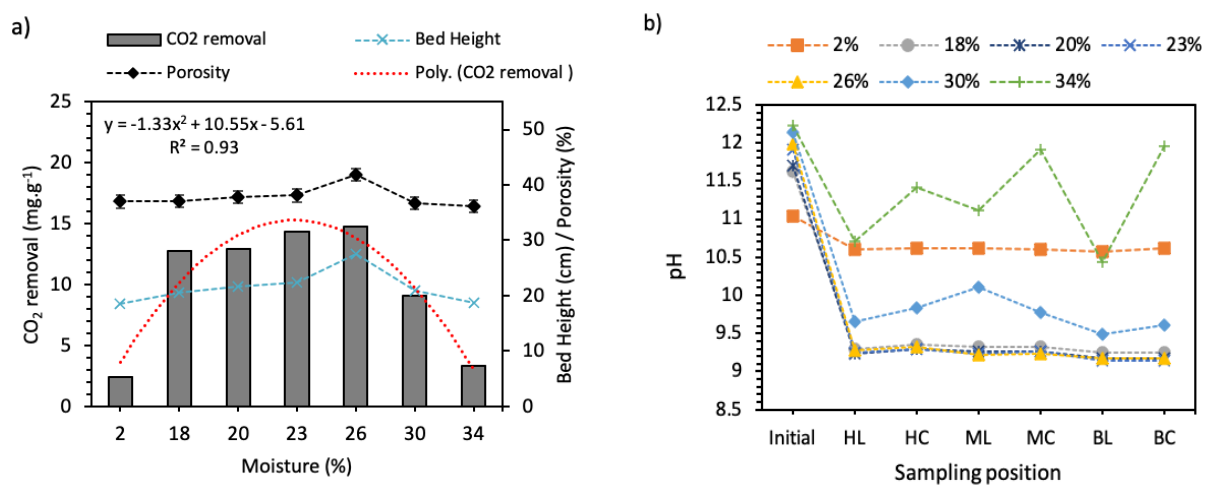
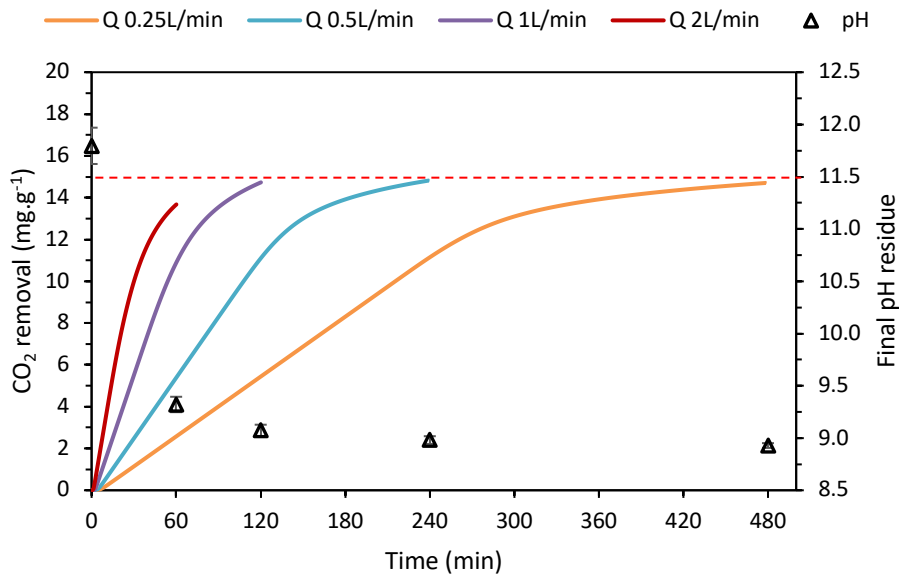


Figure 3.2 a) Effect of humidity on CO<sub>2</sub> removal. a) CO<sub>2</sub> removal, bed height and porosity. b) Monitoring of the pH along the fixed bed. Treatment with 10 % CO<sub>2</sub> at a flow rate of 1 L.min<sup>-1</sup> for 2 h. (HL = high lateral; HC = high center; ML = middle lateral; MC = middle center; BL = base lateral; BC = base center).

### 3.5.2 Effect of gas flow rate and CO<sub>2</sub> concentration

After determining the optimum water content for CO<sub>2</sub> diffusion in the residue bed, the effect of gas flow was evaluated on the CO<sub>2</sub> removal capacity and pH. Preliminary tests with gas flow rates of 0.25, 0.5, 1 and 2 L.min<sup>-1</sup> by adjusting the time to 8, 4, 2 and 1 h respectively had shown that the flow had no significant effect on the CO<sub>2</sub> removal capacity as shown in Figure 3.3. However, the reaction kinetics are directly proportional.



**Figure 3.3** Effect of gas flow on the CO<sub>2</sub> removal capacity of the gas in the bauxite residue (Residue humidity: 26%; gas concentration: 10%; CO<sub>2</sub> mass normalized to 22.2 ± 0.4 g triplicate test for each gas flow rate).

On the basis of these results, in the tests with the most dilute gas (5 % CO<sub>2</sub>) the gas flow was increased to reduce the residue retention time in the carbonation reactor by ensuring that the amount of CO<sub>2</sub> was the same in both cases.

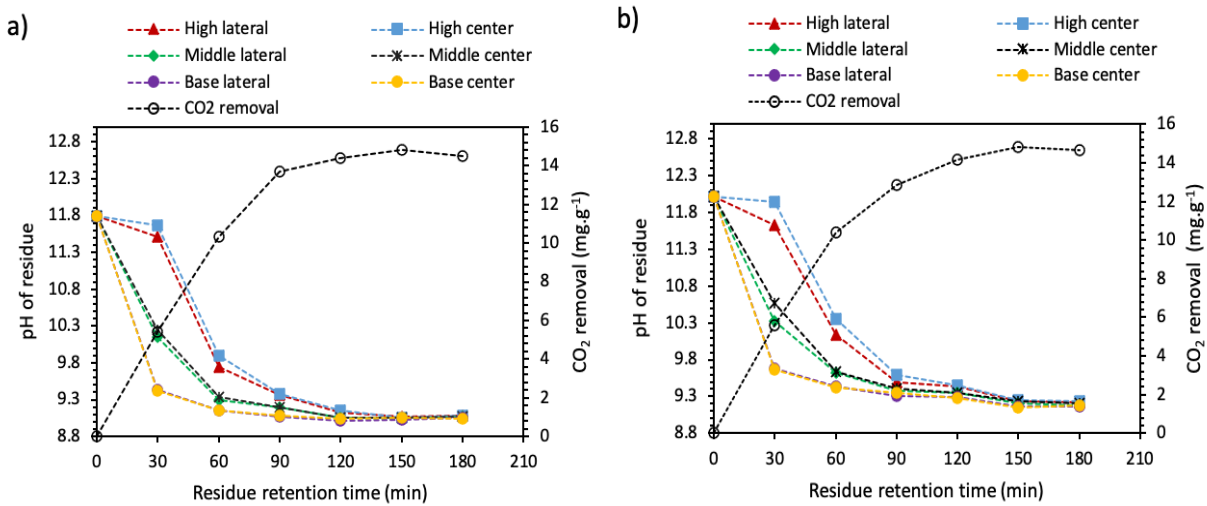
The results with both gases (5 % flow 2 L.min<sup>-1</sup> and 10 % flow 1 L.min<sup>-1</sup>) showed again a similar CO<sub>2</sub> removal efficiency for all residue retention times, although for the 5 % CO<sub>2</sub> gas, the flow rate has been doubled to maintain the same amount of CO<sub>2</sub> introduced into the reactor per unit time. These results shown in Figure 3.4 suggest that adjusting the gas flow rate to its concentration



might avoid the need to concentrate the gas to expect viable kinetics, or increase the size of the reactor as suggested by Arachchige et al. (2014). In fact, these experiments reduced the retention time of the residue into the reactor when more dilute gases were used in this study with the bauxite residue at 26% humidity. Rivera et al. (2017) also reported that changing the flow rate from 8 to 250 mL.min<sup>-1</sup> did not affect the amount of CO<sub>2</sub> sequestered once the bauxite residue suspension was saturated.

However, the CO<sub>2</sub> capture work of Lassagne et al. (2013) with the adjustment of the gas flow to have the constant amount of CO<sub>2</sub> showed that the reduction of the gas concentration from 4 % to 1.2 % of CO<sub>2</sub> reduced CO<sub>2</sub> capture from 79 % to 70 %, but no difference was found between gases with 10 and 4 % CO<sub>2</sub>.

The pH monitoring at different points of the residue bed treated with 10 % CO<sub>2</sub> gas illustrated in Figure 3.4a and that treated with 5 % CO<sub>2</sub> gas (Figure 3.4b) shows that the two residues were completely saturated with 150 min.



**Figure 3.4** Effect of gas concentration on the CO<sub>2</sub> removal capacity and the pH of the bauxite residue at different points in the bed. a) CO<sub>2</sub> 10 % flow rate 1 L.min<sup>-1</sup>. b) CO<sub>2</sub> 5 % flow 2 L.min<sup>-1</sup>.

Despite the injection of CO<sub>2</sub> at 1.5 cm distance from the edges of the column, the wall effect was not avoided. The wall effect is highlighted by the lower pH at the edges of the bed (high lateral and middle lateral positions, retention time of 30 and 60 minutes), while at the central positions

the pH was slightly higher than that measured at the sides of the column (Figure 3.4a and Figure 3.4b). This is the result of a greater gas flow and CO<sub>2</sub> absorption at the interface of the column wall and the residue. However, as the residue became saturated the pH was homogeneous in the bed.

### **3.5.3 Residue recirculation**

Residue recirculation tests were performed to assess whether it had regeneration of CO<sub>2</sub> absorption capacity due to the increase in pH. To evaluate this aspect, after the first cycle, the residue was dried at 105 °C, rehydrated with 26 % distilled water and treated again with 10 % CO<sub>2</sub> gas with the same flow rate and the same retention time as in the first cycle. The process was repeated twice, totaling 3 cycles of using the residue. It is important to mention that in this study the residue was dried at 105 °C only to accelerate the natural aging process of the residue, because the preliminary tests showed that the pH and alkalinity of the residue after one month of carbonation behaved similarly to those of the dried and rehydrated residue.

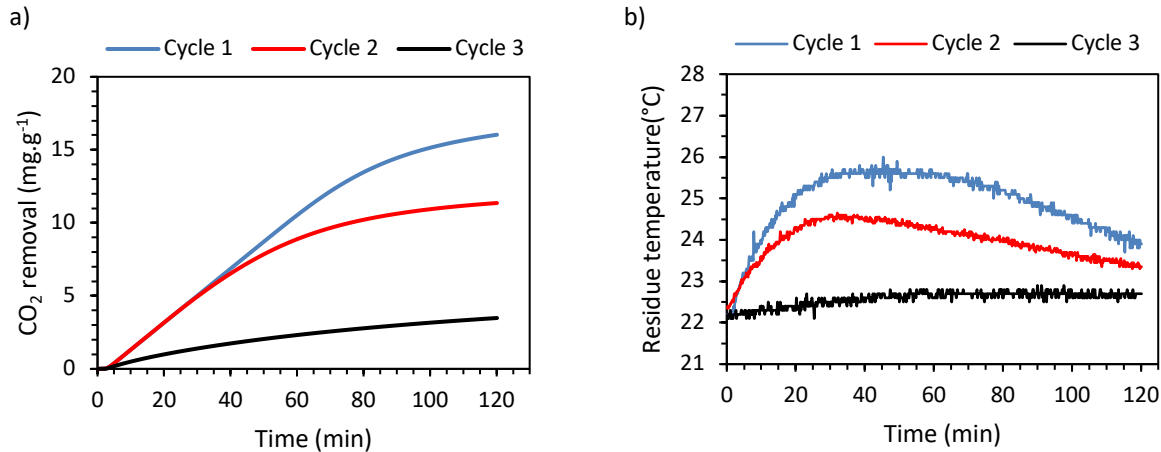
Regenerated absorption capacity during the second and third recirculation illustrated in Figure 3.5a corresponds to 70.9 % and 21.7 % compared to the amount of CO<sub>2</sub> eliminated in cycle 1. The three cycles of recirculation of the residue were removed 30.8 mg of CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> of gas, representing a total increase of 92.5 % in CO<sub>2</sub> removal compared to using the residue once (cycle 1).

The residue loses the potential to fix CO<sub>2</sub> due to the change in the composition of the interstitial fluid, and not only by saturation of the surfaces during CO<sub>2</sub> fixation. This process is observed by the reduction in the alkalinity of the leachate obtained following the cycles of carbonation (Table 3.1). These results are in agreement with the temperature variation profile of the residue during the injection of CO<sub>2</sub> into the bed. Figure 3.5b shows that the carbonation was less exothermic during the recirculation of the residue due to the lower amount of CO<sub>2</sub> absorbed.

After two cycle of residue recirculation, aggregation of the residue increased. With the same water content (26 %), the residue became more aggregated with the physical appearance similar to a residue with a water content of 30 %. This behavior could be due to the increase in the fine particles of carbonates formed with the recirculation of the residue. However, the 2-cycle carbonation did not produce any significant change in surface parameters, such as surface area and pore volume. Mazzella et al. (2016) had shown that the formation of new crystals in the ash

matrix reduced the sorption of CO<sub>2</sub> on the residue until a new force was supplied to the system after equilibrium, such as increasing pressure.

Sahu et al. (2010) had studied the recirculation in three cycles of a suspension of 10 g of residue in 100 mL of water. Carbonation was carried out for 5 hours with a flow rate of 5 mL.min<sup>-1</sup> of 100 % CO<sub>2</sub>. Their absorption capacity increased from 3.54 to 7.02 g CO<sub>2</sub> per 100 g of residue with three carbonation cycles.



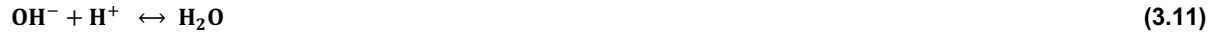
**Figure 3.5** Residue recirculation experiments. a) CO<sub>2</sub> removal efficiency during residue recirculation experiments. b) Temperature variation during the recirculation of the residue.

### 3.5.4 Effect on alkalinity and pH

The simple alkalinity in the pore fluid was reduced by 71.3 % after CO<sub>2</sub> uptake in the first cycle of residue use as shown in Table 3.1. The decrease in alkalinity follows the same principle of an aqueous phase carbonation reaction. Interactions between CO<sub>2</sub> molecules and the OH<sup>-</sup> ion form carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) and bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ions, and precipitate Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> ions in the form of gibbsite Al(OH)<sub>3</sub> or dawsonite (NaAlCO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>) by reducing the pH, and increasing the total alkalinity in the pore fluid (Clark et al., 2015, Johnston et al., 2010a, Jones et al., 2006).

The reactions involved in the determination of alkalinity with the acid are represented by Equations 3.11 to 3.14. Reaction shown in Equations 3.11 and 3.12 occur up to the first equivalence point which was at pH 8.3 (Kirwan et al., 2013). Half of the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions are also measured at this pH. The H<sup>+</sup> ions transform the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions into HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> and then into CO<sub>2</sub>. Kirwan

et al. (2013) reported that OH<sup>-</sup> ions are the first fraction of alkalinity neutralized and that this neutralization occurs up to pH 10.3. This indicates that the residual simple alkalinity remaining after carbonation is due to the CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ions formed by the absorption of CO<sub>2</sub>.



Despite the fact that the residue is saturated with respect to CO<sub>2</sub>, a residual simple alkalinity of 4.7 g.L<sup>-1</sup> of CaCO<sub>3</sub> was retained in the interstitial fluid after one cycle. This results from the fact that the CO<sub>2</sub> is adsorbed only on the surface of the granules formed when the residue is disintegrated on the sieve. Thus, once the surfaces are saturated, the reaction is stopped. Ahn and Yoo (2009) had also reported that at low water contents in the gas-solid reaction, carbonation of residues rich in CaO (cement, slag and ash) occurred on the surface of solid particles in the water layer. For this reason, the absorption of CO<sub>2</sub> and carbonation become less efficient. No work on carbonation of the bauxite residue in the gas-solid phase had evaluated the alkalinity and pH of the solid. The alkalinity speciation work of Jones et al. (2006) with 10 g of bauxite residue (wet weight) in 150 mL of distilled water treated with a CO<sub>2</sub> flow rate of 200 mL.min<sup>-1</sup> at 68.9 kPa had shown that all the simple alkalinity of OH<sup>-</sup> was completely neutralized after 10 minutes reaction, the pH of which was about 8.5.

While the simple alkalinity decreased with CO<sub>2</sub> absorption, the total alkalinity increased by 29.6 % due to the formation of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions. However, after one month, part of this alkalinity (43.9 %) was reduced by the mineralization of the HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions into carbonate, while part of the simple alkalinity was regenerated. In this study, since the reaction mainly took place through surface interactions, and that the final pH of the residue was greater than 9 in all experiments, only free alkalinity due to pore water was evaluated. However, the main alkalinity is found in solids (Rai et al., 2017b, Venancio et al., 2016).

A new equilibrium of this solid-liquid system is reached slowly by the dissolution of the alkaline minerals causing the increase of OH<sup>-</sup> ions in the interstitial liquid and the rebound of the pH from

9.2 to 11.3 as shown in Table 3.1. Lower equilibrium pHs were obtained in previous work when carbonating the same residue in the aqueous phase with pulp density of 40 to 60 % due to the dispersion of the particles in the liquid. The dispersion of the particles facilitates the interaction of the H<sup>+</sup> ions produced with the minerals carrying alkalinity. Thus, not only the free alkalinity in the liquid is neutralized, but also part of the alkalinity of the solid.

However, the recirculation of the residue allowed the pH to stabilize around 10 with two cycle. Rai et al. (2013) had studied the recirculation of a suspension with 30 % solids. The CO<sub>2</sub> was injected for 15 min, then the neutralized suspension was stored for a week before injecting the CO<sub>2</sub> again into the same suspension. In total, the CO<sub>2</sub> reinjection process was repeated seven times. These authors found a decrease in pH of about 10.8 to 7.5 in the first cycle. However, the pH rebounded each time between 9.0 and 9.5 even after seven carbonation cycles.

In the work of Sahu et al. (2010) the pH of a suspension of 10 g of residue in 100 mL of water was reduced from 11.8 to 8.45 after three carbonation cycles with 100 % CO<sub>2</sub> for 5 h (each cycle). The pH was stable 27 days after the last carbonation cycle.

**Table 3.1 Change in pH and alkalinity of the residue with recirculation of the residue.**

Cycle	Before CO <sub>2</sub> removal			After CO <sub>2</sub> removal			After 1 month		
	pH	Simple alkalinity	Total alkalinity	pH	Simple alkalinity	Total alkalinity	pH	Simple alkalinity	Total alkalinity
1	11.9	16.4	26.7	9.2	4.7	34.6	11.3	9.0	19.4
2	11.0	9.1	20.4	9.1	3.8	32.7	9.7	6.9	25.5
3	10.6	7.2	18.3	9.7	5.5	23.2	10.2	8.1	22.7

The gradual decrease in simple alkalinity with residue recirculation has contributed to the reduction in the CO<sub>2</sub> sequestration capacity during residue recirculation. This is because the OH<sup>-</sup> ions free and complexed as aluminate (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) represent an important source of interaction site for CO<sub>2</sub> molecules. Once the availability of these ions is reduced, CO<sub>2</sub> absorption is also reduced.

### 3.5.5 Effect on the soluble metals

Analysis of the metals in the suspension prepared with an L:S ratio of 2:1 showed that the soluble aluminum which was initially complexed with OH<sup>-</sup> ions was reduced after each cycle of residue recirculation. Table 3.2 shows that after the first cycle 97.9 % of the aluminum had precipitated. However, the rise of part of the simple alkalinity caused the dissolution of a fraction of the aluminum. A second carbonation of the residue kept the precipitated aluminum more stable after 1 month.

Another metal affected by carbonation was sodium. The amount of sodium in the liquid following the first cycle had increased by 37.9 %. However, the leached Na was completely precipitated after 1 month, along with 8.2 % of the sodium initially dissolved in the non-carbonate residue. As the removal of CO<sub>2</sub> was lower in the second and the third cycle, the amount of Na in the liquid also decreased for the respective tests following carbonation.

**Table 3.2** Quantity of soluble metals in the residue before and after CO<sub>2</sub> removal, and one month after carbonation.

Cycle	Before CO <sub>2</sub> removal (mg)				After CO <sub>2</sub> removal (mg)				After 1 month (mg)			
	Al	Ca	Cr	Na	Al	Ca	Cr	Na	Al	Ca	Cr	Na
1	82.5	0.4	0.2	329.9	1.7	0.9	0.1	454.9	9.8	0.1	0.3	302.9
2	19.0	0.6	0.9	283.3	1.6	0.8	1.1	429.6	2.0	0.2	1.0	348.6
3	7.6	0.7	1.2	288.0	2.3	0.6	1.2	331.7	2.0	0.2	1.1	322.7

### 3.5.6 Annual CO<sub>2</sub> sequestration capacity

Although the use of the bauxite residue in 3 cycles increased the CO<sub>2</sub> uptake by 93.1 %, the mass balance of carbon in the solid presented in Table 3.3 shows that the use of the residue three times increased the CO<sub>2</sub> mineralized content of only 17.8 % compared to a single application of the residue in the carbonation. Experiments of heating 200 g of residue at 105 °C for 2 hours showed that a fraction of the CO<sub>2</sub> was desorbed from the residue during drying. This was observed by the presence of 32 % of CO<sub>2</sub> in the gas recovered after cooling the water evaporated during the heating.

Due to the low variation of CO<sub>2</sub> mineralized between cycle 2 and cycle 3, carbonation with two cycles of use of the residue was considered ideal. The sequestration capacity of this method is 11.7 ± 1.2 mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> of residue (dry basis). The exploitation of this method on industrial scale with two carbonation cycles could sequester 12.2 kt of CO<sub>2</sub> annually in Canada from 1.05 Mt of bauxite residue generated during the refining of alumina by Rio Tinto Aluminum - Vaudreuil.

**Table 3.3 CO<sub>2</sub> balance in the initial bauxite residue and after 1 month of carbonation.**

Cycle	Carbon in residue (%)	Eq. CO <sub>2</sub> in residue (g)	CO <sub>2</sub> gas inlet (g)	CO <sub>2</sub> removal cap. (mg.g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> mineralized (g)	CO <sub>2</sub> seq. capacity (mg.g <sup>-1</sup> )
Initial	0.52 ± 0.07	18.4 ± 2.6	--	--	--	--
Cycle 1	0.79 ± 0.05	28.2 ± 1.6	21.0	16.0	9.8 ± 1.6	10.1 ± 1.7
Cycle 2	0.83 ± 0.03	29.7 ± 1.2	41.9	27.4	11.3 ± 1.2	11.7 ± 1.2
Cycle 3	0.83 ± 0.05	30.0 ± 1.7	62.9	30.9	11.6 ± 1.7	11.9 ± 1.8

**Cycle 2 = cumulative of cycle 1 + cycle 2; Cycle 3 = cumulative of cycle 1 + cycle 2 + cycle 3.**

Applying this carbonation method to all bauxite residues generated in the world (on average 175.5 Mt.year<sup>-1</sup>) (Archambo & Kawatra, 2020) could avoid emissions of 2.0 million tons of CO<sub>2</sub> per year.

