

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

**Revalorisation des résidus d'extraction d'amiante blanc
par la production de chlorure de magnésium
via la réaction de carbochloruration**

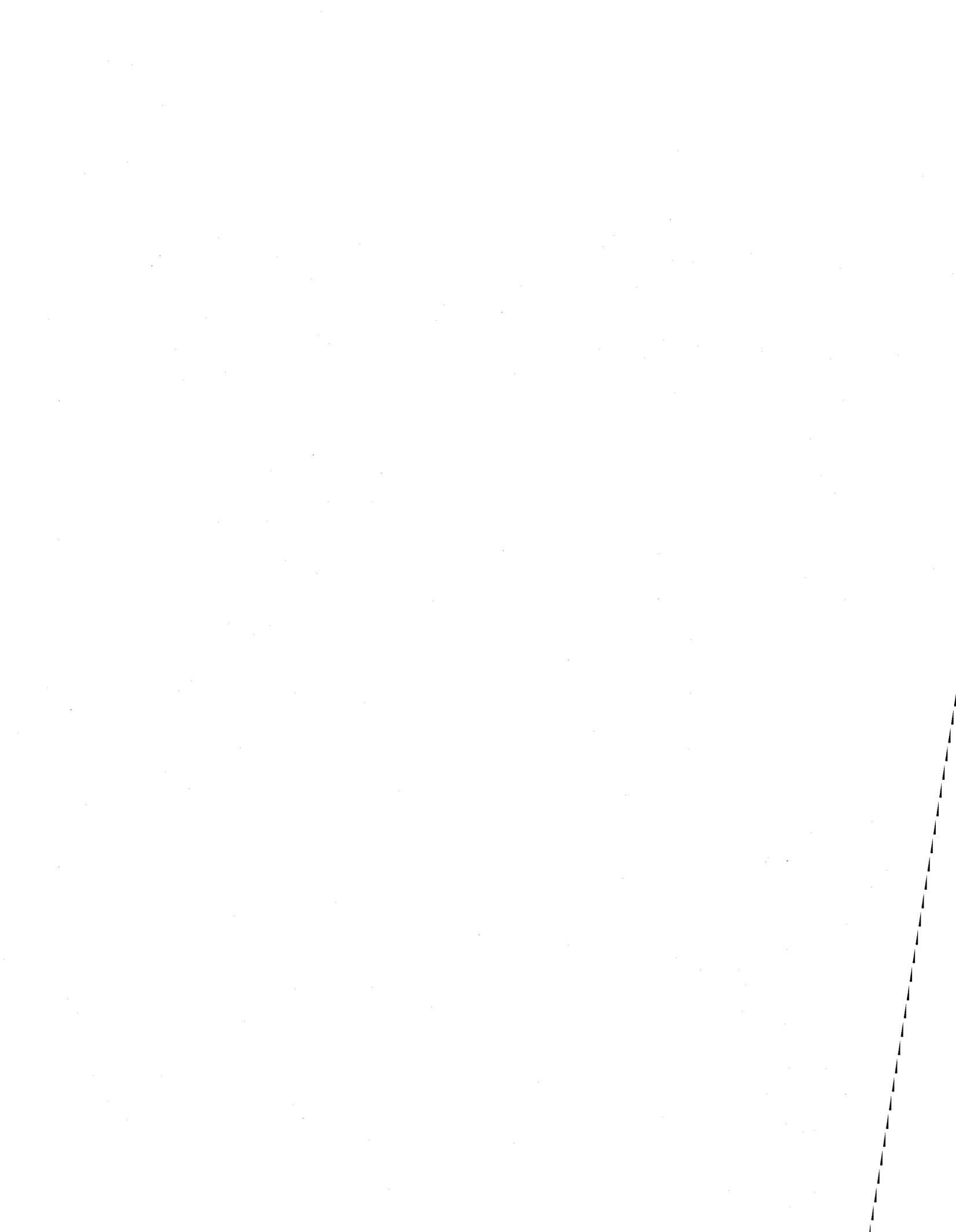
Par
Emmanuelle Cecchi

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

Jury d'évaluation

| | |
|--------------------------|---|
| Examineur externe | Professeur Réjean Hébert Université Laval |
| Examineur externe | Professeur Georges Beaudoin Université Laval |
| Examineur interne | Professeur Jean-François Blais INRS-ETE |
| Directeur de recherche | Professeur Guy Mercier INRS-ETE |
| Codirecteur de recherche | Professeur Mario Bergeron INRS-ETE |

Janvier 2008



Résumé

Cette étude aborde deux problématiques d'actualité: la revalorisation des résidus miniers d'extraction d'amiante blanche et la production de magnésium métal. Après l'intense exploitation de l'amiante chrysotile, les villes et villages de mineurs se sont retrouvés entourés de terrils d'amiante. Dans la province de Québec, on compterait près de 1.2 milliard de tonnes de résidus miniers. Il existe à l'heure actuelle différentes possibilités de revalorisation de ces terrils dont la plupart comme matériau de terrassement. Or, ces résidus sont très riches en métaux d'intérêts économiques, comme le fer, le chrome, le cobalt, le nickel et, celui qui nous intéresse, le magnésium avec une teneur aux alentours de 35 %. Ce métal, alliant résistance et légèreté, est très recherché et très utilisé dans l'industrie, entre autres dans la fabrication de voitures. Cependant, son coût de production est important et souvent relié à son mode de production et aux matériaux utilisés pour le produire.

Nous nous proposons de trouver une méthode d'extraction du magnésium, par le biais de la production de chlorure de magnésium, pur et anhydre, le $MgCl_2$ étant l'une des premières matières premières pour produire de Mg métal en métallurgie. Le procédé serait une technique d'extraction à sec, la carbochloruration, sans purification préalable du matériel de départ, c'est-à-dire les résidus d'extraction minière.

Pour en arriver à cet objectif, nous avons suivi les étapes suivantes: nous avons d'abord caractérisé les échantillons de résidus, composés de serpentine et d'oxyde de fer et de chrome. Nous avons déterminé les conditions favorisant une forte extraction du magnésium, avec des températures entre 725 °C et 750 °C et des débits gazeux totaux proches de 1 L/min, sur des durées de 30 min. Nous avons ensuite vérifié que les produits obtenus contenaient du chlorure de magnésium, qui s'est avéré très pur, avec des résidus post-réaction riche en chrome et cobalt. Nous avons établi que la teneur en fer moléculaire, la structure cristalline et la granulométrie des résidus miniers avaient un effet catalyseur sur la réaction. Nous avons émis un schéma explicatif des phénomènes accompagnant la carbochloruration des résidus miniers.

Finalement, nous avons démontré que la récupération du magnésium en obtenant du chlorure de magnésium par carbochloruration des résidus d'extraction d'amiante blanche était réalisable.

Avant-Propos

Cette recherche a été réalisée dans le but de développer une nouvelle technique permettant une revalorisation des résidus miniers. Elle a été réalisée aussi pour accroître les connaissances sur cette technique et en comprendre mieux les mécanismes. Ces recherches ont fait l'objet d'un brevet et d'articles en cours de soumissions à des revues scientifiques.

1. CECCHI, E., G. Mercier, M. Bergeron. 2006. " Revalorisation des résidus d'extraction de l'amiante blanche de la Mine National, Thetford Mines, Qc " Affiche pour la JSTE 2006. Tenu à l'INRS-ETE.

E. Cecchi: réalisation du projet (développement de la méthode analytique, analyses, traitement et interprétation des données) ; rédaction initiale et finale de l'affiche.

G. Mercier: conception et réalisation du projet, contribution au traitement et à l'interprétation des données, révision de l'affiche,

M. Bergeron: conception et réalisation du projet, contribution à l'interprétation des données, révision de l'affiche.

2. CECCHI, E., G. Mercier, M. Bergeron. 2007. " Carbochloruration de résidus d'extraction d'amiante blanche – caractérisation et conditions de températures et débits. ". En traduction, à soumettre au Canadian Metallurgical Quarterly.

E. Cecchi: réalisation du projet (développement de la méthode analytique, analyses, traitement et interprétation des données) ; rédaction initiale et finale de l'article

G. Mercier: conception et réalisation du projet, contribution au traitement et à l'interprétation des données, révision de l'article,

M. Bergeron: conception et réalisation du projet, contribution à l'interprétation des données, révision de l'article.

3. CECCHI, E., G. Mercier, M. Bergeron. 2007. " Carbochloruration des résidus d'extraction d'amiante blanche – Analyse de la pureté, influence de la granulométrie et effet de catalyse. ". En traduction, à soumettre au Metallurgical and Materials Transaction B.

E. Cecchi: réalisation du projet (développement de la méthode analytique, analyses, traitement et interprétation des données) ; rédaction initiale et finale de l'article

G. Mercier: conception et réalisation du projet, contribution au traitement et à l'interprétation des données, révision de l'article,

M. Bergeron: conception et réalisation du projet, contribution à l'interprétation des données, révision de l'article.

4. Brevet: MERCIER, G., E. Cecchi, M. Bergeron. 2007. « Procédé de production de magnésium métal par génération directe de chlorure de magnésium par carbochloruration à sec de résidus silicatés miniers. »

E. Cecchi: réalisation du projet (développement de la méthode analytique, analyses, traitement et interprétation des données) ; rédaction initiale et finale du brevet.

G. Mercier: conception et réalisation du projet, contribution au traitement et à l'interprétation des données, révision du brevet,

M. Bergeron: conception et réalisation du projet, contribution à l'interprétation des données, révision du brevet.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier Guy Mercier de m'avoir acceptée dans son équipe et ainsi me donner la chance de travailler sur ce sujet. Je voudrais aussi le remercier de son temps, et sa patience, à chaque fois que je suis venue le voir que ce soit pour lui poser des questions, ou un problème.

Je voudrais remercier Mario Bergeron d'avoir bien voulu me prêter ses montages et me permettre de réaliser ce projet, le remercier également d'avoir répondu à mes questions et m'avoir aidée à avancer dans l'élaboration de cette thèse.

Je voudrais les remercier de leur ouverture d'esprit à mes idées les plus originales et inattendues.

Je voudrais également remercier le professeur Jean-François Blais, du temps qu'il a pris pour m'aider dans mes corrections et de sa patience.

Je voudrais remercier la direction du centre ETE et le directeur des Sciences de la Terre, de m'avoir accepté et m'avoir permis de profiter de ce centre scientifique.

À l'Université Laval, je remercie Josée Duchesne de ses corrections sur mon premier document qui m'ont montré les erreurs à ne pas faire (que j'espère ne pas avoir répétées) et Jean Frenette, car il a toujours été disponible pour des échanges sur les spectres DR-X et m'a été d'une grande aide pour mes analyses.

Je voudrais remercier Myriam Chartier de sa patience et le temps qu'elle m'a donné, à chaque fois que je découvrais une nouvelle méthode d'analyse.

Je voudrais remercier de leur patience à toujours répondre à mes interminables questions dans les laboratoires et sur les techniques d'analyse: Marc Greendale, Réal Gosselin et Michelle Bordeleau.

Je voudrais remercier Jean-François Cremer de son aide avec le MEB et sa patience pour ses explications.

Je voudrais remercier Suzanne Dussault, parce qu'elle m'a aidée lors de mon arrivée au Québec et lors de tous les problèmes administratifs.

Dans le même ordre d'idée, je voudrais remercier Johanne Desrosiers, car elle était toujours prête à m'écouter et à m'aider.

Je remercie vivement Jean-Daniel Bourgault, Isabelle Martineau, Pascale Dion et Anne Robitaille, parce qu'ils m'ont aidée dans mes recherches de documents, parce qu'ils étaient là pour le brin de jasette de la fin de journée, pour me changer les idées et me faire découvrir le Québec.

Enfin, plus personnellement, je voudrais remercier Charles Gauthier de son soutien et son aide, toujours présent même au mauvais moment, mes amis de l'INRS et de l'Ultimate Frisbee, parce qu'ils me permettaient de me changer les idées et m'ont soutenue et enfin, ma mère, parce que, sans son aide je ne serai pas arrivée aussi loin dans mes études.

Finalement, je remercie tous ceux que j'ai oubliés, qui m'ont aidée ou avec qui j'ai discuté et que je n'ai pas cités ici.



Table des matières

| | |
|--|----|
| 1. Introduction..... | 1 |
| 1.1. L'amiante..... | 1 |
| 1.1.1. Historique..... | 2 |
| 1.1.2. Le risque amiante: amphibole vs chrysotile..... | 3 |
| 1.1.3. Revalorisation | 4 |
| 1.2. Origine de l'amiante blanc | 5 |
| 1.2.1. Serpentine | 5 |
| 1.2.2. Chrysotile..... | 6 |
| 1.2.3. Géologie et gîtologie..... | 6 |
| 1.3. Magnésium..... | 8 |
| 1.3.1. Caractéristique du magnésium..... | 9 |
| 1.3.2. Économie du Magnésium | 10 |
| 1.3.3. Production électrolytique du magnésium métal..... | 13 |
| 1.3.4. Le chlorure de magnésium..... | 15 |
| 1.3.5. Historique..... | 17 |
| 1.3.6. Les procédés majeurs..... | 20 |
| 1.3.7. Revue de littérature sur les méthodes d'extraction à partir des silicates | 22 |
| 1.4. Chloration et carbochloruration | 32 |
| 1.4.1. Notion sur les réactions gaz-solide | 32 |
| 1.4.2. Chloration | 34 |
| 1.4.3. Carbochloruration | 35 |
| 2. Objectifs et hypothèses | 41 |
| 2.1. Démarche expérimentale | 42 |
| 2.1.1. Caractérisation de l'échantillon..... | 42 |
| 2.1.2. Établissement des conditions optimales..... | 42 |
| 2.1.3. Caractérisation du produit..... | 43 |
| 2.1.4. Possibilité d'une catalyse..... | 43 |
| 2.1.5. Variation de l'alimentation..... | 44 |
| 2.1.5.1. Impact du type de silicate magnésien | 44 |
| 2.1.5.2. Influence de la granulométrie | 45 |
| 2.2. Originalité de l'étude | 45 |
| 3. Méthodologie | 47 |
| 3.1. Échantillonnage..... | 47 |
| 3.1.1. Région d'étude..... | 47 |
| 3.1.2. Mode d'exploitation | 47 |
| 3.1.3. Méthode d'échantillonnage | 50 |
| 3.2. Caractérisations..... | 50 |
| 3.3. Essais de carbochloruration | 51 |
| 3.3.1. Montage | 51 |
| 3.3.2. Conditions de réactions..... | 53 |
| 3.3.2.1. Vérification de la spontanéité des réactions..... | 53 |
| 3.3.2.2. Température et débit | 54 |
| 3.3.2.3. Durée de réaction | 57 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 3.4. | Caractérisation des produits..... | 57 |
| 3.4.1. | Caractérisation de la solution saline..... | 57 |
| 3.4.2. | Caractérisation des résidus solides..... | 58 |
| 3.4.3. | Caractérisation des sels obtenus par filtration..... | 58 |
| 3.5. | Catalyseur..... | 59 |
| 3.5.1. | Variation serpentinite-chrysotile..... | 60 |
| 3.5.2. | Variation chrysotile - chrysotile avec catalyseur..... | 61 |
| 3.6. | Modification de l'alimentation..... | 62 |
| 3.6.1. | Variation serpentine -amphibole..... | 62 |
| 3.6.2. | Effet de la granulométrie..... | 62 |
| 3.7. | Analyses statistiques..... | 63 |
| 4. | Résultats..... | 65 |
| 4.1. | Caractérisation de l'alimentation..... | 65 |
| 4.2. | Essais de carbochloruration..... | 71 |
| 4.2.1. | Vérification de la spontanéité des réactions..... | 71 |
| 4.2.2. | Température et débit..... | 73 |
| 4.2.3. | Durée de réaction..... | 76 |
| 4.3. | Caractérisation du produit..... | 79 |
| 4.3.1. | Caractérisation de la solution saline..... | 79 |
| 4.3.2. | Caractérisation des résidus solides..... | 83 |
| 4.3.3. | Caractérisation des sels obtenus par filtration..... | 88 |
| 4.4. | Catalyseur..... | 91 |
| 4.4.1. | Variation serpentine-chrysotile..... | 91 |
| 4.4.2. | Variation chrysotile-chrysotile catalyseur..... | 95 |
| 4.5. | Influence de l'alimentation..... | 99 |
| 4.5.1. | Variation serpentine-amphibole..... | 99 |
| 4.5.2. | Effet de la granulométrie..... | 102 |
| 4.6. | Variations de poids postréaction et pourcentage de récupération: corrélation?..... | 104 |
| 5. | Discussion et Intégration des résultats..... | 107 |
| 5.1. | Résumé des résultats..... | 107 |
| 5.2. | Intégration et discussion..... | 109 |
| 6. | Conclusion..... | 123 |
| 7. | Liste des références..... | 125 |
| | Annexe 1..... | 137 |
| | Annexe 2..... | 141 |
| | Annexe 3..... | 145 |
| | Annexe 4..... | 151 |
| | Annexe 5..... | 155 |
| | Annexe 6..... | 163 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1: Caractéristiques des 3 principaux types d'amiante (INRS-France 2003) | 1 |
| Tableau 2: Diverses utilisations de l'amiante..... | 3 |
| Tableau 3: Récapitulatif des propriétés physico-chimiques du magnésium..... | 9 |
| Tableau 4: Niveau maximum d'impuretés accepté | 16 |
| Tableau 5: Interaction Mg-impuretés dans un bain électrolytique | 17 |
| Tableau 6: Matrice de technologies | 28 |
| Tableau 7: Comparaison des ΔG^0 des réactions de chlorations et carbochlorations | 36 |
| Tableau 8: Point de fusion et ébullition pour différents chlorures..... | 55 |
| Tableau 9: Analyse ICP-AES pour résidus miniers et fibres chrysotile..... | 67 |
| Tableau 10: Analyses de serpentinites..... | 68 |
| Tableau 11: Résultats de l'analyse statistique (n=26) sur l'influence de la température et du débit total - ANOVA multiple. | 74 |
| Tableau 12: Effets du temps sur le taux de récupération dans la solution saline (n=18)..... | 78 |
| Tableau 13: Teneur en mg/g (rapportée à l'échantillon solide dissout) et pourcentage moyen (n=3) de récupération pour chaque série d'essais, sur 120 min. | 81 |
| Tableau 14: Teneur moyenne (n=3) en mg/g des éléments dans les résidus solides..... | 82 |
| Tableau 15: Données de la sonde EDS au MEB pour les essais de filtration opérés lors de la carbochloruration. | 88 |
| Tableau 16: Analyses comparatives des résidus miniers et des fibres chrysotile..... | 93 |
| Tableau 17: Granulométrie en μm des divers matériaux ayant subi la carbochloruration | 103 |
| Tableau 18: Résultats des calculs de corrélations entre la perte de poids et les teneurs en métaux (n=26)..... | 105 |

Liste des figures

| | | |
|------------|--|----|
| Figure 1: | Répartition des utilisations du magnésium métal en 2002, d'après (Ministère de l'Économie et des Finances 2004)..... | 10 |
| Figure 2: | Procédés de production de Mg métal par chlorure de magnésium, d'après (Duhaime <i>et al.</i> 2002). | 14 |
| Figure 3: | Représentation schématique d'une réaction gaz-solide, d'après Szekely <i>et al.</i> 1976..... | 32 |
| Figure 4: | Montage du chlorurateur. 1) unité des mélanges gazeux, 2) unité chauffante à four non-rotatif, 3) tube résistant à haute température, 4) bain neutralisant des gaz: eau, 5) bain neutralisant des gaz: soude, 6) gaz de rejets neutralisés..... | 52 |
| Figure 5: | Énergie libre standard des équations de carbochloruration avec et sans magnétite..... | 60 |
| Figure 6: | Spectres des espèces minérales obtenus par DR-X des résidus d'extraction de chrysotile..... | 65 |
| Figure 7: | Photos MEB des particules de serpentinite. Les Phases (données EDS) ayant la même composition portent la même lettre de désignation: – A: Mg, Si, O – B: Fe, O – C: Cr, O – D: Mg, Al, Si O – E: Mg, O – Q: dépression riche en Si et O – R: résine carbonée – P: contamination en Pb..... | 66 |
| Figure 8: | DR-X des résidus miniers après un chauffage de 30 min..... | 67 |
| Figure 9: | Variation de l'énergie libre standard en fonction de la température pour différentes réactions de chloruration et carbochloruration. | 73 |
| Figure 10: | Moyenne (n=6) des pourcentages de récupération du magnésium en fonction de la température. Les lettres différentes indiquent des moyennes significativement différentes. | 75 |
| Figure 11: | Moyennes (n=3) des pourcentage de récupération de magnésium en fonction du temps de réaction. Les lettres différentes indiquent une différence significative entre les taux de récupération. | 77 |
| Figure 12: | Comparatif des moyennes (n=3) de pourcentages d'éléments restants dans les résidus solides. Des lettres différentes indiquent des moyennes significativement différentes, analyses sur n=18)..... | 82 |
| Figure 13: | Spectres DR-X des échantillons postréactions. | 85 |
| Figure 14: | Photos MEB postréaction – 1) avant filtration, électron secondaire, 2) avant filtration, rétrodiffusée, 3) et 4) après filtration, rétrodiffusée - A:Mg, Si, O – B: Mg, Si, O – C: Si, O – D: Mg, Cl, O – E: Mg, Si, Ca, O – X: oxyde complexe – Pb: contamination en Pb..... | 86 |
| Figure 15: | Images MEB pour les essais de filtration: a) filtre en quartz ultrapur, b), c) et d) filtre et particules analysées..... | 90 |
| Figure 16: | Spectres des fibres avant et après chauffage..... | 92 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Figure 17: | Comparaison des taux de récupération moyens (n=3). Les "+" et "-" indiquent des moyennes significativement différentes (analyse sur n=15). | 95 |
| Figure 18: | ΔG^0 en fonction de la température, avec magnétite et avec $FeCl_3$ | 97 |
| Figure 19: | Spectres DR-X de l'amphibole avant et après carbochloruration | 98 |
| Figure 20: | ΔG^0 en fonction de la température pour la carbochloruration sur amphibole..... | 100 |
| Figure 21: | Comparatif des taux de récupération moyens (n=3) pour la serpentine et l'amphibole. Les "*" représentent des moyennes significativement différentes entre amphiboles (analyse sur n=15). | 102 |
| Figure 22: | Tétraèdre de silice | 109 |
| Figure 23: | Structure de quelques silicates. | 110 |
| Figure 24: | Structure de certains phyllosilicates, d'après (Klein 2002). | 111 |
| Figure 25: | Structure de l'antigorite et du chrysotile, inspiré de Wicks (1979) et Nelson (2007)..... | 114 |
| Figure 26: | Représentation des changements de phases de différents chlorures. La ligne rouge indique la température de réaction. Les données proviennent du logiciel HSC 5.1 et du CRC HandBook of Chemistry and Physics 2002..... | 118 |
| Figure 27: | Schéma de synthèse | 120 |

Liste des équations

| | | |
|--------------|--|-----|
| Équation 1: | $2 \text{ MgO} \cdot \text{CaO} + \text{FeSi} \rightarrow 2 \text{ Mg} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Fe}$ | 20 |
| Équation 2: | $\text{Me}_x\text{O}_y + xz/2 \text{ Cl}_2 \rightarrow x\text{MeCl}_z + y/2\text{O}_2$ | 34 |
| Équation 3: | $\text{Me}_x\text{O}_y + xz/2 \text{ Cl}_2 + y\text{C} \rightleftharpoons x\text{MeCl}_z + y \text{ CO}$ | 35 |
| Équation 4 | $\text{Me}_x\text{O}_y + xz/2 \text{ Cl}_2 + y\text{C} \rightleftharpoons x\text{MeCl}_z + y \text{ CO}$ (3)..... | 37 |
| Équation 5 | $\text{Me}_x\text{O}_y + xz/2 \text{ Cl}_2 + y\text{C} \rightleftharpoons x\text{MeCl}_z + y\text{CO}$ (6) | 38 |
| Équation 6: | $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{CO} \rightarrow 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$ | 59 |
| Équation 7: | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{MgSiO}_3 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2 + 2\text{MgCl}_2 + 2\text{CO}_2$ | 59 |
| Équation 8: | $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 7.5\text{Cl}_2 + 7\text{CO} \rightarrow 3\text{FeCl}_3 + 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{CO}_2$ | 59 |
| Équation 9: | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{MgSiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4 + 6.5\text{Cl}_2 + 6\text{CO} \rightarrow 3\text{FeCl}_3 + \text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2 + 2\text{MgCl}_2 + 6\text{CO}_2$ | 59 |
| Équation 10: | $2\text{MgO} + 4\text{FeCl}_3 + \text{C} \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + 4\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2$ | 61 |
| Équation 11: | $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{MgSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 71 |
| Équation 12: | $2\text{MgO} + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{O}_2$ | 71 |
| Équation 13: | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{SiCl}_4 + 2\text{O}_2$ | 71 |
| Équation 14: | $\text{MgSiO}_3 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{SiCl}_4 + 1.5\text{O}_2$ | 71 |
| Équation 15: | $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 7\text{Cl}_2 \rightarrow 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 3.5\text{O}_2$ | 72 |
| Équation 16: | $2\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ | 72 |
| Équation 17: | $\text{MgO} + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}_2$ | 72 |
| Équation 18: | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{Cl}_2 + 4\text{CO} \rightarrow 2\text{MgCl}_2 + \text{SiCl}_4 + 4\text{CO}_2$ | 72 |
| Équation 19: | $\text{MgSiO}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{SiCl}_4 + 3\text{CO}_2$ | 72 |
| Équation 20: | $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 7\text{Cl}_2 + 7\text{CO} \rightarrow 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{CO}_2$ | 72 |
| Équation 21: | $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ | 72 |
| Équation 22: | $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{FeCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{COCl}_2$ | 96 |
| Équation 23: | $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{MgSiO}_3 + 2\text{FeCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiO}_2 + 3\text{COCl}_2$ | 96 |
| Équation 24: | $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{24}\text{H}_2 + 7\text{CO} + 7\text{Cl}_2 \rightarrow 5\text{MgCl}_2 + 7\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CaCl}_2 + 8\text{SiO}_2$ | 99 |
| Équation 25: | $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 8\text{CO} + 8\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 5\text{MgCl}_2 + 8\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2$ | 99 |
| Équation 26: | $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2 + 5\text{CO} + 5\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_3 + \text{KCl} + 3\text{MgCl}_2 + 5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2$ | 99 |
| Équation 27: | $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{CO} \rightarrow 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$ | 116 |

| | | |
|--------------|---|-----|
| Équation 28: | $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MgCl}_2 + 2\text{MgSiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ | 116 |
| Équation 29: | $4\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 5\text{Cl}_2 + 5\text{CO} \rightarrow 3\text{MgSiO}_3 + 5\text{MgCl}_2 + \text{SiO}_2 + 5\text{CO}_2$ | 116 |
| Équation 30: | $4\text{MgSiO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow 3 \text{MgSiO}_3 + \text{MgCl}_2 + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ | 117 |
| Équation 31: | $\text{MgSiO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ | 117 |

Liste des minéraux

Antigorite: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Chrysotile: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Clinochlore: $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

Dolime: dolomite chauffée

Dolomite: CaMgCO_3

Enstatite: MgSiO_3

Forstérite: Mg_2SiO_4

Hématite: Fe_2O_3

Lizardite: $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Magnésie: MgO

Magnésite: MgCO_3

Magnétite: Fe_3O_4

Phlogopite: $\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$

Quartz: SiO_2

Serpentinite: roche composée de différents minéraux dont les serpentines.

1. INTRODUCTION

1.1. Amiante

Le mot amiante provient du grec « amiantos/amianthus », qui signifie incorruptible (INRS-France 2003). Il a été donné par le physicien grec Dioscoride et son synonyme, asbeste, provient du latin « Asbestos » qui signifie « incombustible ». C'est un terme sans désignation minéralogique précise, qui désigne un ensemble de minéraux silicatés fibreux textiles, résistants à la chaleur, aux attaques chimiques et à la traction (Duke 1996). Il est donné à des formes de serpentines et d'amphiboles riches en fibres, où chaque fibre est particulièrement fine ($<1 \mu\text{m}$ de diamètre), flexible et résistante. Seul le chrysotile est asbestiforme pour le groupe de la serpentine, alors que les amphiboles en comprennent au moins cinq espèces, distinctes tant par leur composition chimique que par leurs propriétés physiques: anthophyllite, actinolite et trémolite, amosite et crocidolite. Il y a peu d'autres minéraux possédant les mêmes propriétés et seules quelques rares zéolithes, présentant une morphologie finement fibreuse, peuvent être désignées sous le terme asbestiforme (Gibbons 1998). Le **Tableau 1** présente les caractéristiques générales des trois types d'amiante les plus retrouvés dans l'industrie.

Tableau 1: Caractéristiques des trois principaux types d'amiante (INRS-France 2003)

| | <i>Serpentines</i> | <i>Amphiboles</i> | |
|----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| | Chrysotile | Amosite | Crocidolite |
| Couleur attribuée | Blanc | Brun | Bleu |
| Longueur des fibres | 40 mm | 70 mm | 70 mm |
| Diamètre des fibrilles | 0.02 μm | 0.1 μm | 0.08 μm |
| Éléments associés aux tétraèdres | Mg | Mg, Fe | Fe, Na |

1.1.1. Historique

L'utilisation de l'amiante a commencé très tôt, dès l'Antiquité (textiles funéraires, mèches d'éclairage...), puis s'est développée industriellement à partir du XVIII^e siècle, avec la Russie (gisements de l'Oural) et l'Italie, au milieu du XIX^e siècle, avec l'exploitation et la transformation du chrysotile et de la trémolite. Aux environs de 1878, les gisements québécois de Thetford Mines étaient découverts (Mining Watch Canada 2003). Son exploitation n'a cessé d'augmenter depuis, avec un pic de production atteint entre 1966 et 1978 quand à peu près 2 millions de tonnes de crocidolites et 1 million de tonnes d'amosites, ont été produites à l'échelle mondiale et exportées pour être intégrées à des produits de construction (Gibbons 1998). Les principales exploitations minières de chrysotile se situaient en Russie et au Canada, avec une production de 310 000 tonnes en 2000 pour le Québec (Ministères des Ressources Naturelles 2002). La transformation industrielle des amphiboles est plus récente, localisée principalement en Afrique du Sud et plus particulièrement dans le Transvaal. À partir de 1975, l'importation d'amiante a fortement baissé puis, en France entre autres, a été interdite en 1997.

Pendant la première partie du XX^e siècle, l'utilisation de l'amiante s'est généralisée à des centaines d'applications et plus particulièrement dans l'ignifugation et les mélanges avec le plastique (Gibbons 1998). La seconde guerre mondiale a fait de l'amiante un minéral particulièrement stratégique (Alleman *et al.* 1997). Après la guerre, la construction navale et l'industrie du bâtiment ont trouvé de nouvelles perspectives pour l'amiante. Le **Tableau 2** (d'après INRS-France 2003) représente les utilisations de l'amiante. Beaucoup de produits utilisaient un mélange contenant les trois types d'amiante afin d'augmenter la résistance à l'humidité, dans la proportion de 60 % de blanc, 30 % de bleu et 10 % de brun. Les canalisations comportaient

typiquement de 15-20 % de fibres, dont 40 % pouvaient être de l'amiante bleu et le reste du chrysotile.

Tableau 2: Diverses utilisations de l'amiante

| <i>Forme d'amiante</i> | <i>Utilisation</i> |
|--------------------------------|---|
| Brute en vrac | Isolation thermique en bourrage ou flochage (projection) |
| Tissée ou tressée | Isolation thermique de canalisations, d'équipements de protection individuelle, de câbles électriques |
| Plaques de papier ou carton | Isolation thermique d'équipements chauffants, faux plafonds, joints... |
| feutre | Filtration |
| Poudre incorporée | Mortiers à base de plâtre, mortiers-colle, colles enduits de finitions |
| Mélangé au ciment | Composés de construction: plaques ondulées, éléments de façade, gaines de ventilations, etc.... |
| Charge minérale | Dans peintures, vernis, mastics, mousses d'isolation |
| Mélangé à la matière plastique | Joints de revêtements, ustensiles, garnitures de frein... |
| Incorporée au bitume | Étanchéité des toitures, contre la corrosion, revêtements routiers... |

1.1.2. Risques associés à l'amiante: amphibole vs chrysotile

Le pouvoir pathogénique des amphiboles est inversement proportionnel à son quota d'utilisation en industrie qui est de 5 % (Gibbons 1998). Les différentes manifestations des maladies pulmonaires se produisent avec des concentrations de fibres d'amphibole plus basses que pour le chrysotile. Churg et Wright (1989) et Coffin *et al.* (1992) ont calculé que pour provoquer ces mêmes maladies, il faudrait des concentrations de fibres d'amiante blanc dans les poumons 400 fois supérieures aux concentrations d'amiante brun. Pour expliquer cette dangerosité des amphiboles vis-à-vis du chrysotile, il existe plusieurs facteurs:

- Morphologique: longueur et finesse des fibres (McDonald *et al.* 1989);

- Chimique et biochimique: présence du fer, impact sur les comportements des cellules pulmonaires (Brand 1975; Mossman 1993);
- Biopersistance dans le milieu pulmonaire et résistance à la fragmentation.