The sequestration capacity obtained in this study is 24.5 % greater than that obtained for the same residue in aqueous suspension with 60 % solid, for which the reduction CO<sub>2</sub> emissions based on the same tonnage of bauxite residue was 9.8 kt CO<sub>2</sub>.year<sup>-1</sup> at the Canadian level and 1.6 Mt CO<sub>2</sub>.year<sup>-1</sup> at the global level (section 2.3.2.2). This improvement in efficiency may be due to the greater saturation of sodium and dissolved inorganic carbon in the residue at 26 % humidity comparative to the aqueous phase. The concentration of ionic sodium in aqueous carbonation with 60 % suspended solid (ratio L/S = 1.3) was on average 7.4 g.L<sup>-1</sup> when the equilibrium state was reached, while in the interstitial liquid of the residue treated with 26 % moisture (L/S ratio = 0.35) sodium concentration was 20.0 g.L<sup>-1</sup>. For dissolved inorganic carbon, the concentrations were 3.4 g.L<sup>-1</sup> in the first case and 7.2 in the second case.

### **3.6 CONCLUSION**

The objective of this work was to evaluate the gas-solid mineral carbonation of the bauxite residue. The effect of moisture content and gas concentration were evaluated on the CO<sub>2</sub> removal capacity. Subsequently, the residue was recirculated three times to check if it was possible to capture more CO<sub>2</sub> due to the rebound in pH. The results showed that the gas-solid mineral carbonation was controlled by the water content in the residue. The optimum water content was 26 %. At this moisture, a maximum of 15 mg.g<sup>-1</sup> of CO<sub>2</sub> was captured. Water contents above 26 % reduce the absorption of CO<sub>2</sub> to the bauxite residue due to plasticity, limiting the diffusion of gas to preferred paths. Decreasing the concentration of CO<sub>2</sub> in the gas from 10 % to 5 % while doubling the flow to achieve the same mass flow of CO<sub>2</sub> per unit time had no effect on the CO<sub>2</sub> removal capacity of the gas. Thus, the flow rate can be adjusted as a function of the concentration without having a significant effect on the amount of CO<sub>2</sub> removed.

The pH of the treated residue under the best operating conditions rebounded to values close to the pH of the untreated residue, due to the regeneration of some of the free alkalinity associated with OH<sup>-</sup> ions in the pore water.

Recirculating the residue in three cycles increased the quantity of CO<sub>2</sub> removal by 93.1 % and stabilized the pH at 10.2. Recirculating the bauxite residue thrice increased the sequestration capacity from 10.1 to 11.9 mg of CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup> of residue (dry basis). However, as in the third cycle the increase in mineralized CO<sub>2</sub> was too low, the process should be limited to two cycles for which 11.7 mg CO<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>

residue (dry basis) was mineralized. The drying step used during the recirculation of the residue should not be considered, since it was implemented solely for the purpose of simulating the aging of the residue without interference from atmospheric air. The application of this method to all bauxite residues generated on Canadian soil (1.05 Mt.year<sup>-1</sup>) could avoid the emissions of 12.2 thousand tons of CO<sub>2</sub> in Canada and 2.0 million tons of CO<sub>2</sub> worldwide for the carbonation of the 175.5 million tons of bauxite residue produced annually in the world.

### **Acknowledgement**

This study was funded by Fonds Québécois pour la Recherche et les Technologies (FQRNT), Programme de recherche en partenariat sur le développement durable du secteur minier 2017-MI-202991.



## 4 TROISIÈME ARTICLE - IMPROVED CO<sub>2</sub> SEQUESTRATION EFFICIENCY OF BAUXITE RESIDUE USING CALCIUM AMENDMENTS AND ITS EFFECT ON RESIDUE CEMENTING

### AMÉLIORATION DE L'EFFICACITÉ DE LA SÉQUESTRATION DU CO<sub>2</sub> DES RÉSIDUS DE BAUXITE GRÂCE À DES AMENDEMENTS DE CALCIUM ET SON EFFET SUR LA CIMENTATION DES RÉSIDUS

Maria José Moreno Correia<sup>a</sup>, Lan-Huong Tran<sup>b</sup>, Simon Gaboury<sup>c</sup>, Luc Fortin<sup>d</sup>, Jonathan Bernier<sup>e</sup>, Julie Élize Guérin<sup>f</sup>, Guy Mercier<sup>g</sup>, Jean-François Blais<sup>h</sup>, Louis-Cesar Pasquier<sup>i</sup>

- a Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-4477, Fax: (418) 654-2600, e-mail: [maria-jose.moreno\\_correia@inrs.ca](mailto:maria-jose.moreno_correia@inrs.ca)
- b Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: [lan.huong.tran@inrs.ca](mailto:lan.huong.tran@inrs.ca)
- c Centre de Recherche et de Développement Arvida, 1955 boulevard Mellon, Jonquière, QC, Canada, G7S 3H3, Phone: (418) 699-6585, e-mail: [simon.gaboury@riotinto.com](mailto:simon.gaboury@riotinto.com)
- d Rio Tinto Aluminium, 1955 boulevard Mellon, Jonquière, QC, Canada, G7S 4L2, Phone : (418) 699-2111, e-mail: [luc.fortin-vaud@riotinto.com](mailto:luc.fortin-vaud@riotinto.com)
- e Centre de Recherche et de Développement Arvida, 1955 boulevard Mellon, Jonquière, QC, Canada, G7S 3H3, Phone: (418) 699-6585, e-mail: [Jonathan.Bernier@riotinto.com](mailto:Jonathan.Bernier@riotinto.com)
- f Centre de Recherche et de Développement Arvida, 1250, Saguenay, QC, Canada, G7S 4K8, Phone: (418) 540-8506, e-mail: [julieelize.Guerin@riotinto.com](mailto:julieelize.Guerin@riotinto.com)
- g Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2575, Fax: (418) 654-2600, email: [jean-francois.blais@inrs.ca](mailto:jean-francois.blais@inrs.ca)
- h Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, email: [guy.mercier@inrs.ca](mailto:guy.mercier@inrs.ca)
- i Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2606, Fax: (418) 654-2606, email: [Louis-Cesar.Pasquier@inrs.ca](mailto:Louis-Cesar.Pasquier@inrs.ca)

**Authors' contribution:** **Maria Jos Moreno Correia:** Conceptualization, methodology, formal analysis, investigation, writing, original draft. **Lan-Huong Tran:** Conceptualization, methodology, supervision and revision. **Simon Gaboury:** Revision, formal analysis. suggestion. **Luc Fortin:** Revision, formal analysis. **Jonathan Bernier:** Revision, formal analysis. **Guy Mercier:** Methodology, supervision, Funding acquisition, review. **Jean-François Blais:** Methodology, supervision, funding acquisition, review. **Louis-César Pasquier:** Project management, methodology, supervision, review, funding acquisition

**Lien entre l'article précédent et cet article :** Cet article montre que l'ajout d'amendements calciques dans le résidu de bauxite augmente la séquestration de CO<sub>2</sub> et minéralise l'alcalinité libre dans le liquide interstitiel du résidu, laquelle restait presque inaltérée lors de la carbonatation du résidu brut abordée dans le deuxième article. La composition, le niveau d'agrégation des particules et la granulométrie du résidu ont changé avec l'ajout des amendements calciques. Pour cette raison, les essais d'humidité, de cinétique, ainsi que de l'effet de la concentration du CO<sub>2</sub> ont été répétés pour garantir que le résidu soit complètement saturé par rapport à l'absorption du CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

Mineral carbonation of alkaline residues is a promising method for carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) sequestration from flue gas. However, bauxite residue (BR) with low calcium (CaO) or magnesium oxide (MgO) content is less effective for CO<sub>2</sub> mineralization. The objective was to evaluate two calcium materials as adjuvants to improve CO<sub>2</sub> mineralization in BR during carbonation. The BR was spiked with 10% equivalent CaO from lime kiln dust (BR+LKD) and desulfurization residue from aqua-catalyzed hydrated lime (CHAC) process (BR+CHAC), respectively. Pure BR was used as a control. The doped residues were carbonated with moisture (26–34 %) and 10% CO<sub>2</sub> at a flow rate of 1 L·min<sup>-1</sup> for 4 h. Tests with 44% humidity were also performed using BR+CHAC. The residue with the best carbonation capacity was subjected to saturation kinetics tests by increasing the residue's reactor retention time up to 10 h with continuous gas injection, and the effect of CO<sub>2</sub> concentration on the gas (1–10%) was evaluated. Adding the calcium materials caused BR hardening and an increase in particle size. The BR+CHAC mixture was more reactive in mineral carbonation due to calcium's mineralogy, which was mainly portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>). Adding CHAC to BR mineralized all the CO<sub>2</sub> dissolved during carbonation and increased CO<sub>2</sub> sequestration from 12.3 mg·g<sup>-1</sup> for pure BR to 81.5 mg·g<sup>-1</sup> for residue doped with CHAC containing an equivalent of 10% CaO (44% humidity for 7 h).

**Keyword:** Bauxite residue; red mud; gas-solid carbonation; greenhouse gas; CO<sub>2</sub> sequestration; calcium amendments.



## RÉSUMÉ

La carbonatation minérale des résidus alcalins est une méthode prometteuse pour la séquestration du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) des gaz de combustion. Cependant, les résidus de bauxite (BR) à faible teneur en calcium ( $\text{CaO}$ ) ou en oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ) sont moins efficaces pour la minéralisation en  $\text{CO}_2$ . L'objectif était d'évaluer deux matériaux calciques comme adjuvants pour améliorer la minéralisation du  $\text{CO}_2$  dans le BR pendant la carbonatation. Le BR a été enrichi avec 10 % d'équivalent  $\text{CaO}$  provenant de la poussière de four à chaux (BR+LKD) et des résidus de désulfuration du procédé de chaux hydratée catalysée par eau (CHAC) (BR+CHAC), respectivement. Le BR pur a été utilisé comme témoin. Les résidus dopés ont été carbonatés avec de l'humidité (26–34 %) et 10 % de  $\text{CO}_2$  à un débit de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  pendant 4 h. Des tests avec 44 % d'humidité ont également été effectués en utilisant BR+CHAC. Le résidu ayant la meilleure capacité de carbonatation a été soumis à des tests de cinétique de saturation en augmentant le temps de rétention du résidu dans le réacteur jusqu'à 10 h avec une injection de gaz en continu, et l'effet de la concentration en  $\text{CO}_2$  sur le gaz (1 à 10 %) a été évalué. L'ajout de matériaux calciques a provoqué un durcissement du BR et une augmentation de la taille des particules. Le mélange BR+CHAC était plus réactif dans la carbonatation minérale en raison de la minéralogie du calcium, qui était principalement la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). L'ajout de CHAC au BR a minéralisé tout le  $\text{CO}_2$  dissous pendant la carbonatation et augmenté la séquestration du  $\text{CO}_2$  de  $12,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le BR pur à  $81,5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour les résidus dopés au CHAC contenant un équivalent de 10 % de  $\text{CaO}$  (44 % d'humidité pour 7 h).

**Mots Clés:** Résidus de Bauxite; boues rouges; carbonatation gaz solide; gaz à effet de serre; séquestration du  $\text{CO}_2$ ; amendements calciques.



## 4.1 INTRODUCTION

Greenhouse gas (GHG) emissions cause global warming, and reducing GHGs has become a main environmental challenge throughout the world. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is proportionally the main GHG emitted worldwide. It accounted for 76% of all GHG emissions globally in 2010 according to the report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 2015). Anthropogenic CO<sub>2</sub> emissions should be reduced by around 45 % from 2010 levels by 2030 to limit global warming to 1.5 °C and reduce their impact on the environment, human health, and agriculture (IPCC, 2018).

Currently, various materials have been studied as flue gas cleaning agents to capture and/or sequester CO<sub>2</sub>. Among them, alkaline mine tailings are known for their CO<sub>2</sub> sequestration potential, particularly those with a high calcium (Ca) and magnesium (Mg) content (Hills et al., 2020). These divalent cations react with CO<sub>2</sub> to form insoluble and thermodynamically stable carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) (Neeraj & Yadav, 2020, Yadav et al., 2017), unlike the highly soluble and unstable monovalent alkali metal.

Bauxite residue have an estimated global production of 175.5 million tons in 2019 (Archambo & Kawatra, 2020). Their application in carbonation is mainly due to its high alkalinity. Bauxite residue's alkalinity allows reaction with acid gases to sequester CO<sub>2</sub> and simultaneously neutralize some of the residue's alkalinity (Rai et al., 2017a, Rai et al., 2012).

Research with bauxite residues at a low Ca content has shown a low sequestration capacity. Bauxite residue with 6.7% calcium oxide (CaO) from Alcoa in Sherwin, Texas, USA had a sequestration capacity of 21 mg CO<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup> (dry basis) after exposing the residue to 40% solid at 1 atm of pure CO<sub>2</sub> for 30 days (Khaitan et al., 2009b). Similar results were obtained with CaO amounts varying between 1.2% and 2.1% (Braga et al., 2018, Enick et al., 2001, Kuntikana et al., 2021, Sanz, 2013). Moreover, most of the work does not reflect the amount of CO<sub>2</sub> that is mineralized in the form of carbonate, and it only reflects the amount of CO<sub>2</sub> absorbed by the bauxite residue in the form of soluble CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) ions.

The most promising research on bauxite residue carbonation at low Ca and Mg levels has been developed in the aqueous phase using additives rich in these metals to precipitate the alkalinity of bauxite residue.

McConchie et al. (2002) developed a method for neutralizing bauxite residue with the addition of calcium and magnesium from seawater, brines, or inorganic salts. This technology, known as Basecon<sup>TM</sup>, completely neutralizes the alkalinity of the bauxite residue. Seawater neutralization

has been implemented in coastal refineries by Queensland Alumina Ltd. in Australia and Shandong Aluminum Industry Co., Ltd. in Japan (Hanahan et al., 2004, Menzies et al., 2004, Palmer & Frost, 2009). However, neutralization with seawater requires large volumes of water (10 to 20 times the residue volume) or prior concentration of the salts via water evaporation, and there are high costs associated with pumping, storage, and management of large water volumes (McConchie et al., 2002).

Adding seawater and brines to the bauxite residues provides soluble cations such as magnesium and calcium to precipitate the alkaline anions ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$ ) in the form of hydrocalumite ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), p-aluminohydrocalcite ( $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), and brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) (Hanahan et al., 2004, McConchie et al., 2002). The Basecon™ method with the supply of calcium and magnesium from inorganic salts has also been discussed by Clark et al. (2015) and Johnston et al. (2010a).

Johnston et al. (2010a) compared the following three methods of treating the bauxite residue: 1) neutralizing the bauxite residue by carbonation; 2) the Basecon™ method with the addition of  $15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of calcium and  $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of magnesium from inorganic salts  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; and; 3) a combination of these two methods (hybrid method). The three treatments were performed in suspensions of 300 g of bauxite residue in 1.5 L of deionized water. Carbonation of the raw residue and the residue mixed with the salts was performed with a  $\text{CO}_2$  flow of  $200\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  for 25 min. Adding calcium and magnesium to the bauxite residue allowed complete neutralization of the alkalinity of the water in the slurry, while carbonation of the raw residue did not alter the total alkalinity of the liquid, despite absorbing about 17 g of  $\text{CO}_2$  per kg of bauxite residue (Johnston et al., 2010a). This shows that the carbonation of the residue without divalent cations was limited to absorption in the liquid and not to sequestration by  $\text{CO}_2$  mineralization. This behavior was also observed by Sanz (2013) using the same conditions for treating pure Venezuelan bauxite residue and with the Basecom™ method described by Johnston et al. (2010a). Similar results were obtained for carbonation of the bauxite residue that was neutralized with seawater (Technology Bauxsol™) (Jones et al., 2006).

Flue gas desulfurization gypsum (FGDG) ( $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and  $0.1\text{ M CaCl}_2$  were used during carbonation to verify if adding calcium improved atmospheric  $\text{CO}_2$  sequestration by the bauxite residue from KC Inc. in southwest Korea. Suspensions of  $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  and  $16\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of bauxite residue in distilled water or  $0.1\text{ M CaCl}_2$  exposed to air for 55 days revealed that FGDG was more reactive for  $\text{CO}_2$  mineralization than  $\text{CaCl}_2$  (Han et al., 2017).



Beyond carbonate and bicarbonate ion precipitation, a great advantage of using saline solutions in bauxite residue carbonation was pH stabilization at values below 9 (Clark et al., 2015, Johnston et al., 2010a).

Brines from an oil field (10% volume) containing 25,1 mg·L<sup>-1</sup> of calcium, 1930 mg·L<sup>-1</sup> of potassium, 1540 mg·L<sup>-1</sup> of magnesium, and 48,7 mg·L<sup>-1</sup> of sodium were used as an adjuvant in a suspension of bauxite residue with 40% dry solid. However, the pH of this carbonated mixture at 0.689 MPa of pure CO<sub>2</sub> for 30 min increased from 8.1 to 9.7 at 33 days after the reaction (Dilmore et al., 2008). Soong et al. (2011c) used higher quantities of oil and gas well brines (20 to 54.17% by volume), and they showed that the pH was reduced from 12.5 to 8.6 (stable) using industrial gases with typical concentrations of 15% CO<sub>2</sub> and 540 ppm SO<sub>2</sub> at pressures ranging from 2.76 to 4.12 MPa for 1 to 5.5 h.

Few bauxite residues used in mineral carbonation had a considerable divalent alkali metal content to promote definitive CO<sub>2</sub> sequestration. Residues with this characteristic are found mainly in Asia, such as those from an alumina refinery in Guangxi, China, which had 16% by weight of CaO (Su et al., 2020), from the Chongqing Company (Aluminum Corporation of China) with 44.7% CaO (Chen et al., 2016), and the Jajarm alumina production plant in Iran with a CaO content of 14.21% (Kashefi et al., 2020). The CO<sub>2</sub> formed by degradation of organic matter in a supercritical water oxidation reactor was sequestered using a suspension of bauxite residue with a solid-to-liquid ratio (S/L) of 1:5 at 5 MPa, which allowed mineralization of 75.2 g of CO<sub>2</sub>·kg<sup>-1</sup> from bauxite tailings with an initial CaO content of 44.7 (Chen et al., 2016).

The objective of this work is to use calcium amendments: lime kiln dust (LKD) and desulfurization residues from the aqua-catalyzed hydrated lime process (“chau hydratée aqua-catlysée”; CHAC) as an adjuvant to improve the CO<sub>2</sub> sequestration capacity of the bauxite residue. These calcium amendments are produced locally and can be used as an alternative raw material to conventional calcium amendments promoting the local circular economy.

The hypothesis is that using these amendments can precipitate the carbonate ions formed by the dissolution of CO<sub>2</sub> in the interstitial liquid of the bauxite residue, and thus guarantee the sequestration of CO<sub>2</sub>. This approach has already been used in previous aqueous phase work. However, in this study, the approach was applied in gas-solid carbonation.

## 4.2 MATERIALS AND METHODS

### 4.2.1 Residue and reaction device

The bauxite residue used in this study were from the bauxite residue disposal sites for Rio Tinto Aluminum, Usine Vaudreuil, Canada. The residue's moisture content was  $34 \pm 0.6$  % by mass and the pH measured in a suspension prepared with a liquid-to-solid ratio of 2:1 was 12.2.

Two types of residues were used as a calcium amendment to improve the efficiency of CO<sub>2</sub> sequestration from the bauxite residue: lime kiln dust (LKD) from the Graymont company in Quebec and a by-product of desulfurization gaseous effluents from Rio Tinto Aluminum, known as aqua catalyzed hydrated lime (French acronym for «chaux hydratée aqua-catalysée») (CHAC).

Carbonation tests were performed in a cylindrical column with two compartments that were constructed of polycarbonate (Figure 4.1). The residue compartment dimensions were 8.2 cm in diameter and 28.5 cm in height, and the volume was 1.5 L. A column with 200 mL of distilled water was placed before the carbonation reactor to hydrate the gas and prevent the residue from drying out. The gas was distributed into the residue bed using a perforated disc with a surface area of 21.2 cm<sup>2</sup>. The orifice size was 500 μm and the open space was 22 % of the disc surface.

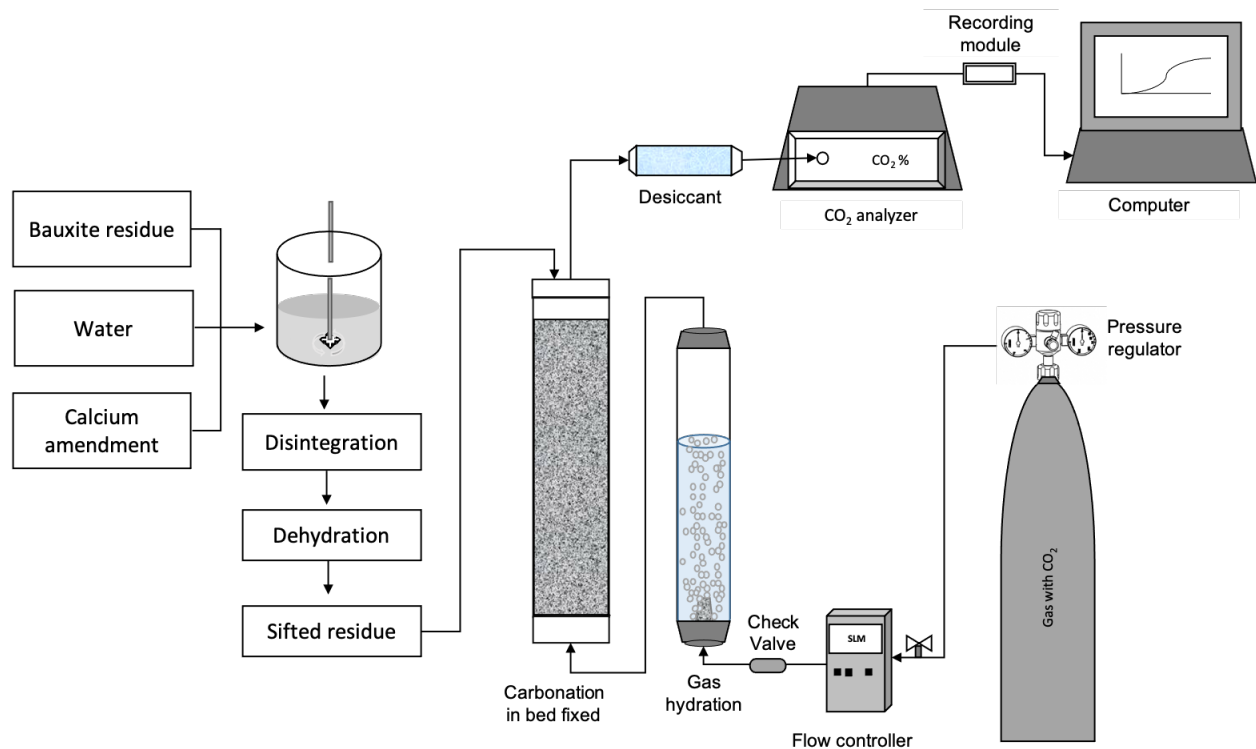


Figure 4.1 Fixed-bed carbonation with the addition of calcium amendments.

#### 4.2.2 Adding the amendments and preparing the residue

The bauxite residue doping tests using the calcium amendments were based on the calcium content and expressed as CaO in each amendment, so that there was the equivalent to 10 % CaO added to the bauxite residue. The added masses were determined according to Equation 4.1, where  $BR_{wet}$  is the mass of wet bauxite residue and  $X_{water}$  is the fraction of water in the raw bauxite residue, which in these experiments was about 0.34. The value 0.1 is the fraction of CaO that was added and  $X_{CaO}$  is the fraction of CaO in the LKD and CHAC amendments. The values of the CaO fractions in the two amendments as well as in the raw bauxite residue and the mixtures obtained from adding the two amendments are expressed as a percentage in Table 4.1.

$$Amendment\ added\ (g) = \left\{ \frac{[(BR_{wet}) - (BR_{wet} * X_{water})] * 0.1}{X_{CaO\ in\ the\ amendment}} \right\} \quad (4.1)$$

As expected, the bauxite residue preparations with the calcium amendments (BR + CHAC) and (BR + LKD) had the same mass CaO content. This was an important condition to compare the efficiency of these materials with respect to their reactivity to CO<sub>2</sub>.