Toutes choses qui rendent les amphiboles plus difficiles à éliminer par le système de défense pulmonaire que le chrysotile. L'élimination de ce dernier peut être mesuré en semaine et en mois alors que le temps pour les amphiboles est de la période de l'année voir de la décennie (Jaurand *et al.* 1984; Churg 1993; Albin *et al.* 1994). Ces raisons expliquent sans doute pourquoi la trémolite, une composante minoritaire de l'amiante blanche, est en général une part importante de la charge d'amiante dans les poumons. Ce cas est illustré par les études faites à Thetford Mines où 80 % des charges d'amiante pulmonaires, portées par les ouvriers à long terme, sont de la trémolite ($\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$), alors que le minerai d'amiante blanc en contient un très faible pourcentage (Churg *et al.* 1984; Sebastien *et al.* 1986).

1.1.3. Revalorisation

Après exploitation, les villes et villages de mineurs se trouvent entourés de terrils de déchets d'amiante, p. ex la zone de Mallips River (Afrique du Sud), les villes de Penge (Afrique du Sud) ou plus proche, de Thetford Mines au Québec (Reynolds 2001). Au Canada, dans la région d'Asbestos, de nombreux dépôts restent à découvert et contiennent une grande quantité d'amiante résiduelle. Il y aurait près de 1.2 milliard de tonnes de résidus miniers au Québec (Huot *et al.* 2003) et recouvrant une superficie de près de 22.5 km² (Fiola 2005).

À l'heure actuelle, différents types de réutilisation ont été proposés. Ainsi, ces résidus peuvent servir comme matériaux de construction dans les remblais, dans les travaux de terrassement et dans les fondations d'édifice, et donc isolés de l'air c'est-à-dire de manière sécuritaire (Chambre

de Commerce de l'Industrie de l'Amiante 2006). La région de Thetford Mines a trouvé d'autres types d'utilisation avec l'exploitation touristique du paysage des haldes minières, l'utilisation des sites pour la plongée et pour la récolte de minéraux rares ou bien développés et la création de la réserve écologique de Serpentine-de-Coleraine, avec des plantes rarissimes (Borde 2005). Des entreprises de la région utilisent ces résidus d'extraction d'amiante chrysotile pour produire un abrasif (Jetmag) pour le sablage, pour la production de silice ou de sulfate de magnésium, ou encore l'extraction de métaux tels le nickel, le chrome ou le magnésium. Il y a également la possibilité de la séquestration du CO₂ de manière permanente dans ces résidus miniers qui pourrait être d'une grande aide dans la lutte contre le réchauffement climatique (Beaudoin 2007).

1.2. Origine de l'amiante blanc

1.2.1. Serpentine

La serpentine est un phyllosilicate en feuillets à deux couches, épais de 0.7 nm (Foucault *et al.* 1995). Ce minéral provient de l'altération et/ou du métamorphisme de l'olivine et de certains pyroxènes de roches magmatiques. De couleur gris-bleu à jaune, sa densité est de 2.5 à 2.6 et sa dureté de 3 à 4. Les minéraux de serpentine ont été classés en trois types: le chrysotile, la lizardite et l'antigorite (Whittaker et Zussman 1956). Ce sont des minéraux polymorphes: ils possèdent une même composition minérale mais cristallisent de façons différentes. Cependant, la composition idéale de la serpentine, Mg₃Si₂O₅(OH)₄, varie et peut se voir rajouter un certain nombre d'éléments par substitution du magnésium ou du silicium (Wicks 1979). Parmi ces éléments, on peut trouver: le fer, l'aluminium et le chrome, le manganèse, le bore, le nickel, le cuivre, le sodium, le potassium, le calcium et les platinoïdes. Ces différences de composition chimique peuvent être liées soit à leur structure soit aux conditions de formation. Ces trois formes

de serpentine ont une structure qui diffère les unes des autres afin d'adapter la différence de taille entre les deux unités de bases constituées par la couche octaédrique et la couche tétraédrique (Wicks 1979). D'après Wicks (1979), l'antigorite serait formée dans un milieu réducteur et ne serait pas vraiment un polymorphe car sa composition s'éloigne toujours de la composition idéale. Par contre, la lizardite et le chrysotile ont des compositions qui se rapprochent de la composition idéale. La formation de la lizardite se ferait dans un milieu oxydant.

1.2.2. Chrysotile

Le mot chrysotile provient du grec " Khrusos ": or et " Tilos/tila ": fibre/plume (INRS-France 2003; Inserm 2003; Duda *et al.* 1987; Foucault *et al.* 1995). Sa composition chimique est idéalement: $Mg_6 [Si_4O_{10} (OH)_2] (OH)_6$. Mais elle varie suivant les gisements avec 37-44 % de SiO_2 , 39-44 % de MgO et 12-15 % d' H_2O . La forme asbestiforme du chrysotile est due à sa structure cylindrique résultante de l'inadéquation entre l'unité octaédrique, plus courte, et l'unité tétraédrique. La couche de silicate est très étroitement recourbée et s'enroule sur elle-même (Wicks 1979).

1.2.3. Géologie et gîtologie

Les plus grands gisements de chrysotile apparaissent dans des roches ultramafiques serpentinisées de caractère ophiolitique ou de type alpin comme dans les Appalaches, l'Oural ou la Cordillère (Duke 1996). La formation de l'amiante chrysotile fait partie du processus de serpentinisation, mais toute serpentinisation ne produit pas nécessairement des gisements d'amiante chrysotile. L'apparition des fibres de chrysotile nécessite un milieu structural favorable. Celui-ci doit présenter des failles et des glissements ouvrant des fractures et produisant des zones de cisaillement qui vont fournir les sites nécessaires au développement des veines d'amiante

(Wicks 1979). La gangue est constituée de brucite et de magnétite (aux épontes souvent) qui peut également se retrouver entre les couches des différentes veines (Riordon 1957). Les gisements les plus importants au Canada pour la province de Québec sont les mines Jeffrey à Asbestos, Bell-King et Beaver à Thetford Mines, British Canadian et Lac d'Amiante à Black Lake et Asbestos Hill dans la péninsule d'Ungava. Il y a également les mines Advocates à Baie Verte (Terre Neuve), la mine Cassiar en Colombie-Britannique et la mine Clinton Creek au Yukon (Duke 1996).

La région d'étude se situe dans la province géologique des Appalaches du sud du Québec, où se trouvent trois grands complexes ophiolitiques qui sont, du sud-ouest au nord-est, ceux du Mont Orford (massifs d'Orford et de Chagnon), d'Asbestos et de Thetford Mines (Laurent 1975a). Les mines de chrysotile de la Mine National et de la Mine Flintkote suivent une structure, appelée "feuille de Pennington", sur laquelle sont alignés de nombreux gisements (amiante et talc) de la région. Ce feuillet très étroit est constitué d'une bande de péridotite, altérée en serpentine, qui s'étend du sud-ouest au nord-est entre Thetford Mines et Tring-Jonction (Riordon 1975).

Il y a environ 500 millions d'années, le Feuillet de Pennington était une harzburgite (Hébert 1985), une variété de péridotite, c'est-à-dire une partie du manteau supérieur. L'agrandissement de cet océan, et la collision continentale qui en résulte, amènent le déplacement de ce morceau de croûte océanique et le développement de fractures. Il y a 480 millions d'années, l'océan Iapetus se referme et la croûte océanique est transportée sur le continent, avec nombre de plissements et de chevauchements (Laurent 1975a). D'après Laurent (1975b), la serpentinisation a lieu en plusieurs étapes: le premier stade est caractérisé par la pseudomorphose des minéraux tels l'olivine et le pyroxène, composant de la péridotite, en minéraux tels que la lizardite et la magnétite, composant de la serpentinite, dans un milieu océanique et à une température inférieure à 315 °C. Les autres

stades de serpentinisation permettent l'apparition de chrysotile dans des veines de dilatation (fibres transversales) et l'apparition d'un ensemble antigorite-brucite-magnésite près des zones de cisaillements (Hébert et Bédard 2000). Les derniers stades ont été effectués en milieu continental.

Le Feuillet de Pennington étant une zone de déformation importante, sa composition n'est pas la même que dans les autres ophiolites, l'antigorite devient majoritaire dans la matrice comparativement à la lizardite, car elle se confine aux zones de cisaillement et de contact (Riordon 1975).

À Thetford Mines, le chrysotile peut se présenter sous deux types (Riordon 1975):

- Le chrysotile à fibres transversales: avec des fibres perpendiculaires aux épontes de la veine, formées par recristallisation de la serpentine dans les fissures, par circulation de fluides minéralisés;
- Le chrysotile à fibres longitudinales ou de glissement: ce sont des fibres transversales, transformées pendant le mouvement des parois de la veine. Ces fibres sont très abondantes au niveau du Feuillet de Pennington.

1.3. Magnésium

Le magnésium (du nom de la ville grecque de Magnesia en Thessalie) est présent dans la croûte terrestre essentiellement à l'état combiné, on le retrouve dans des minéraux tels que la brucite ou la dolomite, dans des silicates tels le pyroxène, l'olivine, la serpentine ou le talc. Les sels de Mg, étant très solubles, se concentrent dans l'eau de mer (où le magnésium représente 13 % du total des sels dissous) et peuvent se retrouver en abondance dans les évaporites (ex. Carnallite). Le

magnésium est également un des constituants de la chlorophylle et un élément essentiel de l'alimentation humaine.

1.3.1. Caractéristique du magnésium

Le magnésium a été découvert par Sir Humphry Davy (Angleterre) en 1808. Son symbole chimique est Mg, son nombre d'oxydation +2, son numéro atomique est 12, sa masse atomique 24.3050 et sa densité est de 1.7. C'est le deuxième élément des métaux alcalino-terreux. Le magnésium est un métal gris-blanc, léger et malléable.

Tableau 3: Récapitulatif des propriétés physico-chimiques du magnésium

| | | | |
|--|-------------------------|---------------------|-----------|
| Point de fusion: | 650 °C | Point d'ébullition: | 1 090 °C |
| Croûte terrestre: | 32 000 ppm | Océans: | 1 300 ppm |
| Isotopes | Masse atomique relative | Abondance | |
| ²⁴ Mg | 23.9850419 | 78.99 | |
| ²⁵ Mg | 24.9858370 | 10.00 | |
| ²⁶ Mg | 25.9825930 | 11.01 | |
| Potentiels de Réduction | | | |
| Demi-réaction | | | E°/V |
| $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$ | | | - 2.363 |
| $Mg(OH)_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + 2OH^-$ | | | - 2.69 |
| $MgO(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s) + H_2O$ | | | - 1.722 |

Le magnésium brûle dans l'air avec une flamme blanche très vive, et émet beaucoup de chaleur ce qui donne MgO. On ne peut éteindre ce feu avec de l'eau car elle réagit pour donner de l'hydrogène. Il n'est pas affecté par l'air sec mais se ternit à l'humidité et se recouvre d'une pellicule de carbonate de magnésium. Il réagit violemment avec les oxydants (Spectrum

Laboratories Inc. 2003; The Columbia Encyclopedie 2003; Ricketts 2004). Le **Tableau 3** (d'après Faculté technologique de chimie 2003) présente les principales propriétés du magnésium.

1.3.2. Économie du magnésium

Avec une densité de 1.74, le magnésium est le plus léger des métaux de structure utilisés à l'échelle industrielle. Dans l'industrie (CNRC 2003), il entre dans la fabrication des cadres de vélo et de raquettes, des aéronefs, des feux d'artifices, des missiles, etc. En 2002, sur un total de 364 959 t échangées (magnésium métal), les secteurs des alliages, du moulage par injection ("die casting") et de la désulfuration des aciers cumulaient 91 % des volumes comme le montre la **Figure 1**.

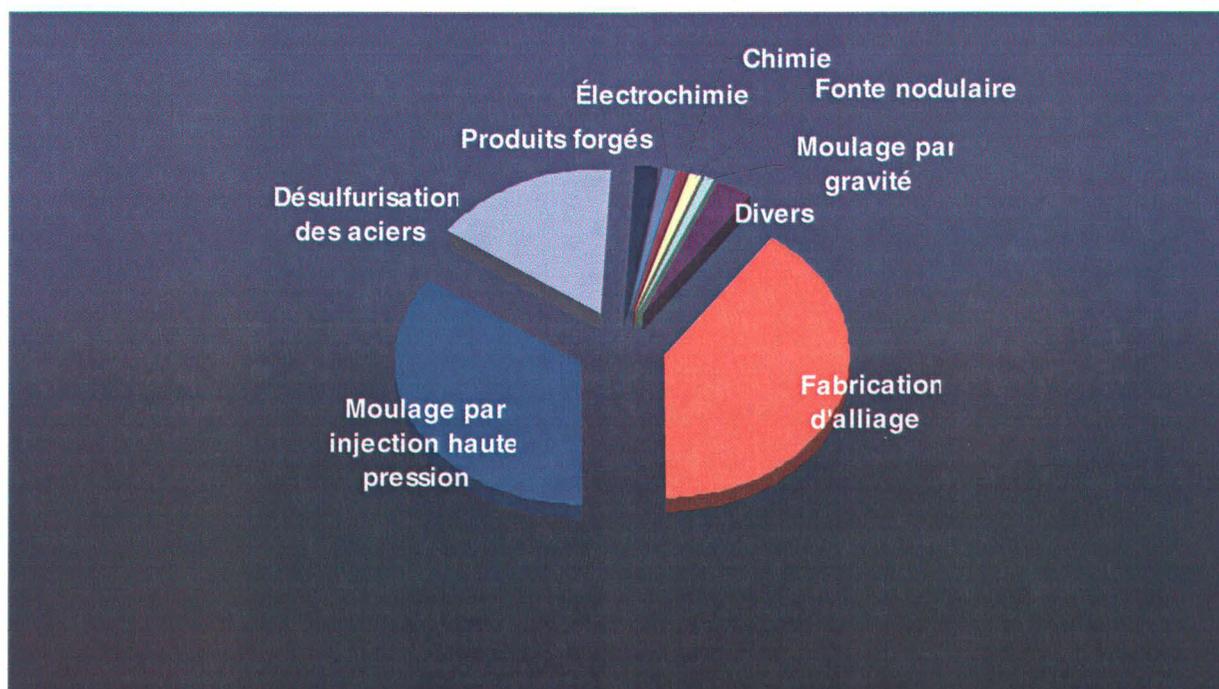


Figure 1: Répartition des utilisations du magnésium métal en 2002, d'après Ministère de l'Économie et des Finances (2004)

Le magnésium représentait, en 2004, entre 4 et 5 kg par véhicule aux États-Unis. Selon Hydro Magnesium, cette part pourrait passer à 50-60 kg par véhicule d'ici 2010-2015 (Stauder 2004), de manière à limiter la quantité de CO₂ émis par kilogramme. Un nombre croissant d'industries manufacturières, dont les constructeurs d'automobiles et d'autres véhicules de transports, favorisent le magnésium et ses alliages, par rapport à d'autres solutions plus coûteuses, pour offrir des moyens de transport moins polluants et conserver aux véhicules la qualité et la sécurité sans augmenter les prix. Le magnésium présente beaucoup d'avantages comme sa légèreté, avec une densité inférieure d'un tiers à celle de l'aluminium, une forte capacité à absorber les vibrations, sa facilité à utiliser dans l'usinage et le coulage, sa capacité à être recyclé. Il présente également des handicaps comme sa mauvaise tenue à la corrosion, sa limite de tenue en température (300-350 °C) qui lui interdit le bloc moteur et d'importants risques d'incendie en usinage (copeaux, poussières) qui lui donnent une réputation de matériau dangereux à travailler.

Son principal handicap reste son prix, voisin de 1 800 US \$/t en Europe, à comparer à 1 500 US \$/t pour l'aluminium et moins de 400 US \$/t pour les aciers (Ministère de l'Économie et des Finances 2004), à la fin de l'année 2006, les prix du magnésium étaient de 2 000 US \$/t sur les marchés européens et de 1.15 US \$/pounds.

En 2003, les conditions du marché mondial avaient fortement évolué avec la montée en puissance de la Chine qui a posé la problématique de l'approvisionnement en magnésium primaire. En une dizaine d'années, ce pays est passé d'un statut d'importateur à un statut d'exportateur (Ministère de l'Économie et des Finances 2004). Cette percée chinoise se fait au détriment des producteurs du "monde occidental", cette "surproduction" ayant provoqué une chute des cours. L'année 2003 aura vu la fermeture de toutes les implantations dans l'Union Européenne (Marignac en France, et Porsgrunn en Norvège). L'usine Magnola de la compagnie Noranda, construite dans les Cantons

de l'Est au coût de 1.2 milliard de dollars, a dû fermer ses portes et licencier ses 380 travailleurs car elle n'a pu produire le magnésium au même prix que les Chinois, nouvellement arrivés dans le marché, " *Ne subissant pas de contraintes environnementales et disposant d'une main-d'œuvre bon marché...*", soutient M. Denis Couture, vice-président des affaires publiques de Noranda (Mon emploi 2003). La société Noranda (Webfin 2003) a annoncé en janvier 2004 son intention de fermer pour au moins un an son usine d'Asbestos en raison de la vive concurrence de la Chine. En juillet 2006, la compagnie propriétaire de l'usine de Bécancour, Norsk Hydro, annonçait qu'elle se retirait du marché du magnésium et tenterait de vendre ses unités au Canada, en Allemagne et en Chine. Si elle ne réussissait pas à trouver d'acheteurs, elle les fermerait (Kramer 2007). Ceci pose un problème au niveau des gros importateurs, dont les États-Unis. Entre 2002 et 2005, le Canada fournissait 46 % des importations totales en magnésium et 61 % des importations en alliages américains tandis que les exportations de la Chine étaient limitées à une dizaine de pourcents par les lois antidumping sur le magnésium pur, les alliages et les granulés (Kramer 2007).

À terme, les besoins chinois, soit 200 000 t/an en augmentant, et leurs capacités de production par définition limitées, pourraient entraîner une hausse des cours du magnésium (Stauder 2004). Un autre argument milite en faveur d'un maintien des capacités de production de matériel primaire dans le monde occidental, c'est le recours à des matières premières secondaires comme les résidus d'exploitations minières, les cendres volantes, etc. Étant issus des déchets des différentes industries, ces matériaux ont un prix de revient attrayant.

1.3.3. Production électrolytique du magnésium métal

À l'heure actuelle, il existe deux principales méthodes pour obtenir du magnésium métal, soit par procédés thermiques (Magnetherm/Pechiney, procédé Pidgeon), soit par procédés électrolytiques (Norsk-Hydro, Dow). Le plus commun en Amérique du Nord est la réduction électrolytique du $MgCl_2$ et à la fin du 20^e siècle les trois quarts du magnésium occidental étaient produits par ce procédé (Duhaimé *et al.* 2002). Les matières premières vont de la magnésite $MgCO_3$ à la dolomite $CaMg(CO_3)_2$, de l'eau de mer aux saumures de lacs et même, pour le procédé Magnola, à la serpentine $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (Charron 2004). Le magnésium pur commercialisé sur le marché contient un minimum de 99.8 % Mg. La **Figure 2** montre les différentes possibilités de production du magnésium métal à partir du chlorure de magnésium.

La cellule de production du magnésium comprend une ou plusieurs anodes qui sont faites d'une forme adaptée de carbone telle que le graphite. La cathode peut être faite d'acier ou peut être faite d'une couche de métal fondue en contact avec l'électrolyte. Quand un courant électrique passe à travers l'électrolyte contenant le chlorure de magnésium dans une telle cellule, le chlore se dégage à l'anode et le magnésium métal est récupéré à la cathode. Le chlorure de magnésium ainsi consommé est remplacé par un approvisionnement continu et la cellule fonctionne, théoriquement, de manière indéfinie ou jusqu'à ce que l'accumulation d'impuretés, ou un autre événement, exige qu'elle soit arrêtée. Le chlorure de magnésium est le composant d'un électrolyte homogène qui comprend un ou plusieurs autres sels de chlorure de métaux alcalins et/ou des sels de chlorure de métaux alcalino-terreux. La conception et/ou le développement d'un procédé de production du magnésium métal est contraint par la sélection d'une matière première adaptée.

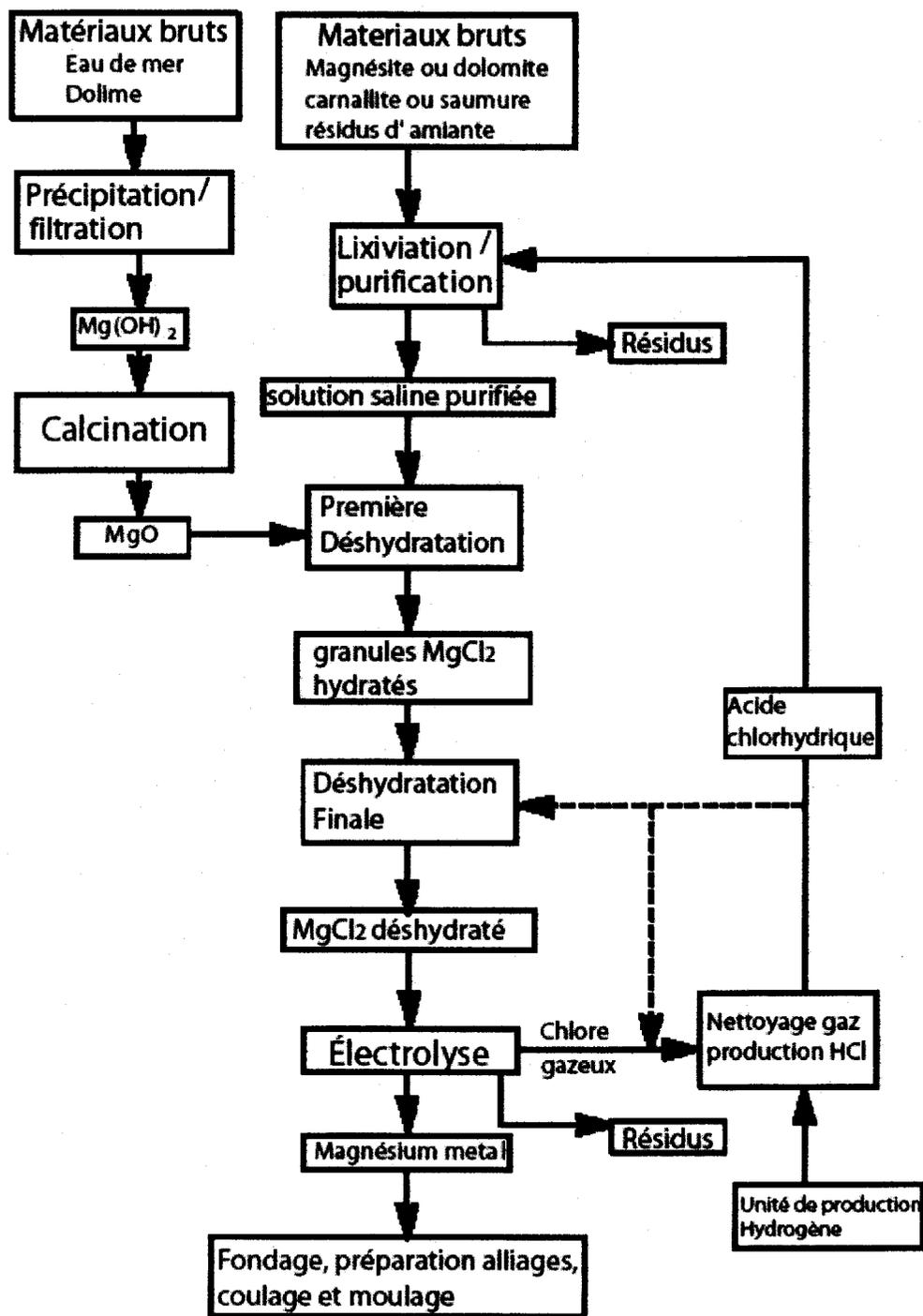


Figure 2: Procédés de production de Mg métal par chlorure de magnésium, d'après Duhaime *et al.* (2002)

Alors que l'oxyde de magnésium est moins cher à obtenir à partir des dépôts minéraux que le chlorure de magnésium à partir de l'eau de mer ou des solutions salines, l'oxyde de magnésium est plus difficile à utiliser à cause de l'absence d'un solvant électrolytique efficace pour la décomposition homogène de l'oxyde de magnésium (Sharma 1997a). Les différents matériaux de départ utilisés à l'heure actuelle, présentés également dans la **Figure 2** Erreur ! Source du renvoi introuvable., sont l'eau de mer et les saumures, des carbonates magnésiens du type magnésite et dolomite, la carnallite et les résidus d'amiante. Duhaime *et al.* (2002) présentent ainsi les étapes fondamentales d'un procédé électrolytique: 1) produire du $MgCl_2$ à partir du matériel de base choisi, 2) purifier la solution de chlorure de magnésium, 3) déshydrater cette solution pour obtenir un sel, 4) fondre ce sel de magnésium et le décomposer par électrolyse pour obtenir du magnésium métal liquide et du chlore gazeux.

1.3.4. Chlorure de magnésium

Une des étapes cruciales de la production du magnésium métal par électrolyse du chlorure de magnésium est la préparation du chlorure de magnésium. Le défi est d'obtenir un chlorure de magnésium anhydre, sans oxygène ou composés oxygénés. Dans la plupart des procédés, il doit contenir moins de 0.2 % de H_2O et MgO ¹. La présence d'eau a de nombreux effets indésirables. Sa décomposition libère des formes très actives d'oxygène et d'hydrogène qui, en attaquant le chlorure de magnésium, donnent entre autre de l'acide chlorhydrique gazeux et des oxychlorures de magnésium (Kipouros *et al.* 2001). L'oxygène va réagir et consommer les composants de la cellule électrolytique. La présence de ces divers composés dans le bain de chlorures entraîne la consommation des anodes en graphite et/ou crée une boue qui altère la suite des opérations de la cellule et réduit l'efficacité du procédé si elle n'est pas enlevée périodiquement (Sharma 1997b).

¹Oxyde de magnésium ou magnésite, un matériau très réfractaire.

Elle peut même empêcher la coalescence des gouttelettes de magnésium en surface du bain. De plus, les cellules d'électrolyse telles que la cellule multipolaire ALCAN (Sivilotti 1985) ou la cellule monopolaire Norsk Hydro (Andreassen *et al.* 1981), sont très étroitement scellées et sont conçues telles que les anodes ne peuvent pas être changées ou les cellules nettoyées de ces boues sans arrêter les opérations de production (Peacey *et al.* 1996).

Tableau 4: Niveau maximum d'impuretés accepté

| | |
|-------------------------------|---------|
| B | 0.001 % |
| MgO | 0.2 % |
| SO ₄ | 0.05 % |
| Fe | 0.005 % |
| Ca | 0.2 % |
| H ₂ O ^a | 0.1 % |
| Ti ^b | 0.005 % |
| Mn ^b | 0.1 % |

^a pour une alimentation anhydre

^b pour du MgCl₂ recyclé d'usine de production de titane et zirconium

Le **Tableau 4** donne les niveaux acceptables de certaines impuretés dans un bain électrolytique (Kipouros *et al.* 2001). L'article de Kashani-Nejad *et al.* (2004) explique que la quantité d'impuretés contenue dans ces bains dépend essentiellement du mode de production de l'alimentation en chlorure de magnésium. Les chlorures des différentes impuretés réagissent avec le magnésium métal formé pour donner leurs formes métalliques, ce qui contamine l'électrolyte. Le **Tableau 5**, d'après Kashani-Nejad *et al.* (2004), représente les réactions pour différents chlorures rencontrés.

Tableau 5: Interaction Mg-impuretés dans un bain électrolytique

| <i>Métal</i> | <i>Équation</i> |
|--------------|---|
| Cr | $3 \text{ Mg} + 2 \text{ CrCl}_3 = 3 \text{ MgCl}_2 + 2 \text{ Cr}$ $\text{Mg} + \text{CrCl}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{Cr}$ $3 \text{ Mg} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = 3 \text{ MgO} + 2 \text{ Cr}$ |
| Mn | $\text{Mg} + \text{MnCl}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{Mn}$ $\text{Mg} + \text{MnO} = \text{MgO} + \text{Mn}$ |
| Fe | $3 \text{ Mg} + 2 \text{ FeCl}_3 = 3 \text{ MgCl}_2 + 2 \text{ Fe}$ $3 \text{ Mg} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 \text{ MgO} + 2 \text{ Fe}$ $\text{Mg} + \text{FeCl}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{Fe}$ |
| Al | $3 \text{ Mg} + 2 \text{ AlCl}_3 = 3 \text{ MgCl}_2 + 2 \text{ Al}$ $3 \text{ Mg} + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 \text{ MgO} + 2 \text{ Al}$ |
| Ni | $\text{Mg} + \text{NiCl}_2 = \text{MgCl}_2 + \text{Ni}$ $\text{Mg} + \text{NiO} = \text{MgO} + \text{Ni}$ |
| Si | $2 \text{ Mg} + \text{SiO}_2 = 2 \text{ MgO} + \text{Si}$ $2 \text{ Mg} + \text{SiCl}_4 = 2 \text{ MgCl}_2 + \text{Si}$ |

Le bain électrolytique n'est cependant pas un bain de chlorure de magnésium uniquement. Il est constitué également de chlorure de calcium, de sodium et de potassium. Ces chlorures jouent un rôle direct dans l'électrolyse: ils donnent une densité plus importante au bain (CaCl_2), une température de fusion plus adéquate pour la réaction, et une meilleure conductivité électrique (NaCl) (Kipouros *et al.* 1987).

1.3.5. Historique

Les paragraphes suivants font l'historique de la production de magnésium (Holywell 2005; Brown 2000; Norsk Hydro 2006). La première production de magnésium métal a été créditée au scientifique français Bussy en 1828. En 1833, Michael Faraday pratique la première électrolyse de chlorure de magnésium. En 1852, Robert Bunsen crée une petite cellule de laboratoire pour la production électrolytique de magnésium à partir de chlorure de magnésium fondu et en 1886, cette cellule est la première production industrielle de magnésium. En 1896, elle est récupérée par

Griesheim-Electron, qui va devenir IG-Farben Industrie (1925-1927), et sera le seul producteur de Mg jusqu'en 1915. Dans les années qui suivent, plusieurs usines se créent en Europe, **toutes basées sur le procédé IG-Farben, mais aucune de ces usines ne restera ouverte jusqu'à nos jours.**

C'est durant la première guerre mondiale que Dow Chemical rentre vraiment dans la production industrielle de magnésium métal (1916). C'est aussi à ce moment que le magnésium vient à manquer pour l'utilisation militaire. En Amérique du Nord, huit compagnies se mettent à produire du magnésium. À la fin de la guerre, le nombre de compagnies tombe à deux, Dow dans le Michigan et American Magnesium Corporation (Alcoa) dans l'État New York. Dow Chemical utilisait des saumures souterraines et, pour parer aux problèmes des produits anhydres, crée un procédé d'alimentation humide dans la cellule créée par Dow. Le procédé d'AMC utilisait des fluorures, ce qui a posé beaucoup de problèmes. D'un autre côté, le procédé Dow donnait plus de magnésium pur et à un prix moins important, du coup, en 1927 AMC cesse toutes ses opérations. Durant les années 30, Dow Chemical, aux États-Unis, deux compagnies françaises et Magnesium Electron Ltd. en Angleterre, produisent le magnésium métal.

Aux alentours de 1935, l'URSS construit plusieurs usines de production de magnésium, en partie basées sur IG-Farben, puis développées pour utiliser de la carnallite déshydratée comme alimentation des cellules. L'usine construite à Solimkamsk est toujours productive et donnait en 2004 plus de 35 000 t/an. Le Japon commence à construire ses propres usines à partir de 1936. En 1936 IG FARBEN vent sa cellule à MEL Magnésium Electron Compagny au Royaume-Uni.

En 1938, la première usine de production de magnésium par procédé métallothermique ouvre en Italie à Bolzano. Elle effectue la réduction de dolomite calcinée par ferrosilicium (FeSi). Cette usine est fermée de nos jours, mais la technologie est encore utilisée au Brésil. Le procédé

Pidgeon est utilisé en Ontario (1942) par Timminco, par MEL en Angleterre (1963 à 1966) et par Ube industries au Japon, qui a fermé ses portes. Dès le début de la seconde guerre mondiale, les États-Unis prennent conscience de la très grande importance des matériaux stratégiques, dont le magnésium, et créent plusieurs unités de production de ce métal. Dow fournit 84 % de la production totale de magnésium aux États-Unis. Ces unités ferment quasiment toutes à la fin de la guerre et Dow se retrouve le seul producteur de magnésium aux États-Unis. La production de magnésium obtenue durant la seconde guerre mondiale, proche de 250 000 t/an en 1943, reste l'une des plus importantes de l'Histoire.

Vers 1951, L'usine de Porsgrunn (Norsk Hydro) est créée à partir de la technologie IG-Farben, puis développe sa technologie de déshydratation des alimentations. En 1963, la France crée le procédé Magnétherm, qui réduit de la dolomie calcinée par ferrosilicium et alumine. Ce procédé est utilisé par Pechiney à Marignac mais aussi dans certaines usines autour du monde, comme Northwest Alloys (Alcoa, É-U), Japan Magnesium Industrie (fermée) et en Serbie. En 1972, MagCorp commence une usine de production près de Salt Lake City et l'usine produisait encore récemment jusqu'à 43 000 t/an. C'est en 1958 que la Chine commence à produire du magnésium par électrolyse, mais à partir de 1978 elle prend la route des procédés thermiques et ses usines utilisent le procédé Pidgeon. En 1989, c'est l'usine de Norsk Hydro à Bécancourt (Canada) qui ouvre ses portes. Ainsi au début des années 1990 la production de magnésium se répartit ainsi pour les producteurs occidentaux: Dow Chemical, MagCorp et Norsk Hydro produisent via des procédés électrolytiques tandis que Pechiney et Alcoa travaillent avec des procédés thermiques.

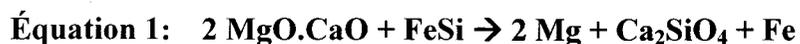
Durant les années 1990, la Chine s'est mise à produire de plus en plus de magnésium et pour l'année 2000 sa capacité de production avait été estimée à 160 000 t/an. En 1994, le Japon, et une partie des usines de production de Dow Chemical, arrêtent la production de magnésium métal. En

1997, Israël se met à produire du chlorure de magnésium en utilisant la saumure naturelle de la Mer Morte. En 2001, c'est l'usine Magnola qui ouvre ses portes à Danville (Canada) mais la production est arrêtée en 2003 pour une durée indéterminée, principalement à cause des cours du magnésium. L'année 2001 voit également la fermeture de l'usine de Pétchiney et d'Alcoa (NorthWest Alloys) et entre 2006 et 2007 c'est la fermeture de l'usine de Bécancour.

1.3.6. Procédés majeurs

Il existe différentes manières de produire du chlorure de magnésium, comme l'évaporation de l'eau de lac salé ou de l'eau de mer, mais la plupart peuvent se rattacher à la méthode de production par cellule I.G.FARBEN qui utilise du $MgCl_2$ anhydre. En 1930, DOW met au point une cellule capable d'accepter du chlorure de magnésium partiellement déshydraté comme alimentation, mais depuis 1998 tout le magnésium électrolytique est produit à partir de technologies utilisant le $MgCl_2$ anhydre (Kipouros *et al.* 2001). Les procédés thermiques sont le procédé Pidgeon et le procédé Magnétherm, les procédés électrolytiques sont les procédés I.G. FARBEN, Dow Chemical et Norsk Hydro.

☞ Le procédé Pidgeon (Pidgeon 1944) a été utilisé pendant une trentaine d'années, après la Seconde Guerre Mondiale. Le procédé part de dolomite calcinée, chauffée sous vide avec du ferrosilicium à une température de 1 100 °C, ce qui donne la réaction de réduction suivante:



À cette température, le magnésium s'évapore et peut être facilement récupéré par condensation (Habashi 1986). Le ferrosilicium (75-90 % de Si) provient du mélange de silice, de coke et de résidus de fer chauffé dans un fourneau électrique (Ficara 1996).

☞ Le procédé Magnétherm (Medjell *et al.* 1992) a été développé en France par la Société Française d'Électrométallurgie à Marignac. Il est basé sur le procédé Pidgeon et présente quelques modifications par rapport à celui-ci. Tout d'abord, l'ajout d'alumine afin de diminuer la température de fusion et permettre une température de travail à 1 600 °C, un chauffage électrique direct qui est plus efficace, et une alimentation fondue (Habashi 1986; Ficara 1996).

☞ Le procédé IG FARBEN (IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft 1930) est le plus ancien. C'est un processus dans lequel des briquettes de MgO et de coke (charbon métallurgique) réagissent avec du chlore dans un four à axe vertical, électriquement chauffé. Il produit du chlorure de magnésium fondu à environ 800 °C. Ce procédé présente certains inconvénients, qui vont d'ailleurs se retrouver dans les autres technologies se rattachant à celui-ci. Il y avait une faible productivité (moins de 30 t/j de MgCl₂ fondu par fourneau), la nécessité d'arrêts périodiques de la cellule pour retirer les résidus non réagis, des besoins importants en chlore et, enfin, la présence d'hydrocarbures chlorés dans les gaz d'échappement.

☞ Le procédé Dow SeaWater Process (Grebe *et al.* 1945) est un processus où l'hydroxyde de magnésium est récupéré et précipité à partir de l'eau de mer, l'agent de précipitation peut être de la dolomie calcinée ou des coquilles d'huîtres calcinées. L'hydroxyde de magnésium est alors récupéré, neutralisé par HCl et déshydraté afin de donner MgCl₂ (Habashi 1970). Ce chlorure de magnésium est alors électrolysé dans un bain à sels fondus pour donner du magnésium métal.

☞ Le procédé de Norsk Hydro (Norsk Hydro 2006) est basé sur l'attaque acide de carbonate de magnésium, c'est-à-dire que le chlorure de magnésium est obtenu par lixiviation, à l'aide d'une

solution d'acide chlorhydrique, de la magnésite ($MgCO_3$). Le procédé de l'usine de Magnola est lui aussi basé sur la lixiviation acide, mais cette fois des résidus d'amiante blanc. Ce type de procédé rencontre souvent des problèmes au niveau de la purification, souvent lié à la formation d'un gel siliceux (Harris *et al.* 1992).

Quelque soit le type de procédé amenant à l'obtention du $MgCl_2$, les étapes de purification sont extrêmement importantes. Il est difficile de prévenir la formation d'oxyde de magnésium dans la cellule de production électrolytique du magnésium. L'oxyde de magnésium va être présent soit comme une impureté dans le chlorure de magnésium partiellement déshydraté et se forme quand le chlorure de magnésium fondu est ajouté au bain, soit il est généré par oxydation du $MgCl_2$ dans le bain lui-même. Dans tous les cas, l'efficacité ou la durée de l'opération d'une cellule de magnésium est réduite par la présence ou la formation d'oxyde de magnésium.

1.3.7. Méthodes d'extraction à partir des silicates

Parmi les sources de magnésium potentielles, la serpentine, et les silicates magnésiens en général, s'est révélée être très intéressante car très riche en magnésium, avec une teneur moyenne en MgO de 40 % (en poids). Avec les résidus laissés par l'exploitation de l'amiante blanche, l'intérêt pour cette source a augmenté ces dernières années. Le **Tableau 6** représente différentes technologies portant sur la production de chlorure de magnésium, ou de produits magnésiens, à partir de matériaux silicatés magnésiens. Le procédé étudié et présenté dans ce travail est différent de ceux énoncés ci-dessous par différents points: il s'agit d'un procédé à sec, dans un milieu gazeux. L'alimentation est constituée d'un ensemble de phases: oxydes complexes et silicates. Les températures de réaction sont inférieures à 800 °C. La carbochloruration d'un mélange complexe n'avait pas encore été réalisée jusque là.

La liste de procédés ci-dessous représente l'ensemble des procédés basés sur la lixiviation, c'est-à-dire la dissolution d'une substance contenue dans un mélange solide par circulation d'un solvant (Office Québécois de la langue française), qui est fondamentalement différente du procédé de carbochloruration à sec, qui est une réaction de gaz sur un solide.

- - CA 2.378.721, Lalancette J.M.: Metals recovery from serpentine ores.

Récupération de nickel, cobalt et oxyde de magnésium avec enrichissement magnétique, digestion acide à l'acide chlorhydrique, filtration/précipitation et filtration.

- CA 2.340.567, Plumpton A. *et al*: Recovery of metals from metal silicates.

Lixiviation de silicates de magnésium entre autres.

- WO 02/053788, Lalancette J.M.: Method for the recovery of base and precious metals by extractive chloridation.

Procédé de récupération de différents métaux, à partir de diverses matières premières. Utilisation de solution de chlorures solubles tels que NaCl, KCl et CaCl₂ avec série de filtration.

- CA 2.344.943 (US 5.980.854), White C. et Bérubé M.: Method for the production of a high-purity concentrated magnesium chloride solution by acid leaching and neutralization.

Procédé de Magnola, base sur la lixiviation par HCl des résidus d'extraction d'amiante chrysotile.

- US 6.042.794, Amundsen K. *et al*: Process for producing anhydrous MgCl₂.

Lixiviation de minéraux magnésiens par du chlorure d'ammonium.

- CA 2.248.474, Lalancette J.M.: Magnesium compounds from magnesium silicates.

Lixiviation de silicates magnésiens calcinés.

- CA 2.240.082, Delmas M. et Walsh G.: Process for silica and magnesium salts production from tailings coming from asbestos mining.

Utilisation des fibres d'amiante, combinaison d'extraction des fibres, de flottation, de lixiviation acide.

- CA 2.235.424, Delvaux P. *et al*: Process for the preparation of a magnesium chloride solution by quick lixiviation of asbestos tailings.
- US 5.120.514, Tveten K. *et al*: Process for production of magnesium chloride.

Lixiviation de matériaux bruts magnésiens.

- CA 4.800.003 (US 5.091.161), Harris G. et Peacey G.: Production of pure magnesium chloride solution from siliceous magnesium minerals.

Lixiviation de silicates magnésiens.

- US 4.289.726, Lalancette J.M.: Filtering of precipitating silica.

Obtention de sels de magnésium par lixiviation acide.

- US 4.124.683, Lalancette J.M.: Recovery of magnesium from magnesium silicates.

Récupération de composés magnésiens par digestion (lixiviation) et utilisation de dioxyde de soufre.

- GB 1.018, 013, Twin sisters magnesia and chemical corporation: production of magnesium and other metal chlorides from siliceous magnesium minerals.

Lixiviation.

- US 2.549.798, Gee E. et Pawel M.: Production of magnesium chloride from magnesium silicate ore.

Lixiviation de matériel silicaté.

- US 2.398.493, Butt *et al*: Production of magnesium chloride from serpentine.

Lixiviation de serpentine.

Les technologies suivantes sont également différentes de celle que nous essayons de développer dans cette étude et qui fait l'objet d'une demande de brevet (**Annexe 5**).

- The Magram (Plasma Furnace) Process for the recovery of magnesium metal from asbestos waste materials. Chapman C.D. *et al*, *Recycl. Mat. Eng. Mater. Inter. Symp.* (3), 1995, 251-267.

Il s'agit de la récupération de magnésium métal à partir de résidus d'amiante calcinés et de magnésie. La différence se trouve au niveau du réacteur qui est un four à plasma. La technologie utilisée est celle d'un arc à plasma de haute température. Les réducteurs utilisés sont l'aluminium et/ou le ferrosilicium.

- Lei, Shaomin; Cui, Guozhi. Preparation of low-density magnesia from serpentine by ammonium bicarbonate method. *Wuhan Gongye Daxue Xuebao* (1994), 16(1), 65-68.

Cette invention est différente de celle présentée ici car il s'agit de production d'oxyde de magnésium à partir de bicarbonate d'ammonium. La matière première est préférentiellement du chrysotile.

- US 4.798.717, Morency M., 17 janvier 1989: Production of element and compounds by deserpentization of ultramafic rock.

Le procédé proposé dans cette thèse se différencie de celui-ci car il s'agit de la formation d'hydrogène et d'un résidu solide par déserpentinisation de roches ultramafiques (magnésium et fer) en partie serpentinisées. La déserpentinisation se fait par chauffage et exposition à une certaine pression. Le résidu solide est chauffé puis mis en contact avec un acide minéral pour obtenir une solution aqueuse acide de sels minéraux.

- US 4.478.796, Lalancette *et al.*, 23 octobre 1984: Production of magnesium oxide from magnesium silicates by basic extraction of silica.

Dans cette invention il s'agit de produire de l'oxyde de magnésium en le remplaçant dans un silicate magnésien par de l'oxyde de sodium et transformation en silicate de sodium.

- US 4.277.449, Lalancette J.M., 7 juillet 1981: Dry reaction process of asbestos tailings and ammonium sulphate.

La présente invention diffère de celle-ci car il s'agit de production de sulfate de magnésium par réaction de résidus d'amiante et de sulfate d'ammonium.

- GB 1.370, 688, Lindal, T.B., 16 octobre 1974: Method for the production of magnesium chloride.

Il s'agit d'une réaction chimique basée sur la formation d'hydroxyde de magnésium puis de carbonate, suivie par un échange ionique.

- US 2.567.419, Bengtson K.B., 11 septembre 1951: Recovery of magnesium from siliceous magnesium minerals.

La matière première est un minéral siliceux magnésien, plus particulièrement de l'olivine. La chloration se fait avec du Cl_2 gazeux et du monoxyde de carbone formé in situ par réaction de CO_2 gazeux sur du carbone. La température de réaction se situe entre $1300\text{ }^\circ\text{C}$ et $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (température très élevée). La récupération du MgCl_2 se fait par volatilisation puis condensation.

- US 2.384.479, Lepsoe, R. *et al.*, 11 Septembre 1945: Process for the production of anhydrous magnesium chloride.

Il s'agit d'un chauffage à haute température, entre $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$ et $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'obtenir de la magnésie impure. Ensuite, c'est suivi par l'ajout de coke et de chlore gazeux à une température inférieure à $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$.

Le mot "coke" utilisé tout le long de ce travail correspond à un combustible contenant en moyenne 84 % de carbone. Il peut provenir du charbon, de la houille ou de résidus du pétrole après élimination des matières volatiles. Dans ce dernier cas, il est plus pur (95 % de carbone) et est appelé coke métallurgique (Office Québécois de la langue française).

Tableau 6: Matrice de technologies

| <i>Inventeur</i> | <i>Lalancett et Goudrau</i> | <i>Plumpton et al.</i> | <i>Lalancette</i> | <i>White et Berube</i> | <i>Amundsen et al.</i> | <i>Lalancette et Goudrau</i> |
|------------------------|---|--|--|---|---|---|
| No. Brevet | CA 2.378.721 | CA 2.340.567 | WO 02/053788 | CA 2.344.943 | US 6.042.794 | CA 2.248.474 |
| Date d'obtention | 22-09-2003 | 12-09-2002 | 11-07-2002 | 30-03-2000 | 28-03-2000 | 28-03-2000 |
| Propriétaire (Assigné) | Nichromet Extraction Inc. | Lakefield Research Limited | Nichromet Extraction Inc. | Noranda Inc. | Norsk Hydro ASA | Inotel Inc. |
| Titre | Metals recovery from serpentine ores | Recovery of metals from metal silicates | Method for the recovery of base and precious metals by extractive chloridation | Method for the production of a High purity concentrated magnesium chloride solution by acid leaching and neutralization | Process for producing anhydrous MgCl ₂ | Magnesium compounds from magnesium silicates |
| Matériel de départ | Minerai de serpentine, résidus d'extraction de chrysotile | Brucite, magnésite, magnésie, silicate de magnésium, olivine ou autres, résidus chrysotile | Minerai, terril ou résidu industriel | Magnésite, dolomite, résidus de serpentine, amphiboles ou pyroxènes | Minéraux ou minerais magnésiens | Résidus d'extraction de chrysotile |
| Type de procédé | Concentration magnétique, digestion (lixiviation) acide | Lixiviation | Chloration en phase aqueuse/chloration gazeuse/lixiviation | Lixiviation | Calcination et lixiviation | Lixiviation |
| Production | Oxydes de Ni, Co, Mg | MgCl ₂ et Mg ⁰ | Au, PGM, Ag, sel de Mg, Cu, Cd, Ag etc... | Solution MgCl ₂ | MgCl ₂ anhydre | Hydromagnésie, MgO, magnétite MgCO ₃ |

Tableau 6: Matrice de Technologies (suite)

| <i>Inventeur</i> | <i>Delmas et Walsh</i> | <i>Delvaux et al.</i> | <i>Tveten et al.</i> | <i>Peacey et al.</i> | <i>Morency</i> | <i>Lalancette et Drolet</i> |
|-------------------------|---|--|--|---|--|---|
| No. Brevet | CA 2.240.082 | CA 2.235.424 | US 5.120.514 | US 4.800.003 | US 4.798.717 | US 4.478.796 |
| Date d'obtention | 27-01-2000 | 15-11-1999 | 09-06-1992 | 24-01-1989 | 17-01-1989 | 23-10-1984 |
| Propriétaire (Assignee) | Sea-land technologies inc. | Cerminco Inc | Norsk Hydro a.s. | Noranda Inc. | Ultramafic technology | Société Nationale de L'amiante |
| Titre | Process for silica and magnesium salts production from tailings coming from asbestos mining | Process for the preparation of a magnesium chloride solution by quick lixiviation of asbestos tailings | Process for production of magnesium chloride | Production of magnesium metal from magnesium containing materials | Production of elements and compounds by deserpentinization of ultramafic rocks | Production of magnesium oxide from magnesium silicate by basic extraction of silica |
| Matériel de départ | Chrysotile | résidus d'extraction d'amiante | Minerais magnésiens, magnésite | Matériaux magnésiens impures: magnésite, serpentine, olivine | Serpentine | Résidus d'amiante chrysotile |
| Type de procédé | Flottation et lixiviation | Lixiviation | Lixiviation | Chloration en phase aqueuse | Séparation magnétique et lixiviation | Fusion, atmosphère réductrice |
| Production | Mg sous forme ionique, MgCl ₂ solide, silice | MgCl ₂ en solution | MgCl ₂ | MgCl ₂ +Mg ⁰ | Si amorphe, hydrogène MgCl ₂ solution | Silice et MgO |

Tableau 6: Matrice de Technologies (suite)

| <i>Inventeur</i> | <i>Lalancette</i> | <i>Lalancette</i> | <i>Lalancette</i> | <i>Lindal</i> | | <i>Bengston</i> |
|----------------------------|---|---------------------------------------|---|--|---|---|
| No. Brevet | US 4.277.449 | US 4.289.736 | US 4.124.683 | GB 1.370.688 | GB 1.018.013 | US 2.567.419 |
| Date d'obtention | 07-07-1981 | 15-09-1981 | 7-11-1978 | 16-10-1974 | 19-02-1964 | 11-09-1951 |
| Propriétaire (Assignee) | Société Nationale de L'amiante | Université de Sherbrooke | Université de Sherbrooke | | Twin Sisters Magnesia & Chemical Corporation | |
| Titre | Dry reaction process of asbestos tailings and ammonium sulphate | Filtering of precipitating silica | Récupération du magnésium à partir de silicates de magnésium | Method for the production of magnesium chloride | Production of Magnesium and other metal chlorides from siliceous magnesium minerals | Recovery of magnesium from siliceous magnesium minerals |
| Matériel de départ | Résidus d'extraction d'amiante | Résidus d'extraction d'amiante | Minéraux contenant 10% de silicate magnésiens | Matériaux bruts magnésiens | Olivine, serpentine, garniérite, magnésite et brucite avec silice en impureté | Olivine |
| Type de procédé | Réaction chimique à sec avec ammoniac | Lixiviation | Digestion | Réaction chimique et échange ionique | Lixiviation et digestion | Carbochloruration gazeuse haute température |
| Production | MgSO ₄ | sels de magnésium solubles à l'eau | MgSO ₄ en solution | MgCl ₂ et Mg métal | MgCl ₂ et autres chlorures métalliques | MgCl ₂ , silice |

Tableau 6: Matrice de Technologies (suite)

| <i>Inventeur</i> | <i>Gee et Pawel</i> | <i>Butt et al.</i> | <i>Lepsoe et al.</i> |
|----------------------------|--|---|--|
| No. Brevet | US 2.549.798 | US 2.398.493 | US 2.384.479 |
| Date d'obtention | 24-04-1951 | 16-04-1946 | 11-09-1945 |
| Propriétaire (Assignee) | Government of US. | International Minerals and Chemical corporation | The Mathieson Alkali Works, inc. |
| Titre | Production of magnesium chloride from magnesium silicate ore | Production of magnesium chloride from serpentine | Process for the production of anhydrous magnesium chloride |
| Matériel de départ | Olivine | Serpentine | Produits magnésiens |
| Type de procédé | Digestion acide | Digestion acide | Thermique |
| Production | MgCl ₂ | MgCl ₂ | MgCl ₂ liquide |

1.4. Chloration et carbochloruration

Les réactions de chloration et de carbochloruration (ou carbochloration) sont des procédés pyrométallurgiques (Habashi 2002). La pyrométallurgie est une des plus vieilles technologies, connue depuis l'Antiquité et basée sur une des plus grandes découvertes de l'homme: le feu. Les procédés pyrométallurgiques sont des méthodes de traitements des minerais à haute température, utilisant la plupart du temps le minerai à l'état solide, et basées sur la décomposition thermique, les réactions gaz-solides et les réactions entre solides (agglomération ou frittage) avec pour but l'extraction d'un élément ou plusieurs éléments de la structure (Habashi 2002; Boldyrev 1987). Dans notre cas, nous avons utilisé les réactions s'effectuant entre des mélanges de gaz et un minerai à l'état solide.

1.4.1. Notion sur les réactions gaz-solide

La **Figure 3** schématise la réaction gaz - solide suivant la réaction: $aA(g) + bB(s) \rightarrow cC(g) + dD(s)$ entre un courant gazeux et un grain de solide.

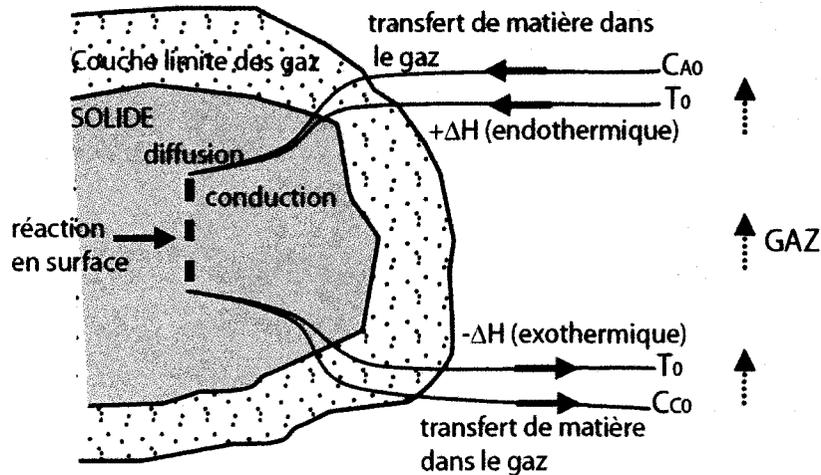


Figure 3: Représentation schématique d'une réaction gaz-solide, d'après Szekely *et al.* (1976)

Lors de l'interaction d'un solide avec un courant gazeux à une certaine température, la réaction se fait en plusieurs étapes, certaines se faisant de manières simultanées.

- Le transfert de masse du réactif **A(g)**, partant du courant gazeux entourant le solide **B(s)**, vers la surface externe de celui-ci. Cette diffusion externe se fait à travers la couche limite de gaz ;
- La diffusion du réactif **A(g)** et celle du produit **C(g)** à travers les pores de la matrice solide. Cette matrice peut-être un mélange du solide de départ **B(s)** et du solide produit **D(s)**. Cette étape est la diffusion interne ;
- L'adsorption du réactif **A(g)** sur la surface interne du solide et la réaction chimique entre ces molécules de gaz et cette même surface ;
- La désorption du produit **C(g)** de la surface interne du solide vers l'atmosphère gazeuse ;
- Le transfert de masse du produit gazeux **C(g)** à partir de la surface externe du solide, traversant la couche limite, et finissant dans le courant gazeux.

La réaction globale est accompagnée par des transferts de chaleur et par des transformations structurales. Dans la plupart des réactions, le solide garde sa géométrie de départ et ses dimensions et le front de la réaction se déplace de la surface externe vers le centre du solide (Gokarn *et al.* 1971). Si la réaction gaz-solide est thermodynamiquement favorisée, la vitesse du processus globale va être limitée par l'étape réactionnelle qui va opposer le plus de résistance. Ainsi, une réaction peut être contrôlée par le transfert des réactifs ou des produits gazeux, par la diffusion à travers les pores de la matrice, par la vitesse de la réaction chimique entre les réactifs gazeux et solides ou même parfois par le transfert de chaleur (Gokarn *et al.* 1971; Djona 1994). Il

arrive cependant que le contrôle de la vitesse de réaction soit le résultat de la combinaison de certaines de ces étapes, ou même de toutes ces étapes dans certains cas, ceci étant fonction des conditions expérimentales et du type de réactifs.

1.4.2. Chloration

Définition (Habashi 2002): c'est le processus par lequel des chlorures métalliques sont obtenus par des méthodes sèches. La chloration peut-être appliquée à des minerais ou des concentrés, à des oxydes purs ou à des déchets métalliques. La chloration est une des méthodes les plus simples et les plus importantes, dans l'extraction des métaux mais est aussi utilisée dans certains procédés de purifications. La pureté obtenue peut être très importante et l'origine des métaux diverse: minerais, résidus miniers, matériaux recyclés, etc. Les chlorures obtenus peuvent être sous formes solides, sous formes liquides ou sous formes gazeuses.

La chloration des oxydes métalliques (Me_xO_y) par le chlore peut être décrite par l'**Équation 2** (Manukyan *et al.* 2003) où x et y sont les coefficients stœchiométriques et z la charge du métal.

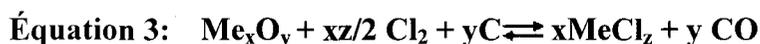


La chloration peut également se faire avec du chlore monoatomique ainsi qu'avec un certain nombre de composés chlorés, gazeux ou liquides. La plupart des chlorures réagissent, après formation, avec l'humidité ambiante pour donner de l'acide chlorhydrique (HCl) et soit des oxychlorures soit des hydroxydes (Habashi 2002).

La chloration directe n'est pas possible dans tous les cas, certains oxydes nécessitant des réactions à très haute température. Un bon exemple est SiO_2 qui ne peut être chloruré avant $1\ 200\ ^\circ\text{C}$ (Habashi 2002). Il existe différentes possibilités pour pallier à ce genre de problèmes: l'utilisation de catalyseur ou encore d'un réducteur. Ainsi, des composés chlorés, contenant à la fois du chlore et un élément réducteur, peuvent être utilisés pour favoriser la réaction (Kroll 1952b), par exemple BCl_3 , SOCl_2 , S_2Cl_2 , CCl_4 , COCl_2 , etc. Parmi les éléments les plus reconnus dans leur capacité à faciliter les réactions de chloration se trouvent le carbone et le monoxyde de carbone.

1.4.3. Carbochloration

La carbochloration est une chloration en présence de matériel carboné et permet d'obtenir des chlorures métalliques par méthode sèche. Elle est déjà utilisée depuis les années 40 pour la production industrielle du zirconium et du titane (Gamboa *et al.* 1999) et également pour la production de béryllium (Gennari *et al.* 1997). Le procédé de carbochloration a été proposé comme méthode d'extraction pour les lanthanides (Esquivel *et al.* 2002) ainsi que pour des métaux comme le niobium, le tantale ou le tungstène (Yang *et al.* 1999). L'équation générale peut être écrite sous la forme décrite ci-dessous (Manukyan *et al.* 2003), où x et y sont les coefficients stœchiométriques et z la charge du métal.



L'utilisation de matériel carboné a comme effet de diminuer la température où se fait habituellement la réaction, par exemple dans la récupération de métaux à partir d'oxydes particulièrement réfractaires comme le MoO_3 , ou le Nb_2O_5 (Ojeda *et al.* 2002) et dans ce cas la

réaction se fait à des températures inférieures à celles requises lors d'une chloration directe. Il a également comme effet d'augmenter la vitesse de réaction puisque d'après Korshunov (Korshunov 1992) la carbochloration de TiO_2 à $500\text{ }^\circ\text{C}$ est 2.0 à 2.5 fois plus rapide que sa chloration à température équivalente. Le **Tableau 7** est une comparaison de réaction de chloration avec et sans carbone, les données proviennent du logiciel HSC (Roine 2002). La valeur ΔG^0 correspond à l'énergie libre standard de Gibbs, calculée par $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0 = -RT\ln K$ où ΔH^0 est l'enthalpie de la réaction, ΔS^0 est l'entropie de la réaction, T est la température en Kelvin, R est la constante des gaz parfaits et où K est la constante d'équilibre de la réaction. Si la valeur de l'énergie libre ΔG^0 est négative alors la réaction est spontanée et se fait de gauche à droite, et plus elle est négative plus elle est faisable.

Tableau 7: Comparaison des ΔG^0 des réactions de chloration et carbochloration

| <i>Réactions</i> | | | | | | | | | | <i>ΔG^0 en kJ/mol</i> | | | |
|------------------|--------------------------------|---|---|-----------------|---|----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|--|-------------------|--------|---------|
| | | | | | | | | | | 273K | 1273K | | |
| 2 | NiO | + | 2 | Cl ₂ | | \rightleftharpoons | 2 | NiCl ₂ | + | O ₂ | 98 | 14.2 | |
| | NiO | + | | Cl ₂ | + | C | \rightleftharpoons | NiCl ₂ | + | CO | -184 | -217.1 | |
| | NiO | + | | Cl ₂ | + | CO | \rightleftharpoons | NiCl ₂ | + | CO ₂ | -308 | -165 | |
| 2 | MgO | + | 2 | Cl ₂ | | \rightleftharpoons | 2 | MgCl ₂ | + | O ₂ | -53.9 | 13.9 | |
| | MgO | + | | Cl ₂ | + | C | \rightleftharpoons | MgCl ₂ | + | CO | -161.9 | -217.3 | |
| | MgO | + | | Cl ₂ | + | CO | \rightleftharpoons | MgCl ₂ | + | CO ₂ | -286.3 | -165 | |
| | Al ₂ O ₃ | + | 3 | Cl ₂ | | \rightleftharpoons | 2 | AlCl ₃ | + | 3/2 O ₂ | 75.85 | 80.14 | |
| | Al ₂ O ₃ | + | | Cl ₂ | + | 3 C | \rightleftharpoons | 2 | AlCl ₃ | + | 3 CO | -20.9 | -80.6 |
| | Al ₂ O ₃ | + | | Cl ₂ | + | 3 CO | \rightleftharpoons | 2 | AlCl ₃ | + | 3 CO ₂ | -110.1 | -43.1 |
| | Cr ₂ O ₃ | + | 3 | Cl ₂ | | \rightleftharpoons | 2 | CrCl ₃ | + | 3/2 O ₂ | 11.58 | 49.38 | |
| | Cr ₂ O ₃ | + | | Cl ₂ | + | 3 C | \rightleftharpoons | 2 | CrCl ₃ | + | 3 CO | -85.18 | -111.38 |
| | Cr ₂ O ₃ | + | | Cl ₂ | + | 3 CO | \rightleftharpoons | 2 | CrCl ₃ | + | 3 CO ₂ | -174.4 | -74 |
| | TiO ₂ | + | 2 | Cl ₂ | | \rightleftharpoons | | TiCl ₄ | + | O ₂ | 36.4 | 47.5 | |
| | TiO ₂ | + | | Cl ₂ | + | 2 C | \rightleftharpoons | TiCl ₄ | + | 2 CO | -28.15 | -59.6 | |
| | TiO ₂ | + | | Cl ₂ | + | 2 CO | \rightleftharpoons | TiCl ₄ | + | 2 CO ₂ | -87.6 | -34.6 | |

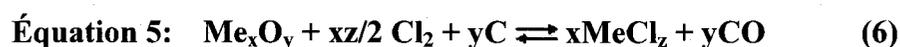
Si elle est positive, la réaction de gauche à droite n'est pas spontanée, mais la réaction inverse peut se faire. Si la valeur de ΔG^0 est nulle alors la réaction est à l'équilibre. Différents types de réducteurs sont utilisés dans la production industrielle de chlorures métalliques à partir de la chloration d'oxydes, des réducteurs solides (graphite, coke, suie, etc.) et des réducteurs gazeux (voir plus haut).