**Table 4.1. Residue composition expressed as metal oxide (% w/w).**

Composition	Pure BR	Pure LKD	Pure CHAC	BR + LKD	BR + CHAC
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.1	1.8	0.1	16.8	15.9
CaO	2.9	72.9	53.6	10.1	10.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.2	0.7	0.2	38.9	36.4
MgO	0.1	0.7	0.4	0.1	0.0
Na <sub>2</sub> O	6.9	0.6	3.4	4.1	3.1
SO <sub>3</sub>	0.7	10.3	15.0	2.4	0.8
SiO <sub>2</sub>	12.8	5.02	0.6	10.2	9.2
TiO <sub>2</sub>	5.8	0.1	0.1	4.6	4.5
Loss on ignition	10.9	22.5	32.1	13.7	16.0
Total C	0.5	4.4	17.2	1.1	3.42
Total S	0.17	2.72	5.10	0.53	0.88

The amendment-to-bauxite residue ratio (dry basis) was 0.19 g·g<sup>-1</sup> for CHAC and 0.14 g·g<sup>-1</sup> for LKD. Distilled water was added to the mixture to facilitate residue homogenization using a mechanical propeller stirrer. The moisture content in the paste formed with LKD was 40 ± 0.5 %, and that with CHAC was 45 ± 1 %. The pastes spiked with LKD and CHAC hardened

approximately 5 h after the amendments were added. After curing, the residue was broken up using a scraper and then partially dehydrated at 105 °C to reach 26 % and 34 % moisture. The carbonation tests of the residue doped with CHAC were also performed without any dehydration (44 % humidity). Before carbonation, the residue was passed through a 3.18 mm sieve to ensure a homogeneous granule size distribution.

#### **4.2.3 Gas–solid carbonation**

The gas with 10 % CO<sub>2</sub> certified by Linde HIQ® (Whitby, Ontario, Canada), was continuously injected into the system from the base of the water column with a flow rate of 1 L·min<sup>-1</sup> and then diffused in the ascending mode in the carbonation reactor with a reaction time of 4 h. Control tests (bauxite residue without calcium amendment added) were performed with 26 % humidity (condition that was shown to be optimal in the previous research for gas diffusion on the raw residue) (section 3). All the experiments were performed using 700 g of bauxite residue (dry basis), except for the BR + CHAC test, because its total mass exceeded the column's capacity. Therefore, the volume was reduced to 600 g. The tests were carried out in triplicate.

The amount of CO<sub>2</sub> that is necessary to saturate the more reactive residue was determined using kinetic tests by gradually increasing the retention time of the residue in the column from 4 h to 6, 7, 8, and 10 h. Tests were performed using 5 % CO<sub>2</sub> with a flow rate of 2 L·min<sup>-1</sup> for 7 h and 1 % CO<sub>2</sub> with a flow rate of 4 L·min<sup>-1</sup> for 17 h 30 min to evaluate the effect of the CO<sub>2</sub> concentration in the gas. After carbonation, the residues were homogenized in a closed bag, and a sample from each test was stored at room temperature in a closed 100-mL plastic container to monitor the pH and alkalinity after 1 month.

#### **4.2.4 Carbonation evaluation**

The treated gas was dehydrated on drierite and continuously analyzed with infrared technology Quantek Instruments (model 906, Grafton, MA, USA). CO<sub>2</sub> concentrations in the treated gas were recorded every 10 s using a HOBOware® Pro module (Bourne, MA, USA). CO<sub>2</sub> removal from the gas in the different residue preparations was evaluated by comparing the amount of CO<sub>2</sub> in the gas after passing through the residue with those in the gas passed through the system without the residue.

The initial and final CO<sub>2</sub> mass ( $mCO_2$ ) was calculated using Equation 4.2. Where,  $P$  is the pressure,  $V_{CO_2}$  is the volume in m<sup>3</sup> of CO<sub>2</sub>,  $R$  is the ideal gas constant (8.314 m<sup>3</sup>·Pa<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>),  $T$  is the gas temperature in Kelvin and  $MM_{CO_2}$  is the CO<sub>2</sub> molar mass (44.01 g·mol<sup>-1</sup>). The CO<sub>2</sub> volume was calculated based on the volume flow rate of the gas in mL·s<sup>-1</sup> ( $Q_v$ ) and the fraction of CO<sub>2</sub> ( $x_{CO_2}$ ) measured in the gas every 10 s, according to Equation 4.3. The value  $10^6$  is the volume conversion factor from mL to m<sup>3</sup>.

$$mCO_2(g) = \left( \frac{P \cdot V_{CO_2}}{R \cdot T} \right) * MM_{CO_2} \quad (4.2)$$

$$V_{CO_2}(m^3) = \frac{[(Q_v \text{ gas inlet} * 10s)(x_{CO_2} \text{ measured})]}{10^6} \quad (4.3)$$

The amount of CO<sub>2</sub> removed during gas treatment was the difference between the total amount of CO<sub>2</sub> ( $mCO_2$ ) introduced into the reactor and that measured at the outlet (Equation 4.4). CO<sub>2</sub> removal capacity (mg·g<sup>-1</sup>) is the ratio of the amount of CO<sub>2</sub> removed from the gas to the total mass of dry bauxite residue (BR) (Equation 4.5) and the CO<sub>2</sub> sequestration capacity, which expresses the quantity of CO<sub>2</sub> converted to carbonate that was calculated from Equations 4.6, 4.7, 4.8 and 4.9. In these equations,  $BR_f$  and  $BR_i$  are the final and initial mass of bauxite residue (dry base), and  $x_c$  is the fraction of carbon in the residue,  $MM_{CO_2}$  is the molar mass of carbon dioxide,  $MM_c$  is the molar mass of carbon (12.01 g·mol<sup>-1</sup>), and  $mCO_2$  is the mass of carbon dioxide in the residue 1 month after the experiments were performed and before carbonation, as calculated by Equations 4.6 and 4.7.

$$CO_2 \text{ removal } (g) = (\sum_{i=1}^n mCO_2(t_1; t_n) \text{ inlet gas}) - (\sum_{i=1}^n mCO_2(t_1; t_n) \text{ Outlet gas}) \quad (4.4)$$

$$CO_2 \text{ removal capacity } \left( \frac{mg}{g} \right) = \left( \frac{\sum_{i=1}^n mCO_2(t_1; t_n) CO_2 \text{ removal}}{\text{Initial mass of BR (dry basis)}} \right) \quad (4.5)$$

$$CO_2 \text{ mineralized in } BR_f (g) = \left( \frac{X_c \text{ in } BR_f * \text{Mass of residue after carbonation} * MM_{CO_2}}{MM_c} \right) \quad (4.6)$$

$$CO_2 \text{ mineralized in } BR_i (g) = \left( \frac{X_c \text{ in } BR_i * \text{Mass of } BR_i * MM_{CO_2}}{MM_c} \right) \quad (4.7)$$

$$\text{Mass of residue after carbonation (g)} = \left\{ \text{Mass of } BR_i + \left[ \frac{(X_c \text{ in } BR_f - X_c \text{ in } BR_i) * \text{mass of } BR_i * MM_{CO_2}}{MM_c} \right] \right\} \quad (4.8)$$

$$CO_2 \text{ sequestration capacity } \left( \frac{mg}{g} \right) = \left( \frac{mCO_2 \text{ mineralized in } BR_f - mCO_2 \text{ mineralized in } BR_i}{\text{Initial mass of } BR_i \text{ (dry basis)}} \right) \quad (4.9)$$

#### 4.2.5 Neutralization of alkalinity

The residue alkalinity and pH were measured from 10 g of the wet residue mixed with 20 mL of deionized water and stirred at 600 rpm for 15 min. The pH was measured on the residue suspension with a pH/ion-meter *Accument Dual AR25*, (Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) that was previously calibrated. Then, the liquid was filtered under a vacuum using G6 filter paper (Fisher Scientific), and a sample was taken to measure the carbon using a Total Organic carbon (TOC) analyzer (Shimadzu VCPH, Tokyo, Japan). Dissolved cations ( $Na^+$ ,  $Al^{3+}$  and  $Ca^{2+}$ ) were quantified by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) analysis (*Varian 725-ES*, Palo Alto, CA, USA). The alkalinity was determined at two equivalence points: pH 8.3 (simple alkalinity) and 4.5 (total alkalinity). The filtrates with a pH greater than 9 were titrated with a 0.1 N sulfuric acid ( $H_2SO_4$ ) solution and those with a pH below 9 were titrated with a 0.04 N  $H_2SO_4$  solution. Alkalinity values were determined using Equation 4.10, where  $V_{acid}$  is the volume in mL of acid added at each equivalence point,  $C_{acid}$  is the concentration of titrating acid (0.1 N), 50,000 is the weight of an equivalent of  $CaCO_3$  in milligrams, and  $V_{sample}$  is the volume in mL of the titrated sample.

$$\text{Alkalinity } \left( \frac{mg}{L} CaCO_3 \right) = \frac{V_{acid} * C_{acid} * 50000}{V_{sample}} \quad (4.10)$$

Subsequently, the alkalinity measured on the filtered liquid was calculated relative to the interstitial fluid in the residue using Equation 4.11, where  $Mass_{residue}$  is the mass of the sample that was used to prepare the suspension (10 g),  $X_{water}$  is the fraction of liquid in the residue, and their product is equal to the interstitial liquid ( $V_{liq. \text{ in residue}}$ ).

$$\text{Alkalinity}_{interstitial} = \frac{\text{Alkalinity}_{liq. \text{ in suspension}} * (V_{liq. \text{ in residue}} + V_{deionised \text{ water}})}{(Mass_{residue} * X_{water})} \quad (4.11)$$

#### 4.2.6 Solid analysis

The sulfur total and the total carbon were determined in the residue dried at 105 °C for 24 h and crushed and analyzed by infrared spectrometry (*Flash 2000, Thermo Scientific*). The specific surface area and volume of the pores were calculated using the non-local density functional theory (NLDFT) method from the isotherm of adsorption of N<sub>2</sub> on residues that were previously degassed under a vacuum at 80 °C. The isotherms were obtained at a relative pressure of  $0.05 \leq P / P_0 \leq 0.2$  on the Quantachrome® ASiQwin™ device (Automated Gas Sorption Data, © 1994-2013, version 3.01). The particle size distribution was determined on fresh samples by laser diffraction (Laser Granulometer LA-950V2, Horiba). The mineral phases were identified using an X-ray diffractometer (Siemens, D5000) using a Cu K $\alpha$  radiation tube (8 mA, 40 kV) over a range of  $2\theta$  5–85°. The size of the analysis step ( $2\theta$ ) was 0.022° with 48 s/step.

### 4.3 RESULTS AND DISCUSSION

#### 4.3.1 Effect on CO<sub>2</sub> removal

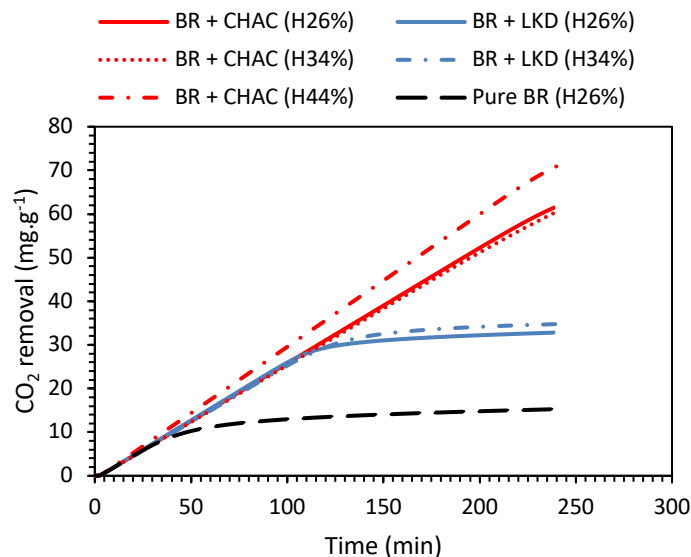
The results showed an improvement in CO<sub>2</sub> removal and mineralization due to a set of phenomena that were produced. The hypothesis is that the addition of these amendments forms new interaction sites on the residue surface facilitating fixation of CO<sub>2</sub> on the residue and its subsequent mineralization in the form of carbonates.

Figure 4.2 demonstrates CO<sub>2</sub> removal for different mixtures over 4 h of reaction. These experiments were performed using 10 % CO<sub>2</sub> and a 1-L·min<sup>-1</sup> flow rate. The results show that the most effective amendment was the gas desulfurization by-product CHAC. Adding this material to the bauxite residue increased the amount of CO<sub>2</sub> removed by four-times for 4 h of reaction. After 4 h of reaction, the bauxite residue doped with CHAC had captured  $61.7 \pm 0.8$  mg CO<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup> of residue (dry base) with a CO<sub>2</sub> removal efficiency of 98 %. The straight curve for (BR + CHAC) illustrated in Figure 4.2 indicates that this residue had a CO<sub>2</sub> removal capacity greater than 61.7 mg·g<sup>-1</sup>, unlike the results for treatment of gas with the pure bauxite (pure BR) residue and doped with LKD (BR + LKD). Pure BR and BR + LKD showed a plateau after 50 and 110 min of reaction, respectively, indicating saturation of the residue. Above this point, the amount of CO<sub>2</sub> removed from the gas only increased by a very small amount by diffusion into the hydration layers of the particles.

Comparatively, adding LKD to the bauxite residue removed  $32.4 \pm 0.9 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  of residue (BR + LKD), which was an increase of 2.1-times compared to  $\text{CO}_2$  removal evaluated using carbonation tests of the pure bauxite residue ( $15.3 \pm 0.4 \text{ mg of CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  of dry residue). Similar results were obtained by Revathy et al. (2021) ( $15.45 \text{ mg CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  of dry residue) for carbonation of the pure bauxite residue with an L/S ratio of 0.53 at a pressure of 42.1 bar and  $65.1^\circ\text{C}$ .

Although the bauxite residue preparations with both amendments had the same calcium oxide content, adding CHAC to the bauxite residue made the mixture 2.5-times more reactive than LKD. This increase in efficiency is due to calcium mineralogy in different amendments. According to the semi-quantitative phase analysis by direct derivation (DDM-semi-QPA method), CHAC was mainly composed of portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), while LKD had calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) as the dominant mineral phase. The greater quantity of calcium in the form of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in the CHAC made this material more efficient for mineral carbonation.

Tests at different moisture levels showed that the hardening produced by adding the amendments removed the clayey effect of the raw bauxite residue that was observed in previous work at 30% and 34 % humidity. Thus, gas diffusion and carbonation efficiency were not significantly affected by the moisture content (Figure 4.2), which is in contrast to previous results where pure bauxite residue at 26 %, 30 %, and 34 % moisture provided  $\text{CO}_2$  removal capacities of 15, 9, and 3 mg of  $\text{CO}_2 \cdot \text{g}^{-1}$  of residue, respectively (section 3.5.1).

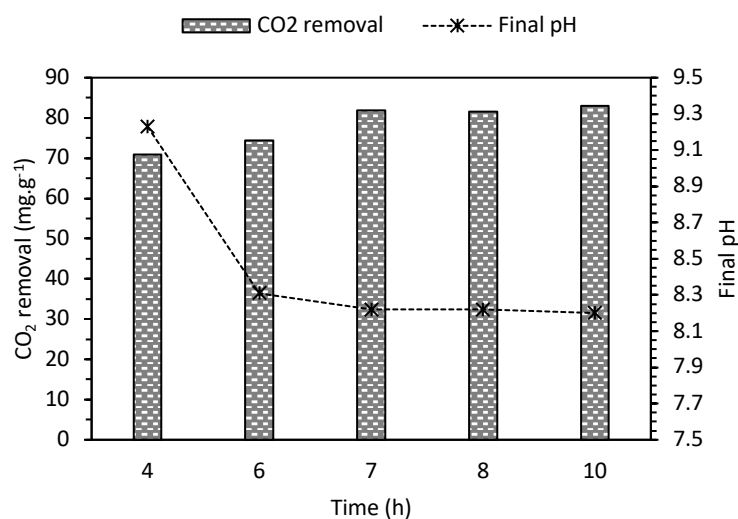


**Figure 4.2** The effect of adding 10 % CaO to bauxite residue with LKD and CHAC and the effect of moisture content. Experiments were performed using 10 %  $\text{CO}_2$  and a flow rate of  $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  for 240 min (4 h).

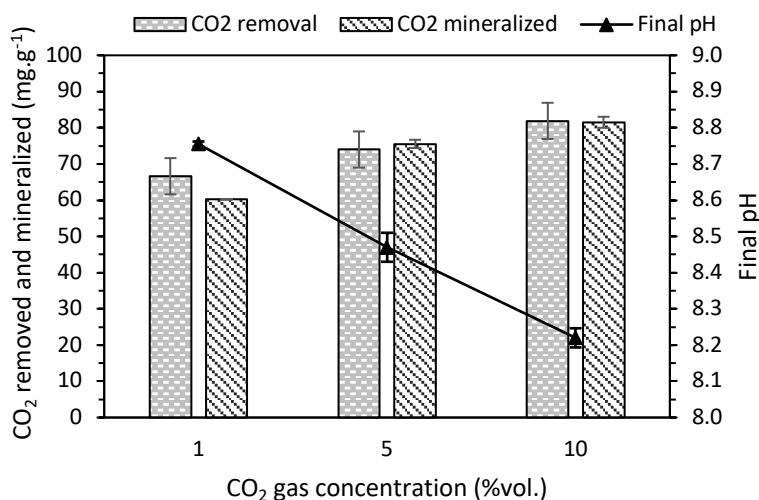


Because bauxite residue showed better CO<sub>2</sub> absorption capacity using CHAC, the BR + CHAC combination was chosen for kinetic optimization. Kinetic test results for the BR + CHAC residue with a moisture content of 44 % is illustrated in Figure 4.3, and they showed that saturation was reached with 7 h of continuous gas injection. The constant pH from this point confirms that equilibrium was reached. Treatment of the residue with 10% CO<sub>2</sub> gas made it possible to capture 48.8 ± 0.8 g of CO<sub>2</sub> from 77.1 g of CO<sub>2</sub> introduced into the reactor for 7 hours. which represents a reduction of 63.3 ± 1.0% of CO<sub>2</sub> in the initial gas. This represents a CO<sub>2</sub> removal capacity of 81.9 ± 1.5 mg·g<sup>-1</sup> of bauxite residue (dry basis).

To assess the effect of gas concentration on the CO<sub>2</sub> removal and sequestration efficiency, the tests were repeated with two other gas concentrations. As shown in Figure 4.4, experiments with gases at lower CO<sub>2</sub> concentrations (5 % and 1 %) showed a 9.7 % and 18.7 % reduction in CO<sub>2</sub> removal, respectively, compared to testing that was performed with 10 % CO<sub>2</sub>. Consequently, the pH and the quantity of mineralized CO<sub>2</sub> were also reduced despite using the same initial quantity of CO<sub>2</sub> and the same mass of residue with a similar initial pH and alkalinity.



**Figure 4.3** Saturation kinetics of the bauxite residue doped with CHAC (10 % CaO). Experiments were performed with 44 % moisture and 10 % CO<sub>2</sub> with a flow rate of 1 L·min<sup>-1</sup>. Only the 4h and 7h tests were carried out in triplicate. The standard deviations for CO<sub>2</sub> removal at these points are ± 0.4 and ± 1.5, and for pH is ± 0.08 and ± 0.03 respectively.



**Figure 4.4** Effect of gas concentration on CO<sub>2</sub> removal and sequestration capacity. Tests were performed with bauxite residue doped with CHAC (10 % CaO) at 44 % moisture. CO<sub>2</sub> gas concentrations and flow rates were as follows: 1 % CO<sub>2</sub> and 4 L·min<sup>-1</sup> for 17 h 30 min; 5% CO<sub>2</sub> and 2 L·min<sup>-1</sup> for 7 h; and 10 % and 1 L·min<sup>-1</sup> for 7 h.

Despite the fact that the residues were treated with a continuous gas for 17 h 30 min with 1 % CO<sub>2</sub>, the residue was not dried due to the presence of a gas hydration column placed before the stationary bed. In this case, the initial humidity was 43.7 ± 0.01 % and the final humidity was 43.7 ± 0.02 %. In contrast, when the residue was treated with 10 % CO<sub>2</sub> for 7 h, the moisture content of the residue was increased from 43.9 ± 0.09 % to 44.4 ± 0.17 %. This difference indicates that the higher gas flow with 1 % CO<sub>2</sub> would have contributed to the drying out the residue, but this effect was offset by the hydration of the gas.

### 4.3.2 Effect on alkalinity

During pure bauxite residue carbonation, an important amount of dissolved CO<sub>2</sub> remained in the pore fluid without forming carbonates. This is due to the low amount of divalent metal cations available for the reaction. Sodalite was the main cation-bearing mineral phase that could be solubilized during carbonation. Additionally, the final carbonation pH (9.0) was too high to completely dissolve the sodalite and release the sodium.

The CO<sub>2</sub> dissolved in the pore water increased five-times when carbonation was performed without calcium amendments. In this case, the CO<sub>2</sub> dissolved in the residue hydration layer converted the simple alkalinity of OH<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> to HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. This increased the total alkalinity

despite the 83.25% decrease in simple alkalinity, which is associated with  $\text{OH}^-$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions as shown in the Table 4.2. Conversely, during carbonation of the bauxite residue mixed with the calcium amendments, the total alkalinity was reduced due to the mineralization of carbonate and bicarbonate ions. This contrast was also observed in the aqueous phase experiments ( $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) by Johnston et al. (2010a) where they compared carbonation of the raw bauxite residue with that of the bauxite residue mixed with  $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of calcium and  $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of magnesium from the inorganic salts  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . They showed that adding calcium and magnesium reduces total alkalinity from  $38.3$  to  $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{CaCO}_3$ , whereas with pure bauxite residue carbonation, the final alkalinity was  $36.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  of  $\text{CaCO}_3$ . In this research, simple and total alkalinity of the bauxite residue mixed with CHAC were reduced by 96.8% and 69.8%, respectively, for tests performed at 26% humidity for 4 h. Although  $42.9 \pm 0.2 \text{ g}$  of  $\text{CO}_2$  was removed from the gas during this test, only 0.5 g of this value remained soluble, indicating that almost all of the  $\text{CO}_2$  absorbed was mineralized when 10% CaO from CHAC was added to the bauxite residue.

Initial BR + CHAC with 44% humidity had the highest alkalinity compared to 26% and 34% humidity (Table 4.2) which indicates that drying of the residue mineralized a fraction of the pore water alkalinity. However, further studies are needed to demonstrate this mechanism.

Kinetics tests performed using the bauxite residue mixed with CHAC at 44% moisture, which was more reactive, showed that after the residue became saturated (after 7 h of reaction), no significant change in pH and simple alkalinity occurred after additional time and injection of  $\text{CO}_2$  into the system. This indicates that  $\text{CO}_2$  fixation on the bauxite residue is strictly linked to the presence of  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , and  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  ions, which are very reactive to  $\text{CO}_2$  due to their negative charge. Conversely,  $\text{CO}_2$  molecule interactions with pore water in the absence of sufficiently reactive calcium forms a small amount of  $\text{HCO}_3^-$  ions, which slightly increases the total alkalinity. This was confirmed by analyzing the dissolved carbon.