Le rôle joué par le carbone dans la réaction de carbochloration n'est pas vraiment bien défini et différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer les effets du carbone sur la réaction de chloration. Habashi (2002) explique que, pour que l'équilibre de la réaction de chloration se déplace vers la droite, il faut enlever de manière continue l'oxygène formé lors de la chloration d'oxyde. Pour cela l'ajout de carbone permet de fixer l'oxygène en formant l'oxyde correspondant. Ainsi, le carbone aurait un effet sur la vitesse de réaction en fournissant une atmosphère à faible potentiel d'oxygène, de ce fait il réduirait le potentiel des oxydes et favoriserait la formation des chlorures (Gamboa *et al.* 1999; Esquivel *et al.* 2003). L'article de Manukyan et Martirosyan (Manukyan *et al.* 2003) propose deux mécanismes pour expliquer cette possibilité:



Dans ce cas, l'oxygène réagit avec le carbone pour donner du CO et cette portion de l'équation fait disparaître l'action de l'oxygène. L'équilibre de la réaction (2) se décale vers la droite avec

l'augmentation de température, et vers une gamme de teneur en CO plus élevée. Cependant, dans ce mécanisme, le carbone n'interagit pas directement avec l'oxyde métallique. L'autre possibilité proposée est que l'oxyde (Me_xO_y) est réduit par l'effet du carbone pour donner son métal (Me) correspondant (**Équation 5**). Celui-ci interagit avec le chlore pour produire un chlorure (MeCl_z). Cette réaction est présentée comme une chloration-réduction par Kroll (1952a) et Habashi (2002).



Ce mécanisme pourrait correspondre aux oxydes ayant une réduction facile, où la chloration se produit aux premiers moments du procédé, comme pour le Fe_2O_3 , mais semble difficilement applicable aux oxydes difficiles à réduire comme Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , etc (Manukyan *et al.* 2003). Une autre possibilité, présentée par Gamboa et Esquivel (Gamboa *et al.* 1999; Esquivel *et al.* 2003), est que le carbone favoriserait la formation d'intermédiaires gazeux chloreux actifs à sa surface et de chlore monoatomique, qui plus tard attaqueraient l'oxyde métallique (Pasquevitch *et al.* 1989).

Quant au rôle du carbone dans la diminution de la température de réaction Manukyan *et al.* (2003) pensent que la réaction de carbochloruration des oxydes se fait en plusieurs étapes, et dans cette explication le carbone permettrait l'existence d'une phase intermédiaire du genre carbure (MexC_z) ou oxycarbure ($\text{Mex}(\text{OyC}_z)$). Dans le livre « Textbook of Pyrometallurgy » (Habashi

2002), Habashi explique que la formation de carbure, au préalable de la formation proprement dite de chlorure, permet une réaction à une température inférieure ainsi qu'une corrosion moindre du matériel. Cette dernière partie est reprise par Manukyan *et al.* (2003) qui montrent que lors de la chloration des oxydes en présence de carbone, celui-ci diminue la température d'initiation de chloration et du même coup, la température globale de réaction.



2. OBJECTIFS ET HYPOTHÈSES

Le but de cette thèse de doctorat est de proposer une nouvelle méthode de revalorisation des résidus d'extraction d'amiante chrysotile et une alternative aux méthodes de production du magnésium métal. Plus spécifiquement, nous souhaitons mettre au point un procédé d'extraction d'un métal d'intérêt économique, le magnésium, en produisant par carbochloruration de la serpentine du chlorure de magnésium anhydre. Notre hypothèse de départ est que la carbochloruration, étant un procédé d'extraction à sec très efficace sur des oxydes très résistants, permettrait de récupérer le $MgCl_2$ directement sous forme anhydre et libre de toutes impuretés, sans passer par les différentes étapes de purification et de déshydratation du chlorure de magnésium. Pour atteindre cet objectif principal, nous nous sommes fixés un certain nombre d'objectifs secondaires:

- Connaître le matériel de départ afin de pouvoir savoir quelles sont les phases qui vont entrer en jeu dans la réaction;
- Déterminer si la réaction de carbochloruration est faisable, dans quelles conditions, et les optimiser pour obtenir le meilleur rendement possible dans la réaction;
- Caractérisation des produits, afin de déterminer si la réaction donne du chlorure de magnésium, quels sont les autres chlorures produits et si toutes les phases minérales réagissent ou non;
- Établir les facteurs favorisant ou non la réaction;
- Comprendre le mécanisme afin de pouvoir le répliquer plus tard à l'échelle industrielle.

2.1. Démarche expérimentale

La démarche expérimentale est présentée de manière à suivre les objectifs secondaires établis ci-dessus et présente très brièvement par quelles méthodes nous nous proposons de les atteindre.

2.1.1. Caractérisation de l'échantillon

La première chose à faire est de connaître la composition des résidus miniers, les teneurs en divers éléments métalliques et savoir quelles sont les formes minérales présentes. Il est important de connaître l'alimentation utilisée dans les réactions pour établir les possibles interactions entre les différentes phases et chimies présentes. Nous avons atteint cet objectif en utilisant différentes méthodes d'analyses: ICP-AES, DR-X, MEB et EDS.

La littérature nous permet d'émettre l'hypothèse que les résidus miniers sont composés des diverses formes de serpentine, avec des restes de fibres de chrysotile, de la magnétite et de la chromite (Riordon 1975; Wicks 1979; Cyr 1991; Brassard *et al.* 2004).

2.1.2. Établissement des conditions optimales

La deuxième étape de ce travail consiste à vérifier la faisabilité de la réaction et à trouver les conditions optimales, de température, débit et temps. Nous cherchons à obtenir un certain nombre de résultats: extraire le plus de magnésium possible, produire du $MgCl_2$ anhydre, diminuer la teneur en impureté. Pour cela, nous avons utilisé une combinaison de facteurs, les débits gazeux et la température, pour effectuer des chlorations différentielles. Les conditions de débits sont choisies de manière à ne pas limiter la réaction, tout en gardant à l'esprit le souci d'économie et d'énergie. Le temps de réaction est choisi afin d'obtenir une récupération efficace du magnésium tout en permettant une rentabilité du procédé et minimisant la consommation de gaz.

Notre hypothèse est que les conditions de températures et de flux gazeux choisies vont permettre de séparer le $MgCl_2$ des autres chlorures métalliques qui se formeront à des moments différents et sous des formes différentes (solide, liquide, gazeuse) et permettront une séparation *in situ*.

2.1.3. Caractérisation du produit

La troisième étape de ce travail comporte quatre étapes. D'abord, séparer les produits obtenus afin de pouvoir les caractériser. Déterminer si l'une des phases produites est bien du chlorure de magnésium, connaître sa pureté et ses caractéristiques. Caractériser la phase restante, voir quelles sont les phases contenues et leur teneur en magnésium. Nous avons atteint cet objectif avec des méthodes d'analyses telles ICP - AES, DR -X, MEB et EDS.

Notre hypothèse est que le produit obtenu est du chlorure de magnésium et que les résidus miniers sont composés essentiellement de silice, d'oxydes métalliques non réagis et de chlorures métalliques ayant des températures de fusion, et/ou d'ébullition, plus importantes que les températures de réaction.

2.1.4. Possibilité d'une catalyse

La deuxième partie de cette étude était de démontrer que la réaction était faisable à des températures plus basses que 1 000 °C comme présenté dans l'article de Kanari *et al.* (1998) où la carbochloruration de la serpentine reste incomplète. Dans cette partie, nous étudions la possibilité d'une catalyse, comme présentée dans le brevet WO2004070066 (Bergeron *et al.* 2004), où nous voyons que l'ajout de NaCl crée un eutectique² et favorise la chloration du fer. En effet, le complexe chlorure ferrique – chlorure de sodium: $NaFeCl_4$ a un point de fusion (159 °C) et une

² Mélange de deux solides dont la fusion se fait à température constante (Foucault *et al.* 1995), cette température est plus basse que les températures de fusion de chaque solide.

pression de vapeur (2.7 mm Hg à 560°C, soit 360 Pa) beaucoup plus bas que ceux de ses composants tout en étant stable et facile à obtenir (Dunn 1972). De plus, la présence de sels alcalins favoriserait l'échange de chlore (Kroll 1952b) durant la réaction. Dans le même ordre d'idée, le fer a lui aussi un effet catalyseur lors de la carbochloruration, comme démontré dans divers articles (Korshunov 1992). Pour cela nous comparons la réactivité des résidus miniers et d'un produit "pur", c'est-à-dire ne contenant qu'une seule phase minérale, comme les fibres de chrysotile, puis celle de chrysotile avec ajout d'un sel métallique. Notre hypothèse est que l'ajout de sels métalliques permettrait une catalyse de la réaction avec pour résultat, une température de réaction moins importante et une récupération plus efficace.

2.1.5. Variation de l'alimentation

La troisième étape est de voir l'impact de facteurs tels le type de minéral ou encore la granulométrie de l'échantillon.

2.1.5.1. Impact du type de silicate magnésien

Dans ce travail, il est important de tester les effets de la variation de l'alimentation sur la réactivité, les résidus d'amiante blanc n'étant pas homogènes. Il était aussi intéressant de comparer la réactivité de la serpentine et des amphiboles, puisque ces deux familles minérales peuvent donner des amiantes. La possibilité de revaloriser les résidus d'amiante bleu et brun étant une étude intéressante elle aussi. Nous avons donc pris des échantillons d'amphibole que nous avons soumis à la carbochloruration et comparés leur réactivité à celle des résidus d'extraction de chrysotile.

Notre hypothèse est que la réaction sera plus efficace sur les résidus d'extraction que sur des fibres de chrysotile pur ou d'autres silicates magnésiens.

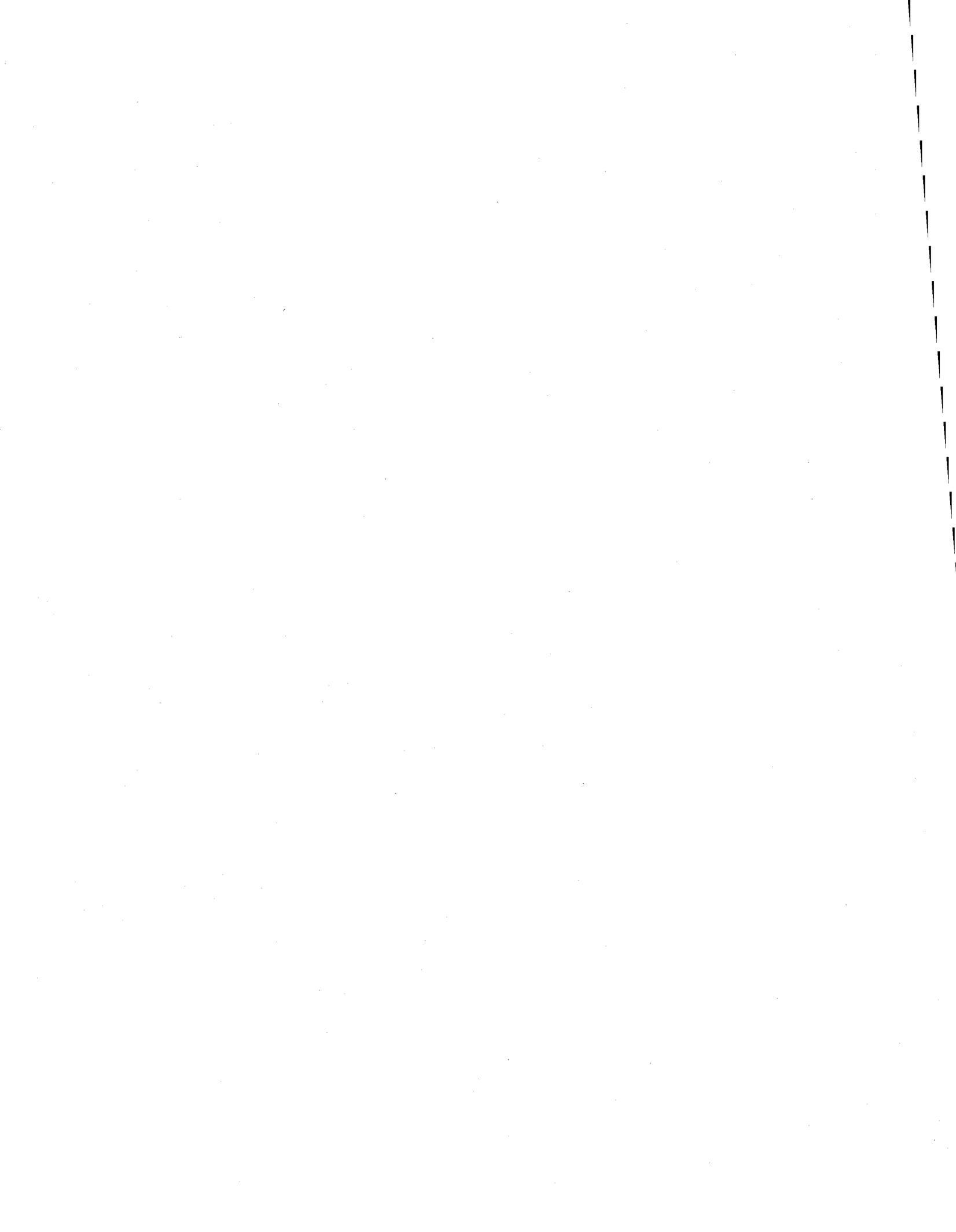
2.1.5.2. Influence de la granulométrie

Un des facteurs importants dans la cinétique des réactions est la taille des particules mises en contact. En effet, un ensemble de petites particules offre une surface de contact plus grande qu'un ensemble de grosses particules et par là augmente la vitesse de réaction, observations faites entre autres lors de carbochloruration sur la silice (Jen-Min Chen *et al.* 1990). Nous avons pris deux types de granulométrie pour un même échantillon minéral et nous avons comparé leur réactivité vis-à-vis de la carbochloruration.

Notre hypothèse est que l'influence de la granulométrie n'est pas aussi importante que les autres facteurs de la réaction.

2.2. Originalité de l'étude

Comme vu dans la revue de littérature, il existe déjà de nombreux procédés et de nombreuses études portant soit sur la revalorisation des résidus miniers soit sur l'extraction du magnésium à partir de ces résidus miniers. Nous pensons que cette étude est originale car elle aborde le problème de l'extraction du magnésium par un autre angle. D'abord, nous partons d'une réaction de carbochloruration, c'est-à-dire une réaction en milieu gazeux, à l'opposé des réactions de lixiviations (milieux aqueux) déjà existantes. Nous travaillons sur les résidus d'extraction de chrysotile tels quels, sans purification préalable. Nous travaillons à des températures inférieures à celles pratiquées dans l'industrie à l'heure actuelle. Nous utilisons le monoxyde de carbone comme réducteur. Nous utilisons les caractéristiques physiques et chimiques particulières aux phyllosilicates et plus particulièrement à la famille de la serpentine. Enfin, nous nous proposons de produire, sans étapes intermédiaires, du chlorure de magnésium anhydre de grande pureté.



3. MÉTHODOLOGIE

3.1. Échantillonnage

3.1.1. Région d'étude

Les échantillons proviennent de la Mine National, située à Thetford Mines, Québec, Canada. Cette mine a produit de l'amiante chrysotile qui provient de la serpentinite présente dans cette carrière. Elle a été découverte en 1947, exploitée à partir de 1955 et fermée depuis 1985. Les terrils sont visibles à l'Est de la mine. L'excavation, qui se trouve derrière les haldes, fait 600 m de long sur 100 m de large et 90 m de profondeur (voir **Photo 1** et **Photo 2**)

3.1.2. Mode d'exploitation

En ce qui concerne l'exploitation du chrysotile dans la serpentinite au Québec, la plupart des mines d'amiante sont à ciel ouvert. En général, l'extraction des fibres se fait suivant les étapes suivantes: le minerai est concassé et broyé puis défibré. Les fibres sont séparées par flottation (Cyr 1991) et tamisées. Le séchage est réalisé dans de l'air chaud, celui-ci étant filtré une fois les fibres séchées (Wrucke 1995). D'après la thèse de Cyr (1991), la production d'une tonne de fibres de chrysotile produisait environ 60 tonnes de stériles et 33 tonnes de rejets miniers. Ces résidus sont soit sous forme de monticules aplatis, soit sous forme de cônes, tels que le présentent les photos suivantes.

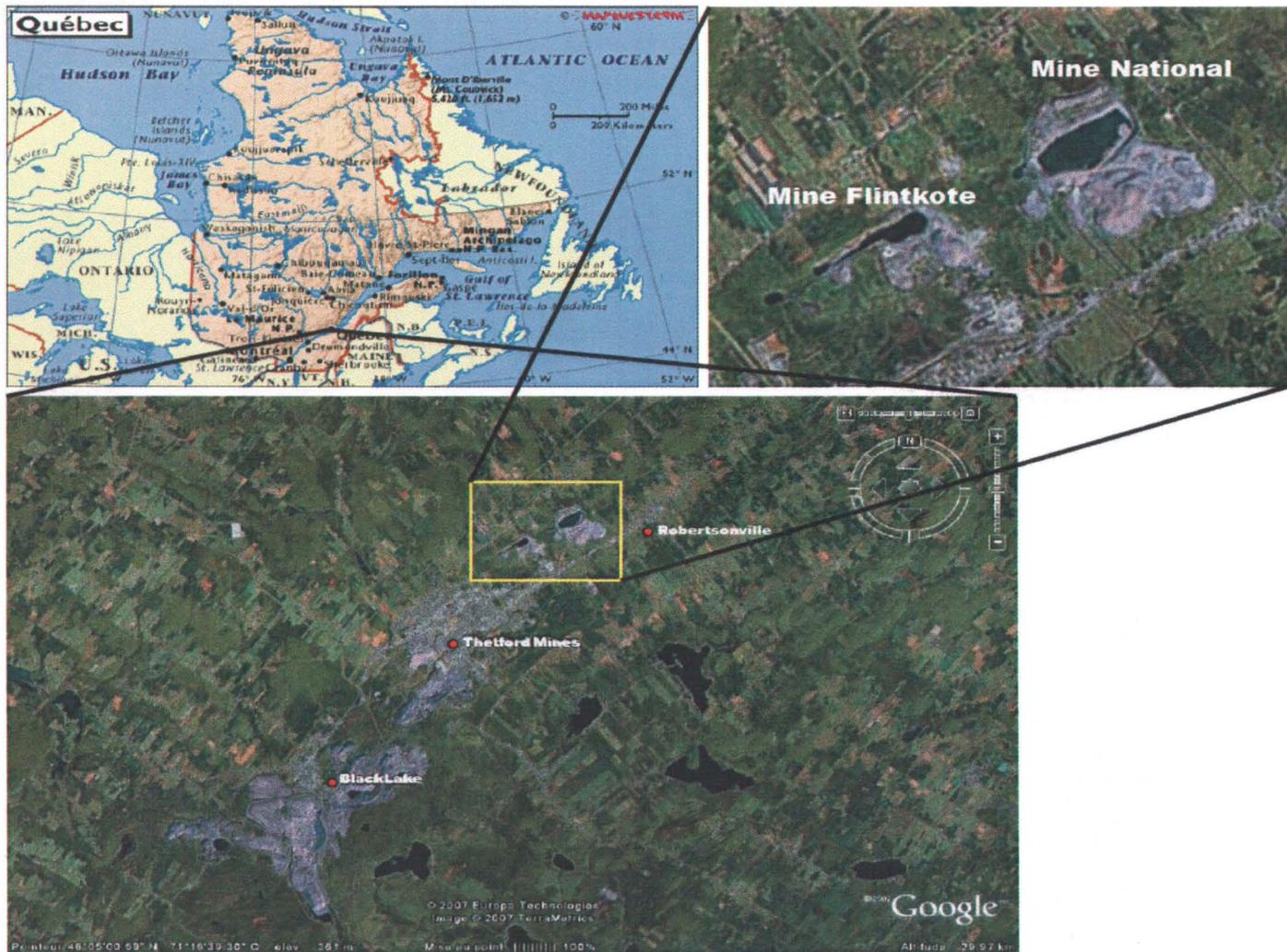


Photo 1: Carte de localisation du site d'étude. Les zones grises correspondent aux terrils et les zones bleues foncées aux puits noyés



Photo 2: Vue des terrils de la Mine National avec un agrandissement des anciennes installations, en direction de l'Est

3.1.3. Méthode d'échantillonnage

Ce travail est basé sur les résidus minéraux laissés après l'extraction des fibres de chrysotile. Les échantillons ont été pris dans un milieu non homogène, un terril de la Mine National et l'échantillonnage a été fait de manière à limiter la variabilité due à l'altération et aux nombreuses années d'extraction suivant diverses techniques. Les échantillons ont été pris durant l'année 2004 dans un terril de plusieurs mètres de haut. Une moyenne a été faite sur vingt échantillons pris en profondeur, ceux-ci pesant de 5 à 9 kg chacun, ce qui nous a donné une masse totale de 150 kg. Ces échantillons ont été mélangés puis séparés et nous ont donné 20 échantillons de 450 à 750 g, puis ils ont été concassés pour obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 4 mm. L'échantillon final pesait 1 700 g et est composé d'une recombinaison des 20 sous échantillons précédents dont 60 à 90 g ont été pris. Cette poudre subit en laboratoire un nouveau broyage au moulin-Bleuler à contenant rotatif pour arriver à une granulométrie inférieure à 40 μm (99.86 %).

3.2. Caractérisations

Après le broyage final en laboratoire, l'alimentation a été analysée par diverses méthodes afin d'obtenir ses caractéristiques, tant chimiques que minérales. Les différentes méthodes sont les suivantes:

La Diffraction des Rayons X: cette analyse nous permet de connaître les phases minérales existantes dans la poudre obtenue. Elle est effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X D5000 Siemens opérant en réflexion théta-théta, muni d'une lampe au Cu de longueur d'onde 1.5418 Å. Cette analyse a été effectuée dans les laboratoires de l'Université Laval (Québec, Canada).

L'analyse des phases minérales est complétée par des photos au Microscope Électronique à Balayage (Zeiss EVO 50 XVP) muni d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Cette opération a été faite au sein des laboratoires de l'INRS-ETE.

L'analyse chimique a été faite avec un ICP-AES Perkin Elmer Optima 3000. Elle permet d'obtenir la teneur en éléments majeurs. Cette analyse est faite sur des solutions acides obtenues après une fusion alcaline au Fluxeur Claisse (Fluxy Claisse) et un calcul de perte au feu à 1050 °C. La fusion alcaline est la fusion des poudres à haute température. Elle est obtenue après que la poudre étudiée (0.15 g) ait été mélangée à du métaborate de lithium (1 g) qui sert d'étalon interne et de bromure de lithium liquide (3 gouttes) qui sert de fondant. La matrice de la solution est composée d'eau ultrapure, d'acide nitrique (10 %) et d'acide chlorhydrique (5 %). Cette analyse a été faite au sein des laboratoires de l'INRS-ETE.

Afin de vérifier la décomposition thermique de la serpentine dans les résidus d'extraction, des analyses de diffractométrie rayons X ont également été effectuées après avoir fait subir une montée en température, aux alentours de 725 °C, d'une demi-heure à l'échantillon.

3.3. Essais de carbochloruration

3.3.1. Montage

Le montage de carbochloruration est présenté à la **Figure 4**. Il est constitué d'une unité d'apport des gaz avec débits-mètres, d'un four non rotatif (Tube Furnace 21100 - Thermolyne), de tubes résistants aux hautes températures et de deux bains de neutralisations pour les gaz de rejets. L'échantillon est mis dans une coupelle (coupelle de céramique coorstek 60032), pesé (Mettler AE200 205 mg/0.1 mg) puis glissé dans un tube de Vicor®. Ce tube est alors glissé dans un second tube lui-même au centre du four.

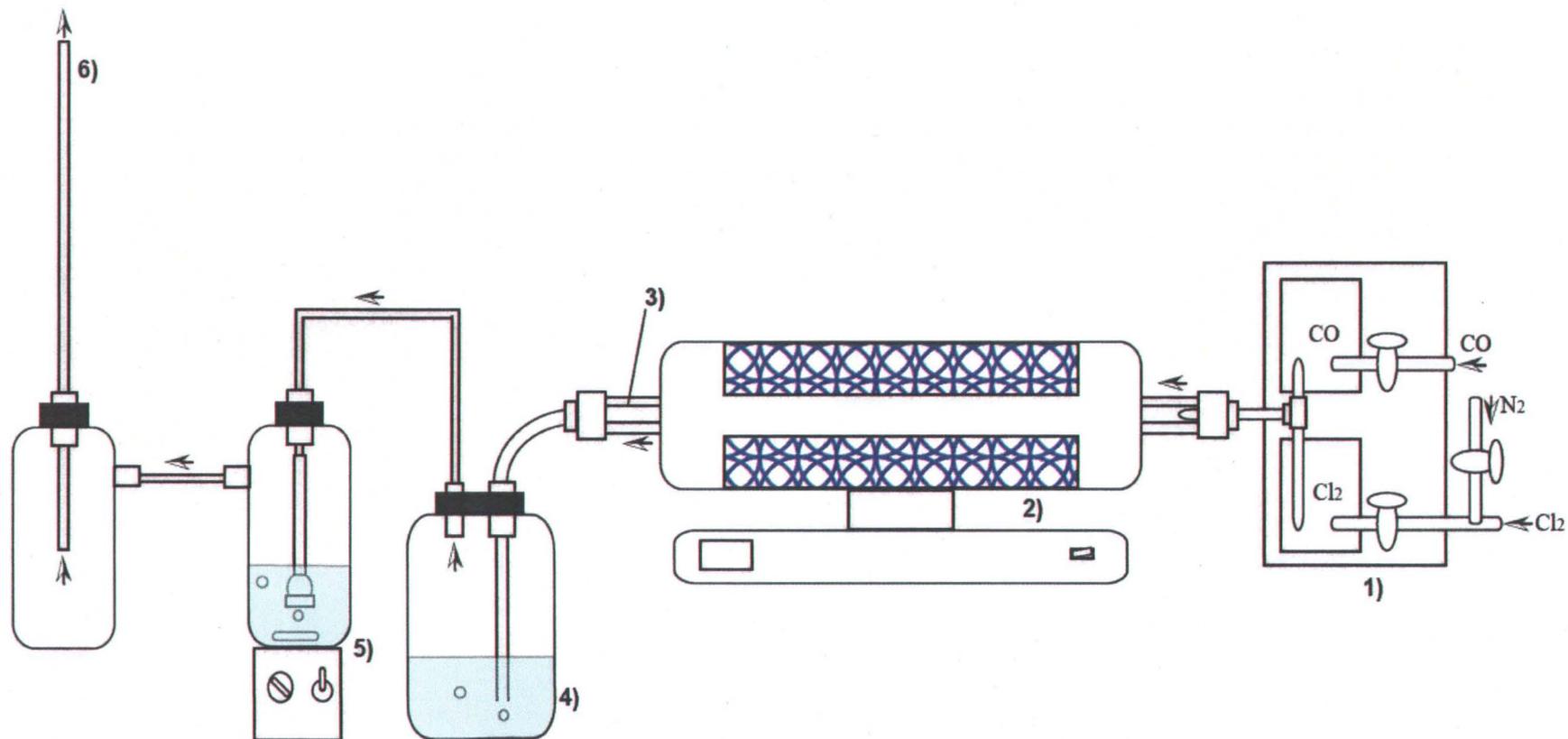


Figure 4: Montage du chlorureur. 1) unité des mélanges gazeux, 2) unité chauffante à four non-rotatif, 3) tube résistant à haute température, 4) bain neutralisant des gaz: eau, 5) bain neutralisant des gaz: soude, 6) gaz de rejets neutralisés

La montée en température d'une durée de 30 min se fait sous atmosphère d'azote. Le flux d'azote est arrêté à la température choisie, puis remplacé par un mélange gazeux (chlore gazeux et gaz carboné), la durée d'exposition à ces gaz pouvant varier. La partie volatile est récupérée dans un bain de NaOH tandis que la partie solide est retenue dans la coupelle et récupérée pour analyse. Afin d'éliminer toutes traces de chlorures, l'échantillon est refroidi sous azote pendant 30 min à la fin de la réaction. À la fin de cette période de refroidissement, l'échantillon est sorti, mis à refroidir dans un dessiccateur, puis pesé. Par la suite, l'échantillon subit une dissolution-filtration pour séparer les sels de magnésium (Kanari *et al.* 1999). L'**Annexe 1** présente les photos des diverses manipulations.

3.3.2. Conditions de réactions

L'efficacité des réactions est établie en calculant le pourcentage de récupération du magnésium. Ce pourcentage est calculé en mesurant d'abord la teneur en magnésium de l'alimentation (XMg) utilisée dans les réactions, puis en mesurant la teneur en magnésium de la solution saline acide (xMg) obtenue après réaction. Le rapport XMg/xMg nous donne le pourcentage de récupération du magnésium. Afin de valider ce rapport, une mesure de la teneur en magnésium des résidus solides ait effectué qui permet d'obtenir le bilan de la réaction.

3.3.2.1. Vérification de la spontanéité des réactions

Nous avons vérifié les équations des réactions de carbochloruration à l'aide du logiciel HSC (Hampden Data Services Ltd 2002). Ce logiciel calcule, à partir de l'équation qui lui est donnée, les valeurs de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température. Cette valeur, comme expliquée plus haut, nous permet de prévoir la spontanéité de la réaction, et dans quel sens elle a tendance à s'effectuer. Par contre, dans ce mode de calcul, le logiciel HSC ne donne aucune

indication de la cinétique de la réaction, ce qui ne nous permet pas de prévoir la durée minimum nécessaire à une réaction efficace. Un résumé sur ce logiciel est présenté en **Annexe 3**.

3.3.2.2. Température et débit

Nous avons effectué des recherches bibliographiques sur les conditions utilisées pour la carbochloruration d'oxydes métalliques ou de minerais. Les données suivantes proviennent de trois articles portant sur la chloration et la carbochloruration de FeO, Fe₂O₃, SiO₂, MgO, olivine, serpentine, protoenstatite et du talc entre 25 °C et 1 000 °C (Kanari *et al.* 1998; Ishii *et al.* 1974; Kanari *et al.* 1999). Le MgO réagit à la chloruration avec carbone à partir de 500 °C où un pic exothermique est observé. Ce pic est relié à la formation de MgCl₂ et se déplace vers des températures plus faibles si la quantité de carbone est augmentée. La fusion de MgCl₂ vers 700 °C donne un pic endothermique. Dans des conditions non isothermes, entre 500 °C et 700 °C, la serpentine (type non précisé) montre tout d'abord une perte de poids qui est attribuée à sa décomposition thermique, puis une augmentation de poids due à la formation de MgCl₂ pour des températures supérieures à 700 °C. Dans les conditions isothermes, cette perte de poids se fait aux alentours de 800 °C et représente la différence entre l'augmentation de poids dû à l'apparition des chlorures de fer et de magnésium et la perte de poids due à la décomposition thermique de l'échantillon et à la volatilisation des chlorures de fer. Les pertes de poids suivantes sont dues à la volatilisation du MgCl₂ pour des températures supérieures à 900 °C (les auteurs soulignent que le point d'ébullition du MgCl₂ est proche de 1 400 °C). Le pourcentage de récupération du magnésium par carbochloruration de la magnésite (MgO) est de 82 %, puis au-delà de 725 °C, le taux de récupération du magnésium diminue. La vitesse initiale de la réaction est rapide, mais à mesure que la réaction progresse, celle-ci diminue et s'arrête aux environs de 55 % de chloruration du MgO. Kanari *et al.* (1999) supposent que le MgCl₂ liquide formé en surface des

particules (granulométrie non précisée dans l'article) sert de barrières diffusives vis-à-vis du chlore et empêche la progression plus avant de la réaction. Cet effet de la fusion se verrait particulièrement bien entre 700 °C et 715 °C, puisque les taux de récupération du magnésium, obtenus avec la magnésie (MgO), passent de 48 % à 39 %.

À partir de ces informations, nous déduisons que les températures dépassant 800 °C devraient être évitées, ainsi que les températures inférieures à 500 °C et que les températures intéressantes pour notre étude devraient se trouver aux alentours de 700 °C. La gamme de température recherchée devra permettre à la fois d'éliminer les autres chlorures, tout en produisant du MgCl₂. La possibilité qu'il soit liquide semble poser un problème dans les articles précédents, par contre cela permettrait une séparation par filtration sur matériau poreux (charbon, quartz, etc.) au cours de la réaction. A partir de là, nous tenons compte également des températures de début de chloration des oxydes MnO, MgO, Fe₂O₃, Cr₂O₃ et Al₂O₃ qui sont 250 °C, 350 °C, 400 °C, 500 °C et 800 °C respectivement (Kroll 1952a) et des données de fusion et vaporisation des différents chlorures, présentées dans le **Tableau 8** (Hampden Data Services Ltd 2002). Les températures testées seraient 600 °C, 675 °C, 725 °C et 750 °C, ce qui nous permettra de vérifier l'apparition du chlorure de magnésium, l'impact de la température sur le pourcentage de récupération du magnésium et l'impact de la fusion du chlorure de magnésium.

Tableau 8: Point de fusion et ébullition pour différents chlorures

| | <i>Fusion (°C)</i> | <i>Ébullition (°C)</i> | | <i>Fusion (°C)</i> | <i>Ébullition (°C)</i> |
|-------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|
| AlCl₃ | 193 | 447 | MnCl₂ | 650 | 1 190 |
| CaCl₂ | 775 | 1 936 | NaCl | 801 | 1 465 |
| CrCl₃ | 1 152 | 1 300 | NiCl₂ | 1 031 | nd |
| CrCl₄ | -28 | 157 | PbCl₂ | 501 | 951 |
| FeCl₂ | 677 | 1 023 | SiCl₄ | -68.7 | 57.7 |
| FeCl₃ | 304 | 316 | TiCl₂ | 1 035 | 1 500 |
| KCl | 771 | 1 477 | TiCl₄ | -24.1 | 136 |
| MgCl₂ | 714 | 1 412 | | | |

L'article "Chlorination and carbochlorination of magnesium oxide" (Kanari *et al.* 1999) explique que la vitesse de la réaction de carbochloruration devient indépendante de la vitesse du débit gazeux pour un débit total supérieur à 40 L/h, soit environ 0.66 L/min, pour 1 g d'échantillon. À une température de 550 °C, la récupération de magnésium la plus importante se fait pour un rapport molaire $\text{Cl}_2/(\text{CO}+\text{Cl}_2) = 0.58$ et pour un débit gazeux total supérieur ou égal à 0.8 L/min. De même dans la thèse de Maurice Djona (Djona 1994), pour la carbochloruration de NiO, de MoO₃ et de V₂O₅ les réactions sont indépendantes du débit total gazeux lorsque celui-ci est entre 0.4 L/min et 0.6 L/min, avec un rapport $\text{Cl}_2/\text{CO} \approx 1$, pour 1 g d'échantillon. Enfin, pour Yang et Hlavacek (1999), la réaction de chloration de Nb₂O₅ avec du carbone devient constante pour un rapport CO/Cl_2 égal à 1.7 et un débit total supérieur à 0.5 L/min. Ainsi, nous avons retenu les débits totaux $\text{Cl}_2 + \text{CO}$ égaux à 1 L/min et à 1.2 L/min avec un rapport $1 \leq \text{Cl}_2/(\text{CO}+\text{Cl}_2) \leq 1.5$ et $0.5 \leq \text{Cl}_2/\text{CO} \leq 0.6$.

L'article de Kanari *et al.* (1998) portant sur la carbochloruration de la serpentine présente des expériences d'une durée de deux heures. De même dans le brevet de Bergeron et Richer-Lafèche (2004) la durée de carbochloruration de la chromite est de deux heures.

Les essais retenus se font à température constante et en triplicata (sauf exception) sur une durée de deux heures et suivant les conditions précédemment énoncées.

Il est important de noter que les conditions prises dans la littérature sont comparables. Les articles ayant servi à cette étude bibliographique présentent les expériences d'extraction métallique par chloration et carbochloruration sur divers oxydes métalliques ou sur des silicates. Les essais sont effectués sur des quantités de l'ordre du gramme, concernent des études thermogravimétriques ou se passent dans des réacteurs de petite taille.

3.3.2.3. Durée de réaction

Afin d'avoir une idée de la cinétique de la réaction dans les conditions déterminées comme "idéales" pour un taux de récupération du magnésium intéressant, des essais sont effectués avec des durées variables. Cela permet également de déterminer le temps minimum pour une récupération efficace. Des séries de 3 essais sont réalisées à 15 min, 30 min, 60 min et 90 min et comparées aux taux de récupération du magnésium pour 120 min.

3.4. Caractérisation des produits

Nous avons trois types de produits à caractériser, car lors de la récupération de la coupelle, après réaction, nous obtenons une solution saline et un résidu solide. Sachant que la pureté du chlorure de magnésium ne peut être mesurée à partir de la solution saline, une autre méthode de séparation est mise au point et développée dans la section 3.4.3.

3.4.1. Caractérisation de la solution saline

Une fois la réaction terminée, l'échantillon est traité de la manière suivante: les sels de chlorures comme le $MgCl_2$ sont récupérés par solubilisation (Kanari *et al.* 1999) dans de l'eau ultrapure avec agitation durant une demi-heure puis filtration. La partie solide est récupérée pour être mise à sécher durant 24 h à 105 °C. Les sels de magnésium solubles sont contenus dans la partie soluble, afin de pouvoir l'analyser à ICP-AES, elle est complétée à 100 mL avec de l'eau ultrapure et un mélange d'acide HNO_3^* (10 mL) et HCl (0.5 mL).

3.4.2. Caractérisation des résidus solides

La phase solide, après avoir été séchée et pesée, subit une fusion alcaline par Fluxeur Claisse pour pouvoir être analysée à l'ICP-AES. Une portion est gardée pour des analyses à la DR-X et au MEB.

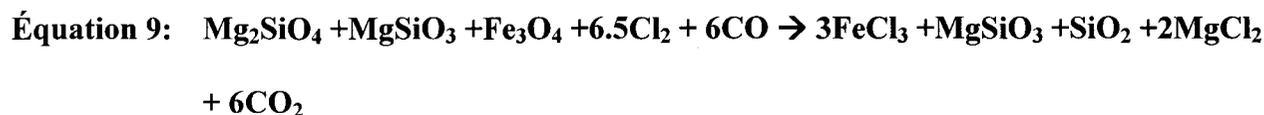
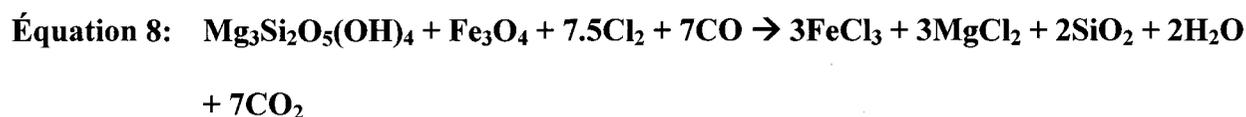
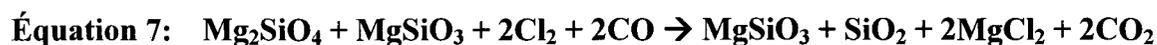
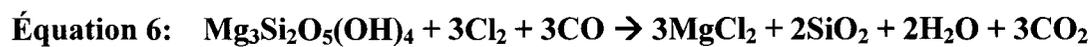
3.4.3. Caractérisation des sels obtenus par filtration

Les analyses précédentes permettent d'avoir une idée de la composition de la solution saline après réaction, mais sont toujours susceptibles d'être contaminées lors de la dissolution. Aussi un autre mode d'analyse a été mis au point. Pour pouvoir récupérer le chlorure de magnésium produit, et tout autre chlorure qui fondrait à cette température, une filtration in situ dans le réacteur a été tentée simultanément à la réaction de carbochloruration sur les résidus miniers.

Les conditions de réactions sont: une température de 800 °C afin de pouvoir récupérer tout chlorure liquide et en assurer la filtration, un débit total des gaz de 1 L/min. La durée choisie est d'une heure afin de permettre aux chlorures les moins fluides de passer au travers des pores du filtre. Ces essais sont toujours effectués sur les résidus d'extraction de chrysotile. La coupelle utilisée est une coupelle de quartz (clear fused silica - H: 9 mm, L: 100 mm, W: 9 mm) provenant de Technical Glass Products. La coupelle, une fois tarée, reçoit une membrane filtrante de quartz (Membrane filtrante PallFlex Tissue quartz n°ca 28150-905), puis est pesée de nouveau. Nous faisons réagir environ 1 g de poudre de résidus miniers et le tout est pesé à la fin de la réaction. Ce qui est filtré est récupéré, pesé et mis dans un bocal hermétique jusqu'à son analyse au MEB tandis que le filtre est pesé et gardé dans un dessiccateur hermétique.

3.5. Catalyseur

La présence de magnétite et d'autres impuretés minérales dans l'alimentation de départ peut avoir servi de catalyseur à la réaction de carbochloruration. En effet, le fer et les sels alcalins sont reconnus comme catalyseurs depuis longtemps. Les **Équations 6 à 9** représentent les équations de carbochloruration de la serpentine et de silicates magnésiens en présence ou non, de magnétite (Fe_3O_4).



La **Figure 5** représente les variations des énergies libres standards (calculées à partir du logiciel HSC 5.1) des équations en fonction de la température. Sur cette figure, ΔG^0 des équations 8 et 9 ont des valeurs absolues plus importantes que les autres équations, c'est-à-dire thermodynamiquement plus favorables que les deux premières équations qui ne contiennent pas de magnétite. Nous avons donc décidé de vérifier cette hypothèse.

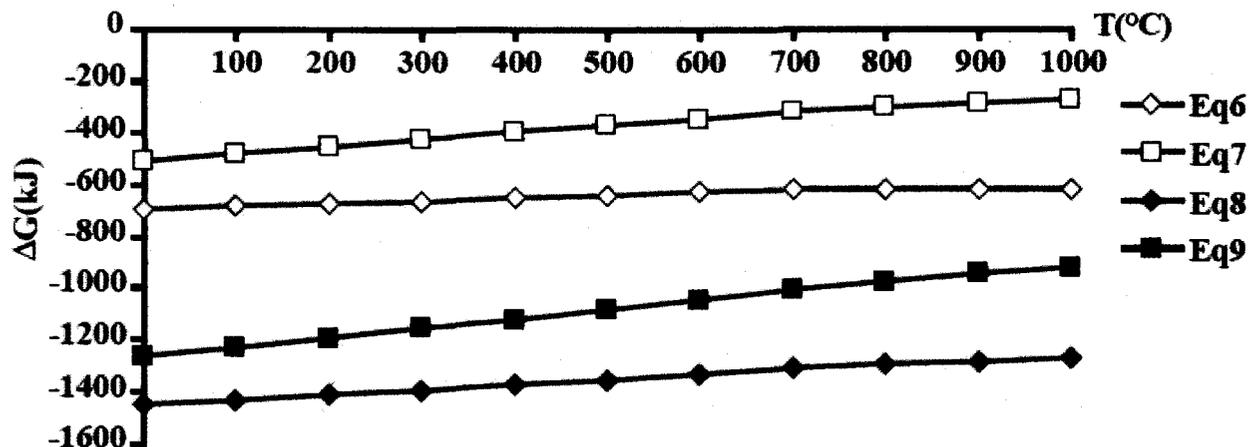


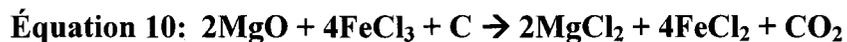
Figure 5: Énergie libre standard des équations de carbochloruration avec et sans magnétite

3.5.1. Variation serpentinite-chrysotile

Afin de faire la part des impuretés dans la réaction de carbochloruration et de pouvoir avoir pour la suite un point de référence, nous avons décidé d'utiliser un produit pur qui peut se rapprocher de la composition moyenne des résidus miniers, appelés ici serpentinite. À cet effet, nous avons considéré que les fibres de chrysotile, sans magnétite, étaient pures. Les fibres proviennent d'une veine de chrysotile de la mine National. Elles ont été retirées à la pince afin de ne prendre que les fibres de chrysotile et éviter les fragments de magnétite puis broyées au moulin-Bleuler. Afin de vérifier que seul du chrysotile a été échantillonné, une diffractométrie au rayon X a été effectuée, ainsi que des analyses ICP-AES. Nous comparons ensuite la réactivité des fibres de chrysotile et de l'alimentation de départ (les résidus miniers).

3.5.2. Variation chrysotile - chrysotile avec catalyseur

L'effet catalyseur du fer est connu depuis longtemps (Bezukladnikov *et al.* 1974; Kroll 1952b) et il est référencé dans de nombreux articles (Korshunov 1992; GuangwenZhao *et al.* 1990; Ficara 1996). Cependant, le chlorure de fer est lui aussi reconnu pour aider la réaction de chloration. Il est même utilisé dans certains procédés pour purifier le chlorure de magnésium (Toomey 1976; Thayer *et al.* 2001). Le FeCl₃ peut servir d'agent chlorurant comme pour NiO, CoO et CuO (Djona 1994), ou pour le MgO (Kroll 1952c) où le chlorure de fer remplace tout simplement le chlore comme dans l'équation suivante:



Le mécanisme de la catalyse est expliqué par la diminution de la pression partielle du chlore à la surface de réaction, du fait que ce chlorure est peu soluble, qui entraîne une décomposition du FeCl₃ en FeCl₂. Cette décomposition libère du chlore près du site de réaction. L'apport de chlore externe retransforme le FeCl₂ en FeCl₃, ce recyclage accélérant la réaction (Korshunov 1992).

Les expériences de catalyse sont effectuées sur des fibres de chrysotile broyées auxquelles est mélangé du chlorure ferrique (FeCl₃). Pour 1 g d'échantillon, il faut compter environ 0.8 g de poudre de chrysotile, environ 0.2 g de poudre de FeCl₃ et environ 0.002 g de NaCl. L'échantillon est pesé avant et après réaction, ce qui est filtré est préparé pour analyse à l'ICP-AES et le résidu solide est mis de côté pour des analyses ultérieures.

3.6. Modification de l'alimentation

Nous nous sommes intéressés aux variations de l'alimentation. D'abord, que se passe-t-il si nous prenons un autre silicate magnésien, lui aussi asbestiforme ? Ensuite, quels sont les impacts de la granulométrie dans le pourcentage de récupération ?

3.6.1. Variation serpentine -amphibole

Afin de comparer la réactivité de la serpentine et des échantillons d'amphibole, ont été soumis à la carbochloruration. Nous avons "emprunté" une amphibole à la collection de l'Université Laval (Québec, Qc, Canada) afin de lui faire subir une carbochloruration. L'amphibole, du type actinolite (ou actinote) a été broyée au moulin-Bleuler et a été analysée à la DR-X. Afin de vérifier que cette hypothèse est réalisable, nous avons introduit diverses équations de carbochloruration avec des amphiboles dans le logiciel HSC. Ensuite nous avons comparé les réactivités de la poudre d'amphibole avec celle des résidus miniers.

3.6.2. Effet de la granulométrie

Plus la granulométrie est fine plus la surface de réaction devrait être importante. Seulement jusqu'à quel point l'effet de la granulométrie se fait sentir dans la réaction de carbochloruration? Pour vérifier cela, nous avons pris deux granulométries différentes pour l'amphibole. Nous avons également comparé ces granulométries avec celles des résidus miniers et des fibres de chrysotile broyées, afin de voir s'il y a une influence sur la réactivité. La granulométrie et la surface spécifique ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser "Fritsch Particle Sizer". Enfin, chacune des poudres a subi une carbochloruration et les résultats sur la récupération du

magnésium ont été comparés l'un avec l'autre et également avec ceux des résidus miniers et du chrysotile.

3.7. Analyses statistiques

Il est important de faire ressortir la part de chaque facteur dans la réaction de carbochloruration. Bien que les pourcentages de récupération nous permettent de savoir quelles conditions sont idéales, ils ne permettent pas de savoir qui, de la température, du temps ou de la granulométrie, fait que la réaction est efficace ou non. Il est donc intéressant dans ce cas de faire appel à des calculs statistiques simples.

Pour permettre de faire la part entre la température et le débit gazeux, nous avons utilisé une ANOVA multiple avec un seuil de confiance à $p < 0.05$. La notation "p" représente la probabilité que les énoncés soutenus par les tests statistiques soient incorrects. Ainsi plus "p" est faible plus l'hypothèse émise, c'est à dire dans notre cas "la température et/ou le débit influence le pourcentage de récupération" est juste. Pour déterminer l'influence du temps de réaction sur le taux de récupération, nous avons utilisé une comparaison multiple du type Tukeys HSD (Tukey-Kramer Honestly Significant Difference), avec un seuil de confiance à $p < 0.05$. Ce test permet d'analyser un ensemble de moyennes en comparant toutes les paires possibles de moyennes. Enfin, pour voir l'impact de la variation d'alimentation et de la granulométrie, nous avons pris le Test de Dunnett. Dans ce test, une série d'échantillons est prise comme contrôle et tous les autres échantillons lui sont comparés. Dans ce cas, nous avons utilisé les résultats de la récupération du magnésium pour les résidus d'amiante comme contrôle. Les analyses statistiques ont été faites en utilisant le logiciel d'analyse JMP 5.0 (SAS Institute Inc. 2002). Une explication plus développée est présentée à l'**Annexe 4**.

4. RÉSULTATS

Cette section décrit les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse. Elle donne également les premières interprétations que nous pouvons tirer de chaque résultat.

4.1. Caractérisation de l'alimentation

La caractérisation des résidus d'extraction d'amiante chrysotile par les différentes méthodes d'analyses, énoncées dans la partie méthodologie, est présentée ci-dessous. La **Figure 6** représente les spectres des espèces minérales détectées dans ces résidus obtenus par Diffraction des Rayons X après une seule mesure.

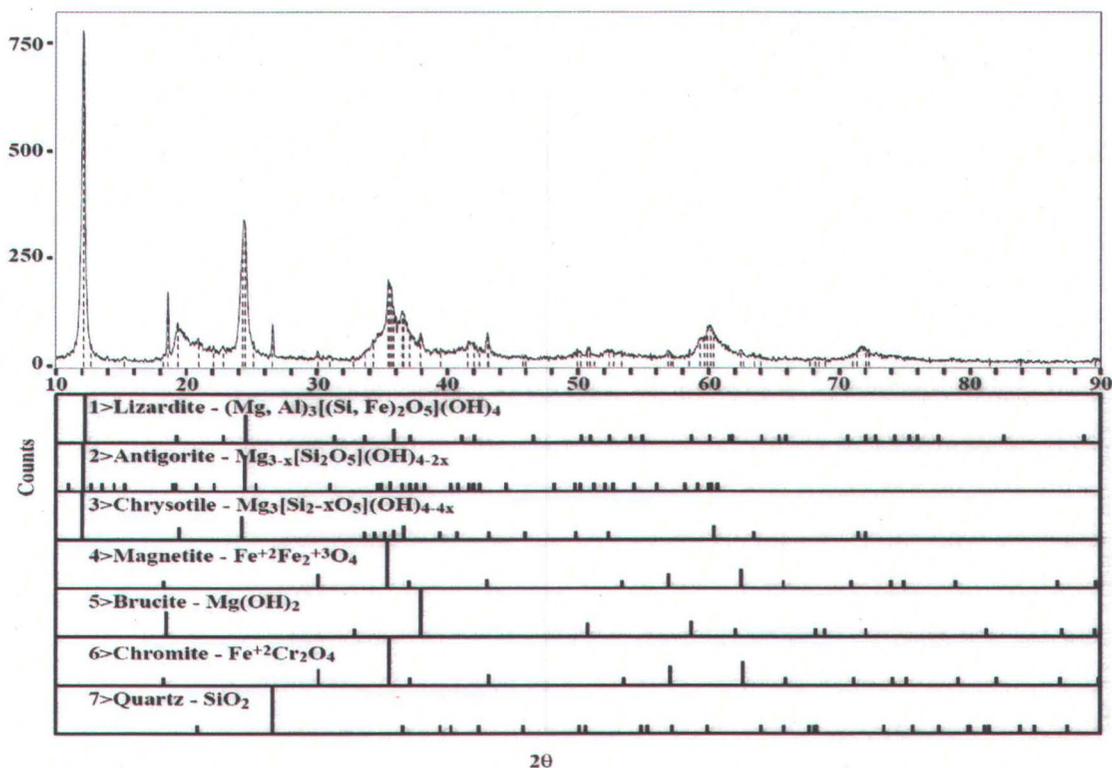


Figure 6: Spectres des espèces minérales obtenus par DR-X des résidus d'extraction de chrysotile

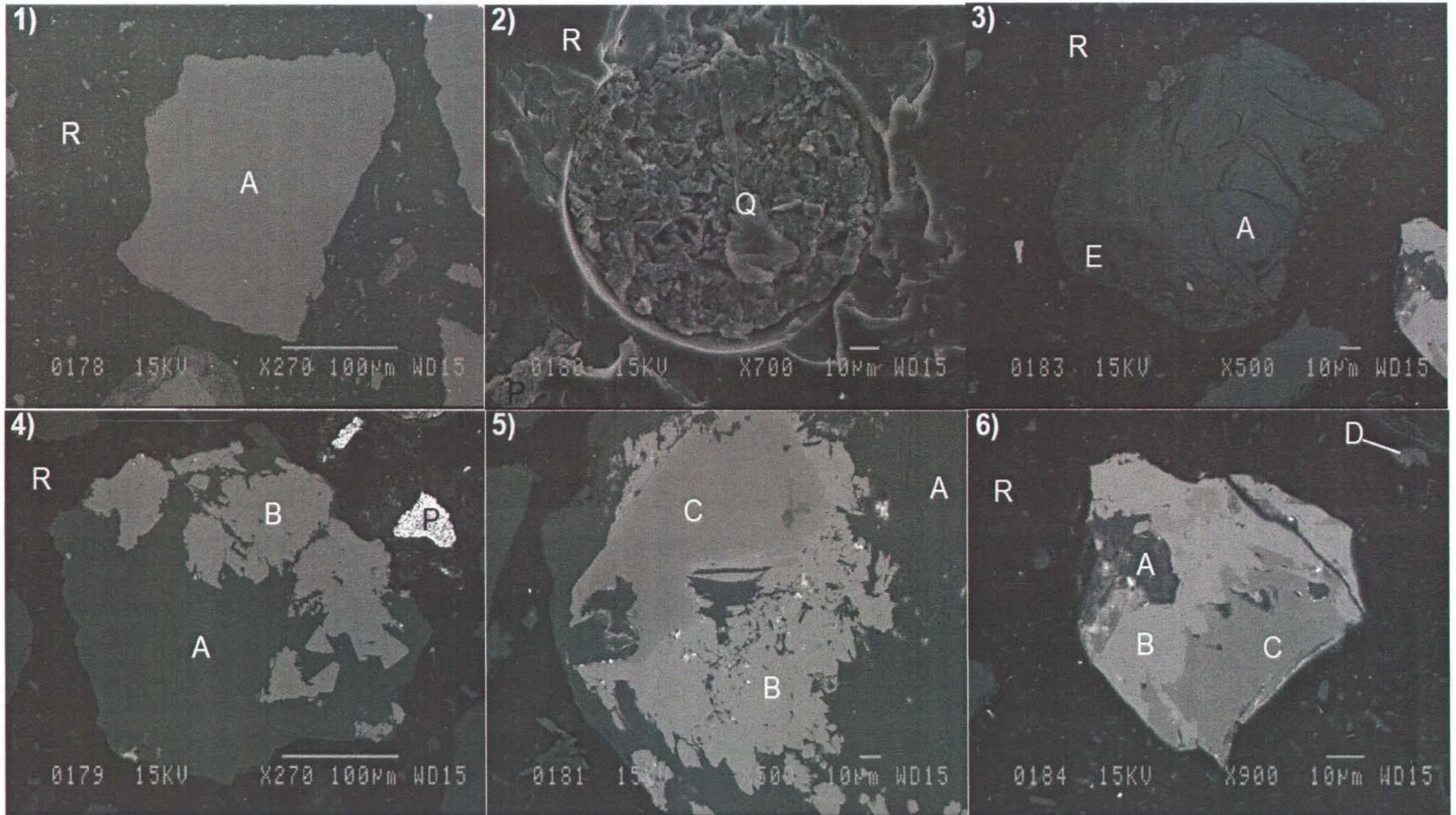


Figure 7: Photos MEB des particules de serpentinite. Les Phases (données EDS) ayant la même composition portent la même lettre de désignation: – A: Mg, Si, O – B: Fe, O – C: Cr, O – D: Mg, Al, Si O – E: Mg, O – Q: dépression riche en Si et O – R: résine carbonée – P: contamination en Pb

Les images MEB prises sur les poudres de résidus miniers sont présentées dans la **Figure 7**, les lettres donnent les informations obtenues par l'analyse EDS, analyses données en **Annexe 2**. Les phases ayant la même composition portent la même lettre de désignation.

Tableau 9: Analyse ICP-AES pour résidus miniers et fibres chrysotile

| | Al_2O_3 | CaO | Fe_2O_3 | K_2O | MgO | MnO | Na_2O | P_2O_5 | SiO_2 | TiO_2 | H_2O | |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Résidu 1 | 1.20 | 0.41 | 11.2 | 0.10 | 34.7 | 0.10 | 0.13 | <0.04 | 34.1 | 0.10 | - | |
| Résidu 2 | 0.70 | 0.33 | 10.5 | 0.03 | 35.0 | 0.11 | 0.03 | <0.03 | 33.5 | 0.02 | 14.6 | |
| | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | |
| | As | Ba | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Sc | Sr | Zn | Y | Zr |
| Résidu 1 | < 98.1 | 44.0 | < 32.7 | 153 | 4 790 | 31.5 | 3 020 | 4.40 | 27.1 | 128 | < 3.30 | 18.6 |
| Résidu 2 | < 79.1 | 22.7 | < 26.4 | 114 | 2 850 | 196 | 2 280 | 5.08 | 6.60 | 86.8 | < 2.60 | 10.5 |
| | mm/kg | mm/kg | mm/kg |

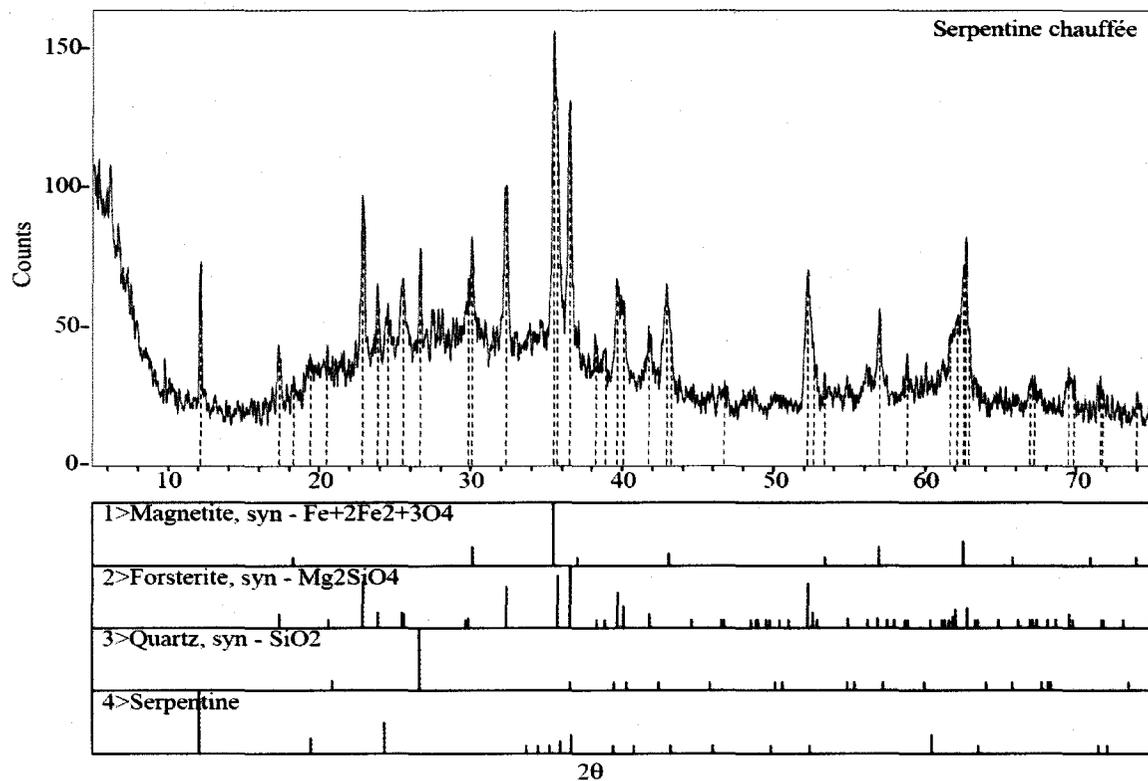


Figure 8: DR-X des résidus miniers après un chauffage de 30 min

Le **Tableau 9** représente les résultats des analyses ICP-AES obtenues après la fusion alcaline des résidus d'extraction d'amiante blanche. Afin de vérifier que l'échantillon était homogène en composition, nous avons effectué les mesures sur deux sous-échantillons appelés **Résidu 1** et **Résidu 2**. Enfin le spectre des résidus miniers ayant subi un chauffage, obtenu après une seule mesure, est présenté dans la **Figure 8**. Le chauffage a été effectué sur une demi-heure, le temps de passer de 25 °C, température de la pièce, à 725 °C. Dans ce genre d'analyse, il est important de faire un aller-retour entre les différentes méthodes d'analyses afin de compléter chaque série de données. Ce que nous savons des résidus d'extractions d'amiante chrysotile, par la littérature et par observation, est qu'ils contiennent plusieurs phases minérales. Nous nous attendons donc à voir cet ensemble de minéraux dans nos échantillons. Entre autres: de la serpentine indifférenciée, un peu de chrysotile et de la magnétite.

Tableau 10: Analyses des serpentinites (%)

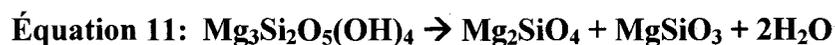
| | <i>Franklin</i> | <i>Mine Buckwheat</i> | <i>Mine Manganifère, Franklin</i> | <i>Franklin</i> | <i>Texas</i> |
|------------------------------------|-----------------|---------------------------|---|-----------------|--------------|
| SiO₂ | 41.70 | 40.41 | 41.32 | 39.62 | 40.31 |
| MgO | 29.52 | 41.30 | 32.58 | 33.60 | 37.63 |
| MnO | 7.44 | 1.70 | 7.57 | 3.42 | 0.04 |
| FeO | | 0.51 | 1.57 | 2.39 | 0.7 |
| ZnO | 4.10 | | 0.14 | 4.14 | |
| CaO | | | 0.96 | 0.37 | 0.05 |
| Fe₂O₃ | 2.80 | | | | 6.71 |
| Al₂O₃ | | | 0.65 | 1.30 | 0.43 |
| H₂O + | 14.04 | 14.30 | 12.44 | 14.06 | 12.32 |
| H₂O - | | | 0.94 | 1.18 | 0.92 |
| CO₂ | | 1.41 | | | 0.06 |
| Alcalins | | | | | 0.06 |
| Total | 99.62 | 99.63 | 98.17 | 100.08 | 99.23 |

La **Figure 6** donne les spectres qui ont été détectés (plus de 5 % de la phase minérale est présente dans la poudre). La serpentine a été identifiée, mais il est difficile de savoir exactement sous quelle forme, à savoir de l'antigorite, lizardite ou chrysotile, car les spectres au DR-X se ressemblent. La **Figure 6** nous montre également les spectres de la magnétite, de la chromite, de la brucite et de quartz. La **Figure 7**, avec les données EDS, va nous permettre de confirmer et de compléter les informations données par les analyses DR-X. Les images 1.3, 4.5 et 6 ont été prises en rétrodiffusées, ce qui nous donne une indication sur le poids atomique relatif à chaque phase (plus un élément est "lourd" plus son image sera claire), tandis que l'image 2 a été prise en électrons secondaires qui nous donne l'information sur la géométrie et la surface de l'échantillon. La phase identifiée par la lettre A, riche en Si, Mg et O, correspond à la serpentine (sous forme chrysotile ou antigorite). La phase B, riche en Fe et O, est portée par la phase de silicate magnésien. Elle correspondrait à la magnétite. Lorsque nous regardons cette phase dans d'autres images, nous nous rendons compte qu'elle porte une autre phase, plus sombre. Cette phase, appelée C, est riche en Cr et O. Elle représente la chromite qui est intimement liée à la magnétite. Les analyses EDS nous ont permis de trouver un silicate magnésien portant également de l'aluminium. Cette phase, appelée D, correspondrait à de la lizardite. La présence de brucite, annoncée dans la littérature (Wicks 1979), a été détectée par DR-X et par analyse MEB et EDS. La phase E, qui est riche en Mg et O, lui a été attribuée. Les images MEB nous ont également permis de détecter des zones riches en aiguilles de quartz (SiO_2). Le MEB a permis aussi de trouver de fines aiguilles riches en chrome et nickel mais leur teneur doit être inférieure à la limite de détection du DR-X, ne permettant pas une identification précise de cette phase.