**Table 4.2. Monitoring the residue pH and alkalinity before and after mineral carbonation.**

Conditions	Before carbonation			After carbonation			After 1 month		
	pH	Simple Alkalinity	Total Alkalinity	pH	Simple Alkalinity	Total Alkalinity	pH	Simple Alkalinity	Total Alkalinity
<b>Effect of type of calcium amendment and moisture</b>									
Pure BR H26%	12.0	20.93	30.64	9.0	3.46	37.71	10.7	9.87	23.00
BR + LKD H26%	12.1	21.01	24.65	9.0	1.32	13.60	11.5	7.91	12.50
BR + LKD H34%	12.3	20.54	23.35	9.0	0.79	10.19	11.4	3.93	7.42
BR+CHAC H26%	12.1	21.98	28.47	8.9	0.73	8.60	10.0	0.88	3.75
BR+CHAC H34%	12.2	23.28	28.44	9.2	0.71	6.81	10.2	0.67	3.01
BR+CHAC H44%	12.2	33.34	36.63	9.2	0.48	3.93	10.3	0.57	2.36
<b>BR + CHAC H44% - kinetic</b>									
4 h	12.2	33.42	36.84	9.2	0.48	3.93	10.3	0.57	2.36
6 h	12.2	33.11	35.99	8.3	0.09	5.08	9.5	0.19	1.27
7 h	12.3	33.32	36.89	8.2	0.05	6.00	9.4	0.26	1.85
8 h	12.2	33.51	36.77	8.2	0.04	6.14	9.5	0.32	2.00
10 h	12.2	33.42	36.85	8.2	0.04	6.57	9.5	0.31	1.99
<b>Effect of CO<sub>2</sub> concentration in gas (% vol.) – BR + CHAC H44%</b>									
1% CO <sub>2</sub>	12.2	31.66	35.99	8.8	0.26	3.91	9.7	0.32	1.52
5% CO <sub>2</sub>	12.2	31.55	35.93	8.5	0.18	5.23	9.5	0.17	1.48
10% CO <sub>2</sub>	12.2	33.42	36.84	8.2	0.05	6.00	9.4	0.26	1.85

*H26%, H34%, and H44% are the moisture content in the residue. Alkalinity is expressed in g·L<sup>-1</sup> of CaCO<sub>3</sub> in the interstitial liquid.*

The most pronounced rebound in pH and simple alkalinity after 1 month of carbonation in tests with pure BR and BR + LKD was due to incomplete carbonation of alkaline minerals, which slowly dissolve over time and release OH<sup>-</sup> ions into the interstitial fluid until a new equilibrium is established. However, in all cases, a slight reduction in total alkalinity is observed with residue aging due to the mineralization of remaining HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions.

In addition to improving CO<sub>2</sub> sequestration, adding CHAC reduced the bauxite residue pH from 12 to values below 10, and neutralized the free caustic soda in the residue.

### 4.3.3 Effect on residue hardening and particle size

Hardening and loss of plasticity of residues that were treated with calcium materials is the result of pozzolanic reactions, which are a series of reactions that are involved in soil stabilization and cement hardening.

Among these reactions, ion exchange is reported as a main mechanism and the first step that is involved in hardening of residues or clay soils, where the monovalent cations present in the silicate mineral structure are exchanged with ions with a higher valence (Lothenbach & Nonat, 2015, Prusinski & Bhattacharja, 1999).

This phenomenon was observed by the increase in the amount of soluble sodium after adding the calcium amendments to the bauxite residue, as shown in Table 4.3. Sodium was more soluble when the residue was mixed with CHAC due to the presence of calcium hydroxide, which reacts faster than the minerals that are present in LKD. With the exception of aluminum and sodium, the solubility of other metals such as calcium does not appear to be significantly affected either by adding amendments or by carbonation.

**Table 4.3. Quantity of major soluble metals in the pore liquid of the raw bauxite residue and mixed with the calcium amendments. Quantity of metals in milligrams. Tests with 10% CO<sub>2</sub> and a flow rate of 1 L·min<sup>-1</sup> for 4 h.**

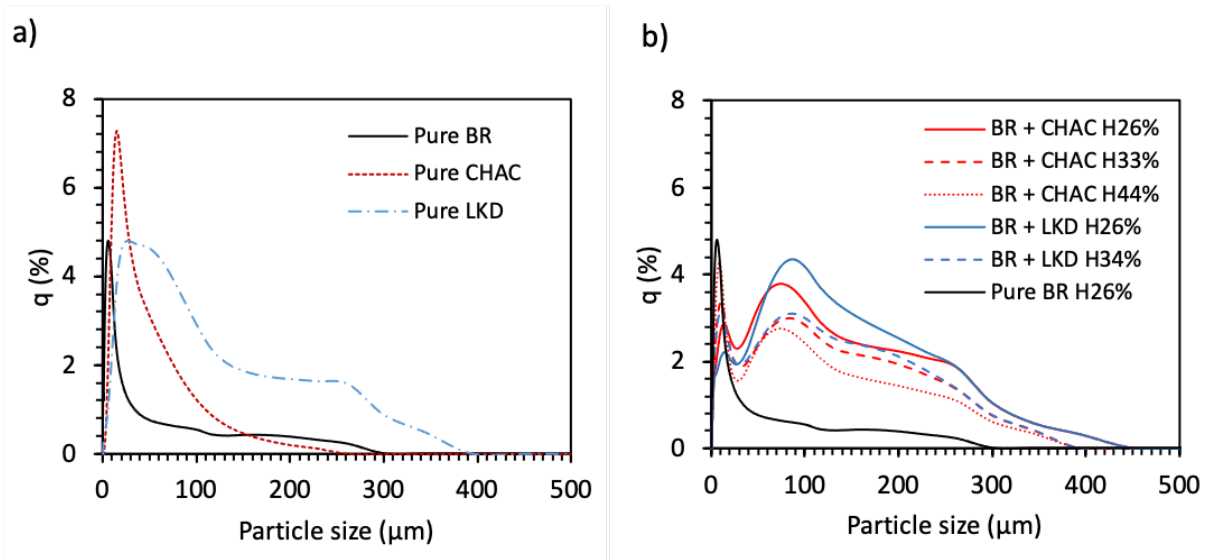
Conditions	Before carbonation			After carbonation			After 1 month		
	Al	Na	Ca	Al	Na	Ca	Al	Na	Ca
Pure BR H26%	89	365	0	2	568	1	11	395	1
BR + LKD H26%	15	547	4	2	613	3	27	426	1
BR + CHAC H26%	52	912	4	2	673	4	9	686	2

Another aspect that would have contributed to this divergence in sodium solubility is the amendments particle size, which are illustrated in Figure 4.5. The mean CHAC particle size was 26 µm. This was almost twice as small as that of the LKD residue, which had a mean particle size of 53 µm. The smaller particles provided a larger contact surface for chemical interactions with the bauxite residue by releasing more calcium to form hydrates.

Lothenbach and Nonat (2015) reported that when the amount of calcium increased in the fluid, its activity also increased. Due to the stronger electrostatic interaction of calcium ions with the silica layer, calcium replaced monovalent ions in the silicate or aluminate monolayer forming calcium silicate hydrates (CSH) or calcium aluminate hydrates (CAH) according to the composition of the solid matrix.

CSH or CAH formation occurs by the precipitation of calcium ions with dissolved silica and alumina from clay due to the high pH of systems treated with calcium hydroxide (James et al., 2008, Prusinski & Bhattacharja, 1999).

Figure 4.5b suggests that in addition to being involved in ion exchange, calcium hydroxide also participated in the flocculation and agglomeration of fine particles by changing the particle size distribution in the bauxite residue. This effect was also mentioned by Firoozi et al. (2017) during stabilization of soils with quicklime and hydrated lime as well as during the manufacture of calcium aluminate cement from bauxite residues (Ewais et al., 2009). Figure 4.5b also shows that drying the bauxite residue mixed with calcium materials tended to further increase the particle size. This increase could be due to the mineralization of the dissolved alkalinity and the consolidation of the aggregates during heating. This would have caused a reduction in the specific surface area of the residue from  $19.51 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  to  $15.01 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  with the addition of CHAC, which is possibly due to flocculation and agglomeration of fine particles, while the pore size increased from 4.887 nm to 19.90 nm (Appendices V and VI). High surface area and pore volume and small pore sizes are desirable for good  $\text{CO}_2$  adsorption performance (Rehman & Park, 2019). The opposite behavior that was observed in this study suggests that these parameter changes are not related to the improvement of the  $\text{CO}_2$  removal capacity in this study.

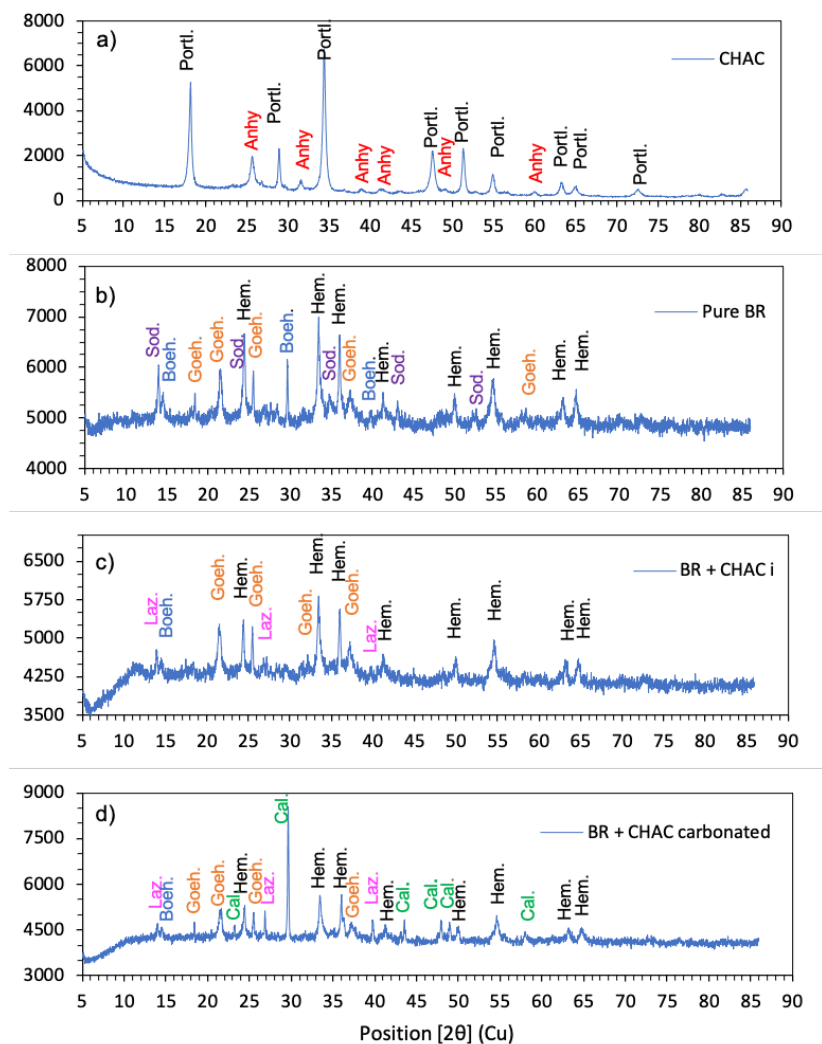


**Figure 4.5** Residue particle size distribution. a) Particle size distribution of the raw residues. b) Particle size distribution of the bauxite residue with 26 % moisture content before and after adding calcium amendments.

Although residue hardening was observed, indicating the formation of calcium silicate and aluminate hydrates, no mineral phase associated with hydrates was identified, which was probably due to the prerequisite drying of the residue for XRD analysis. However, the disappearance of peaks associated with sodalite in Figure 4.6c indicates that this mineral has been transformed during the pozzolanic reaction.

Aluminum oxyhydroxide and aluminum silicates that made up this mineral would have reacted with portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) to form a new mineral phase. This was indicated by the low intensity peaks at positions 14, 24, and 40 ( $2\theta$ ) that were associated with the presence of lazurite. A decrease in the amount of pore water-soluble aluminum reported in Table 4.3 indicates the precipitation of aluminate ions ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) in lazurite. However, aluminum is not completely precipitated due to the high pH, which ensures that there is a large amount of  $\text{OH}^-$  ions in the solution causing competition between  $\text{OH}^-$  ions and hydrates of silicates and calcium aluminate.

Residual potassium, which was present in very small amounts in the initial matrices, and sulfur were also involved in the new phase that was formed. Although the pure and CHAC-mixed bauxite residue show other minor mineral phases and at trace levels, in Figure 4.6 these phases are not identified because their peaks are not intense enough to distinguish them in the figure presented.



**Figure 4.6** X-RD spectra of CHAC, bauxite residue and their mixtures before and after carbonation. Portl. = portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), Anhy. = anhydrite ( $\text{CaSO}_4$ ), Sod. = sodalite ( $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})2\text{NaX} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), Boeh. = boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), Goet. = goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), Hem. = hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ); Laz. = lazurite ( $\text{Na}_{39.08} \text{Ca}_8 \text{K}_{0.68} \text{Si}_{37} \text{Al}_{35} \text{S}_{11.52} \text{O}_{177.28} \text{Cl}_{0.72}$ ); Cal.= calcite ( $\text{CaCO}_3$ ).

#### 4.3.4 $\text{CO}_2$ sequestration capacity

As shown in Table 4.4, the maximum  $\text{CO}_2$  sequestration capacity of the bauxite residue mixed with CHAC with 44 % moisture was  $81.5 \pm 1.4 \text{ \% mg} \cdot \text{g}^{-1}$  of residue (dry basis) when tested with 10 %  $\text{CO}_2$  and a solid retention time of 7 h. X-DR analysis of the carbonate residue under these conditions illustrated in Figure 4.6d shows that the  $\text{CO}_2$  was mineralized as calcite. Based on these results, this method could sequester  $85.6 \text{ Kt of } \text{CO}_2 \cdot \text{year}^{-1}$  in Canada and up to  $14.3 \text{ Mt of } \text{CO}_2 \cdot \text{year}^{-1}$  on a global scale with the  $175.5 \text{ Mt}$  of bauxite residue that is produced annually



worldwide (Archambo & Kawatra, 2020). This equates to an 12.3 % reduction in CO<sub>2</sub> emissions from thermal energy use in global alumina production, which amounted to 115.8 Mt tons in 2019 (IAI, 2020a), while the carbonation of the pure bauxite residue could reduce only 1.8 % of the emissions from this source of CO<sub>2</sub> generation. However, the annual CO<sub>2</sub> sequestration capacity of the bauxite residue mixed with CHAC is limited by the amount of this gas desulfurization by-product and its composition.

**Table 4.4. CO<sub>2</sub> balance in the residue at the saturation point. Test with 10% CO<sub>2</sub> and a flow rate of 1 L·min<sup>-1</sup>.**

Conditions	Time (h)	Initial CO <sub>2</sub> in residue (g)	CO <sub>2</sub> removal (g)	Final CO <sub>2</sub> in residue (g)	CO <sub>2</sub> Seq. (g)	CO <sub>2</sub> seq. cap. (mg·g <sup>-1</sup> )	CO <sub>2</sub> removal (mg·g <sup>-1</sup> )
Pure BR - H26%	4	13.3	10.7 ± 0.3	21.9 ± 0.9	8.6 ± 0.9	12.3 ± 1.3	15.3 ± 0.4
BR + LKD - H26%	4	29.3	22.6 ± 0.5	51.6 ± 2.0	22.3 ± 2.1	32.0 ± 2.9	32.4 ± 0.9
BR + CHAC - H44%	7	72.8	48.8 ± 0.8	121.8 ± 0.9	49.0 ± 0.8	81.5 ± 1.4	81.9 ± 1.5

*The values for CO<sub>2</sub> seq. cap. (CO<sub>2</sub> sequestration capacity) and CO<sub>2</sub> removal capacity are on a dry basis.*

The addition of an equivalent of 10 % CaO in the bauxite residue from this amendment suggests the need for 0.19 t of CHAC per ton of bauxite residue on a dry basis. This represents an annual demand of 196.0 thousand tons of CHAC for the 1.05 million tons bauxite residue generated annually in Canada and 32.75 million tons for the total bauxite residue produced in the world.

The gas desulfurization process at Rio Tinto Aluminum's calcination plant produces only about 15 kt of CHAC·year<sup>-1</sup> in Canada. Thus, the annual sequestration capacity is reduced to 6.6 kt of CO<sub>2</sub>·year<sup>-1</sup>. However, only 7.7 % (80.4 kt) of the amount of bauxite residue produced is used in the carbonation.

Han et al. (2017) studied the carbonation of bauxite residue mixed with flue gas desulfurization gypsum and CaCl<sub>2</sub>. Although the amount of carbon in the solid was substantially higher using 16 g·L<sup>-1</sup> of gypsum in a suspension of 16 g·L<sup>-1</sup> of bauxite residue, the authors concluded that the suspension with 16 g·L<sup>-1</sup> of residue and 0.1 M of CaCl<sub>2</sub> had the best rate of CO<sub>2</sub> sequestration (83 mg of CO<sub>2</sub>·g<sup>-1</sup> of residue).

Since gas desulfurization by-products vary widely throughout the world, mainly due to the primary materials that are used in the process as well as the reaction conditions, the annual sequestration capacity is affected accordingly. In this process, the by-product from the industrial operations of Rio Tinto Aluminum's company has been prioritized to reduce the costs of the sequestration

process and provide a new possibility for valorization of these materials. Additionally, this method could identify possibilities to use bauxite residues in other fields such as the production of cementitious materials made of bauxite residue (IAI, 2020b).

#### 4.4 CONCLUSION

This study evaluated the effect of adding 10 % CaO from LKD and CHAC on the CO<sub>2</sub> sequestration capacity of the bauxite residue from Rio Tinto Aluminum (Vaudreuil, Canada). This article has shown that adding these calcium amendments causes residue hardening and increases the residue particle size. This could minimize the risk of fine particles dispersing in the air by the wind action at bauxite tailings disposal sites. Hardening of residue mixed with CHAC and LKD reduces the residue plasticity. Thus, the residue becomes friable and the loss of CO<sub>2</sub> removal efficiency previously associated with the 26%–34% change in moisture content is eliminated. Carbonation of the residue mixed with CHAC reduced the bauxite residue pH from 12 to less than 10 when the residue was saturated. Although the pH rebounded from 8.2 to 9.4 after 1 month, 95% of the total alkalinity and 99 % of the simple alkalinity of the interstitial fluid was neutralized due to mineralization of OH<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions in the form of calcite. In this case, the rebound in pH can be explained by the small increase in the amount of OH<sup>-</sup> ions (0.05 to 0.26 g·L<sup>-1</sup> of CaCO<sub>3</sub>).

Although replacing sodium with calcium in the silicate minerals resulted in an increase in sodium solubility, after 1 month of carbonation, the quantity of metals, with the exception of sulfur, was not significantly increased compared to the initial bauxite residue. CHAC was 2.5-times more reactive than LKD due to calcium mineralogy, which was mainly in the form of Ca(OH)<sub>2</sub>. The maximum CO<sub>2</sub> sequestration efficiency with this adjuvant was 81.5 mg·g<sup>-1</sup> dry residue.

Despite the substantial improvement in the CO<sub>2</sub> sequestration capacity of the use of CHAC in bauxite residue, the CO<sub>2</sub> mitigation capacity of the Canadian aluminum industry remains low due to the low production of CHAC. The quantity of CHAC produced (15 kt·year<sup>-1</sup>) would sequester 6.6 kt of CO<sub>2</sub> per year using 80.4 Kt of bauxite residue with a CHAC / BR ratio of 0.19.

#### Acknowledgement

This study was funded by Fonds Québécois pour la Recherche et les Technologies (FQRNT), Programme de recherche en partenariat sur le développement durable du secteur minier 2017-MI-202991.



## **PARTIE III – DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION**



## 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Cette section vise à synthétiser et discuter quelques éléments présentés dans la deuxième partie de ce document et justifier le choix de certaines approches choisies lors de l'exécution des travaux de laboratoire. La méthodologie utilisée pour les travaux présentés dans cette section a été présentée dans la section précédente.

### 5.1 Carbonatation en voie phase aqueuse

Dans le premier article, le choix de travailler en mode discontinu plutôt qu'en mode continu se justifie par le fait que les travaux précédents avaient montré que le gaz nécessite un certain temps de contact avec la pulpe pour favoriser le transfert de masse vers la phase liquide. Autrement, le contact du gaz avec la pulpe serait contrôlé soit par la vitesse d'écoulement du gaz, laquelle est fonction du débit du gaz, soit par le système d'injection et de diffusion du gaz dans le réacteur, lequel détermine la quantité et la taille des bulles de gaz.

Néanmoins, la principale entrave à l'application de la carbonatation aqueuse des résidus de bauxite à échelle industrielle était le fait qu'après l'injection du gaz, les ions carbonates formés dans la suspension précipitaient lentement dans les conditions testées. De plus, le test comparatif de suivi du liquide séparé du résidu immédiatement après la carbonatation, présenté dans le premier article (Table 2.3) avait révélé que la précipitation était induite par les particules de résidus dans la pulpe. Cela indique que la suspension carbonatée doit être stockée pendant un certain temps avant la filtration et l'élimination du résidu dans le site d'élimination des résidus de bauxite.

#### 5.1.1 Augmentation du volume de résidu à stocker

L'apport de l'eau nécessaire à la préparation d'une suspension dont la densité de pulpe est de 60 % (dp 60) augmenterait de 92,4 % le volume de pulpe à stocker. En plus de cette augmentation, le fait que le nouveau résidu généré est en suspension aqueuse engendre un obstacle de plus pour la gestion du nouvel effluent. Le résidu ne pourrait pas être aménagé selon la méthode d'empilement à sec exigée.

Étant donné que le CO<sub>2</sub> reste sous forme soluble, la séparation du liquide empêcherait la précipitation des ions carbonates et bicarbonates. En absence du résidu comme surface de nucléation, ces ions pourraient précipiter par leurs interactions avec le sodium, puisque cet élément est le seul en prédominance dans la phase aqueuse. Cependant, les carbonates de sodium ont une solubilité élevée (Rivera et al., 2017) et leurs précipitations dépendent principalement de la saturation des ions et du pH (Yi, 2004). Lorsque la solution atteint la limite de solubilité du sel à précipiter et devient saturée, les cristaux commencent à se former (Goharrizi & Abolpour, 2014).

Les analyses du solide ont montré qu'après le transfert du CO<sub>2</sub> de la phase gazeuse à la phase liquide, la teneur en carbone dans le solide ne variait pas après l'injection de 12 lots de gaz comme montré dans le Tableau 5.1. Ce qui signifie que les ions bicarbonates formés restaient dans le liquide sans précipiter. Alors que la dissolution du CO<sub>2</sub> et la lixiviation du sodium se produisaient simultanément, la précipitation des ions carbonates nécessitait une période d'induction plus longue.

La lixiviation des métaux est contrôlée par la quantité de CO<sub>2</sub> dissous dans la pulpe. Au fur et à mesure que le CO<sub>2</sub> était absorbé dans la pulpe, les ions H<sup>+</sup> générés provoquaient la dissolution de la phase minérale porteuse de l'ion sodium. Néanmoins, la précipitation des carbonates est une étape complexe et sa cinétique dépend de plusieurs facteurs dont le plus important est la saturation des ions.

**Tableau 5.1 Comparaison de la masse moyenne de carbone total dans le résidu de bauxite avant et après la carbonatation et après 35 jours de l'injection des 12 batch de gaz. (Moyenne de trois tests).**

Densité de pulpe (%)	Carbone Initial (g)	Carbone après carbonatation (g)	Carbone Après 35 jours (g)
40	0,37	0,35 ± 0,03	0,43 ± 0,01
50	0,46	0,45 ± 0,01	0,57 ± 0,02
60	0,56	0,54 ± 0,03	0,71 ± 0,02

Conditions de réaction : CO<sub>2</sub> 10% v/v, P= 150 psi, température ambiante, temps de réaction = 15 min pour chaque lot de gaz.

### 5.1.2 Saturation des ions après l'injection du CO<sub>2</sub>

Pour que la précipitation ait lieu, le produit d'activité ionique ( $Q_{ps}$ ) du sel à précipiter doit être supérieur à sa constante du produit de solubilité ( $k_{ps}$ ). Dans les trois suspensions aqueuses, cette



condition n'a pas été atteinte. Ainsi, la saturation des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  pour la formation du bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) était faible. Les produits de l'activité ionique des trois suspensions dp 40, dp 50 et dp 60 données dans le Tableau 5.2 étaient 118; 73 et 59 fois inférieur à la constante du produit de solubilité du  $\text{NaHCO}_3$ , dont la valeur est égale à 0,562 ( $\log K = -0,25$ ) (Ball & Nordstrom, 1991, Droubi et al., 1976). Pour cette raison, le sodium et le carbone inorganique dissous ne précipitaient pas dans le liquide séparé du résidu lors du test avec dp 40 comme illustré dans le Table 2.3, nécessitant une surface de nucléation pour entraîner la précipitation des ions. Le constat de cet aspect et de la réversibilité de la dissolution du  $\text{CO}_2$  au fur et à mesure que la densité de pulpe de la suspension diminuait sont deux aspects nouveaux par rapport aux travaux disponibles dans la littérature.

Pour estimer la précipitation, le  $Q_{ps}$  du  $\text{NaHCO}_3$  a été calculé à partir de l'Équation 5.1, et les inconnues, telles que l'activité de l'ion  $a_{\text{Na}^+}$  et  $a_{\text{HCO}_3^{2-}}$  ( $a_i$ ) ont été calculées par l'Équation 5.2, où  $C$  est la concentration de l'ion dans la solution. Le coefficient de l'activité de l'ion ( $\gamma_i$ ) pour le  $\text{Na}^+$  a été calculé à partir de l'équation de Davies (Équation 5.3) puisque la force ionique du sodium (Équation 5.4) était supérieure à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , alors que celui de l'ion  $\text{HCO}_3^-$  dont la force ionique était inférieure à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a été calculé avec l'équation de Debye-Hückel étendue (Équation 5.5) (Parkhurst & Appelo, 2013)

$$Q_{ps} = \frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^{2-}}}{a_{\text{NaHCO}_3}} \quad (5.1)$$

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (5.2)$$

$$\log \gamma_{\text{Na}^+} = -A \cdot Z_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right) \quad (5.3)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (5.4)$$

$$\log \gamma_{\text{HCO}_3^-} = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i^0 \sqrt{I}} + bI \quad (5.5)$$

Les termes A et B dans l'Équation 5.5 sont des constantes caractéristiques du solvant dépendantes de la température. Pour l'eau à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$   $A = 0,5095$  et  $B = 0,3284 \cdot 10^8$ ,  $b$  est égal  $0,041$  à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  (Droubi et al., 1976) et  $a_i^0$  est le diamètre effectif de l'ion  $\text{HCO}_3^-$  ( $0,156 \text{ nm}$ ) (Jenkins &

Thakur, 1979). La lettre  $Z$  dans les équations 5.3, 5.4 et 5.5 est la charge de l'ion,  $I$  représente la force ionique et  $C$  est concentration de l'ion dans la solution.

Les valeurs des concentrations des ions utilisés dans le calcul du produit de l'activité ionique sont disponibles au Tableau 5.2.

**Tableau 5.2 Valeurs de la solubilité des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  dans le liquide carbonaté.**

Densité de pulpe (%)	$C_i$ (mol.L <sup>-1</sup> )	Ion $\text{Na}^+$			Ion $\text{HCO}_3^-$				NaHCO <sub>3</sub>	
		$I$	$\gamma$	$a_i$	$C_i$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$I$	$\gamma$	$a_i$	$Q_{ps}$	IS
40	0,237	0,119	0,682	0,162	0,041	0,020	0,845	0,035	0,005	0,008
50	0,288	0,144	0,656	0,189	0,049	0,024	0,833	0,041	0,008	0,014
60	0,323	0,162	0,639	0,207	0,056	0,028	0,821	0,046	0,010	0,070

$C_i$  est la concentration de l'ion en mol.L<sup>-1</sup> ;  $I$  est la force ionique ;  $\gamma$  est le coefficient d'activité de l'ion ;  $a_i$  est l'activité des ions dans le liquide et  $Q_{ps}$  est le produit de l'activité ionique; IS est l'indice de saturation.

Quatre possibilités se proposaient pour éliminer le besoin de conditionner les suspensions de résidus de bauxite carbonatés :

- 1) La filtration du résidu afin de récupérer le liquide et le réutiliser dans les nouvelles boucles de carbonatation de façon cyclique. Ainsi, l'apport de liquide chargé en ions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{Na}^+$  dans un nouvel essai de carbonatation augmenterait la saturation de la solution et pourrait précipiter les ions solubles plus rapidement ;
- 2) Augmenter la densité de pulpe pour favoriser une plus grande saturation ;
- 3) Explorer la carbonatation minérale par le biais d'une réaction gaz-solide afin d'éviter l'ajout d'eau et l'augmentation du volume de résidu à éliminer ;
- 4) Combiner le résidu de bauxite à d'autres matières alcalines riches en calcium pour favoriser la précipitation des carbonates.

Cependant, il est peu probable que l'implantation des deux premières options puisse permettre d'atteindre une saturation suffisante pour que les carbonates précipitent sans la présence des surfaces de nucléation du résidu. En conséquence, les essais en phase aqueuse ont été abandonnés et la troisième option a été choisie pour la suite des travaux de carbonatation du résidu de bauxite.

### **5.1.3 Réduction du pH et élimination du caractère dangereux**

La plupart des mesures de pH du résidu de bauxite non carbonaté réalisé avec un ratio L/S de 2 :1 était au-dessous du seuil de classification de matière dangereuse. Cependant, lors des tests de carbonatation en phase aqueuse, le pH des trois suspensions dépassait la limite de 12,5 de 0,1 à 0,3 unité.

Malgré le rebondissement du pH après la neutralisation par l'absorption du CO<sub>2</sub>, le pH s'est stabilisé à  $9,9 \pm 0,1$  en 28 jours après que l'injection du gaz a été effectuée et est resté constant jusqu'à deux années après le début de la stabilisation. Ainsi, la carbonatation a permis de classer le résidu de bauxite comme matière non corrosive, conformément au critère de pH défini par le règlement sur les matières dangereuses (LégisQuébec, 2021).

## **5.2 Carbonatation du résidu de bauxite - voie gaz-solide**

Dans la carbonatation par voie gaz-solide, l'enlèvement maximal de CO<sub>2</sub> était inférieur à celui obtenu pour la suspension aqueuse avec 60 % de densité de pulpe. Cependant, la minéralisation du CO<sub>2</sub> était plus importante. La comparaison de la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> présentée dans le Tableau 2.2 du premier article (section 2.3.2), et le Tableau 3.3 du deuxième article (section 3.5.6) montre que malgré la réduction de 32,5 % d'enlèvement du CO<sub>2</sub>, la teneur en CO<sub>2</sub> minéralisé avait augmenté de 8,4 % avec un cycle de carbonatation par voie gaz-solide. Cette augmentation peut s'élever à 25,5 % lorsque le résidu était carbonaté une deuxième fois.

Néanmoins, il faut souligner que la diffusion du gaz dans le lit fixe est strictement liée à la teneur en eau dans le résidu. Ce paramètre contrôle le niveau d'agrégation des particules et par conséquent, la porosité et la surface de contact du résidu en dépendent. De ce fait, l'humidité a une influence directe sur l'efficacité et la vitesse de la réaction.

Dans cette thèse, les recherches se sont concentrées sur l'évaluation de la réactivité du résidu dans la carbonatation et sur l'optimisation des paramètres influençant les réactions d'absorption et de minéralisation du CO<sub>2</sub>. Cependant, les défis relatifs aux équipements nécessaires à l'application à grande échelle ne sont pas abordés de façon pratique.

### 5.2.1 Type de diffuseur

Dans les tests préliminaires, trois types de diffuseurs ont été évalués, lesquels sont illustrés à la Figure 5.1. Le premier est un disque métallique perforé dont l'aire de la surface de diffusion était de 52,8 cm<sup>2</sup>. La taille des orifices était de 500 µm et l'espace ouvert est de 22 % de la surface du disque. Le deuxième diffuseur était également un disque perforé avec des orifices de même taille. Mais l'aire de diffusion a été réduite à 21,2 cm<sup>2</sup> pour que le gaz soit injecté à partir de 1,5 cm de distance de la paroi de la colonne. Ce diffuseur était employé dans les expériences présentées dans le premier et le deuxième article. Le troisième diffuseur était un cylindre poreux en acier inoxydable de 15 cm de hauteur et 1,9 cm de diamètre, dont la surface était de 89,7 cm<sup>2</sup> et la taille des pores est de 20 µm.

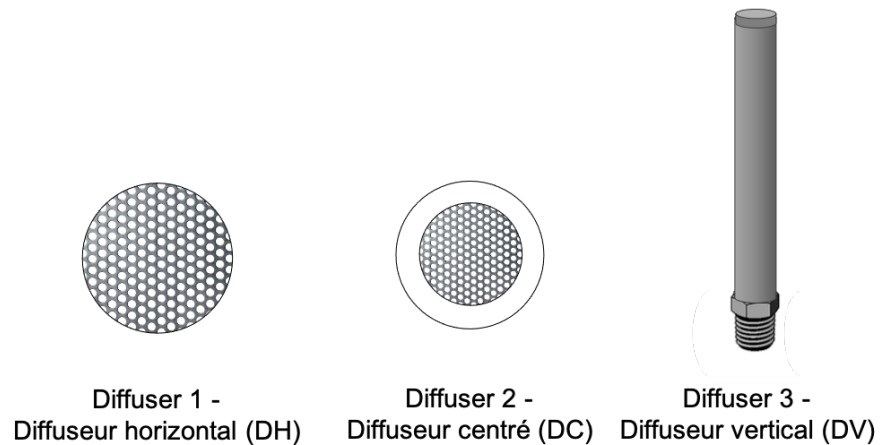


Figure 5.1 Type de diffuseur utilisés dans le lit fixe.

Les résidus avec 26 % et 30 % d'humidité, dont les valeurs sont plus proches des teneurs en eau attendues à la sortie des filtres-presses de la compagnie Rio Tinto et au site d'élimination de résidu ont été utilisés. Le mode opératoire de la carbonatation et les spécifications du réacteur sont les mêmes décrits dans le deuxième article (section 3.2). La Figure 5.2 montre que lorsque les expériences étaient effectuées avec une humidité de 30 %, les pH étaient plus élevés en raison de la plus faible absorption du CO<sub>2</sub>. L'enlèvement du CO<sub>2</sub> était de 8,59 ± 0,28 ; 8,69 ± 0,13 et de 8,23 ± 0,58 mg.g<sup>-1</sup> pour DH, DC et DV respectivement.

Le profil du pH non uniforme au long du lit, observé lors de l'utilisation des trois types de diffuseurs, est une conséquence de l'agglomération du résidu et de la faible porosité du lit de

résidu qui limitait la diffusion du gaz. Théoriquement le diffuseur 2 (DC) devrait améliorer l'efficacité par rapport au diffuseur 1 (DH) en raison de la réduction de l'effet de paroi. Cet effet devrait être réduit davantage avec l'utilisation de diffuseur 3 (DV), mais cet effet n'a pas été observé, notamment lorsque les expériences étaient réalisées avec l'humidité optimale (26 %). Dans ce cas, le pH était le même dans tous les points d'échantillonnage du lit de résidu, montrant que les trois diffuseurs avaient une bonne distribution du gaz, à la condition que le résidu ait une porosité suffisante pour que le gaz se diffuse de façon homogène. Ainsi, l'effet paroi devient négligeable sur l'enlèvement du CO<sub>2</sub> du gaz, car le diamètre des particules introduites dans le réacteur est 25,8 fois plus petit que celui du réacteur que les comporte lorsque l'humidité du résidu était de 26%. Les essais se sont donc poursuivis avec le diffuseur 2, puisqu'il était plus simple à mettre en place. Le diffuseur 3 était souvent colmaté par les fines particules du résidu, ce qui serait un grand inconvénient pour une application industrielle.

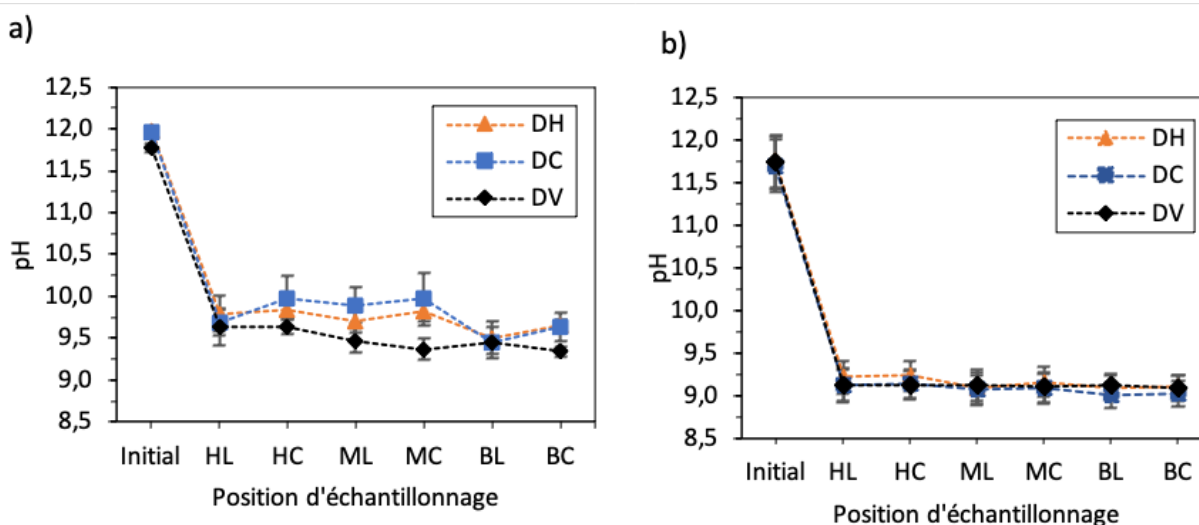


Figure 5.2 Suivi de la diffusion du gaz par la mesure du pH dans le lit de résidu. a) Expériences avec 30 % d'humidité. b) Expériences avec 26 % d'humidité. (masse de 950 g de résidu base sèche, Gaz 10 % CO<sub>2</sub>, débit de 1 L.min<sup>-1</sup>). HL : haut en latérale, HC : haut au centre, ML : milieu en latérale, MC : milieu au centre, BL : base en latérale, BC : base au centre.

## 5.2.2 Obstacles à l'application de la méthode à grande échelle

Dans le cadre de la carbonatation minérale par voie solide, deux exigences peuvent entraver son application à échelle industrielle : la déshydratation des résidus pour atteindre l'humidité de 26 % et la désagrégation du résidu. Dans les travaux laboratoires, le résidu a été déshydraté par évaporation de l'eau (séchage 105 °C). Cependant, à échelle industrielle l'humidité de 26 % doit

être atteinte par l'utilisation de filtre-presse. Des teneurs en humidité de 26 à 29 % en poids étaient obtenues dans les tests de filtration sous pression d'un résidu de bauxite dans l'usine pilote de filtration d'Outotec (Filters) Oy, en Finlande (Kinnarinen et al., 2015). La filtration par filtre-presse offre la possibilité d'obtenir des niveaux de déshydratation très élevés, produisant des gâteaux de résidus déshydratés avec des valeurs d'humidité résiduelle aussi faibles que 15-20 % w/w (Kaswalder et al., 2018).

L'étape de préparation du résidu la plus difficile était la désagrégation. Pendant les tests laboratoire, la désagrégation a été effectuée par pression manuelle sur tamis dont la taille des mailles était de 3,18 mm. Cependant, en raison de l'agglomération des particules, il était très laborieux de faire passer le résidu à travers le tamis. Cette difficulté serait davantage accrue dans le cas d'une application industrielle. Toutefois, l'ajout du CHAC au résidu de bauxite a réduit la taille des particules et l'agrégation du résidu, facilitant le processus de désagrégation sur tamis et réduisant l'effet de l'humidité sur l'absorption du CO<sub>2</sub>. Malgré cela, avant la mise en place de cette méthode, une étude sur les systèmes de désagrégation du résidu serait nécessaire afin que les granules aient une taille similaire à celle utilisée dans cette étude (3 mm) et que la diffusion du gaz dans les pores du lit de résidu soit maximisée. Autrement, l'efficacité finale et la cinétique seront compromises, et la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub> mesurée lors de la mise à l'échelle pourrait être inférieure à celle trouvée dans les tests effectués dans le cadre de cette thèse; ou le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre devrait être prolongé. Un mécanisme de désagrégation sur tamis avec pression mécanique serait une possibilité à explorer lors des prochains travaux.

### **5.2.3 Modification du résidu de bauxite avec l'ajout du CHAC**

En plus du changement de la taille de particules et de l'agrégation du résidu, l'ajout d'un équivalent à 10 % de CaO aux résidus de bauxite à partir du CHAC a augmenté la capacité théorique de séquestration du CO<sub>2</sub> de 98 à 119 kg.t<sup>-1</sup> de résidu sec. Cela représente une augmentation 21,4 %, alors que pendant les tests de carbonatation en lit fixe avec 44 % d'humidité, la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> était augmentée de 562,6 % par rapport au résidu pur (Tableau 4.4) (résidu de bauxite pur = 12,3 ± 1,3 ; résidu de bauxite + CHAC = 81,5 ± 1,5 mg.g<sup>-1</sup>). Cette différence pourrait s'expliquer par le fait qu'après l'ajout du CHAC les échanges ioniques produits entre le sodium et le calcium aidaient à libérer davantage de sodium. Une fois ce métal libre dans le liquide interstitiel, il pourrait participer à la minéralisation du CO<sub>2</sub>, bien

qu'aucune phase minérale de carbonate associée au sodium ne soit identifiée dans les analyses DR-X, probablement en raison de la limite de détection typique de la méthode, qui est de 1 % en poids massique de la phase minéral (EAG, 2022). En effet, la quantité maximale de Na précipité était de seulement 434 mg. Cela représenterait seulement 0,53 % en poids de  $\text{NaHCO}_3$  dans le résidu de bauxite.

L'apport du CHAC qui est constitué principalement d'hydroxyde de calcium permet également d'augmenter la capacité de neutralisation acide, d'après les tests réalisés selon la méthode décrite dans la section 2.2.5.

La Figure 5.3 montre que la capacité de neutralisation acide du résidu de bauxite mélangé au CHAC (BR+CHAC) était augmentée à 2 éq.  $\text{H}^+.\text{kg}^{-1}$  de résidu sec, par rapport à la capacité obtenue auparavant avec le résidu de bauxite pur (BR pur) qui était de 0,8 éq.  $\text{H}^+.\text{kg}^{-1}$ . Néanmoins, pour atteindre un pH similaire à celui obtenu avec le résidu de bauxite pur (7,7), une quantité d'acide de 2,8 éq.  $\text{H}^+.\text{kg}^{-1}$  serait nécessaire. Encore une fois, après la neutralisation à l'acide, le pH ne variait pas significativement avec le vieillissement d'un mois du résidu maintenu dans la solution de  $\text{HNO}_3$ , contrairement à ce qui était observé lors de la neutralisation du résidu par la carbonatation minérale en phase aqueuse et solide. Dans les conditions optimales, le pH du résidu neutralisé avec 10 % de  $\text{CO}_2$  pendant 7 h rebondissait de 8,2 à 9,4 après un mois suite à la neutralisation effectuée par carbonatation. Cependant, la carbonatation minérale du résidu de bauxite mélangé au CHAC permet de neutraliser de l'alcalinité libre du liquide interstitiel du résidu.

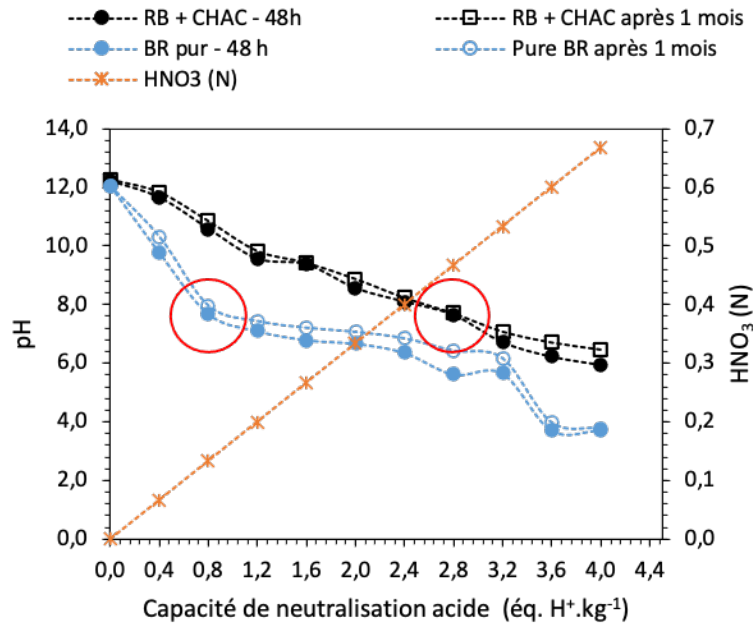


Figure 5.3 Comparaison de la capacité de neutralisation acide du résidu de bauxite pur et mélangé au CHAC.

### 5.3 Approche théorique pour les travaux futurs

#### 5.3.1 Influence de la présence du SO<sub>2</sub> dans le gaz

Plusieurs étapes de la production d'aluminium rejettent du dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) dans l'atmosphère. Les principales sources d'émission de ce gaz sont la calcination du coke de pétrole entrant dans la composition des anodes, la cuisson des anodes ainsi que la consommation de celles-ci dans le procédé d'électrolyse. La teneur en soufre dans le coke de pétrole peut varier entre 2 et 3% (communication RTA). Les émissions de SO<sub>2</sub> au centre de technologie de AP60 de Rio Tinto était de 13,51 kg.t<sup>-1</sup> d'aluminium et 92,09 kg.h<sup>-1</sup> en 2016 (RTA, 2018).

Étant donné que les rejets de gaz du secteur de calcination du coke contiennent du SO<sub>2</sub>, la carbonatation des résidus de bauxite mélangée au CHAC devrait être évaluée pour le traitement des gaz contenant du SO<sub>2</sub> dont les concentrations sont similaires à celles trouvées à la sortie des cheminées de la compagnie Rio Tinto Aluminium. Les concentrations de CO<sub>2</sub> sont de l'ordre de 5 à 6% et celles de SO<sub>2</sub> de l'ordre d'environ 2 000 ppm en amont du système de traitement du SO<sub>2</sub> (désulfuration des gaz) et de 100 ppm en aval.



Malheureusement, cet aspect n'a pas été évalué dans cette étude. Cependant, une approche théorique est présentée dans cette section afin de mettre en évidence l'effet de compétition entre ces deux gaz.

La carbonatation avec 15,5 % de CO<sub>2</sub> et 542 ppm de SO<sub>2</sub> sur un mélange de résidu de bauxite et saumure provenant des puits de pétrole (53 % et 47 % respectivement) a été mise en place aux Etats-Unis. La méthode permet d'éliminer 95,3 % du SO<sub>2</sub> du gaz durant 1 h sous une pression de 400 psi (Soong et al., 2011a). Cependant, les aspects chimiques et l'interférence d'un gaz sur l'absorption d'un autre gaz n'ont pas été abordés.

La présence de SO<sub>2</sub> dans un gaz lors de la carbonatation minérale peut avoir un impact sur la séquestration effective du CO<sub>2</sub>. La dissolution du SO<sub>2</sub> forme de l'acide sulfureux (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) et de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ces acides sont plus forts que l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Ainsi, le SO<sub>2</sub> pourrait présenter un effet dominant sur l'équilibre des espèces chimiques (Halevy et al., 2007).

La comparaison des constantes de solubilité d'Henry du Tableau 1.4 (section 1.7.1.1) montre que le dioxyde de soufre est environ 38 fois plus soluble que le dioxyde de carbone. La haute solubilité du SO<sub>2</sub> est expliquée par le fait que cette molécule possède une paire d'électron libre localisé sur le soufre. Ce doublet d'électrons génère une polarisation de la molécule facilitant l'interaction entre le SO<sub>2</sub> et d'autres molécules polaires comme l'eau. Alors que le CO<sub>2</sub> est une molécule non polaire, mais qui possède une forte polarisation induite au niveau des atomes d'oxygène, car l'oxygène est plus électronégatif que le carbone.