Les analyses ICP-AES sont résumées au **Tableau 9** et donnent la teneur en éléments majeurs d'échantillons de poudre de résidus miniers. La teneur moyenne en MgO est de 35 %, Fe_2O_3 est

10.5 % et celle en SiO₂ est 33.5 %. Le **Tableau 10**, tiré du brevet de Butt *et al.* (US 2.398.493 ; 1946) et du travail de Herb Yeates (2001) sur les minéraux du Comté de Sussex, dans le New Jersey , nous donne les analyses de diverses serpentinites. Lorsque nous les comparons aux valeurs du **Tableau 9**, nous nous rendons compte que les teneurs en silice sont plus faibles dans l'échantillon de la Mine National, tandis que les teneurs en magnésium de ce même échantillon semblent être dans les moyennes de valeurs observées dans la littérature. Si nous comparons également aux valeurs données par Nadeau (1986), nous voyons que ce rapport est près de 40 % pour le MgO et de 2 % pour le fer. Les teneurs en fer et en magnésium laissent supposer que la composante majeure de ces résidus miniers est l'antigorite. Il pourrait aussi s'agir d'une substitution du magnésium par le fer dans la structure cristalline de la serpentine (Page 1968), ou encore une déficience en Mg propre à la structure de l'antigorite (Brindley *et al.* 1980; Dutrizac *et al.* 2000). Comme les échantillons proviennent de résidus d'extraction de fibres de chrysotile, nous nous attendons à ce que le chrysotile soit minoritaire et que les deux autres formes de serpentine soient présentes. La littérature (Brindley *et al.* 1980) nous indique qu'une grande partie de la serpentine résiduelle est en fait de l'antigorite. La valeur de la perte au feu est proche de 15 %. Elle peut correspondre à la perte en eau ou en carbonate et en soufre, cependant ces deux derniers étant minoritaires dans l'échantillon, cette perte au feu pourrait correspondre à la perte en eau combinée de la serpentine et de la brucite (Cyr 1991). Pour simplification, les mots " serpentinite " ou " résidus d'extraction " seront utilisés dans la suite du document pour désigner les échantillons de résidus miniers.

Les spectres DR-X de la **Figure 8** donnent la composition des résidus miniers après chauffage, de 11 °C à 725 °C, pendant 30 min. En effet, lorsqu'elle est chauffée la serpentine se décompose thermiquement selon:

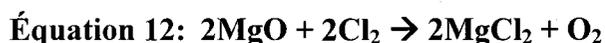


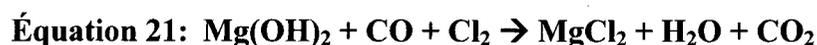
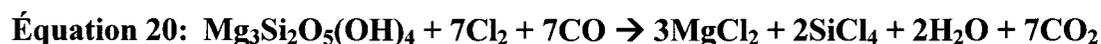
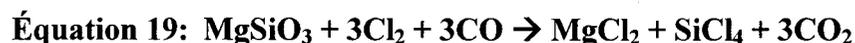
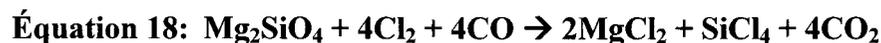
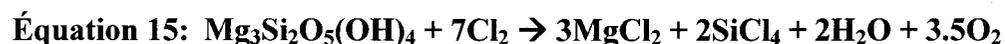
Ces analyses ont détecté de la forstérite (Mg_2SiO_4), de la magnétite, du quartz et de la serpentine. Il existe également une forte phase amorphe liée à la décomposition thermique (Nagamori *et al.* 1980), qui empêche de préciser le type de serpentine, et peut-être de détecter d'autres phases. D'après Crummett (2005), la forstérite se formerait à partir de 550 °C, jusqu'à 700 °C, puis l'enstatite se formerait au dépend de la forstérite aux alentours de 800 °C-900 °C. Comme nous n'avons pas dépassé la température de 750 °C pendant le préchauffage, cela explique sans doute l'absence de l'enstatite.

4.2. Essais de carbochloruration

4.2.1. Vérification de la spontanéité des réactions

Les équations proviennent en partie de l'article de Kanari *et al.* (1998) sur la réactivité de certains silicates magnésiens vis-à-vis de la carbochloruration. Les calculs ont été faits par le logiciel HSC (Roine 2002). Les équations (12) à (16) et (17) à (21) sont les équations de chloruration et carbochloruration de MgO , Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 , $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ et $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivement. La **Figure 9** représente les énergies libres standards (ΔG^0) en fonction de la température de réaction.





Des cinq équations de chloration, seule celle de la brucite (Eq.16) est thermodynamiquement favorable à partir d'une température supérieure à 150 °C. Le ΔG^0 de la réaction devient négatif à partir de cette température, indiquant que la réaction (de gauche à droite) devient spontanée. L'équation de chloration de MgO (Eq.12) montre un ΔG^0 négatif pour des températures inférieures à 500 °C puis légèrement positif pour des températures supérieures. Toutes les autres équations ont des ΔG^0 positifs et donc ne sont pas spontanées. Par contre, en présence de monoxyde de carbone, toutes les réactions deviennent thermodynamiquement réalisables aux températures étudiées car leur ΔG^0 est négatif. Ces résultats nous indiquent que la carbochloration est sans doute réalisable sur les échantillons que nous possédons, mais ne nous donnent aucune indication sur la vitesse de réaction.

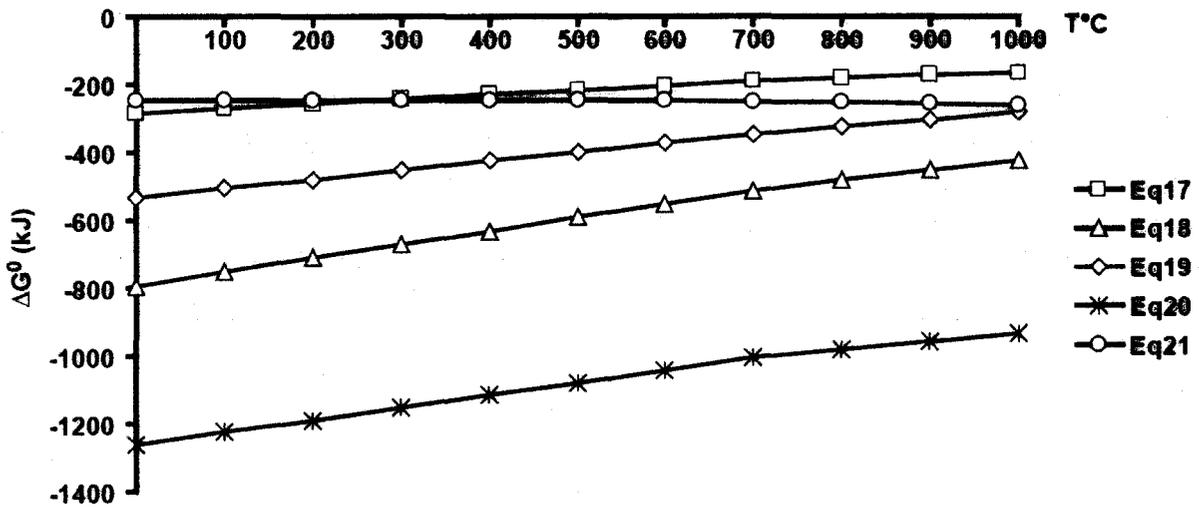
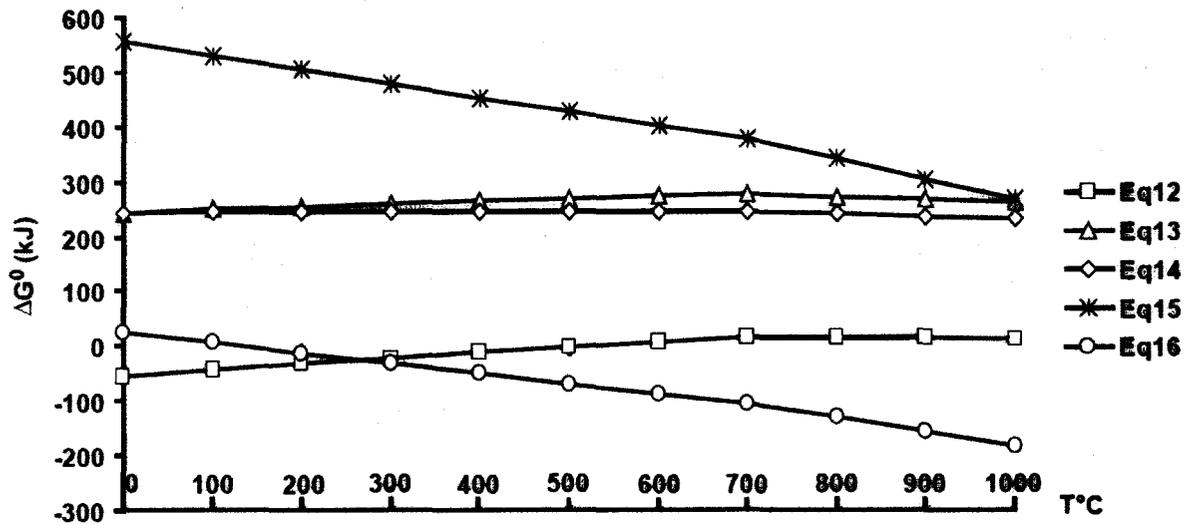


Figure 9: Variation de l'énergie libre standard en fonction de la température pour différentes réactions de chloruration et carbochloruration

4.2.2. Température et débit

Le Tableau 11 présente les résultats des calculs statistiques sur l'influence relative de la température et du débit total sur les pourcentages de récupérations en solution saline des divers éléments. Les résultats pour le pourcentage de récupération du magnésium, en solution saline

acidifiée, sont donnés à la **Figure 10**. Les données de bases de ces calculs sont disponibles à l'**Annexe 5**, récapitulatif 1.

Pour cette partie, nous nous sommes seulement intéressés aux teneurs et au pourcentage de récupération du magnésium. Pour une température de 725 °C et un débit de 1 L/min, le taux de récupération du magnésium est maximum avec 85.87 %.

Pour savoir si le facteur dominant est la température ou le débit gazeux, nous regardons le **Tableau 11** qui nous donne un p égal 0.0026 tandis que le p pour le débit est égal à 0.0315. Ainsi qu'expliqué précédemment, plus la valeur de p est petite, plus la probabilité que l'hypothèse émise soit juste est grande. Ainsi si p est inférieur à 0.05 cela indique l'hypothèse à 95 % de probabilité d'être juste. Dans notre cas nous avons fait deux hypothèses: dans la première partie du tableau, il s'agit de l'hypothèse "la température influence le pourcentage de récupération", tandis que dans la deuxième partie du tableau, c'est l'hypothèse "le débit influence le pourcentage de récupération".

Tableau 11: Résultats de l'analyse statistique (n=26) sur l'influence de la température et du débit total - ANOVA multiple

| <i>Température (°C)</i> | <i>%Mg</i> | <i>%Al</i> | <i>%Si</i> | <i>%Ca</i> | <i>%Ti</i> | <i>%Mn</i> | <i>%Fe</i> | <i>%Cr</i> |
|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 600 | 77.9 | 1.07 | 1.99 | 31.4 | 0.06 | 69.5 | 3.17 | 2.14 |
| 675 | 76.4 | 0.59 | 0.62 | 39.6 | 0.13 | 68.4 | ≈ 0.00 | ≈ 0.00 |
| 725 | 85.6 | 0.61 | 0.51 | 52.7 | 0.59 | 38.1 | ≈ 0.00 | ≈ 0.00 |
| 750 | 81.8 | 0.22 | 0.3 | 47.6 | 0 | 3.37 | 0 | 0 |
| p | 0.0026 | 0.0103 | <0.0001 | <0.0001 | 0.0036 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 |
| <i>Débit total (L/min)</i> | | | | | | | | |
| 1.0 | 82 | 0.72 | 0.92 | 44 | 0.27 | 48 | 1.05 | 0.71 |
| 1.2 | 78.4 | 0.52 | 0.79 | 41.7 | 0.08 | 41.7 | 0.41 | 0.27 |
| p | 0.03 | 0.25 | 0.3086 | 0.11 | 0.15 | 0.108 | 0.07 | 0.03 |

Comme nous le voyons, même si la valeur de p pour le débit est inférieure à 0.05, ce qui signifie que le débit joue un rôle important dans la réaction, la valeur de p pour la température est très inférieure à 0.05, ce qui signifie que non seulement la température joue un rôle important dans la réaction, mais que son rôle est prépondérant vis-à-vis du débit. Cet effet du débit est relié au fait que nous avons pris des débits ne limitant pas la réaction. Une fois que nous avons déterminé que la température est le facteur dominant, nous avons fait une comparaison entre les différentes températures afin de déterminer quelle température était la plus efficace.

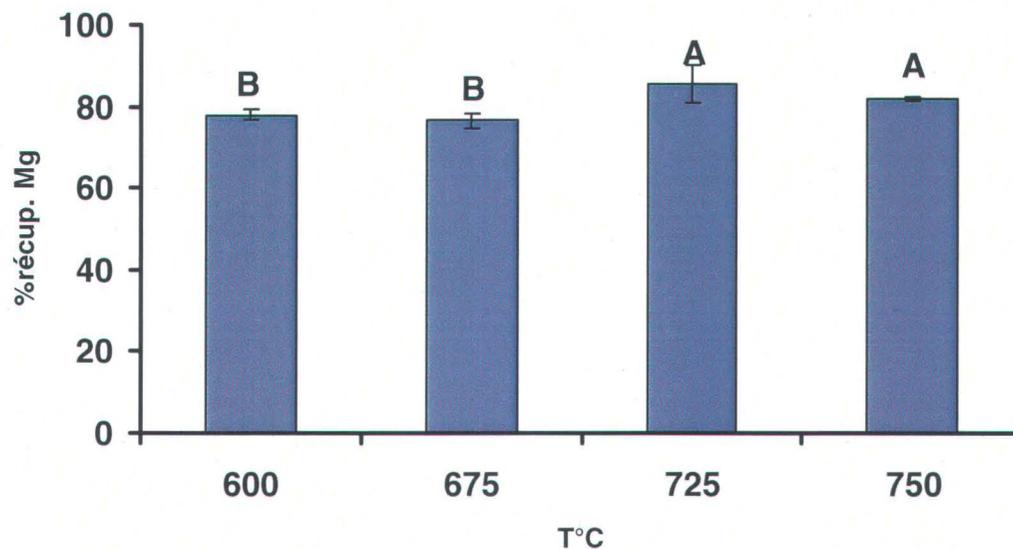


Figure 10: Moyenne ($n=6$) des pourcentages de récupération du magnésium en fonction de la température. Les lettres différentes indiquent des moyennes significativement différentes

La **Figure 10** nous donne la comparaison des moyennes entre elles. Nous remarquons que le pourcentage de récupération pour 725 °C et 750 °C n'est pas significativement différent, ce qui est une surprise puisque dans l'article de Kanari et Gaballah (1999) les auteurs annonçaient une

diminution de la récupération du magnésium au-delà de 725 °C. Ils liaient cette diminution à l'apparition d'une couche de chlore fondue autour des particules qui empêcherait la diffusion du chlore. Une des explications est que, le $MgCl_2$ étant en phase liquide, la chloruration se fasse en bain fondu tandis que l'un des autres chlorures métalliques présents fait office d'agent de chloration, comme un transporteur entre le chlore et la surface de la particule. Il pourrait s'agir du chlorure de fer ou d'aluminium (Djona 1994), le chlorure de calcium ou même celui de magnésium (Kroll 1952b; Ficara 1996). Ces hypothèses seront davantage développées dans la discussion.

D'après ce qui précède, les meilleures conditions pour travailler sur les échantillons de résidus miniers se trouvent aux alentours de 725 °C et pour un débit entre 0.8 L/min et 1.0 L/min. Le débit étant un facteur moins important dans la réaction, notre impératif sera de le garder le plus faible possible pour des questions d'économie mais sans limiter la réaction.

4.2.3. Durée de réaction

La **Figure 11** présente les moyennes des pourcentages de récupération du magnésium en fonction de la durée de réaction ($n=3$). Les lettres indiquent si les valeurs sont significativement différentes ou non. Le **Tableau 12** représente l'impact de la durée de réaction sur la récupération d'autres métaux. Les conditions de température et débit ont été déterminées lors des essais précédents et sont température: 725 °C et débit: 1 L/min. Les données de bases sont à l'**Annexe 5**, récapitulatif 1.

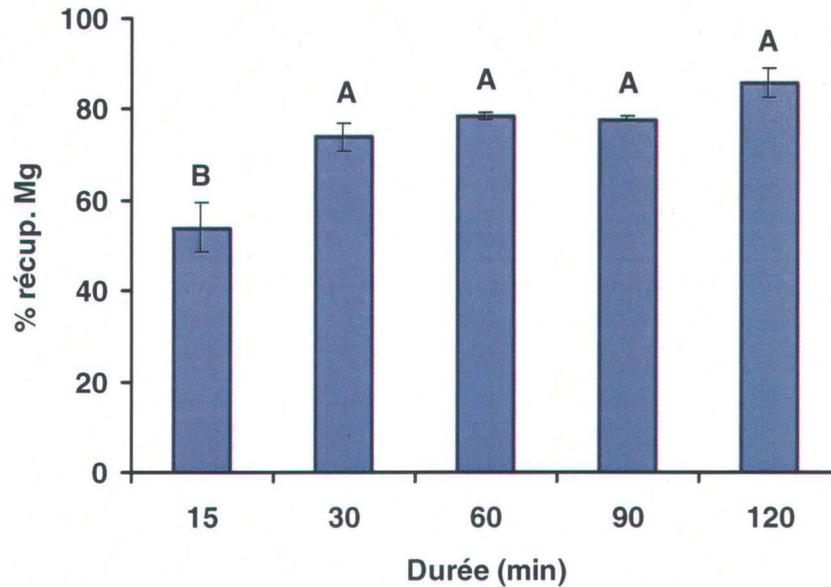


Figure 11: Moyennes ($n=3$) des pourcentages de récupération de magnésium en fonction du temps de réaction. Les lettres différentes indiquent une différence significative entre les taux de récupération

Nous remarquons de suite que le taux de récupération du magnésium est plus bas (55 %) pour 15 min, tandis que les autres pourcentages de récupération sont plus forts, aux alentours de 75 %, avec ce qui semble un maximum à 85 % pour une durée de 120 min. Cependant, lorsque nous regardons les résultats obtenus par les calculs statistiques et représentés par les lettres, nous nous rendons compte que seul le taux de récupération pour 15 min est significativement différent des autres pourcentages de récupération. La différence importante de récupération entre 15 et 30 min peut s'expliquer par le fait que la réaction n'est pas complète ou parce que, techniquement, le débit ne s'est pas encore stabilisé.

Tableau 12: Effets du temps sur le taux de récupération dans la solution saline (n=18)

| <i>Durée (min)</i> | <i>%Al</i> | <i>sig</i> ³ | <i>%Si</i> | <i>sig</i> | <i>%Ca</i> | <i>sig</i> | <i>%Ti</i> | <i>sig</i> | <i>%Mn</i> | <i>sig</i> |
|--------------------|------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| 15 | 0 | a | 0 | a | 62.8 | a | 0.09 | a | 0 | a |
| 30 | 0 | a | 0 | a | 40.4 | b | 0.19 | a | 0 | a |
| 60 | 0 | a | 0 | a | 43.3 | b | 0.5 | a | 0.39 | a |
| 90 | 0 | a | 0 | a | 41.3 | b | 0.06 | a | 0.84 | a |
| 120 | 0.09 | b | 0.08 | b | 53.1 | c | 0.9 | a | 40.1 | b |
| p | <0.0001 | | <0.0001 | | <0.0001 | | 0.15 | | <0.0001 | |

Le **Tableau 12** nous montre qu'en général, **moins il y a de temps de réaction, moins la solution saline est contaminée par des éléments autres que le magnésium (le fer et le chrome ont des taux de récupérations nulles)**. Le calcium est une exception puisque le taux de contamination aurait tendance à diminuer après 15 min puis à s'accroître au bout de 120 min. Le fait que le calcium est un comportement différent peut s'expliquer par le fait que les conditions de réactions au bout de 15 min n'étaient pas stables, il était difficile, techniquement parlant, de maintenir un débit constant.

Étant donnée l'importance du temps dans les coûts de procédés métallurgiques, une courte durée de réaction, de l'ordre de 30 min, est très intéressante. D'un point de vue expérimental, elle permet de plus d'effectuer un plus grand nombre d'essais à la suite les uns des autres et d'un point de vue économique, elle pourrait faire une différence importante dans le prix de production. Des études technico-économiques ultérieures seraient nécessaires pour confirmer ces résultats.

³ Montre si la différence est significative ou non. Si les lettres sont différentes, le résultat est significativement différent.

4.3. Caractérisation du produit

La toute première chose remarquée, une fois la coupelle retirée du réacteur, est que la couleur de la poudre avait changé: elle était passée du vert pâle au blanc (voir photos 9 et 10 de l'**Annexe 1**). Ce qui suit est la caractérisation des différents produits obtenus dans cette coupelle après réaction.

4.3.1. Caractérisation de la solution saline

Le **Tableau 13** donne les teneurs en éléments pour les solutions salines obtenues après chaque série d'essais. En ce qui concerne les calculs statistiques sur les importances relatives de chaque facteur, il faut se reporter au **Tableau 11**. Les données de bases sont à l'**Annexe 5**, récapitulatif 1.

Le **Tableau 13** nous montre que la teneur la plus importante dans la solution saline, quelques soient les conditions, est la teneur en magnésium. Ensuite, avec des teneurs inférieures à 4.5 mg/g (rapporté à l'échantillon solide dissous) viennent le silicium et le fer, puis viennent le calcium, le manganèse, le titane et l'aluminium avec des teneurs inférieures à 1 mg/g. En général, les maxima s'observent pour 600 °C et les minima vers 750 °C. Le calcium, le manganèse et le magnésium sont les métaux qui ont le plus grand pourcentage de récupération. Si nous comparons les teneurs des éléments considérés comme impuretés (cf. **Tableau 4**) ainsi que la teneur générale des éléments autres que le magnésium aux données trouvées dans la littérature, nous nous rendons compte que ces teneurs sont faibles. Avec des traces de fer et des teneurs en titane et en manganèse à 0.07 mg/g et 0.3 mg/g respectivement, nous sommes en dessous de ces limites, bien que le mode de récupération par solubilisation ne permette pas d'établir la teneur en eau, ni de mesurer la teneur en oxyde de magnésium. Cependant, si nous sommes certains que le rendement

de la réaction est important en ce qui concerne le magnésium, nous ignorons toujours sous quelle forme se trouve le magnésium après la réaction. La **Figure 13** représente une analyse DR-X effectuée sur les poudres avant et après filtration et elle nous indique que la phase majeure présente avant la filtration est en fait du chlorure de magnésium.

Tableau 13: Teneur en mg/g (rapportée à l'échantillon solide dissout) et pourcentage moyen ($n=3$) de récupération pour chaque série d'essais, sur 120 min

| | | <i>600B</i> | <i>600H</i> | <i>675B</i> | <i>675H</i> | <i>725B</i> | <i>725H</i> | <i>750B</i> | <i>750H</i> |
|-----------|------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| Mg | mg/g | 181 ± 10 | 161 ± 6 | 195 ± 13 | 176 ± 8 | 198 ± 13 | 202 ± 14 | 165 ± 43 | 132 |
| | % | 81.2 ± 2.1 | 74.7 ± 0.8 | 77.8 ± 1.8 | 75.1 ± 2.2 | 85.9 ± 5.7 | 83.3 ± 3.8 | 83.3 ± 0.4 | 82.10 |
| Al | mg/g | 0.07 ± 0.01 | 0.02 ± 0.00 | 0.02 ± 0.01 | 0.03 ± 0.01 | 0.02 ± 0.00 | 0.02 ± 0.02 | 0.00 ± 0.01 | 0.01 |
| | % | 1.64 ± 0.38 | 0.49 ± 0.12 | 0.46 ± 0.14 | 0.72 ± 0.28 | 0.56 ± 0.09 | 0.65 ± 0.44 | 0.11 ± 0.53 | 0.39 |
| Si | mg/g | 4.07 ± 0.39 | 2.83 ± 0.95 | 1.19 ± 0.23 | 1.33 ± 0.05 | 1.02 ± 0.05 | 1.03 ± 0.09 | 0.00 ± 0.10 | 0.61 |
| | % | 2.32 ± 0.17 | 1.67 ± 0.57 | 0.56 ± 0.08 | 0.67 ± 0.06 | 0.53 ± 0.08 | 0.50 ± 0.04 | 0.00 ± 0.00 | 0.45 |
| Ca | mg/g | 0.74 ± 0.05 | 0.58 ± 0.04 | 0.64 ± 0.03 | 0.59 ± 0.02 | 0.79 ± 0.05 | 0.81 ± 0.04 | 0.62 ± 0.14 | 0.51 |
| | % | 34.7 ± 1.9 | 28.1 ± 2.3 | 40.1 ± 1.1 | 39.00 ± 1.40 | 53.1 ± 3.3 | 52.3 ± 2.6 | 48.1 ± 3.7 | 49.06 |
| Ti | mg/g | 0.01 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.01 ± 0.01 | 0.01 ± 0.01 | 0.07 ± 0.05 | 0.02 ± 0.03 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 |
| | % | 0.11 ± 0.04 | 0.00 ± 0.00 | 0.08 ± 0.09 | 0.17 ± 0.16 | 0.90 ± 0.67 | 0.25 ± 0.40 | 0.00 ± 0.05 | 0.00 |
| Mn | mg/g | 0.56 ± 0.03 | 0.47 ± 0.03 | 0.57 ± 0.02 | 0.50 ± 0.07 | 0.30 ± 0.03 | 0.28 ± 0.11 | 0.03 ± 0.03 | 0.00 |
| | % | 74.2 ± 2.4 | 64.8 ± 5.7 | 71.1 ± 0.6 | 65.8 ± 6.6 | 40.1 ± 6.1 | 36.1 ± 13.7 | 5.59 ± 7.49 | 0.09 |
| Fe | mg/g | 2.74 ± 0.43 | 1.16 ± 1.20 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.05 | 0.00 |
| | % | 4.31 ± 0.44 | 1.92 ± 1.98 | 0.00 ± 0.03 | 0.00 ± 0.01 | 0.00 ± 0.04 | 0.00 ± 0.10 | 0.00 ± 0.09 | 0.00 |
| Cr | mg/g | 0.04 ± 0.01 | 0.02 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.06 | 0.00 |
| | % | 2.93 ± 0.79 | 1.35 ± 0.33 | 0.00 ± 0.05 | 0.00 ± 0.02 | 0.00 ± 0.09 | 0.00 ± 0.26 | 0.00 ± 0.20 | 0.00 |

Nomenclature: Température – débit, B: bas débit soit 1L/min, H: haut débit soit 1.2L/min. Expériences en triplicata sauf pour la dernière série. La série en gras correspond aux conditions optimales.

Tableau 14: Teneur moyenne ($n=3$) en mg/g des éléments dans les résidus solides

| | | 725B15 | 725B30 | 725B60 | 725B90 | 725B120 |
|----|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Mg | mg/g | 88.4 ± 11.2 | 50.6 ± 13 | 38.6 ± 2.1 | 41.1 ± 5.9 | 30.1 ± 3.9 |
| Al | mg/g | 3.06 ± 0.33 | 3.04 ± 0.11 | 2.65 ± 0.12 | 2.72 ± 0.13 | 2.66 ± 0.38 |
| Si | mg/g | 173 ± 19 | 200 ± 4 | 194.7 ± 8.6 | 198 ± 4 | 235 ± 25 |
| Ca | mg/g | 0.22 ± 0.01 | 0.17 ± 0.05 | 0.11 ± 0.02 | 0.16 ± 0.06 | 0.10 ± 0.03 |
| Ti | mg/g | 4.42 ± 0.52 | 3.49 ± 0.42 | 2.25 ± 0.29 | 2.05 ± 0.30 | 2.20 ± 0.29 |
| Mn | mg/g | 0.60 ± 0.07 | 0.64 ± 0.03 | 0.61 ± 0.02 | 0.61 ± 0.02 | 0.29 ± 0.05 |
| Fe | mg/g | 5.28 ± 1.51 | 0.83 ± 1.05 | 0.00 ± 0.61 | 0.00 ± 0.20 | 0.00 ± 0.00 |
| Cr | mg/g | 1.71 ± 0.18 | 1.48 ± 0.12 | 1.40 ± 0.11 | 1.36 ± 0.14 | 1.39 ± 0.13 |
| Co | mg/g | 0.06 ± 0.01 | 0.06 ± 0.00 | 0.05 ± 0.00 | 0.05 ± 0.00 | 16.2 ± 2.3 |
| Ni | mg/g | 1.06 ± 0.14 | 0.98 ± 0.05 | 0.75 ± 0.06 | 0.86 ± 0.05 | 4.60 ± 1.26 |

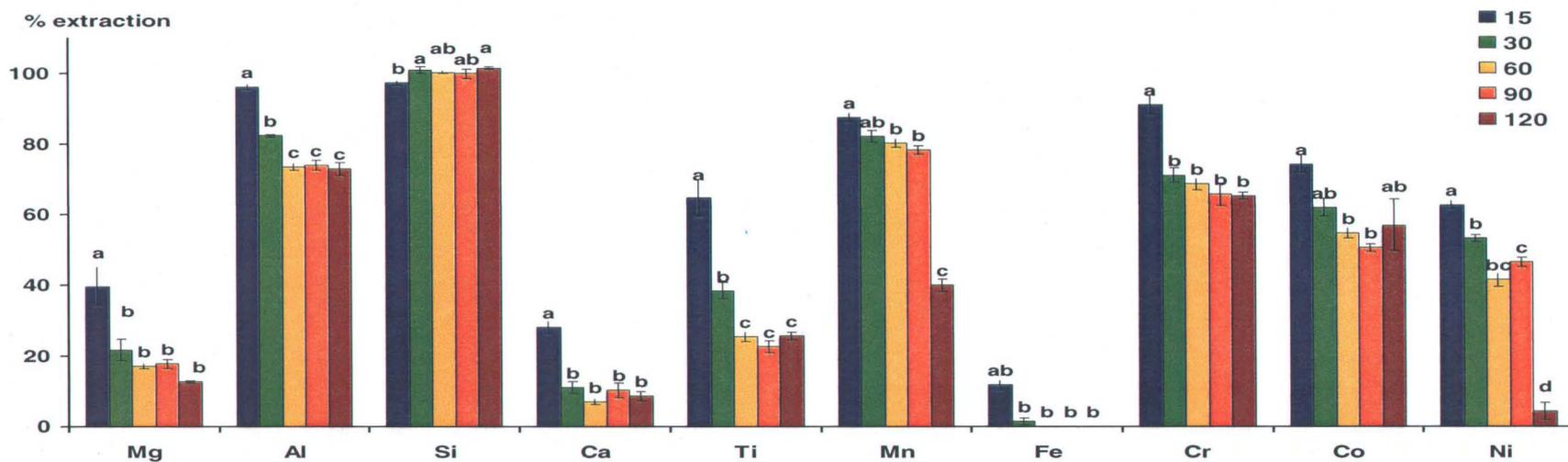


Figure 12: Comparatif des moyennes ($n=3$) de pourcentages d'éléments restants dans les résidus solides. Des lettres différentes indiquent des moyennes significativement différentes, analyses sur $n=18$)

Cette fois-ci nous regardons l'impact de la température et du débit afin de limiter la récupération des métaux autres que le magnésium tout en optimisant sa récupération. Encore une fois, la température est le facteur dominant pour les pourcentages de récupération des différents métaux, avec un effet négatif sur le manganèse, la silice, le fer et le chrome, et un effet positif sur le calcium et le titane. Le chrome et le magnésium sont également sensibles au débit. La disparition du fer, du chrome et de l'aluminium est explicable par le fait que ceux-ci se volatilisent aux températures de réactions (cf. **Tableau 8**). La présence de silice et de titane dans la solution saline et le comportement du calcium posent par contre un problème. Ces résultats peuvent s'expliquer de différentes façons:

- La formation exothermique du chlorure de magnésium permettrait localement une liquéfaction ou une volatilisation de ces chlorures (Kanari *et al.* 1998; Kanari *et al.* 1999). Cet apport de chaleur pourrait aussi bien faciliter la carbochloruration du calcium;
- La formation de chlorures complexes, avec AlCl_3 , ayant des propriétés différentes des chlorures simples comme CaCl_2 ou SiCl_4 (Djona 1994).