La Figure 5.4 montre la prédominance du carbone et du soufre dans l'eau en fonction du pH et les équilibres entre leurs respectives espèces formées. Le diagramme montre qu'à un pH supérieur à 5, le SO<sub>2</sub> (aq) est complètement convertie en ions bisulfite (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et sulfite (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), alors que le carbone se présente sous forme de CO<sub>2</sub> aqueux et reste l'espèce prédominante jusqu'au pH 6,35. À pH 7,2 les ions HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> sont en équilibre et leurs fractions molaires sont égales. L'équivalent pour la spéciation du carbone se produit seulement à pH 10,3.

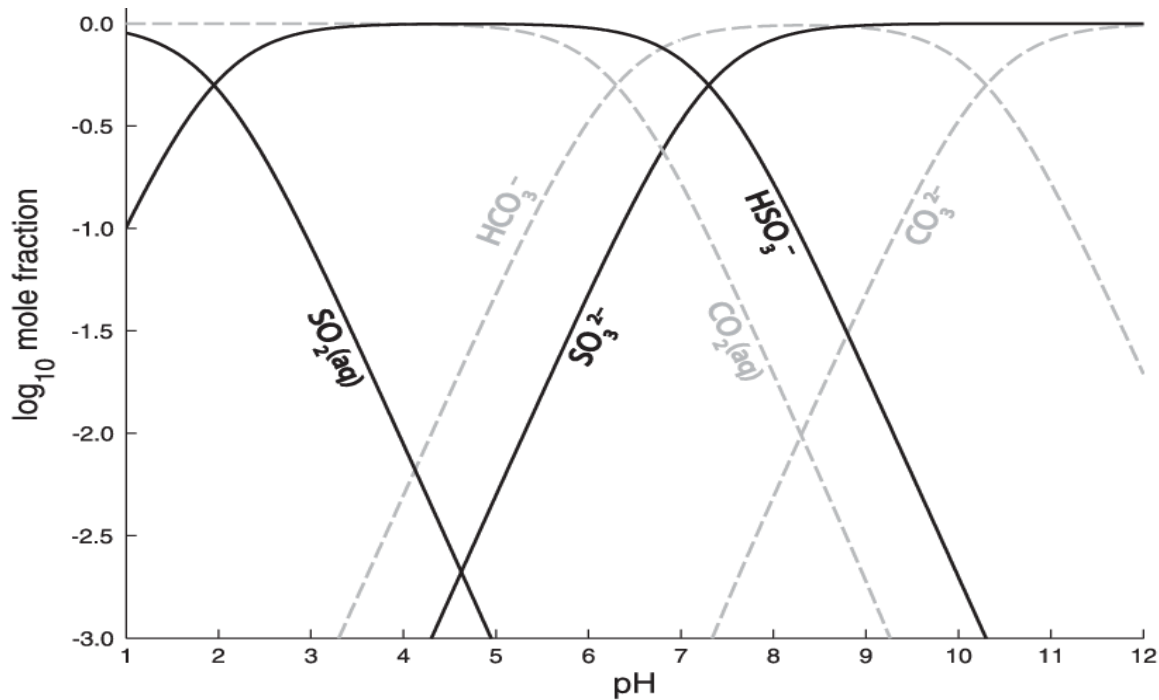


Figure 5.4 Diagramme de prédominance CO<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub> dans l'eau (Halevy et al., 2007).

Une étude géochimique de l'altération de basalte en présence des ions sulfites et carbonates publié par Halevy et al. (2007) a démontré à partir d'un modèle thermodynamique qu'avec un ratio  $p\text{SO}_2/p\text{CO}_2 \geq 5,0 \times 10^{-8}$ , la hannebachite ( $2\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) atteint la saturation à une concentration inférieure en  $\text{Ca}^{2+}$  que la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ). Par conséquent, la disponibilité de  $\text{Ca}^{2+}$  pour la précipitation de la calcite était réduite. Une limitation similaire de la disponibilité de  $\text{Mg}^{2+}$  due à la précipitation de  $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se produit à un ratio  $p\text{SO}_2/p\text{CO}_2 \geq 1,2 \times 10^{-4}$ , empêchant ainsi la précipitation des carbonates de magnésium.

Pour un gaz contenant 200 ppm de SO<sub>2</sub> et 1 % de CO<sub>2</sub>, le ratio  $p\text{SO}_2/p\text{CO}_2$  est de  $2,0 \times 10^{-2}$ , soit 400 000 fois supérieure à la valeur  $5,0 \times 10^{-8}$  mentionné dans l'étude précédente. Ce qui pourrait augmenter davantage la précipitation du CaSO<sub>3</sub>, ou inhiber la formation des ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> nécessaires à la formation des carbonates.

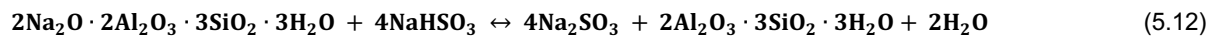
Dans la suspension alcaline, les ions SO<sub>2</sub> aqueux réagissent avec les ions OH<sup>-</sup> et forment l'hydrogénosulfite (HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et le sulfite (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), selon les Équations 5.6 et 5.7 (Yang & Hu, 2012, Zhao & Hu, 2013).



La réaction des ions  $\text{HSO}_3^-$  et  $\text{SO}_3^{2-}$ , avec les métaux alcalins, comme calcium et le magnésium (représentés par  $\text{M}^{2+}$  dans les Équations 5.8 à 5.10) engendre la précipitation de sels de sulfite. En présence d'oxygène les sels de sulfites s'oxydent en sulfates (Leoni & Penco, 2002).



Tout comme pendant la dissolution du  $\text{CO}_2$ , la dissolution du  $\text{SO}_2$  engendre formation d'ions  $\text{H}^+$  et la lixiviation du sodium de la sodalite. Un procédé de désulfuration mise en place à Eurallumina, a permis la dissolution de 70 % de la sodalite avec une absorption de 96 % du  $\text{SO}_2$  à partir d'un gaz contenant 3,5 % de  $\text{SO}_2$  (Leoni & Penco, 2002). Une efficacité similaire (supérieur à 95 % d'absorption du  $\text{SO}_2$ ) a été obtenue à l'usine d'aluminium de Guizhou à Chalco en Chine à partir d'un gaz avec  $150 \text{ mg.m}^{-3}$  de  $\text{SO}_2$  (Chen et al., 2007). Les réactions du  $\text{SO}_2$  avec la sodalite peuvent être présentées comme suit :



Au-delà de la possible interférence du  $\text{SO}_2$  sur l'absorption et la minéralisation du  $\text{CO}_2$ , le  $\text{SO}_2$  pourrait aider à stabiliser le pH à des valeurs plus faibles que celles observées lors de la carbonatation. Ceci serait un effet bénéfique, puisqu'un des principaux facteurs qui empêche la valorisation des résidus de bauxite est leur pH élevé.

L'acidification accrue du résidu de bauxite augmenterait la dissolution de la sodalite et d'autres minéraux alcalins issus du procédé Bayer. Un comportement analogue a été observé par Crandell et al. (2010) et Xu et al. (2004) dans les simulations de la séquestration géologique par la co-injection de CO<sub>2</sub> et de SO<sub>2</sub>. Selon les simulations, la co-injection créerait une zone acide plus grande que lors de l'injection de CO<sub>2</sub> seul. En conséquence, la porosité dans la zone acide augmenterait en raison de la dissolution minérale et réduirait la porosité dans la zone adjacente en raison de la précipitation des sulfates.

### 5.3.2 Effet de la température du gaz sur l'absorption et la minéralisation du CO<sub>2</sub>

Les gaz des alumineries ont une température relativement élevée, qui peut varier selon la saison et le centre d'opération. Par exemple, au niveau du centre d'électrolyse la température du gaz se situe au tour de 375 K, alors qu'au niveau du centre de calcination de l'alumine les températures peuvent atteindre 439 K (RTA, 2018). L'élévation de la température pourrait réduire l'absorption du gaz dans le liquide interstitiel du résidu de bauxite en raison de la réduction de la constante de solubilité des gaz (constante d'Henry).

L'application des termes ( $K_H$ ) exprimés dans le Tableau 1.4 à l'Équation 1.15 (section 1.7.1.1) a permis d'estimer que la constante de dissolution du CO<sub>2</sub> passerait de  $3,40 \times 10^{-4}$  à température ambiante à  $6,51 \times 10^{-5}$  à 375 K et à  $2,56 \times 10^{-5}$  à 439 K. Théoriquement, cela représente une réduction de l'absorption du CO<sub>2</sub> dans l'eau de 5,23 et de 13,29 fois respectivement. Cependant, il faut souligner que le liquide interstitiel du résidu de bauxite est constitué d'anions comme le OH<sup>-</sup>, Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La présence d'un groupe hydroxyle entraîne l'augmentation de la constante d'Henry (Sumon & Henni, 2011). En contrepartie, la solubilité d'un gaz diminue avec l'augmentation de la salinité de l'eau (Sander, 2015). En raison de la présence du sodium dans le liquide et de la variété d'ions solubles, il est difficile d'estimer avec précision l'absorption du CO<sub>2</sub> dans le résidu de bauxite en fonction de la température.

En plus de l'effet sur la solubilité et d'absorption du CO<sub>2</sub>, l'élévation de la température pourrait provoquer un important assèchement du résidu pouvant réduire la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub>. En revanche, la minéralisation des ions carbonates, bicarbonate, sulfates et sulfites pourrait se produire plus rapidement avec l'augmentation de la température.

En conséquence des multiples interactions de ces paramètres, il est impératif d'évaluer l'effet de la température du gaz sur l'étendue des réactions d'absorption et de précipitation lors de la carbonatation par voie solide du résidu de bauxite mélangé au CHAC avant sa mise en place.

## 6 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les résidus de bauxite issus de la production de l'alumine par le procédé Bayer ont été utilisés comme agent de capture et séquestration du CO<sub>2</sub> par la carbonatation minérale. L'identification et l'optimisation des principaux paramètres influençant cette réaction étaient cruciales. Premièrement, la réaction a été menée en phase aqueuse. Dans cette approche, il en sort que la densité de pulpe dicte la cinétique de la réaction et le taux de précipitation des carbonates. Les expériences ont montré que plus la densité de pulpe est élevée, plus la conversion du CO<sub>2</sub> en carbonate est importante, dû à l'augmentation de la saturation des espèces ioniques. En contrepartie, les faibles densités de pulpe avaient montré un taux de lixiviation du sodium plus élevé et une neutralisation plus rapide. Cependant, dans toutes les expériences le pH avait ré-augmenté progressivement pour se stabiliser aux alentours de 10.

La carbonatation en phase aqueuse ne s'est pas avérée faisable pour la séquestration du CO<sub>2</sub> avec le résidu de bauxite, car son application nécessiterait un conditionnement du résidu tel qu'il a été carbonaté, c'est-à-dire, dans une suspension aqueuse. Cela est nécessaire pour assurer la précipitation des carbonates par nucléation hétérogène, dans laquelle le résidu sert de surface de nucléation pour déclencher la précipitation des carbonates.

L'exploration de la carbonatation par voie gaz-solide en lit fixe a permis d'éliminer le besoin de stocker les suspensions et d'améliorer la minéralisation du CO<sub>2</sub>. L'élément le plus important pour la carbonatation des résidus de bauxite par le biais d'une réaction gaz-solide était la teneur en eau dans le résidu, car l'humidité contrôle la diffusion du gaz dans le lit de résidu. Les teneurs en eau entre 20 et 26 % se sont montrées les plus intéressantes pour la diffusion du CO<sub>2</sub>. Dans ces conditions le pH était homogène tout au long du lit de résidu, preuve de la bonne diffusion. Cependant, le rendement final de séquestration de CO<sub>2</sub> (12,04 kg.t<sup>-1</sup> de résidu de bauxite en poids sec) reste trop faible. Cette faible efficacité est principalement attribuée à la faible teneur en calcium et magnésium dans le résidu de bauxite.

Pour améliorer la capacité de séquestration de CO<sub>2</sub>, dans un dernier temps, un apport de calcium par l'introduction de deux amendements calciques a été réalisé. Cet apport en calcium a effectivement amélioré la capacité de séquestration du CO<sub>2</sub> en minéralisant les ions carbonates et bicarbonates qui avant restaient solubles dans le liquide interstitiel du résidu. Parmi les deux amendements étudiés, les Poussières de four à chaux (LKD) et le résidu du procédé de désulfurisation Chaux hydratée aqua-catalysée (CHAC), le CHAC permettait une meilleure capacité d'absorption et de minéralisation du CO<sub>2</sub>, malgré la précaution de fournir la même

quantité d'oxyde de calcium dans les deux cas. Ces matériaux engendrent une modification du résidu de bauxite par la formation de silicate et d'aluminate de calcium hydratés. La formation des hydrates dans le résidu de bauxite permet d'augmenter la taille des particules du résidu et de modifier la limite de plasticité du résidu. C'est-à-dire, la teneur en eau, à laquelle le résidu mélangé à l'eau, laisse de se comporter comme une pulpe argileuse et dévient solide. Cette altération était mise en évidence par le changement d'une pulpe dense à l'état solide après l'ajout des deux amendements calciques. Ainsi, le résidu devient friable et assez désagrégé à une teneur d'humidité près de deux fois supérieure à celle nécessaire pour former un lit poreux avec le résidu de bauxite pur. En conséquence de ces changements, l'effet de l'humidité est devenu non remarquable sur l'absorption du CO<sub>2</sub>, réduisant l'exigence d'atteindre une humidité de 26 % en poids pour obtenir un bon fonctionnement de la carbonatation.

La capacité de carbonatation maximale obtenue avec l'ajout de 0,19 g de CHAC.g<sup>-1</sup> de résidu de bauxite sec était de 72,69 kg de CO<sub>2</sub>.t<sup>-1</sup> de résidu avec un gaz contenant 10 % de CO<sub>2</sub>, un résidu à 44 % d'humidité et un temps de réaction de 7 heures. Cependant, les expériences menées avec différentes concentrations de gaz ont révélé que ce rendement était affaibli lors de la carbonatation avec des gaz plus dilués.

La carbonatation de 1,05 Mt.an<sup>-1</sup> de résidu de bauxite nécessiterait 196 kt.an<sup>-1</sup> de CHAC pour séquestrer 76,33 kt de CO<sub>2</sub>.an<sup>-1</sup>. Cependant, la production de CHAC par la désulfuration des gaz chez Rio Tinto n'est pas suffisante pour traiter la totalité du résidu de bauxite à un ratio CHAC/RB de 0,19 t.t<sup>-1</sup>. La production de cet amendement se limite 15 kt.an<sup>-1</sup>, permettant la séquestration de 5,84 kt de CO<sub>2</sub> par an au Québec.

Au-delà de la séquestration du CO<sub>2</sub>, la carbonatation du résidu de bauxite mélangé au CHAC a permis de réduire l'alcalinité libre dans liquide interstitiel du résidu de 95 %, malgré le rebond du pH de 8,2 à 9,4 après les expériences avec 10 % de CO<sub>2</sub>.

Bien que la réalisation de ce projet ait démontré que le résidu de bauxite mélangé au CHAC puisse effectivement contribuer à réduire les émissions de CO<sub>2</sub> de la production d'aluminium au Québec, il reste beaucoup de travail à explorer avant la mise en place du procédé de carbonatation à échelle industrielle. Les principaux aspects qui méritent une attention particulière et qui devraient être investigués sont :

- Le mode de désagrégation du résidu pour une application du mélange RB + CHAC dans la carbonatation minérale par voie gaz-solide ;

- La possibilité d'initier l'injection du gaz riche en CO<sub>2</sub> pendant l'homogénéisation du mélange RB + CHAC, soit avant le durcissement du résidu ;
- L'interférence de la présence du SO<sub>2</sub> dans le gaz sur l'absorption et la minéralisation du CO<sub>2</sub> ;
- L'effet de la température et de l'humidité relative du gaz sur l'absorption et la minéralisation du CO<sub>2</sub> et du SO<sub>2</sub> en tenant compte des variations saisonnières ;
- La possibilité d'utiliser la chaux hydratée dans le résidu de bauxite à la place du CHAC. Cette stratégie pourrait éliminer la nécessité d'avoir deux procédés distincts pour la désulfuration et la décarbonatation des gaz ;
- L'analyse du bilan de GES et le bilan économique pour évaluer la faisabilité de l'application de la méthode développée.

## BIBLIOGRAPHIE

- AAC (2018a) *GHG emissions intensity among the world's lowest. Aluminium Association of Canada* [https://aac.metrio.net/indicators/environnement/emissions/emissions\\_ges](https://aac.metrio.net/indicators/environnement/emissions/emissions_ges)
- AAC (2018b) Primary Aluminium production - Canada. Aluminium Association of Canada.
- Ahn J-W & Yoo K-S (2009) The Solidification of CO<sub>2</sub> by Using Waste Cement and Inorganic Waste By-Products. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling* 18(3):3-10.
- Alamdari H (2017) Aluminium production process: Challenges and opportunities. 7(4):133.
- Amano H, Nakayama N, Puxley D, Chamberlain D, M. & Stewart F (1997) Improved process for separating red mud in production of alumina from bauxite. Édité Limited Al (WO1993013017A1, Canada).
- Arachchige US, Dinesh K & Morten C (2014) Simulation of carbon dioxide capture for aluminium production process. *International Journal of Modeling and Optimization* 4(1):43-50.
- Archambo M & Kawatra S (2020) Red mud: Fundamentals and new avenues for utilization. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 42:1-24.
- Authier-Martin M, Forte G, Ostap S & See J (2001) The mineralogy of bauxite for producing smelter-grade alumina. *JOM* 53(12):36-40.
- Avotins PV, Ryles RG & Flieg G (1998) Concentration of solids by flocculating in the Bayer process. (US5853677A).
- Ball JW & Nordstrom DK (1991) User's manual for wateo4f, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Denver, Colorado).
- Ball JW, Nordstrom DK & Survey G (1991) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters.
- BAPE (2011) Projet de construction de l'usine AP50 du complexe Jonquière à Saguenay. Bureau d'audiences publiques sur l'environnement. Rapport 274, Québec, 108p.
- Beaulieu C (2017) Réaction de Squestration du CO<sub>2</sub> à la Cheminée dans l'Industrie du Fer par Carbonatation Minérale de Résidus Miniers avec Utilisation d'Acide Pour Amorcer la Dissolution du Fer. Mémoire de maîtrise en Science de la Terre, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, QC, Canada, 133p.
- Bhanage BM & Arai M (2014) *Transformation and utilization of carbon dioxide*. Springer,
- Blais R (2016) La bauxite et ses résidus. Centre de recherche sur le développement territorial. Québec, 22 p.
- Bobicki ER, Liu Q, Xu Z & Zeng H (2012) Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science* 38(2):302-320.
- Bodéan F, Bailly L, Piantone P, Seron A & Touzé S (2006) Carbonatation minérale – Potentiels in et ex-situ, analyse bilantielle et expérimentations en laboratoire. Rapport BRGM RP54781-FR.45 p.
- Bonenfant D, Kharoune L, Sauvé S, Hausler R, Niquette P, Mimeault M & Kharoune M (2008) CO<sub>2</sub> sequestration by aqueous red mud carbonation at ambient pressure and temperature. *Ind Eng Chem Res* 47(20):7617-7622.
- Braga P, Lemos F, dos Santos R, Nascimento C & França S (2018) Use of Bauxite Residue (Red Mud) as CO<sub>2</sub> Absorbent. *5e international seminar on Tailings management*. (Santiago de Chile, Chile).
- Brezonik PL & Arnold WA (2011) *Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems*. Oxford university press,
- Brunori C, Cremisini C, Massanisso P, Pinto V & Torricelli L (2005) Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *J Hazard Mater* 117(1):55-63.



- CCVD (2016) Protéger la zone tampon au cœur de Saguenay : Vaudreuil au-delà de 2022 de Rio Tinto s'adressant à la Ville de Saguenay. *Comité de Citoyens pour un Vaudreuil Durable (CVD)*:62p.
- Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (2015a) Détermination de la capacité de neutralisation des résidus solides, MA. 110 – C. neu. 1.0, Rév. 5, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2015, 11 p.
- Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (2015b) Détermination de la capacité de neutralisation des résidus solides, MA. 110 – C. neu. 1.0, Rév. 5, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec. 11 p.
- Chen H, Wang G, Xu Y, Chen Z & Yin F (2016) Green process for supercritical water oxidation of sewage sludge with red mud as CO<sub>2</sub> absorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(3):3065-3074.
- Chen Y, LI J-q, HUANG F, ZHOU J, ZHOU D-f & LIU W (2007) The performance research on absorbing SO<sub>2</sub> waste gas with Bayer red mud. *Journal of Guizhou University of Technology (Natural Science Edition)* 36(4):30-32.
- Chiang P-C & Pan S-Y (2017) Carbonation Mechanisms and Modelling. *Carbon Dioxide Mineralization and Utilization*, Chiang P-C & Pan S-Y (Édit.) Springer Singapore, Singapore10.1007/978-981-10-3268-4\_7. p 127-158.
- Chisti Y (2007) Biodiesel from microalgae. *Biotechnology advances* 25(3):294-306.
- Cho JS, Kim SM, Chun HD, Han GW & Lee CH (2011) Carbon dioxide capture with accelerated carbonation of industrial combustion waste. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* 2(1):60-65.
- Clark MW, Johnston M & Reichelt-Brushett AJ (2015) Comparison of several different neutralisations to a bauxite refinery residue: Potential effectiveness environmental ameliorants. *Appl Geochem* 56(Supplement C):1-10.
- Cooling D, Hay P & Guilfoyle L (2002) Carbonation of bauxite residue. *Proceedings of the 6th international alumina quality workshop*. AQW Inc.: Brisbane, p 185-190.
- Crandell LE, Ellis BR & Peters CA (2010) Dissolution Potential of SO<sub>2</sub> Co-Injected with CO<sub>2</sub> in Geologic Sequestration. *Environ Sci Technol* 44(1):349-355.
- Cuéllar-Franca RM & Azapagic A (2015) Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 9:82-102.
- Delisle A & Boileau A (2016) Rapport de consultation publique sur le projet Vaudreuil au-delà de 2022. Rio Tinto. 101p.
- Dentoni V, Grosso B & Massacci G (2014) Environmental sustainability of the Alumina industry in Western Europe. *Sustainability* 6(12):9477-9493.
- Dhir RK, Ghataora GS & Lynn CJ (2017) 4 - Sewage Sludge Ash Characteristics. *Sustainable Construction Materials*, Dhir RK, Ghataora GS & Lynn CJ (Édit.) Woodhead Publishing, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100987-1.00004-4>. p 69-110.
- Dilmore R, Lu P, Allen D, Soong Y, Hedges S, Fu JK, Dobbs CL, Degalbo A & Zhu C (2008) Sequestration of CO<sub>2</sub> in Mixtures of Bauxite Residue and Saline Wastewater. *Energy & Fuels* 22(1):343-353.
- DOE (2008) Carbon Cycling and Biosequestration Integrating Biology and Climate Through Systems Science. *U.S. Department of Energy Office of Science Office of Biological and Environmental Research* (Carbon Cycling and Biosequestration Workshop Report: <http://genomicsgsl.energy.gov/carboncycle/>).
- Droubi A, Fritz B & Tardy Y (1976) Equilibres entre minéraux et solutions. Programmes de calcul appliqués à la prédiction de la salure des sols et des doses optimales d'irrigation. *Cah. ORSTOM, Série Pédol* 14:13-38.

- EAG L (2022) Diffraction des rayons X Services XRD. <https://www.eag.com/fr/techniques/spectroscopy/x-ray-diffraction-xrd-services/> (Consulté le 26 février 2022).
- El-Naas MH, El Gamal M, Hameedi S & Mohamed A-MO (2015) CO<sub>2</sub> sequestration using accelerated gas-solid carbonation of pre-treated EAF steel-making bag house dust. *J Environ Manage* 156:218-224.
- Enick RM, Beckman EJ, Shi C, Xu J & Chordia L (2001) Remediation of Metal-Bearing Aqueous Waste Streams via Direct Carbonation. *Energy & Fuels* 15(2):256-262.
- Environnement Canada (2017) Indicateurs canadiens de durabilité de l'environnement : Émissions de gaz à effet de serre à l'échelle mondiale. *Environnement et Changement climatique Canada*. Disponible à : [www.ec.gc.ca/indicateurs-indicators/default.asp?lang=Fr&n=54C061B5-1](http://www.ec.gc.ca/indicateurs-indicators/default.asp?lang=Fr&n=54C061B5-1).
- Environnement Canada (2018) Aperçu des émissions déclarées pour 2016 : Programme de déclaration des gaz à effet de serre par les installations. *Environnement et Changement climatique Canada*:22p.
- Evans K (2016) The History, Challenges, and New Developments in the Management and Use of Bauxite Residue. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2(4):316-331.
- Ewais EMM, Khalil NM, Amin MS, Ahmed YMZ & Barakat MA (2009) Utilization of aluminum sludge and aluminum slag (dross) for the manufacture of calcium aluminate cement. *Ceramics International* 35(8):3381-3388.
- Fernández Bertos M, Simons SJR, Hills CD & Carey PJ (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO<sub>2</sub>. *J Hazard Mater* 112(3):193-205.
- Feron PHM & Hendriks CA (2005) CO<sub>2</sub> Capture Process Principles and Costs. *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* 60(3):451-459.
- Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, Mcllvried H & Srivastava RD (2008) Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—the US Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *Int J Greenh Gas Con* 2(1):9-20.
- Firoozi AA, Guney Olgun C, Firoozi AA & Baghini MS (2017) Fundamentals of soil stabilization. *International Journal of Geo-Engineering* 8(1):26.
- Flieg G, Cole R, Thomason R & Bair P (1999) Concentration of solids in the Bayer process. (US5951955A).
- Gautam M, Pandey B & Agrawal M (2018) Carbon Footprint of Aluminum Production: Emissions and Mitigation. *Environmental Carbon Footprints*, Elsevier. p 197-228.
- GCC GCC (2019) Rio Tinto commissions bauxite residue filter presses at alumina refinery in Québec; 17 minutes vs. 3 years - Green Car Congress. <https://www.greencarcongress.com/2019/10/20191025-riotinto.html> 19 february 2021.
- GCCSI (2011) Accelerating the uptake of CCS : Industrial use of captured carbon dioxide. *Global Carbon Capture and Storage (CCS) and Institute Parsons brinckerhoff*:279p.
- Ghacham AB, Cecchi E, Pasquier L-C, Blais J-F & Mercier G (2015) CO<sub>2</sub> sequestration using waste concrete and anorthosite tailings by direct mineral carbonation in gas–solid–liquid and gas–solid routes. *J Environ Manage* 163:70-77.
- Goharrizi AS & Abolpour B (2014) Modeling an industrial sodium bicarbonate bubble column reactor. *Applied Petrochemical Research* 4(2):235-245.
- Gomes HI, Mayes WM, Rogerson M, Stewart DI & Burke IT (2016) Alkaline residues and the environment: a review of impacts, management practices and opportunities. *Journal of Cleaner Production* 112:3571-3582.
- Gouvernement du Québec (2020) Plan pour une économie verte 2030. Politique-cadre d'électrification et de lutte contre les changements climatiques. Bibliothèque et Archives nationales du Québec. 128 p.

- Gouvernement of Québec (2015) The Québec aluminium development strategy 2015-2025. *Gouvernement of Québec*. Available in: [economie.gouv.qc.ca/aluminiumstrategy](http://economie.gouv.qc.ca/aluminiumstrategy).
- Gräfe M, Power G & Klauber C (2011) Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy* 108(1):60-79.
- Guggenheim S & Martin R (1995) Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals* 43(2):255-256.
- Guilfoyle L, Hay P & Cooling D (2005) Use of flue gas for carbonation of bauxite residue. *Proceedings of the 7th International Alumina Quality Workshop*. AQW Inc.: Perth, p 218-220.
- Habashi F (1995) Bayer's process for alumina production: a historical perspective. *Bull. Hist. Chem* 17(18):15-19.
- Halevy I, Zuber MT & Schrag DP (2007) A sulfur dioxide climate feedback on early Mars. *Science* 318(5858):1903-1907.
- Han Y-S, Ji S, Lee P-K & Oh C (2017) Bauxite residue neutralization with simultaneous mineral carbonation using atmospheric CO<sub>2</sub>. *J Hazard Mater* 326(Supplement C):87-93.
- Hanahan C, McConchie D, Pohl J, Creelman R, Clark M & Stocksiek C (2004) Chemistry of seawater neutralization of bauxite refinery residues (red mud). *Environmental Engineering Science* 21(2):125-138.
- Higgins D, Curtin T, Burke I & Courtney R (2018) The potential for constructed wetland mechanisms to treat alkaline bauxite residue leachate: carbonation and precipitate characterisation. *Environ Sci Pollut Res* 25(29):29451-29458.
- Hills CD, Tripathi N & Carey PJ (2020) Mineralization Technology for Carbon Capture, Utilization, and Storage. *Frontiers in Energy Research* 8(142).
- Hiralal IDK (1997) Process for the precipitation of aluminum trihydroxide from a supersaturated sodium aluminate solution. (US5690700A).
- Hudson L (1987) Alumina production. *John Wiley and Sons, Production of Aluminium and Alumina*:11-46.
- Huijgen WJJ, Comans RNJ & Witkamp G-J (2007) Cost evaluation of CO<sub>2</sub> sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Convers Manage* 48(7):1923-1935.
- Huijgen WJJ, Ruijg GJ, Comans RNJ & Witkamp GJ (2006) Energy consumption and net CO<sub>2</sub> sequestration of aqueous mineral carbonation. *Ind Eng Chem Res* 45(26):9184-9194.
- Huijgen WJJ, Witkamp G-J & Comans RNJ (2005) Mineral CO<sub>2</sub> Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environ Sci Technol* 39(24):9676-9682.
- IAI (2015) Bauxite residue management : best practice. *European Aluminium, International Aluminium Institute*:31p.
- IAI (2020a) GHG Emissions Data for the Aluminium Sector (2005-2019). *International Aluminium Institute*. <https://www.world-aluminium.org/publications/>.
- IAI (2020b) Technology roadmap : Maximising the use of bauxite residue in cement. . *International aluminium institute, 1st edition, 38p.* [www.world-aluminium.org/XorIMq](http://www.world-aluminium.org/XorIMq).
- IAI (2021a) Greenhouse Gas Emissions - Primary Aluminium - International Aluminium Institute. Available in : <https://international-aluminium.org/statistics/greenhouse-gas-emissions-intensity-primary-aluminium/>. consulted 9 decembre 2021.
- IAI (2021b) World Aluminium — Primary Aluminium Production. International Aluminium Institute. Available in : <https://www.world-aluminium.org/statistics/>. (Consulté 15 mai 2021).
- IPCC (2015) Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change. Part of the Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Cambridge University Press* 3:161p.
- IPCC (2018) Global Warming of 1.5°C. *Intergovernmental Panel on Climate Change* (Summary approved by Working Groups I, II and III of the IPCC and accepted in the 48th Session of the IPCC, Incheon, Republic of Korea, 6 October 2018.):34p.

- James R, Kamruzzaman A, Haque A & Wilkinson A (2008) Behaviour of lime–slag-treated clay. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Ground Improvement* 161(4):207-216.
- Jenkins H & Thakur K (1979) Reappraisal of thermochemical radii for complex ions. *Journal of Chemical Education* 56(9):576.
- Johnston M, Clark M, McMahon P & Ward N (2010a) Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. *J Hazard Mater* 182(1-3):710-715.
- Johnston M, Clark MW, McMahon P & Ward N (2010b) Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. *J Hazard Mater* 182(1):710-715.
- Jones G, Joshi G, Clark M & McConchie D (2006) Carbon capture and the aluminium industry: preliminary studies. *Environmental Chemistry* 3(4):297-303.
- Kashefi K, Pardakhti A, Shafiepour M & Hemmati A (2020) Process optimization for integrated mineralization of carbon dioxide and metal recovery of red mud. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(2):103638.
- Kaswalder F, Cavalli D, Hawkey A & Paglianti A (2018) Tailings dewatering by pressure filtration: process optimisation and design criteria. *Proceedings of the 21st International Seminar on Paste and Thickened Tailings*. Australian Centre for Geomechanics, p 427-438.
- Kaußen FM & Friedrich B (2018) Phase characterization and thermochemical simulation of (landfilled) bauxite residue (“red mud”) in different alkaline processes optimized for aluminum recovery. *Hydrometallurgy* 176:49-61.
- Khaitan S, Dzombak DA & Lowry GV (2009a) Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue. *Environmental Engineering Science* 26(5):873-881.
- Khaitan S, Dzombak DA & Lowry GV (2009b) Mechanisms of Neutralization of Bauxite Residue by Carbon Dioxide. *Journal of Environmental Engineering* 135(6):433-438.
- Kinnarinen T, Lubieniecki B, Holliday L, Helsto J-J & Häkkinen A (2015) Enabling safe dry cake disposal of bauxite residue by deliquoring and washing with a membrane filter press. *Waste Management & Research* 33(3):258-266.
- Kirwan LJ, Hartshorn A, McMonagle JB, Fleming L & Funnell D (2013) Chemistry of bauxite residue neutralisation and aspects to implementation. *Int J Miner Process* 119(Supplement C):40-50.
- Klauber C, Gräfe M & Power G (2011) Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy* 108(1):11-32.
- Kong X, Guo Y, Xue S, Hartley W, Wu C, Ye Y & Cheng Q (2017a) Natural evolution of alkaline characteristics in bauxite residue. *Journal of Cleaner Production* 143:224-230.
- Kong X, Li M, Xue S, Hartley W, Chen C, Wu C, Li X & Li Y (2017b) Acid transformation of bauxite residue: Conversion of its alkaline characteristics. *J Hazard Mater* 324:382-390.
- Kuntikana G, Syed S, Singh DN, Pandit SS & Kapuri N (2021) Amelioration of Bauxite Residues by Sequential Slurry Carbonation. *Materials Performance and Characterization* 10(1):391-408.
- Kvande H (2011) Production of primary aluminium. *Fundamentals of aluminium metallurgy : Production, processing and applications*, Lumley R (Édit.) Woodhead Publishing Limited, India. p 49-69.
- Kwon S (2011) *Mineralization for CO<sub>2</sub> sequestration using olivine sorbent in the presence of water vapor*. (Georgia Institute of Technology).
- Lackner KS, Butt DP & Wendt CH (1997) Progress on binding CO<sub>2</sub> in mineral substrates. *Energ Convers Manage* 38:S259-S264.
- Lassagne O, Gosselin L, Désilets M & Iliuta MC (2013) Techno-economic study of CO<sub>2</sub> capture for aluminum primary production for different electrolytic cell ventilation rates. *Chem Eng J* 230:338-350.
- LégisQuébec (2021) Q-2, r. 32 : Règlement sur les matières dangereuses. Loi sur la qualité de l'environnement. Éditeur officiel du Québec (Publications du Québec, Québec), 68 p.

- Leoni F & Penco C (2002) Bauxite residue desulphurisation system (BRDS) at Eurallumina. *Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop*. AQW Inc.: Brisbane, p 162-167.
- Li J & Hitch M (2016) Carbon dioxide adsorption isotherm study on mine waste for integrated CO<sub>2</sub> capture and sequestration processes. *Powder Technology* 291:408-413.
- Li X, Bertos MF, Hills CD, Carey PJ & Simon S (2007) Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes. *Waste management* 27(9):1200-1206.
- Lippens B & De Boer J (1964) Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction. *Acta Crystallographica* 17(10):1312-1321.
- Liu W, Su S, Xu K, Chen Q, Xu J, Sun Z, Wang Y, Hu S, Wang X, Xue Y & Xiang J (2018) CO<sub>2</sub> sequestration by direct gas–solid carbonation of fly ash with steam addition. *Journal of Cleaner Production* 178:98-107.
- Lothenbach B & Nonat A (2015) Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research* 78:57-70.
- Maltais J-N, Gaudreault C, Bernier J, Leclerc S & Ross J (2016) Development, Proof of Concept and Industrial Pilot of the New Chac Scrubbing Technology: An Innovative and Efficient Way to Scrub Sulfur Dioxide. *Light Metals 2016*, Springer. p 473-478.
- Massola CP, Chaves AP, Lima JRB & Andrade CF (2009) Separation of silica from bauxite via froth flotation. *Miner Eng* 22(4):315-318.
- Mathisen A, Sørensen H, Eldrup N, Skagestad R, Melaaen M & Müller GI (2014) Cost optimised CO<sub>2</sub> capture from aluminium production. *Energy Procedia* 51:184-190.
- Mazzella A, Errico M & Spiga D (2016) CO<sub>2</sub> uptake capacity of coal fly ash: Influence of pressure and temperature on direct gas-solid carbonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4(4, Part A):4120-4128.
- McConchie D, Clark M & Davies-McConchie F (2002) New strategies for the management of bauxite refinery residues (red mud). *Proceedings of the 6th international alumina quality workshop*. (Brisbane, Australia, 8-13 September, 2002), Workshop T (Édit.), p 327-332.
- MDDELCC (2020) *Inventaire québécois des émissions de gaz à effet de serre en 2018 et leur évolution depuis 1990*. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Gouvernement du Québec. Bibliothèque et Archives nationales du Québec, Québec, Canada.
- MDDELCC (2021) *Les gaz à effet de serre*. Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, <https://www.environnement.gouv.qc.ca/air/questce-ges.htm>, (Consulté le 20 mars 2021)
- Menzies N, Fulton I & Morrell W (2004) Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation. *Journal of Environmental quality* 33(5):1877-1884.
- Metson J (2011) 2 - Production of alumina. *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, Lumley R (Édit.) Woodhead Publishing, <https://doi.org/10.1533/9780857090256.1.23>, p 23-48.
- Metz B, Davidson O & De Coninck H (2005a) *Carbon dioxide capture and storage: special report of the intergovernmental panel on climate change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 442 p
- Metz B, Davidson O, De Coninck H, Loos M & Meyer L (2005b) Piégeage et stockage du dioxyde de carbone. (Rapport du groupe de travail du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat. ISBN).
- Moreno Correia MJ (2018) *Optimisation de la précipitation des carbonates de magnésium pour l'application dans un procédé de séquestration de CO<sub>2</sub> par carbonatation minérale de la serpentine*. (Mémoire de maîtrise de Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique).

- Moreno-Maroto JM & Alonso-Azcárate J (2018) What is clay? A new definition of “clay” based on plasticity and its impact on the most widespread soil classification systems. *Applied Clay Science* 161:57-63.
- Mucsi G, Halyag N, Kurusta T & Kristály F (2021) Control of Carbon Dioxide Sequestration by Mechanical Activation of Red Mud. *Waste and Biomass Valorization* 10.1007/s12649-021-01466-2.
- Neeraj & Yadav S (2020) Carbon storage by mineral carbonation and industrial applications of CO<sub>2</sub>. *Materials Science for Energy Technologies* 3:494-500.
- Negrão LBA & Costa MLd (2021) Mineralogy and geochemistry of a bauxite-bearing lateritic profile supporting the identification of its parent rocks in the domain of the huge Carajás iron deposits, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 108:103164.
- Nguyen TTN & Lee MS (2019) Speciation of alumina in aqueous solution and its interaction with silicate ion. *Geosystem Engineering* 22(4):232-238.
- Olajire AA (2013) A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO<sub>2</sub>. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109(0):364-392.
- Olysyh L, Vigasina M, Melchakova L, Ogorodova L, Pekov I & Chukanov N (2011) Thermal evolution and thermochemistry of the cancrinite-group carbonate-oxalate mineral. *Geochemistry International* 49(7):731.
- OMM (2017) Bulletin de l'OMM sur les gaz à effet de serre :Bilan des gaz à effet de serre présents dans l'atmosphère, d'après les observations effectuées à l'échelle du globe en 2016. *Organisation météorologique mondiale (Genève) et Centre mondial de données relatives aux gaz à effet de serre (Tokyo)*.
- OSHA (2016) Hazard Classification Guidance for Manufacturers, Importers, and Employers. Occupational Safety and Health Administration U.S. Department of Labor. United States, 432p.
- Ostap S (1986) Control of Silica in the Bayer Process Used for Alumina Production. *Canadian Metallurgical Quarterly* 25(2):101-106.
- Palmer SJ & Frost RL (2009) Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques. *Journal of materials science* 44(1):55-63.
- Pan S-Y, Chang EE & Chiang P-C (2012) CO<sub>2</sub> Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications. *Aerosol and Air Quality Research* 12:770–791.
- Pan S-Y, Ling T-C, Park A-HA & Chiang P-C (2018) An overview: Reaction mechanisms and modelling of CO<sub>2</sub> utilization via mineralization. *Aerosol and Air Quality Research* 18(4):829-848.
- Parkhurst DL & Appelo CAJ (2013) Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3— A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. *U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>*.
- Pasquier LC, Mercier G, Blais JF, Cecchi E & Kentish S (2014) Parameters optimization for direct flue gas CO<sub>2</sub> capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Appl Geochem* 50(0):66-73.
- Povar I & Spinu O (2014) The role of hydroxy aluminium sulfate minerals in controlling Al<sup>3+</sup> concentration and speciation in acidic soils. *Open Chemistry* 12(8):877-885.
- Power G, Gräfe M & Klauber C (2011) Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy* 108(1):33-45.
- Prasad S (2000) Studies on the Hall-Heroult aluminum electrowinning process. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 11(3):245-251.
- Prusinski JR & Bhattacharja S (1999) Effectiveness of Portland cement and lime in stabilizing clay soils. *Transportation research record* 1652(1):215-227.

- Rai S, Wasewar K & Agnihotri A (2017a) Treatment of alumina refinery waste (red mud) through neutralization techniques: A review. *Waste Management & Research* 35(6):563-580.
- Rai S, Wasewar K, Mukhopadhyay J, Yoo CK & Uslu H (2012) Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. *Archives of Environmental Science* 6:13-33.
- Rai S, Wasewar KL & Agnihotri A (2017b) Treatment of alumina refinery waste (red mud) through neutralization techniques: A review. *Waste Management & Research* 35(6):563-580.
- Rai SB, Wasewar KL, Mishra R, Mahindran P, Chaddha M, Mukhopadhyay J & Yoo C (2013) Sequestration of carbon dioxide in red mud. *Desalination and Water Treatment* 51(10-12):2185-2192.
- Reddy PS, Reddy NG, Serjun VZ, Mohanty B, Das SK, Reddy KR & Rao BH (2021) Properties and assessment of applications of red mud (bauxite residue): current status and research needs. *Waste and Biomass Valorization* 12:1185-1217.
- Rehman A & Park S-J (2019) Tunable nitrogen-doped microporous carbons: Delineating the role of optimum pore size for enhanced CO<sub>2</sub> adsorption. *Chem Eng J* 362:731-742.
- Renforth P (2019) The negative emission potential of alkaline materials. *Nature Communications* 10(1):1401.
- Revathy TR, Palanivelu K & Ramachandran A (2017) Sequestration of carbon dioxide by red mud through direct mineral carbonation at room temperature. *International Journal of Global Warming* 11(1):23-37.
- Revathy TR, Ramachandran A & Palanivelu K (2021) Sequestration of CO<sub>2</sub> by red mud with flue gas using response surface methodology. *Carbon Management*:1-13.
- Rivera RM, Ounoughene G, Borra CR, Binnemans K & Van Gerven T (2017) Neutralisation of bauxite residue by carbon dioxide prior to acidic leaching for metal recovery. *Miner Eng* 112(Supplement C):92-102.
- Romanov V, Soong Y, Carney C, Rush GE, Nielsen B & O'Connor W (2015) Mineralization of Carbon Dioxide: A Literature Review. *ChemBioEng Reviews* 2(4):231-256.
- Rothenberg A, Flieg G & Cole R (1997) Reduction of impurities in bayer process alumina trihydrate. (US5665244A).
- Rousseaux J-M, Pignol G & Magnan Y (2010) Bayer process for production of alumina trihydrate, the said improvement relating to separation of aluminate liquor and insoluble residues. (Google Patents).
- RTA (2015a) Rapport de développement durable pour le Québec. Rio Tinto Aluminium, Québec, Canada.
- RTA (2015b) Rio Tinto Alcan et le Saguenay–Lac-Saint-Jean : un partenariat tourné vers l'avenir. Mémoire de Rio Tinto Alcan au Sommet économique régional 2015, Saguenay–Lac-Saint-Jean, Québec, Canada.
- RTA (2018) Centre technologique AP60. Addenda A. Réponses aux questions et commentaires pour la modification du décret numéro 946-2011 du 14 septembre 2011 concernant la délivrance d'un certificat d'autorisation à Rio Tinto Alcan inc. pour le projet de construction de l'usine AP60 du Complexe Jonquière sur le territoire de la ville de Saguenay. <https://www.ree.environnement.gouv.qc.ca/index.asp> (Consulté le 24 juillet 2021).
- Saevarsdottir G, Kvannd H & Welch B (2020) Correction to: Aluminum Production in the Times of Climate Change: The Global Challenge to Reduce the Carbon Footprint and Prevent Carbon Leakage. *JOM* 72.
- Sahu RC, Patel RK & Ray BC (2010) Neutralization of red mud using CO<sub>2</sub> sequestration cycle. *J Hazard Mater* 179(1):28-34.
- Sander R (2015) Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15(8):4399-4981.
- Sanna A, Uibu M, Caramanna G, Kuusik R & Maroto-Valer M (2014) A review of mineral carbonation technologies to sequester CO<sub>2</sub>. *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 serpentine for CO<sub>2</sub> mineral sequestration. *Miner Eng* 49(0):135-144.
- Santos RM, Verbeeck W, Knops P, Rijnsburger K, Pontikes Y & Van Gerven T (2013) Integrated Mineral Carbonation Reactor Technology for Sustainable Carbon Dioxide Sequestration: 'CO<sub>2</sub> Energy Reactor'. *Energy Procedia* 37:5884-5891.
- Sanz BO (2013) *Caractérisation physico-chimique du résidu de bauxite vénézuélienne: évaluation des options de valorisation dans le domaine environnemental*. Thèse de doctorat (Université Lille I - UFR Ecole doctorale sciences de la matière du rayonnement et de l'environnement, Lille, France). 217 p
- Schleussner C-F, Lissner TK, Fischer EM, Wohland J, Perrette M, Golly A, Rogelj J, Childers K, Schewe J & Frieler K (2016) Differential climate impacts for policy-relevant limits to global warming: the case of 1.5 C and 2 C. *Earth system dynamics* 7:327-351.
- Shaw R, Duncan A & Crosdale M (2011) Improvements in Smelter Grade Alumina Quality at Clarendon Alumina Works. *Light Metals 2011*, Springer. p 75-77.
- Sidibe M & Yalcin MG (2019) Petrography, mineralogy, geochemistry and genesis of the Balaya bauxite deposits in Kindia region, Maritime Guinea, West Africa. *Journal of African Earth Sciences* 149:348-366.
- Simard J & Dubuc A (2015) Cible de réduction d'émissions de gaz à effet de serre du Québec pour 2030. *Association de l'aluminium du Canada*:14p.
- Simard J & Dubuc A (2017) Position of the aluminium association of Canada as part of Canada's transition to a low-carbon economy. Consultation of the Senate Standing Committee on Energy, the Environment and Natural Resources. *Aluminium Association of Canada*, 19p.
- Sipilä J, Teir S & Zevenhoven R (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature review update 2005–2007. *Åbo Akademi University Faculty of Technology Heat Engineering Laboratory*:59p.
- Smith PG, Penniford RM, Davies MG & Jamieson EJ (2003) Reactions of Carbon Dioxide with Tri-Calcium Aluminate. *Electrometallurgy and Environmental Hydrometallurgy* 2:1705-1715.
- Sonthalia R, Behara P, Kumaresan T & Thakre S (2013) Review on alumina trihydrate precipitation mechanisms and effect of Bayer impurities on hydrate particle growth rate. *Int J Miner Process* 125:137-148.
- Soong Y, Allen DE & Zhu C (2011a) Method for sequestering CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> utilizing a plurality of waste streams. in *Patent : US7922792B1* (Google Patents, United States).
- Soong Y, Allen DE & Zhu C (2011b) Method for sequestering CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> utilizing a plurality of waste streams. (Google Patents).
- Soong Y, Allen DE & Zhu C (2011c) Method for sequestering CO<sub>2</sub> and SO<sub>2</sub> utilizing a plurality of waste streams. . *Patent and Trademark Office, Washington, U.S. Patent No 7,922,792, 12 avr. 2011*.
- Stumm W & Morgan JJ (1996) Aquatic Chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. *3th Ed. Environmental science and technology (A Wiley-Interscience publication), New York (USA) and Toronto (Canada)*.
- Sturt A (2008) Effect on aluminium solubility when acid is used to neutralise residue. *Proceedings of the 8th International Alumina Quality Workshop*. (93-95). AQW Inc. Darwin, p 93-95.
- Su Z, Wang D, Huang X, Li X, Yu X, Huang Y & Feng Q (2020) Mechanism of CO<sub>2</sub> sequestration by high-alkaline red mud: conversion of katoite. *International Journal of Global Warming* 22(2):160-173.
- Sumon KZ & Henni A (2011) Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture using COSMO-RS: Effect of structure, properties and molecular interactions on solubility and selectivity. *Fluid Phase Equilibria* 310(1):39-55.