Après ces résultats, la température de travail se rapproche de $750\text{ }^\circ\text{C}$ puisque dans cette zone, la plupart des chlorures formés dans cette réaction se volatilisent. Le débit reste aux alentours de 1 L/min.

4.3.2. Caractérisation des résidus solides

Le **Tableau 14** donne les teneurs en éléments des résidus solides après la réaction de carbochloruration, tandis que la **Figure 12** montre les analyses statistiques sur la teneur restante dans les résidus solides après la réaction. Les données utilisées pour les calculs sont à l'**Annexe 5**,

récapitulatif 2. L'analyse DR-X des poudres avant et après filtration est présentée à la **Figure 13** et les analyses MEB effectuées sur les poudres après réaction sont à la **Figure 14**.

Ce que nous observons au regard du **Tableau 14** et de la **Figure 12** est que les teneurs les plus importantes dans les résidus solides sont celles du silicium et du magnésium. Nous remarquons également que la plupart des teneurs restantes dans les résidus vont en diminuant avec le temps, mais que certaines comme Si, Fe et Co sont moins sensibles. Les teneurs de Mg, Ca et Cr ne sont vraiment réduites qu'entre 15 min et 30 min, après les différences ne sont plus significatives. Nous nous attendons à ce que l'essentielle de la silice reste dans les résidus solides et une partie du magnésium, nous savons maintenant qu'en moyenne 20 % du magnésium de départ reste séquestré dans les résidus après réaction, quelque soit le temps. Il est également intéressant de noter, dans la **Figure 12** que les teneurs résiduelles en nickel, en chrome et en cobalt dans la partie solide sont aux alentours de 50 % pour Ni et Co et aux alentours de 65 % pour Cr (par rapport à la teneur de départ). Nous voyons que la plupart des métaux absents de la solution saline sont restés dans la partie solide, peut-être sous forme de chlorures ou de silicates. Tandis que les métaux majoritaires dans la solution saline sont ici minoritaires. Les faibles teneurs, voir les teneurs nulles, en fer dans la partie liquide ou solide, démontre que celui est parti sous forme de chlorures gazeux. C'est d'ailleurs très visible lors de la réaction (Voir photos 7 et 8 de l'**Annexe 1**) où un dépôt rouge-orangé se forme sur le tube.

Pour savoir à quoi correspondent les éléments détectés par ICP-AES, nous regardons maintenant les données DR-X et MEB. Les données de la **Figure 13** nous avaient permis précédemment d'établir que la phase dominante avant filtration était le $MgCl_2$ puisqu'elle cache le signal des autres phases. Ces phases n'apparaissent que dans les résidus après solubilisation dans l'eau et filtration.

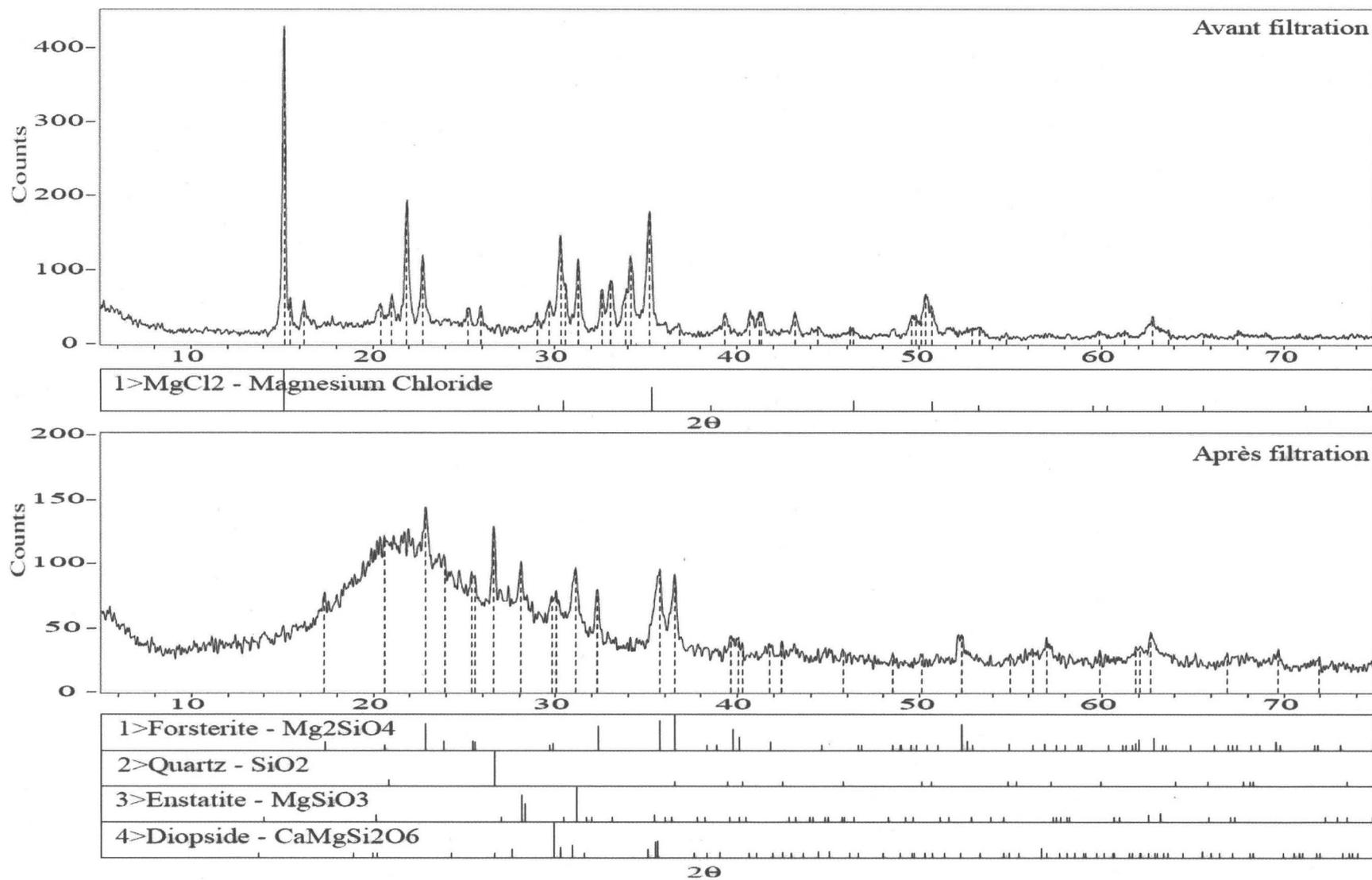


Figure 13: Spectres DR-X des échantillons postréactions

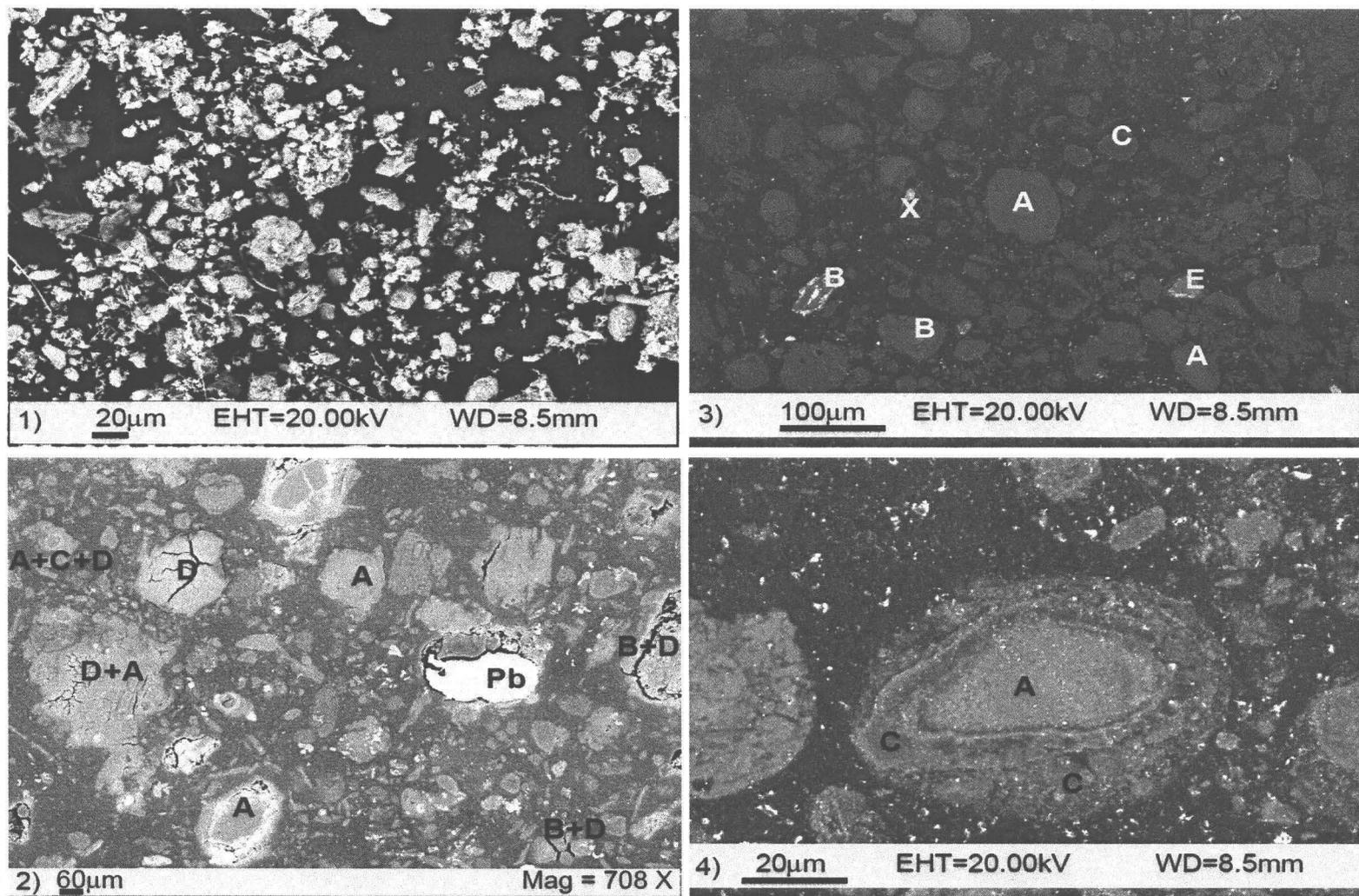


Figure 14: Photos MEB postréaction – 1) avant filtration, électron secondaire, 2) avant filtration, rétrodiffusée, 3) et 4) après filtration, rétrodiffusée - A: Mg, Si, O – B: Mg, Si, O – C: Si, O – D: Mg, Cl, O – E: Mg, Si, Ca, O – X: oxyde complexe – Pb: contamination en Pb

Ces phases correspondent à des silicates magnésiens et à du quartz. Le spectre après filtration montre également un important bruit de fond qui pourrait correspondre à des phases amorphes. Les phases rencontrées au MEB/sonde EDS (**Figure 14**) ont été mises en correspondance avec les spectres du DR-X. Les images 1) et 2) représentent la poudre avant filtration et nous montre donc la présence de chlorure de magnésium. Les images 3) et 4) ont été prises une fois la filtration effectuée. Les phases A et B sont riches en Mg, Si et O, mais ne présentent pas la même stoechiométrie. Après calcul, la phase A semble être de l'enstatite (MgSiO_3) et la phase B de la forstérite (Mg_2SiO_4). La phase C, riche en Si et O, correspondrait à du quartz. La phase D est riche en Mg, Cl et O et correspondrait à du chlorure de magnésium hydraté. Nous avons supposé qu'il s'agissait de l'hydratation, car le MgCl_2 est notoire pour son hygroscopicité importante et comme l'échantillon a été en contact avec de l'air au moment du montage. La phase E est riche en Ca, Al, Mg, Si et O, correspondant à un silicate magnésium de type diopside, et a une signature peu visible au DR-X. La phase X est un oxyde complexe, contenant du magnésium, de l'aluminium, du chrome et du fer. Lorsque nous regardons plus attentivement l'image 3) de la **Figure 14** nous nous rendons compte que certains grains présentent une zonation. Si nous faisons un agrandissement comme sur l'image 4), nous nous rendons compte que la partie centrale "A" est entourée de deux zones "C", avec une différence entre ces deux zones. Cette image a été interprétée comme un nucléus de silicate magnésien résiduel, entouré de silice, dont une partie est amorphe. Cette dernière correspondrait au signal repéré sur le spectre de la **Figure 13**. La partie siliceuse pourrait en fait montrer le gradient d'attaque par l'agent chlorurant avec une zone plus cristallisée proche du centre et une zone extérieure, amorphe qui correspondrait à la zone d'échange de magnésium.

4.3.3. Caractérisation des sels obtenus par filtration

Le mode de récupération des chlorures métalliques par solubilisation, présenté plus haut, nous empêche d'avoir accès à différentes caractéristiques comme la présence d'autres chlorures (comme celui de calcium ou de manganèse) mélangés avec le $MgCl_2$. Comme celui-ci est liquide à la température où nous travaillons, nous avons décidé d'effectuer une filtration in situ de ces chlorures liquides.

Malgré plusieurs tentatives, la quantité de matière récupérée par filtration lors de la carbochloruration a été négligeable. Comme le filtre de quartz a été pesé avant et après réaction, nous nous sommes rendu compte que celui-ci présente une différence de poids significative, avec une augmentation du poids de ce filtre de 48 %. Ceci correspond à une imbibition du filtre par 83.5 mg de filtrat composé par les divers chlorures liquides à cette température. Le **Tableau 15** et la **Figure 15** présentent les analyses EDS et les images MEB prises sur le filtre de quartz, avant et après réaction.

Tableau 15: Données de la sonde EDS au MEB pour les essais de filtration opérés lors de la carbochloruration

| <i>% atomique</i> | <i>O</i> | <i>Mg</i> | <i>Si</i> | <i>Cl</i> |
|-------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Site a) | | | | |
| Spectre 1 | 67.05 | - | 31.09 | - |
| Site b) | | | | |
| Spectre 1 | 70.29 | 3.57 | 20.23 | 5.92 |
| Site c) | | | | |
| Spectre 1 | 56.26 | 11.45 | 6.75 | 20.43 |
| Spectre 2 | 68.41 | 3.86 | 17.72 | 10.02 |
| Spectre 3 | 57.82 | 7.65 | 4.63 | 29.9 |
| Site d) | | | | |
| Spectre 1 | 57.63 | 13.86 | 2.48 | 26.04 |
| Spectre 2 | 73.24 | 3.87 | 20.07 | 2.82 |
| Spectre 3 | 53.04 | 12.89 | 3.01 | 31.56 |

La mesure faite au site a) spectre 1 du **Tableau 15** correspond à la mesure EDS prise sur l'ensemble de la zone prise en photo, une moyenne en quelque sorte. Cette mesure nous confirme que le filtre vierge est bien constitué de fibres de quartz pur. Le site b) spectre 1 correspond également à une mesure sur l'ensemble de la surface présentée.

Les éléments qui ont été détectés sont le magnésium, le silicium, l'oxygène et le chlore. Il s'agit du signal du filtre et du chlorure de magnésium, bien que la composition ne soit pas tout à fait exacte en ce qui concerne le $MgCl_2$. L'avantage d'avoir un filtre de quartz pur est qu'il évite tout signal parasite, comme les signaux du carbone et du chlore qui sont présents dans la plupart des résines, par contre il pourrait nous cacher le signal de grains de silicates de magnésium qui peuvent être pris dans le réseau de fibres. La mesure faite au site c) représente un agrandissement d'un des points du site b).

Le spectre 1 correspond à la composition du $MgCl_2$, la teneur en oxygène et en silicium pouvant provenir soit du filtre environnant soit d'un grain de serpentine chlorurée. Les spectres 2 et 3 présentent des proportions correspondant grossièrement à celles du $MgCl_2$ tandis que la présence de Si et O peut-être attribuée au filtre environnant. Le site d) est un second agrandissement du site b). Le spectre 1 correspond bien aux proportions du $MgCl_2$, alors que celles du spectre 2 ne correspondent pas. Là encore, il est possible que ce soit le signal du filtre ou le signal d'un reste de serpentine chlorurée. Le spectre 3 du site d) représente grossièrement les proportions du $MgCl_2$. Encore une fois, l'hydratation peut expliquer en partie les variations sur l'ensemble du filtre, le chlorure de magnésium étant très hygrophile, puisque le filtre et les chlorures ont été exposés rapidement à l'air libre durant son recouvrement d'or et sa mise en place dans le MEB.

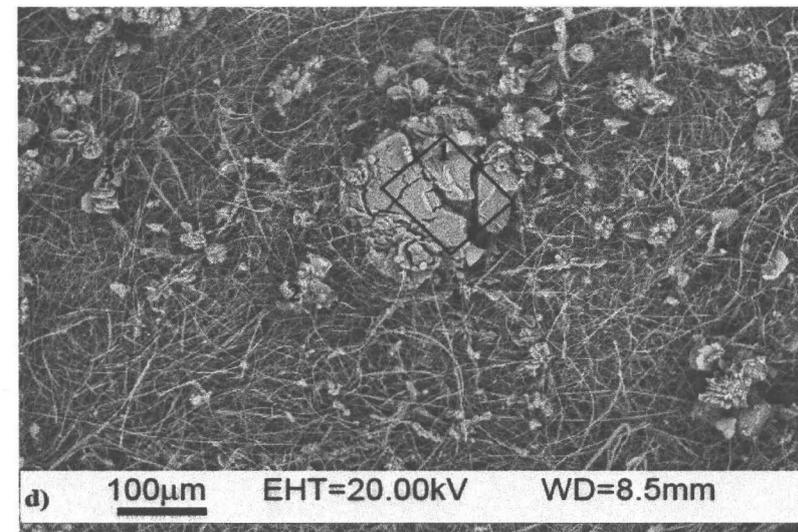
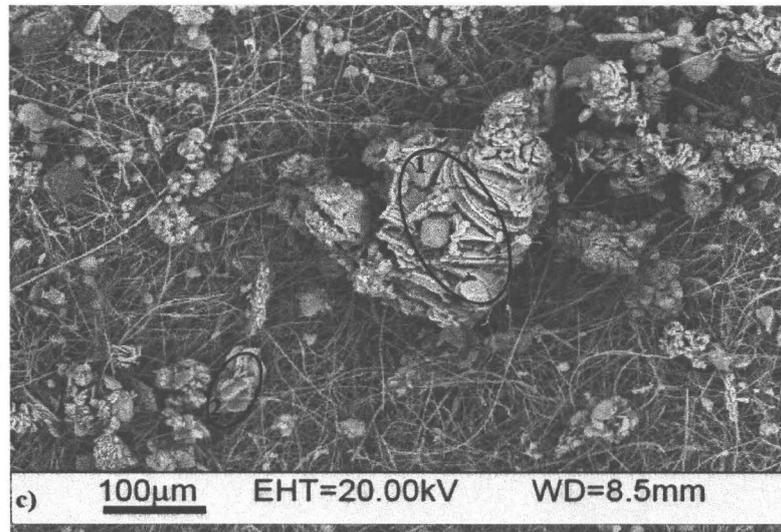
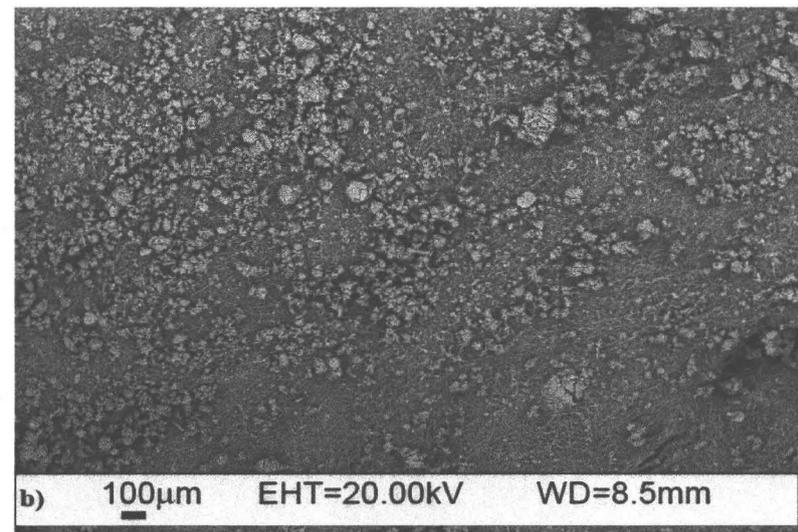
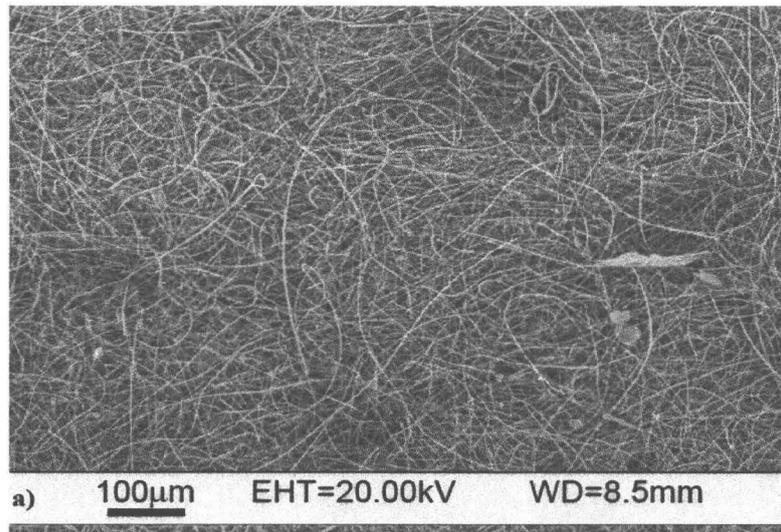


Figure 15: Images MEB pour les essais de filtration: a) filtre en quartz ultrapur, b), c) et d) filtre et particules analysées

Une autre possibilité est que ces variations soient dues à la position des cristaux (comme vu sur la **Figure 15**) par rapport au faisceau de la sonde EDS puisque l'échantillon n'a pu être poli (le matériel est particulièrement soluble à l'eau). Cette possibilité est une des nombreuses erreurs de mesures énumérées dans l'article de Lifshin *et al.* (2001). Malgré tout, il est intéressant de noter qu'aucun autre élément n'a été détecté par la sonde EDS.

Dans l'article d'Esquivel *et al* (2003) sur la carbochloruration de l'oxyde de samarium, nous pouvons voir des grains avec une morphologie proche de celle observée dans la **Figure 14**, image 1). Dans cet article, les grains correspondent à des oxychlorures de samarium (SmOCl). Ceci nous a confirmé la présence des chlorures, mais ne nous permettait pas de les observer plus en détail. La **Figure 15** nous permet de voir de plus près la morphologie de ces grains. Il est intéressant de noter la forme "tabulaire" des cristaux, qui ressemblent à des roses de sable. Nous avons noté également la présence de certains cristaux, plus gros, semblant avoir "gonflés" et s'être déformés et nous avons attribué cette forme à l'hydratation de ces cristaux, puisque d'après l'analyse il s'agit de chlorure de magnésium.

4.4. Catalyseur

4.4.1. Variation serpentine-chrysotile

La **Figure 16** représente les spectres de l'analyse DR-X effectuée sur les fibres extraites de la veine provenant de la Mine National, et sur ces mêmes fibres une fois chauffées. Le **Tableau 16** présente les analyses ICP-AES pour les échantillons de serpentine de la Mine National et les fibres précédentes.

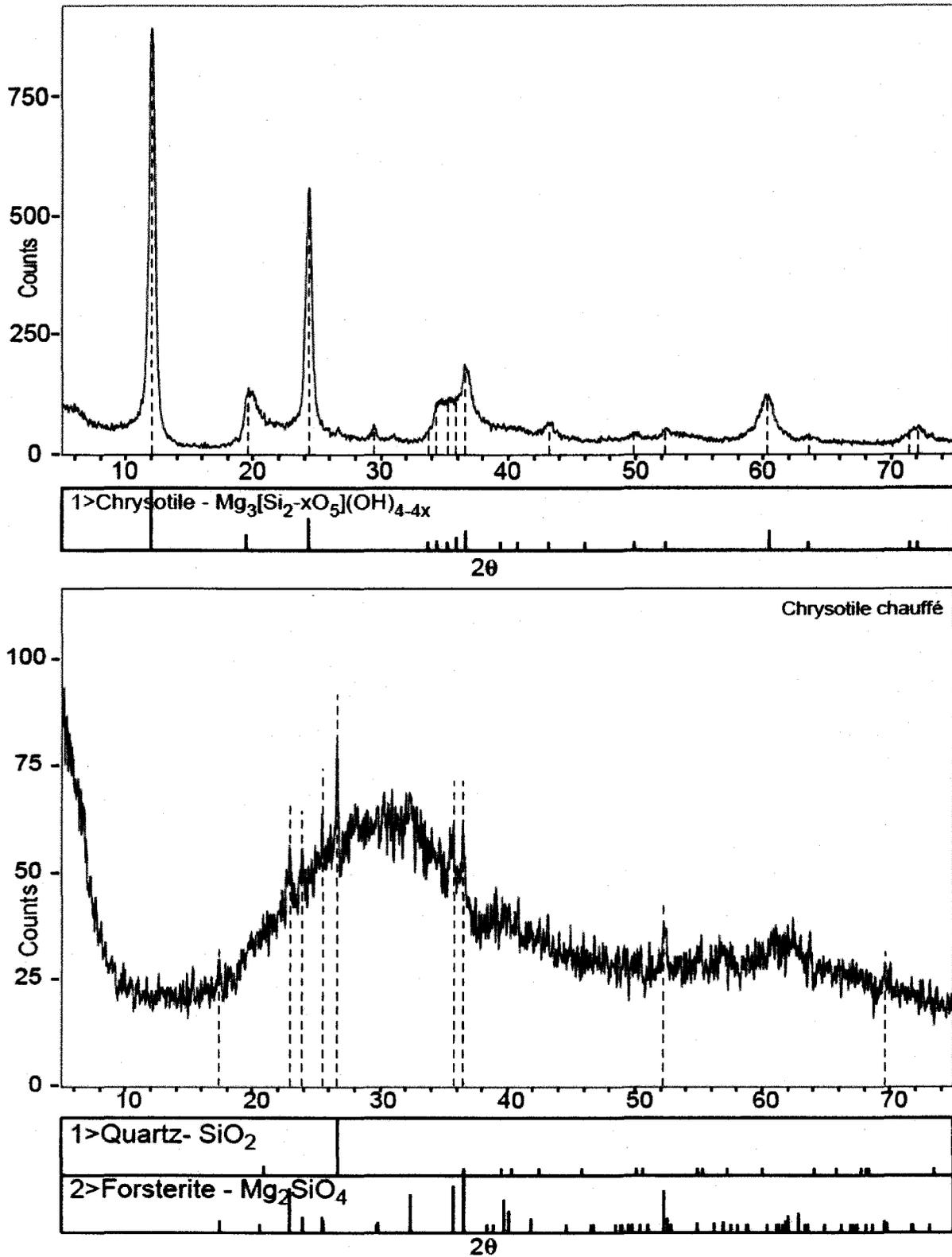


Figure 16: Spectres des fibres avant et après chauffage

Tableau 16: Analyses comparatives des résidus miniers et des fibres chrysotile.

| | Al_2O_3 | CaO | Fe_2O_3T | K_2O | MgO | MnO | Na_2O | P_2O_5 | SiO_2 | TiO_2 | H_2O | |
|----------|-----------|-------|------------|--------|-------|-------|---------|----------|---------|---------|--------|-------|
| Résidu 1 | 1.20 | 0.41 | 11.2 | 0.1 | 34.7 | 0.10 | 0.13 | < 0.04 | 34.1 | 0.10 | - | |
| Résidu 2 | 0.70 | 0.33 | 10.5 | 0.03 | 35.0 | 0.11 | 0.03 | < 0.03 | 33.5 | 0.021 | 14.6 | |
| Chryso1 | 0.20 | 0.75 | 1.20 | 0.02 | 40.6 | 0.08 | < 0.01 | < 0.03 | 41.6 | < 0.01 | 17.7 | |
| Chryso2 | 0.20 | 0.75 | 1.20 | 0.02 | 40.5 | 0.08 | < 0.01 | < 0.03 | 41.4 | < 0.01 | 17.7 | |
| | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | |
| | As | Ba | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Sc | Sr | Zn | Y | Zr |
| Résidu 1 | < 98.1 | 44.0 | < 32.7 | 153 | 4 790 | 31.5 | 302 | 4.40 | 27.1 | 128 | < 3.30 | 18.6 |
| Résidu 2 | < 79.1 | 22.7 | < 26.4 | 114 | 2 850 | 196 | 2 280 | 5.08 | 6.60 | 86.8 | < 2.60 | 10.5 |
| Chryso1 | < 79.3 | 15.0 | < 6.60 | 59.4 | 62.1 | 57.0 | 759 | 2.10 | < 1.30 | 20.0 | < 2.60 | 9.00 |
| Chryso2 | < 82.4 | 16.0 | < 6.90 | 59.9 | 56.3 | 35.0 | 764 | 2.10 | < 1.40 | 16.0 | < 2.70 | 4.00 |
| | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |

Les termes **Résidus 1 et 2** et **Chryso 1 et 2** correspondent aux mesures sur des sous-échantillons, résidus miniers ou fibres de chrysotile, afin de vérifier les variations de teneurs à l'intérieur d'un même échantillon. Les spectres nous montrent que la phase principale contenue dans la poudre obtenue après broyage des fibres est le chrysotile, ils nous montrent aussi que cette même poudre une fois chauffée donne de la forstérite, comme nous nous y attendions puisqu'il y a eu décomposition thermique. Ce que l'on peut noter également est le fort signal parasite dans les deux spectres. Dans le premier cas, il s'agit sans doute d'un biais dû aux fibres elles-mêmes, posant le même problème que les argiles. Dans le second spectre, il s'agit apparemment de la phase amorphe qui apparaît pendant la décomposition thermique des formes de serpentine. Lorsque nous comparons les teneurs en magnésium et silice des différents échantillons, présentés dans le **Tableau 16**, nous nous rendons compte que les teneurs des résidus miniers sont plus faibles que pour les fibres de chrysotile. La littérature explique (Wicks 1979) que le chrysotile et la lizardite présente de fortes teneurs en silice et en MgO, par rapport à l'antigorite, par contre, le chrysotile présente une plus faible teneur en fer que la lizardite et que l'antigorite. Ceci confirmerait l'hypothèse émise dans la partie **4.1 Caractérisation de l'alimentation**, et que les résidus miniers sont composés majoritairement d'antigorite.

La **Figure 17** représente graphiquement les résultats sur les taux de récupération comparés de la serpentine, comme contrôle, du chrysotile et du chrysotile avec catalyseur. Les données utilisées pour le calcul sont disponibles à l'**Annexe 5**, récapitulatif 3. Le taux de récupération du magnésium, et du calcium, est plus fort pour le chrysotile que pour les résidus miniers et la différence est statistiquement significative. Ce taux de récupération plus fort pourrait être lié aux teneurs plus fortes dans les fibres que dans les résidus miniers. Il peut être lié aussi à la différence

de structure entre l'antigorite et le chrysotile (Brindley *et al.* 1980) qui rendrait ce dernier plus réactif. En effet, le chrysotile serait une forme moins stable de serpentine (Wunder *et al.* 1997).