- Sutar H, Mishra SC, Sahoo SK & Maharana H (2014) Progress of red mud utilization: an overview. *American Chemical Science* 4(3):255-279.
- Teir S, Revitzer H, Eloneva S, Fogelholm CJ & Zevenhoven R (2007) Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *Int J Miner Process* 83(1-2):36-46.
- Thornber M & Binet D (1999) Caustic soda adsorption on Bayer residues. In: 5th International Alumina Quality Workshop; 21-26 Mar., 1999; Bunbury, WA. 1999. 498-507.
- Veetil SP, Pasquier L-C, Blais J-F, Cecchi E, Kentish S & Mercier G (2015) Direct gas–solid carbonation of serpentinite residues in the absence and presence of water vapor: a feasibility study for carbon dioxide sequestration. *Environ Sci Pollut Res* 22(17):13486-13495.
- Veillette M, Chamoumi M, Nikiema J, Faucheux N & Heitz M (2012) Production of Biodiesel from Microalgae. *Chemical Engineering and Biotechnological Engineering Department. Université de Sherbrooke Canada. ISBN: 978-953-510392-9, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-chemicalengineering/production-of-biodiesel-using-triglycerides-from-microalgae>.*
- Velea S, Dragos N, Serban S, Ilie L, Stalpeanu D, Nicoara A & Stepan E (2009) Biological sequestration of carbon dioxide from thermal power plant emissions, by absorption in microalgal culture media. *Romanian Society of Biological Sciences* 14(4):4485-4500.
- Venancio LCA, Souza JAS, Macedo EN, Botelho FA & César GC (2016) Pilot Test of Bauxite Residue Carbonation with Flue Gas. *Light Metals 2013* 10.1007/978-3-319-65136-1\_20:113-118.
- Venancio LCA, Souza JAS, Macedo EN, Botelho FA, de Oliveira AM & Fonseca RS (2017) Bauxite residue amendment through the addition of Ca and or Mg followed by carbonation. *Light Metals 2017*, Springer. p 53-59.
- Wang L, Sun N, Tang H & Sun W (2019) A review on comprehensive utilization of red mud and prospect analysis. *Minerals* 9(6):362.
- Wang X & Maroto-Valer MM (2011a) Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO<sub>2</sub> mineral carbonation. *Fuel* 90(3):1229-1237.
- Wang X & Maroto-Valer MM (2011b) Integration of CO<sub>2</sub> Capture and Mineral Carbonation by Using Recyclable Ammonium Salts. *ChemSusChem* 4(9):1291-1300.
- Wang Y, Zhang T-a, Lyu G, Guo F, Zhang W & Zhang Y (2018) Recovery of alkali and alumina from bauxite residue (red mud) and complete reuse of the treated residue. *Journal of Cleaner Production* 188:456-465.
- Watari T, Nansai K & Nakajima K (2021) Major metals demand, supply, and environmental impacts to 2100: A critical review. *Resources, Conservation and Recycling* 164:105107.
- Weight WD (2019) *Practical Hydrogeology: Principles and Field Applications*. McGraw-Hill Education,
- Wu F (2012) *Aluminous goethite in the Bayer process and its impact on alumina recovery and settling*. (Curtin University).
- Wu Y, Li X, Jiang J, William H, Zhu F & Xue S (2021) Integrating column leaching experiments and geochemical modelling to predict the long-term alkaline stability during erosion process for gypsum amended bauxite residue. *J Environ Manage* 289:112479.
- Xie L-Q, Zhang T-A, Lv G-Z & Zhu X-F (2018) Direct Calcification–Carbonation Method for Processing of Bayer Process Red Mud. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals* 59(2):142-147.
- Xu T, Apps JA, Pruess K & Yamamoto H (2004) Injection of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> and subsequent mineral trapping in Sandstone-Shale Formation.
- Xu X, Kan Y, Zhao L & Cao X (2016) Chemical transformation of CO<sub>2</sub> during its capture by waste biomass derived biochars. *Environmental Pollution* 213:533-540.
- Yadav S, Choudhary S, Kumar R & Saran R (2017) Utilization of alkaline industrial wastes for CO<sub>2</sub> sequestration. *Int J Adv Technol Eng Sci* 5:524-532.

- Yadav VS, Prasad M, Khan J, Amritphale SS, Singh M & Raju CB (2010) Sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) using red mud. *J Hazard Mater* 176(1):1044-1050.
- Yang H, Xu Z, Fan M, Gupta R, Slimane RB, Bland AE & Wright I (2008) Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences* 20(1):14-27.
- Yang J & Hu G (2012) Absorption of SO<sub>2</sub> from flue gas by aqueous fulvic acid solution. *RSC Advances* 2(30):11410-11418.
- Yeo TY & Bu J (2019) Mineral Carbonation for Carbon Capture and Utilization. *An Economy Based on Carbon Dioxide and Water: Potential of Large Scale Carbon Dioxide Utilization*, Aresta M, Karimi I & Kawi S (Édit.) Springer International Publishing, Cham 10.1007/978-3-030-15868-2\_4. p 105-153.
- Yi Z (2004) *Etude expérimentale de la cristallisation du bicarbonate de sodium*. Thèse de doctorat (Thèse de doctorat de l'Université Libre de Bruxelles/Ecole Polytechnique : Service de chimie industrielle, Bruxelles). 257 p
- Zeebe RE & Wolf-Gladrow D (2001) *CO<sub>2</sub> in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes*. Gulf Professional Publishing,
- Zhang W, Li H, Chen B, Li Q, Hou X & Zhang H (2015) CO<sub>2</sub> emission and mitigation potential estimations of China's primary aluminum industry. *Journal of Cleaner Production* 103:863-872.
- Zhao Y & Hu G (2013) Removal of sulfur dioxide from flue gas using the sludge sodium humate. *The Scientific World Journal* 2013.
- Zheng K, Smart RSC, Addai-Mensah J & Gerson A (1998) Solubility of Sodium Aluminosilicates in Synthetic Bayer Liquor. *Journal of Chemical & Engineering Data* 43(3):312-317.
- Zhu B, Chen G, Cao X & Wei D (2017) Molecular characterization of CO<sub>2</sub> sequestration and assimilation in microalgae and its biotechnological applications. *Bioresource Technology* 244(Part 2):1207-1215.

## **APPENDICES**



**Appendices I - Description of pulp preparation with the wet bauxite residue**

	Wet residue	Water added	Water in the	Dry base	Solid volume	Total volume	Ratio S/L
Pulp density	(g)	(mL)	residue (mL)	residue (g)	(mL)	(mL)	(g/g)
dp 40	58.71	65.00	18.71	40.00	15.97	100.00	0.48
dp 50	73.39	57.00	23.39	50.00	19.96	100.00	0.62
dp 60	88.09	48.00	28.07	60.00	23.95	100.00	0.79

S/L: solid liquid ratio.

**Appendices II - Soluble species in the initial suspensions (mg.kg<sup>-1</sup> water).**

Pulp density (%)	Al	Fe	Na	Ca	K	Mg	S	C	pH
dp 40	433.73	0.57	2064.67	12.93	4.11	0.35	262.80	98	12.55
dp 50	527.88	0.34	2496.66	13.50	4.44	0.19	313.26	117	12.63
dp 60	731.12	0.61	3466.81	13.52	13.1	0.12	459.19	157	12.73

Values used for modeling on phreeqc.

### Appendices III - DR-X analysis of bauxite residue before carbonation (dp 60)

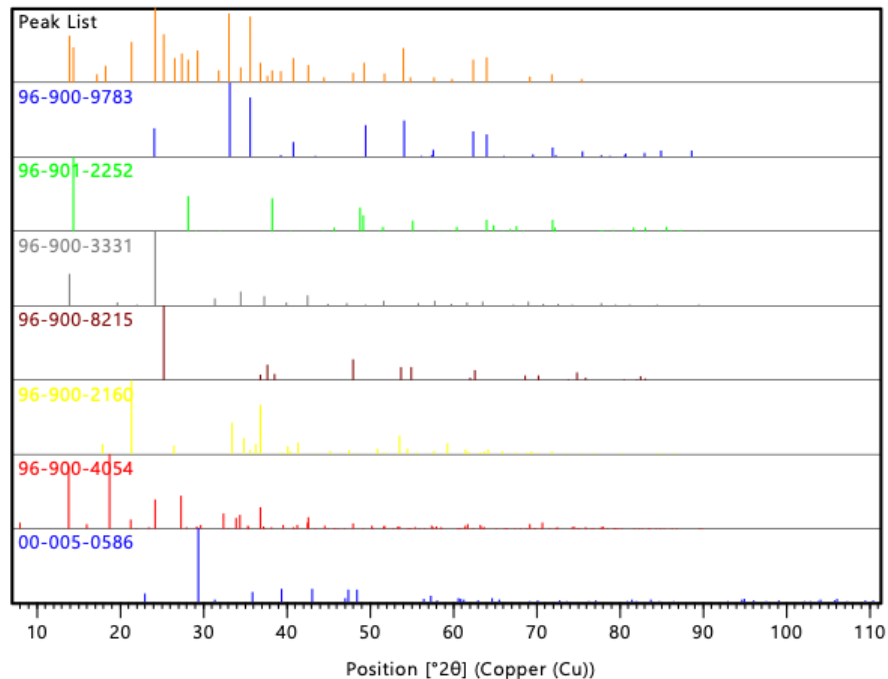
Report

XPert HighScore

#### Identified Patterns List: (Bookmark4)

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2θ]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	96-900-9783	59	Hematite	-0,105	1,033	Fe12.00 O18.00
*	96-901-2252	32	Boehmite	-0,074	0,510	Al4.00 O8.00
*	96-900-3331	48	Sodalite	0,028	0,980	Na8.00 Al6.00 Si6.00 O24.00 Cl2.00
*	96-900-8215	30	Anatase	-0,022	0,606	Ti4.00 O8.00
*	96-900-2160	26	Goethite	0,027	0,441	Fe4.00 H4.00 O8.00
*	96-900-4054	22	Cancrinite	-0,108	0,848	Na6.02 Ca1.50 Al6.00 Si6.00 Cl1.44 O28.32
*	00-005-0586	12	Calcium Carbonate	-0,066	0,491	Ca C O3

#### Plot of Identified Phases: (Bookmark 5)



## Appendices IV - DR-X analysis of bauxite residue after carbonation (dp 60)

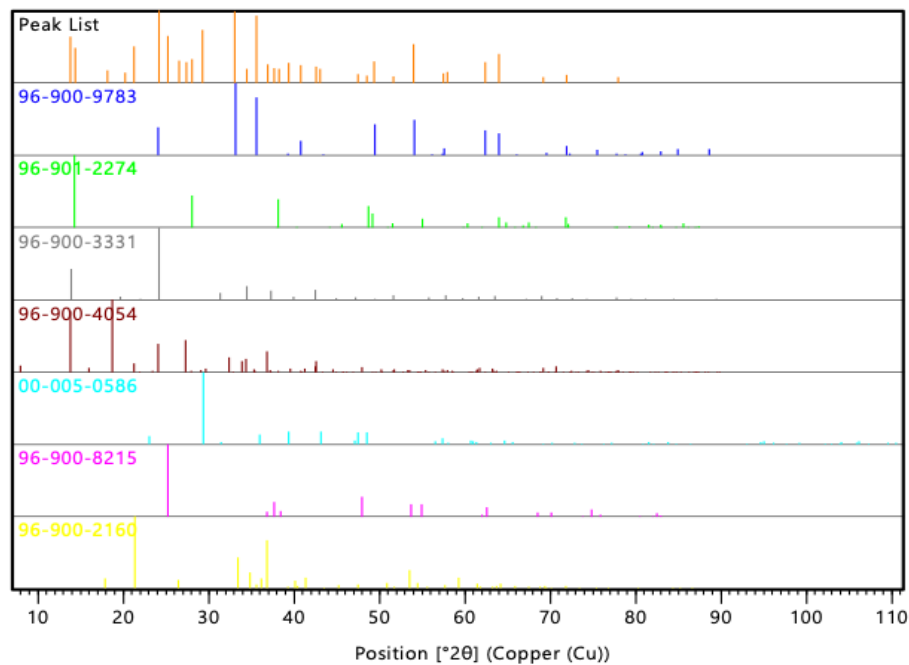
Report

X'Pert HighScore

### Identified Patterns List: (Bookmark4)

Visible	Ref.Code	Score	Compound Name	Displ.[°2θ]	Scale Fac.	Chem. Formula
*	96-900-9783	62	Hematite	-0,099	1,039	Fe12.00 O18.00
*	96-901-2274	23	Bohmite	-0,198	0,395	Al4.00 O8.00
*	96-900-3331	45	Sodalite	0,029	1,008	Na8.00 Al6.00 Si6.00 O24.00 Cl2.00
*	96-900-4054	23	Cancrinite	-0,117	0,829	Na6.02 Ca1.50 Al6.00 Si6.00 Cl1.44 O28.32
*	00-005-0586	19	Calcium Carbonate	-0,004	0,362	Ca C O3
*	96-900-8215	23	Anatase	-0,035	0,686	Ti4.00 O8.00
*	96-900-2160	23	Goethite	0,012	0,442	Fe4.00 H4.00 O8.00

### Plot of Identified Phases: (Bookmark 5)



# Appendices V- BET analysis of pure bauxite residue before carbonation

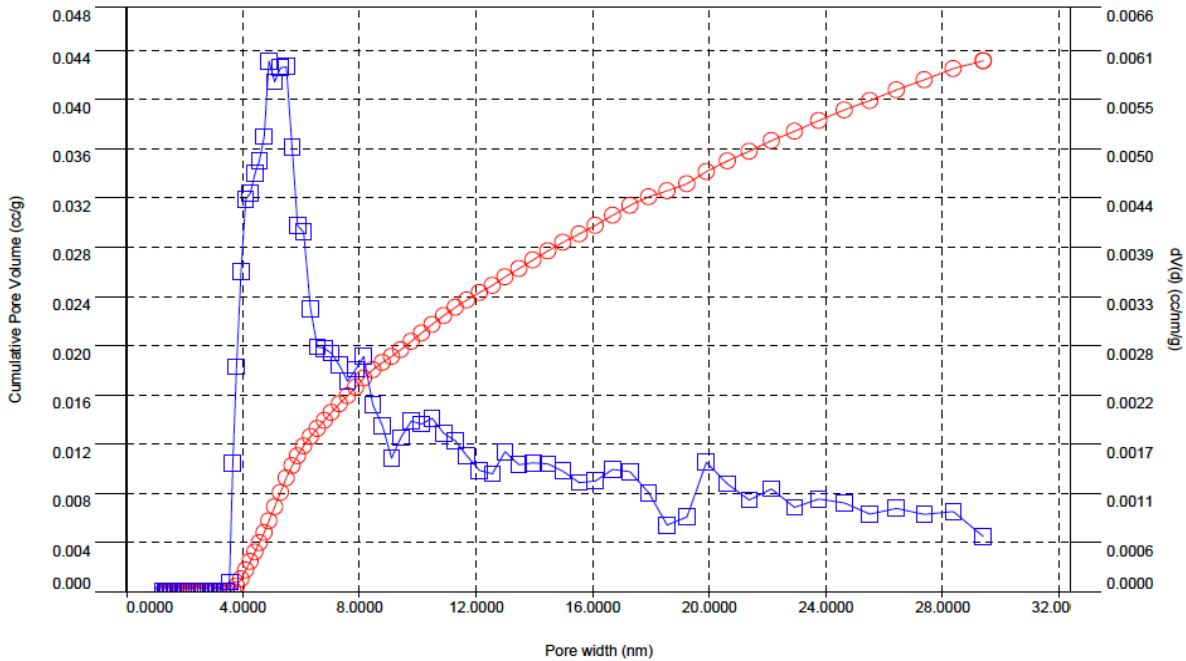
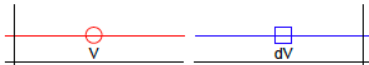
Quantachrome® ASiQwin™ - Automated Gas Sorption Data  
 Acquisition and Reduction  
 © 1994-2013, Quantachrome Instruments  
 version 3.01



<b>Analysis</b>		<b>Date:</b> 2020/09/22	<b>Report</b>		<b>Date:</b> 2020/10/28
Operator:	laval	Filename:	Operator:	SG	
Sample ID:	ad1i	Comment:	AD1i.qps		
Sample Desc:	ad1i	Instrument:	AD1i pour INRS		
Sample Weight:	0.0511 g	Final Outgas Temp.:	Autosorb iQ Station 1		
Approx. Outgas Time:	9.7 hrs	Bath temp.:	100 °C	<b>Extended info:</b>	Available
Analysis gas:	Nitrogen	Non-ideality:	6.58e-05 1/Torr	<b>CellType:</b>	6mm
Analysis Time:	7:27 hr:min	Cold Zone V:	77.35 K	<b>VoidVol Remeasure:</b>	off
Analysis Mode:	Standard			<b>Warm Zone V:</b>	6.16006 cc
VoidVol. Mode:	He Measure				

### DFT : dV(d)

Data Reduction Parameters					
<b>DFT method</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm		
	Calc. Model: N2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT equilibrium model)	Rel. press. range: 0.0000 - 0.9400	Moving pt. avg: off		
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density: 0.806 g/cc	
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²		



DFT method summary	
Pore volume =	0.043 cc/g
Surface area =	19.506 m²/g
Lower confidence limit =	1.273 nm
Fitting error =	2.928 %
Pore width (Mode) =	4.887 nm
Moving point average :	off



# Appendices VI - BET analysis of the BR + CHAC residue before carbonation

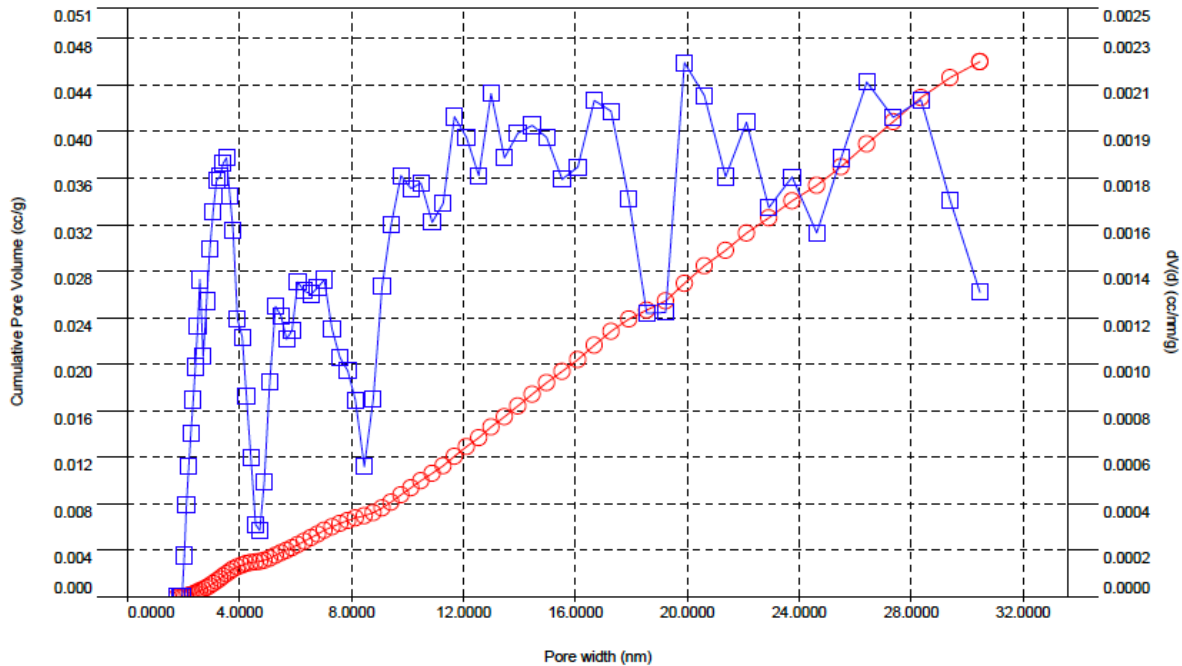
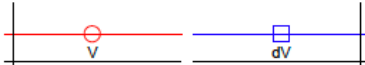
Quantachrome® ASiQwin™ - Automated Gas Sorption Data  
 Acquisition and Reduction  
 © 1994-2013, Quantachrome Instruments  
 version 3.01



<b>Analysis</b>			<b>Report</b>		
Operator:	laval	Date:2021/02/23	Operator:	SG	Date:2021/02/24
Sample ID:	inrs_CMHC_BR_20210221	Filename:	INRS_CMHC_BR_2021-02-21.qps		
Sample Desc:	INRS_CMHC_BR_2021-02-21	Comment:	INRS_CMHC_BR_2021-02-21		
Sample Weight:	0.032 g	Instrument:	Autosorb iQ Station 1		
Outgas Time:	12.0 hrs	Outgas Temp.:	80 °C		
Analysis gas:	Nitrogen	Non-ideality:	6.58e-05 1/Torr	CellType:	6mm
Analysis Time:	6:15 hr:min	Bath temp.:	77.35 K	VoidVol Remeasure:	off
Analysis Mode:	Standard			Warm Zone V:	5.9701 cc
VoidVol. Mode:	He Measure	Cold Zone V:	6.08708 cc		

**DFT : dV(d)**

Data Reduction Parameters					
<b>DFT method</b>	Thermal Transpiration: on	Eff. mol. diameter (D): 3.54 Å	Eff. cell stem diam. (d): 4.0000 mm		
	Calc. Model: N2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFE equilibrium model)		Moving pt. avg: off		
	Rel. press. range: 0.0000 - 0.9500		Liquid Density: 0.806 g/cc		
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K		
	Molec. Wt.: 28.013	Cross Section:	16.200 Å²		



DFT method summary	
Pore volume =	0.046 cc/g
Surface area =	15.013 m²/g
Lower confidence limit =	1.780 nm
Fitting error =	0.971 %
Pore width (Mode) =	19.902 nm
Moving point average :	off