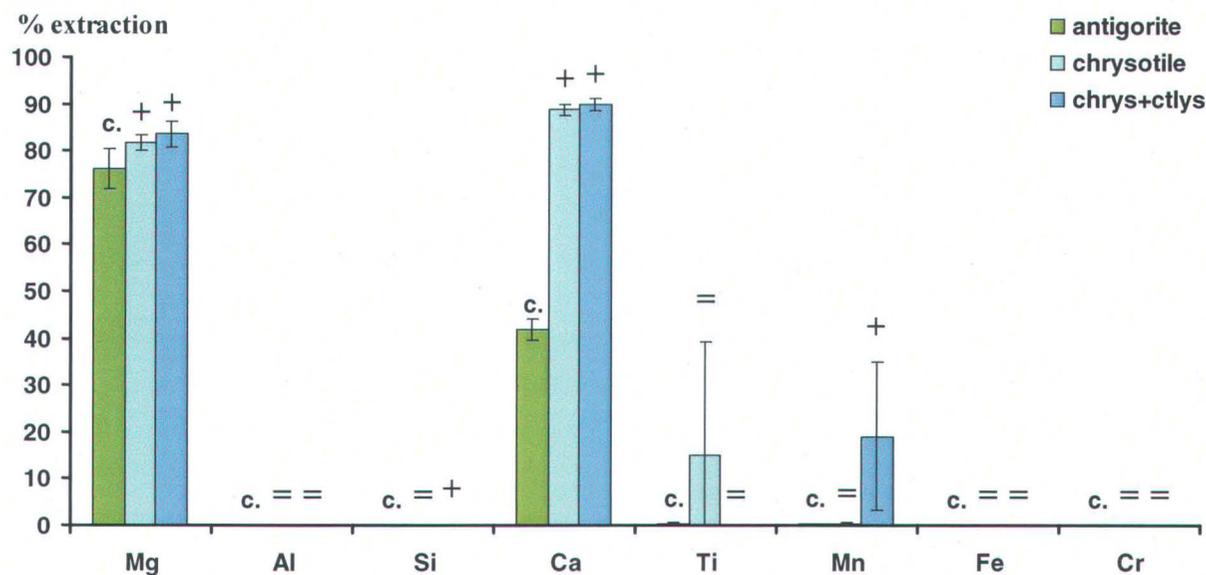
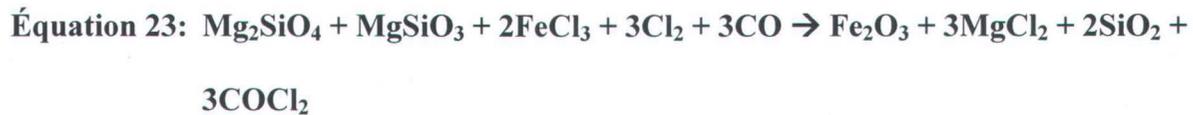
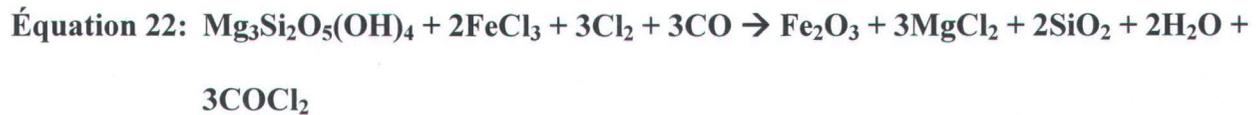


Figure 17: Comparaison des taux de récupération moyens ($n=3$). Les "+" et "-" indiquent des moyennes significativement différentes (analyse sur $n=15$)

4.4.2. Variation chrysotile-chrysotile catalyseur

La différence entre la récupération du magnésium pour le chrysotile avec et sans catalyseur n'est pas statistiquement significative. Le taux de récupération du magnésium est de 83.56 % pour la réaction avec catalyseur et de 81.70 % pour celle sans catalyse. Bien que cela aille en contradiction avec notre hypothèse de départ, c'est-à-dire que la carbochloruration est catalysée par des sels métalliques présents dans les résidus miniers, plusieurs facteurs pourraient expliquer ce fait. L'apport d'un catalyseur, en l'occurrence du $FeCl_3$ en poudre, sous une forme non adéquate pourrait freiner la réaction. La Figure 5 de la partie 3.5 nous montrait que la présence

de magnétite favorisait la carbochloruration des silicates. La **Figure 18** représente les énergies libres standard en fonction de la température des équations de carbochloruration de la serpentine et de l'olivine, avec magnétite Eq 8 et Eq 9 (cf. partie 3.5) et avec FeCl₃, Eq 22 et Eq 23, calculées avec les données du logiciel HSC 5.1:



D'après cette figure, les équations avec la magnétite sont plus spontanées que celles avec le FeCl₃. Les courbes des équations Eq 8 et Eq 9 présentent des ΔG^0 plus négatifs que les équations avec FeCl₃, Eq22 et Eq23. Même si, d'après ce graphique, les réactions se font spontanément, il n'en reste pas moins que l'ajout de FeCl₃ solide comme catalyseur n'a pas eu l'efficacité escomptée dans cette réaction. En effet, si on regarde les variations du ΔG^0 pour la réaction de transformation du FeCl₃ en Fe₂O₃ (résultats non montrés), on se rend compte que cette réaction n'est pas spontanée.

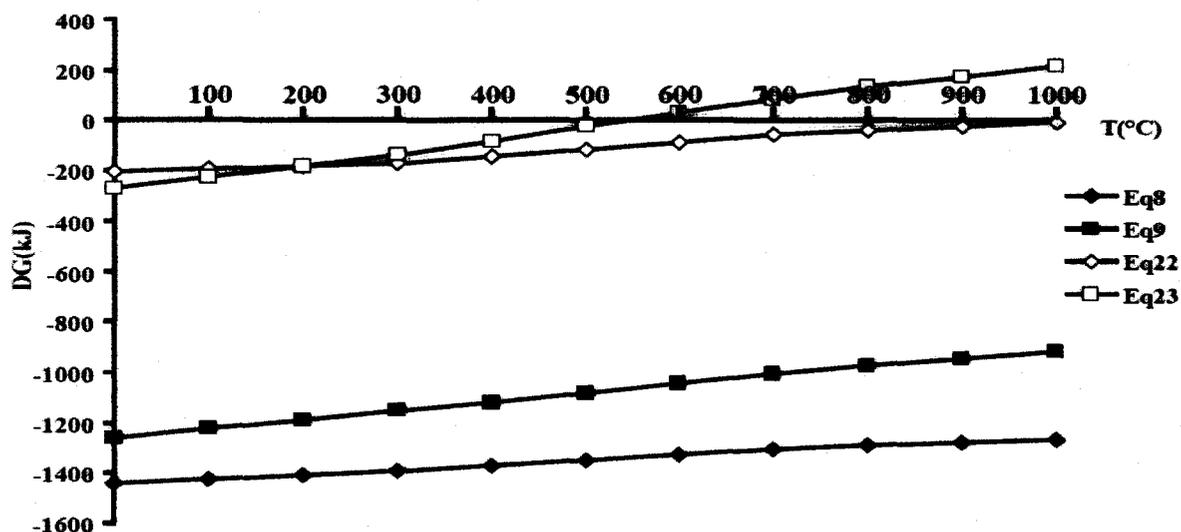


Figure 18: ΔG^0 en fonction de la température, avec magnétite et avec FeCl_3

Il existe un second facteur, pouvant s'additionner au précédent: la teneur en fer du chrysotile, avérée par l'analyse ICP-AES (1.2 %). Elle pourrait suffire à jouer le rôle de catalyseur. Cette teneur en fer est due à une substitution du magnésium par le fer dans la structure du chrysotile (Page 1968) ou des traces de magnétite sous le seuil de détection de la diffractométrie. De plus, cette teneur de 1.2 % (soit 0.5 % sous forme Fe) serait suffisante à la catalyse puisque d'après le brevet US 3.953.574, "Process for purifying molten magnesium chloride" (Toomey 1976), la teneur minimum en fer nécessaire pour la catalyse de la purification du bain en sels fondus est de 0.5 %. Le troisième facteur est que le fer est présent au niveau moléculaire, ce qui favoriserait la réaction. Cette possibilité a été démontrée dans la production de SiCl_4 par chloruration des enveloppes de riz (Chen *et al.* 1991; Seo *et al.* 2003). Dans ces articles, le fait que l'enveloppe de riz soit composée de silice et de composés organiques favorise la chloruration car d'après Chen et Chang (1991) c'est l'infime distance entre le carbone et le silicium qui a une influence sur l'efficacité de la réaction. Ainsi, le fait que le fer soit au niveau moléculaire, comme substitution au magnésium par exemple, favoriserait bien plus la réaction que s'il s'agissait de fer ajouté.

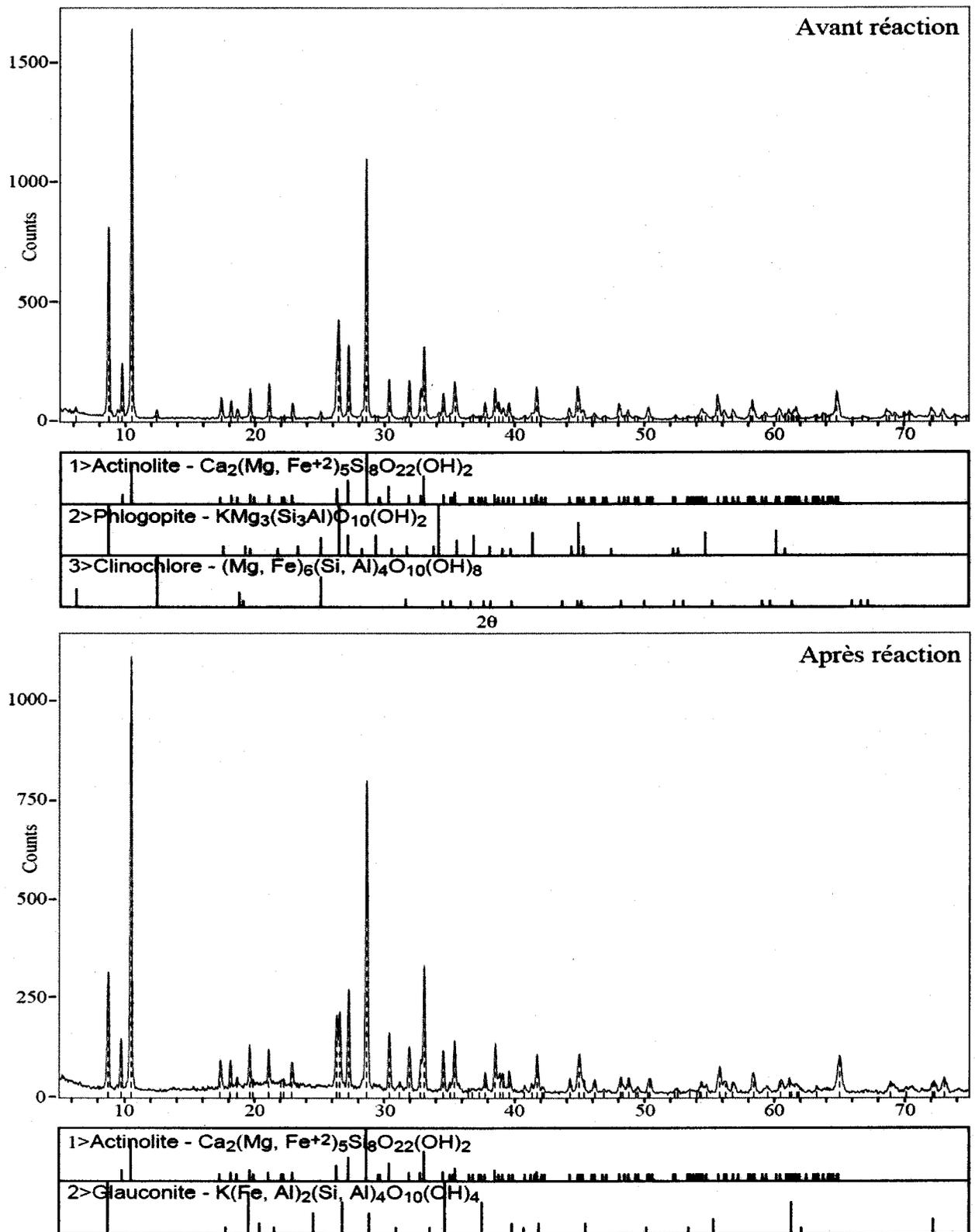
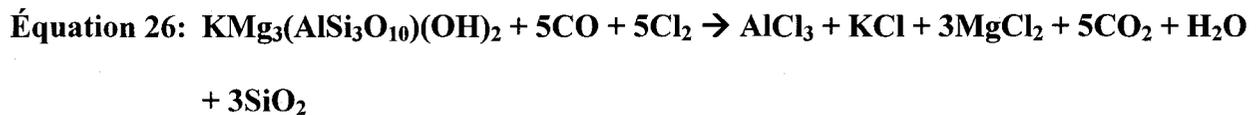
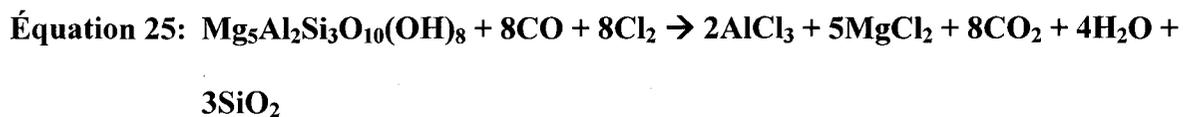
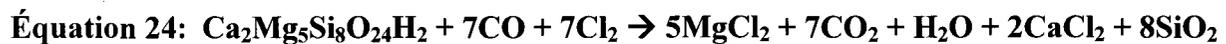


Figure 19: Spectres DR-X de l'amphibole avant et après carbochloruration

4.5. Influence de l'alimentation

4.5.1. Variation serpentine-amphibole

La **Figure 19** représente l'analyse DR-X de la poudre d'amphibole, avant et après réaction. La **Figure 20** représente les changements dans l'énergie libre standard des équations Eq24, Eq25 et Eq26, en fonction de la température. Ces équations représentent les équations de carbochloruration de la trémolite, qui est le pôle magnésien des amphiboles calciques, du clinocllore et de la phlogopite, respectivement et telles que données dans le logiciel HSC (version 5.1).



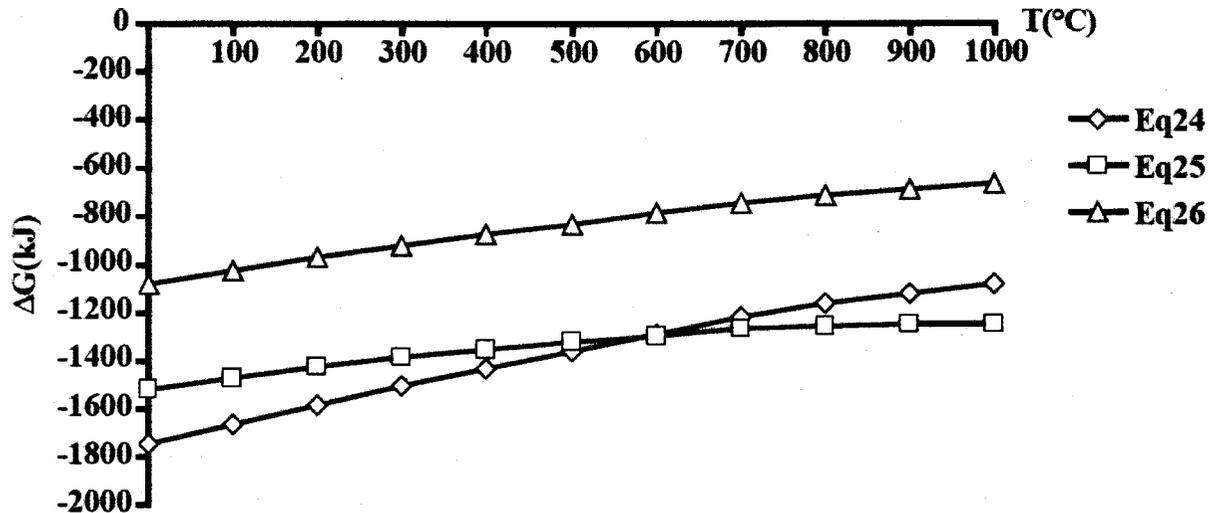


Figure 20: ΔG^0 en fonction de la température pour la carbochloruration sur amphibole

La poudre d'amphibole contient en fait de l'actinolite (amphibole ferromagnésienne de la même série que la trémolite), de la phlogopite (type de mica noir) et du clinochlore (type de chlorite). Les graphes de la **Figure 20** ne sont pas tout à fait corrects puisque nous avons introduit la formule de la trémolite et pas celle de l'actinolite. Malheureusement, la version du logiciel HSC ne contient pas la formule de l'actinolite et ne permet pas d'effectuer le calcul. Nous avons cependant décidé d'effectuer le calcul avec la formule de la trémolite puisque ces deux amphiboles font partie de la série des amphiboles calciques ferromagnésiennes. Ainsi d'après cette figure, la carbochloruration de l'actinolite et de ses minéraux associés serait spontanée, ces réactions ayant toutes des énergies libres standards très négatives.

La **Figure 21** présente les taux de récupération pour la carbochloruration de l'amphibole par rapport à celle de la serpentine. Les données utilisées sont disponibles à l'**Annexe 5**, récapitulatif 3. Il est évident que la serpentine a des taux de récupération très supérieurs à ceux de l'amphibole, proche de 30%. Ce qui est en contradiction totale avec la précédente modélisation. Pour

expliquer cet état de fait, plusieurs possibilités s'offrent à nous. Tout d'abord, les conditions de réaction n'ont pas été optimisées pour l'amphibole, ce qui explique sans doute en grande partie la différence de récupération. L'autre possibilité rejoint celle abordée dans la comparaison serpentine/chrysotile, l'actinolite n'a pas la même structure cristalline que la serpentine. L'actinolite (ou actinote) est une amphibole, soit un inosilicate à chaîne double, l'unité de base est une chaîne double de tétraèdre siliceux (Whittaker 1979). La serpentine est un phyllosilicate en feuillet à deux couches, une couche de tétraèdre siliceux et une couche d'octaèdre de magnésium du type brucite (Wicks 1979). Il se pourrait que cette structure de l'amphibole la rende moins réactive que la serpentine. Cette possibilité pourrait être soutenue par les observations suivantes: les phases contenues dans les poudres d'amphibole postréaction, et visibles dans la **Figure 19**, sont de l'actinolite et de la glauconite. Les spectres de la phlogopite et du clinochlore ont disparu des diagrammes postréactions. Notre hypothèse est que le magnésium obtenu lors de carbochloruration des poudres d'amphibole provient de la carbochloruration de la phlogopite et du clinochlore mais pas de l'actinolite. L'apparition de la glauconite serait liée soit à une recristallisation postréaction soit à la disparition des deux autres phases minérales qui permettrait à cette phase d'être visible.

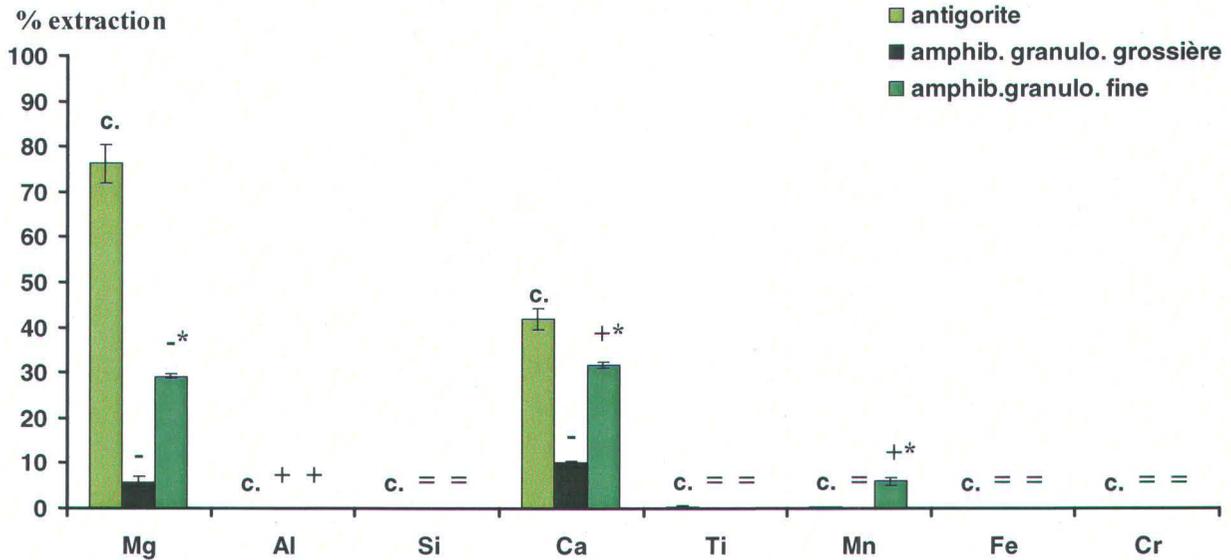


Figure 21: Comparatif des taux de récupération moyens ($n=3$) pour la serpentine et l'amphibole. Les "*" représentent des moyennes significativement différentes entre amphiboles (analyse sur $n=15$)

4.5.2. Effet de la granulométrie

Le **Tableau 17** présente les granulométries moyennes, calculées de deux façons différentes, ainsi que diverses valeurs passantes afin d'éviter un biais causé par les fibres du chrysotile qui peuvent fausser la mesure du diamètre moyen des grains. Ce tableau présente aussi les surfaces spécifiques de chacun des échantillons. Les numéros correspondent aux essais de mesures: par exemple **Serpentine 1** et **Serpentine 2** représentent les deux mesures effectuées sur l'échantillon. La **Figure 21** présente les teneurs en fonction de la granulométrie, avec la moyenne de la serpentine comme standard.

La récupération du magnésium est plus importante pour la poudre d'amphibole à grains fins que pour celle à grains grossiers. Ainsi pour le magnésium, la récupération passe de 5.85 % à

29.18 %. La surface de réaction est bien plus importante dans le cas de la granulométrie fine, ce qui amène une autre explication à la grande différence de récupération dans les premiers essais comparatifs entre serpentine et amphibole. Cependant, il reste encore une différence importante puisque la récupération pour l'amphibole à grains fins est de 29.18 % contre 76.23 % pour la serpentine.

Tableau 17: Granulométrie en μm des divers matériaux ayant subi la carbochloruration

| | <i>Moyenne arithmétique</i> | <i>Moyenne géométrique⁴</i> | <i>100 % passant</i> | <i>90 % passant</i> | <i>50 % passant</i> | <i>S. Spec (m^2/cm^3)</i> |
|--------------|-----------------------------|--|----------------------|---------------------|---------------------|--|
| Serpentine 1 | 5.70 | 3.51 | 40.0 | 14.3 | 3.47 | 2.83 |
| Serpentine 2 | 6.32 | 3.78 | 40.0 | 15.9 | 3.69 | 2.68 |
| Chrysotile | 11.2 | 3.59 | 700 | 30.7 | 2.76 | 3.14 |
| Amphibole 1 | 35.3 | 20.9 | 152 | 78.3 | 28.5 | 0.87 |
| Amphibole 2 | 43.5 | 24.4 | 261 | 100 | 31.7 | 0.73 |
| Amphibole F | 17.9 | 8.49 | 76.9 | 47.1 | 10.5 | 1.94 |

Cette récupération augmente aussi pour le calcium et pour le manganèse, où le taux est plus fort pour l'amphibole à grains fins. Cette constatation amène à une autre explication pour la récupération plus faible dans le cas de l'amphibole, grossière ou non, par rapport à celle de la serpentine. Si nous comparons les surfaces spécifiques de l'amphibole à grains grossiers, à grains et de la serpentine, nous nous rendons compte qu'il y a une importante différence entre ces trois valeurs. Celle de la serpentine est bien supérieure à celle de l'amphibole à granulométrie fine, et cette dernière à une surface spécifique supérieure à celle de l'amphibole à granulométrie grossière. Nous remarquons également que la surface spécifique du chrysotile est supérieure à celle de la serpentine, ce qui pourrait là aussi expliquer la différence de réactivité. Cette observation sur l'importance de la surface spécifique dans la réaction n'est pas surprenante, même

⁴ Moyenne géométrique: $GM_{\bar{a}} = \sqrt[n]{(a_1 a_2 a_3 \dots a_n)}$

si nous ne nous étions pas penchés sur la question jusqu'à présent, les échantillons étant de mêmes origines et de même granulométrie. Chen *et al.* (1990) explique dans son article sur la chloruration du SiO₂ en présence de carbone, que lorsque la taille des grains de SiO₂ diminue la surface spécifique augmente, ceci menant à une vitesse de réaction plus importante. La même observation a été faite pour la chloruration de minerai de niobium et de tantale (Gonzalez *et al.* 1998) où la plus forte conversion des oxydes en chlorure a été observée pour les particules les plus petites. Enfin, dans l'article d'Ishii (1992), portant sur l'étude de l'influence des variations de préparations pour une poudre de TiO₂, dans les réactions avec poudre, le facteur dominant est la taille des particules utilisées car la réactivité augmente rapidement avec la diminution de la taille des particules.

4.6. Variations de poids postréaction et pourcentage de récupération: corrélation?

Le **Tableau 18** présente les résultats du calcul de corrélation entre les variations de poids, mesurés sur les échantillons directement après la réaction de carbochloruration et la teneur en métaux, dont le magnésium, des résidus solides ou de la solution saline. Les données utilisées pour ce calcul sont disponibles à l'**Annexe 5**, récapitulatif 4.

L'idée est que s'il y a une augmentation de poids dans l'échantillon, elle serait liée à l'apparition de chlorure de magnésium (Kanari *et al.* 1998) et des autres chlorures métalliques, avec l'hypothèse que le chlorure de magnésium est l'espèce dominante dans l'échantillon.

Tableau 18: Résultats des calculs de corrélations entre la perte de poids et les teneurs en métaux (n=26)

| <i>Facteurs</i> | <i>p</i> | <i>r²: coefficient de corrélation</i> |
|----------------------------|----------|--|
| <u>Hypothèse 1</u> | | |
| Modèle complet | <0.0001 | 0.7799 |
| Intercepte à l'origine | 0.1458 | - |
| Moyenne perte de poids (%) | 19.11 | - |
| Mg(sol. saline) | <0.0001 | - |
| Cr (rés. solide) | <0.0026 | - |
| <u>Hypothèse 2</u> | | |
| Modèle complet | <0.0001 | 0.9033 |
| Intercepte à l'origine | 0.0021 | - |
| Moyenne perte de poids (%) | 17.76% | - |
| Mg (sol. saline) | <0.0001 | - |

Nous avons émis deux hypothèses dans la tentative de corrélations entre les variations de poids post-réaction observés sur l'échantillon et les taux de récupération de certains éléments. Le but de ces hypothèses est de prouver que le gain de poids est corrélé avec la formation de chlorure de magnésium. L'hypothèse 1 ne tient pas compte des données à 15 min, qui sont des données dans des conditions instables, et l'hypothèse 2 tient compte de ses données.

Comme nous pouvons le voir dans ce tableau pour l'hypothèse 1, il semble bien qu'il y ait une forte corrélation entre la teneur en magnésium, passé en solution, la teneur en chrome, dans les résidus postdissolution, et la perte de poids mesurée après réaction. Cependant bien que le coefficient de corrélation soit bon, l'intercepte à l'origine n'est pas significatif. L'hypothèse 2 présente des résultats bien meilleurs, avec une prépondérance de l'influence du magnésium sur la perte de poids et un intercepte à l'origine significatif. La différence entre ces deux hypothèses tient aux données utilisées. Dans l'hypothèse 2, la forte corrélation provient des données obtenues avec les mesures sur 15 min. Or ces mesures proviennent de réactions incomplètes, et donc introduisent un biais dans les mesures, même si le résultat correspond exactement à nos attentes. Nous avons aussi tenté de montrer la corrélation pour les expériences sur les fibres de chrysotile

et les amphiboles, et si pour le chrysotile, les résultats semblent plus ou moins correspondre, ceux pour les amphiboles, ou le chrysotile avec catalyseur, ne donnent rien de cohérent.

En fait, la corrélation entre la perte de poids et l'apparition des différents chlorures dans l'échantillon est beaucoup plus compliquée. En effet, le chlorure de chrome n'est pas le seul qui peut avoir un impact sur le poids dans les résidus solides post-réaction. Les chlorures d'aluminium et de calcium, que se soit la partie passée en solution ou celle restée dans les résidus, devraient jouer un rôle également. Le fait que ces chlorures soient présents ou non va influencer sur le poids mesuré après réaction. Il est évident que d'autres chlorures métalliques influencent la variation de poids de l'échantillon, mais d'après les calculs statistiques, il semble que le facteur dominant soit l'apparition du chlorure de magnésium, peut-être aussi à cause de sa forte hygroscopie. Et bien que par observation, nous nous sommes rendus compte qu'une augmentation du poids de l'échantillon d'environ 17 % correspond à une récupération du magnésium aux alentours de 77 %, le lien entre ces deux mesures n'est finalement pas aussi simple.

5. DISCUSSION ET INTÉGRATION DES RÉSULTATS

Cette partie va d'abord résumer chaque résultat obtenu jusqu'ici, puis va les intégrer afin d'obtenir une vue d'ensemble et une meilleure compréhension des mécanismes qui prennent place dans la réaction de carbochloruration.

5.1. Résumé des résultats

Les résidus d'extraction d'amiante chrysotile sont essentiellement composés d'une forme de serpentine, l'antigorite, et de divers oxydes métalliques, dont la magnétite et la chromite, de brucite et de quartz. Il existe sans doute d'autres phases minérales, mais elles sont présentes à moins de 0.2 %, qui est la limite de détection à la DR-X. Les teneurs en magnésium de ces résidus miniers sont importantes, de l'ordre de 35 % (MgO), mais inférieures aux teneurs idéales de la serpentine, aux alentours de 40 %. Ces résidus miniers ont également une forte teneur en fer, de l'ordre de 10 %. Lorsqu'ils sont chauffés, ils se décomposent thermiquement et donnent de l'olivine, sous forme de forstérite, du quartz et de la magnétite, et une importante phase amorphe. Il reste encore, après 30 min de chauffage, de la serpentine non décomposée.

Nous avons ensuite soumis ces résidus miniers à la carbochloruration. Il s'est avéré qu'avec une température entre 725 °C et 750 °C et un débit proche de 1 L/min, les pourcentages de récupération du magnésium sont aux alentours de 80-85 %. La possibilité que la réaction se fasse en milieu fondu et que le chlorure de fer, ou un autre, serve d'agent chlorant est évoquée puisqu'à cette température de nombreux chlorures sont soit liquides soit gazeux. Une durée de réaction de 30 min, après un chauffage de 30 min, est suffisante pour obtenir un taux de récupération proche de 80 %.

Lors de la séparation des chlorures solubles et des chlorures solides, ceux passés en solution sont essentiellement le chlorure de magnésium, le chlorure de calcium et le chlorure de manganèse, bien que les teneurs de ces deux derniers soient inférieures à 1 mg/g. La présence d'éléments comme le silicium dans la solution saline a amené à penser à la formation de chlorures complexes affectant la formation et le transport de ces éléments. Les résidus de la dissolution contiennent essentiellement du silicium et du magnésium, sous forme de silicate magnésien et de quartz. Le reste est composé par de l'aluminium, du titane et du chrome, sans doute sous forme d'oxydes ou de chlorures complexes. Les grains après réaction présentent une forme intéressante, puisqu'il s'agit d'un nucléus de silicate magnésien entouré de deux zones de silice, une cristallisée et proche du nucléus et l'autre amorphe en périphérie. Cette couche pourrait correspondre à la zone d'échange du magnésium lors de la chloration. Le chlorure de magnésium, isolé par filtration in situ, semble d'une grande pureté puisqu'il ne contient pas d'autres éléments que du chlore et du magnésium, même si la possibilité de la présence de serpentine chlorée, ou d'oxychlorure de magnésium, ne peut être tout à fait écartée.

La vérification d'une catalyse par le fer nous a révélé certains aspects de la réactivité des échantillons. Il s'est avéré contre toute attente que les fibres de chrysotile étaient plus réactives que les résidus miniers. Comme ceux-ci sont composés en grande partie d'antigorite, nous en avons déduit une différence de réactivité entre ces deux types de serpentine. Étant donné que l'antigorite et le chrysotile n'ont pas la même structure cristalline, la différence de réactivité a été mise en parallèle avec la différence de structure. Il semble également que la présence de fer à l'échelle moléculaire dans les fibres de chrysotile favorise également la réaction de carbochloration.

La comparaison de la réactivité des résidus miniers avec des échantillons contenant de l'actinolite, du clinocllore et de la phlogopite nous a montré que l'amphibole réagissait moins bien que les résidus miniers. Cependant, nous avons noté la disparition des signatures DR-X post réaction de la phlogopite et du clinocllore. Finalement, en regardant l'influence de la granulométrie, nous avons trouvé que la très fine granulométrie des résidus d'extraction utilisés était un facteur important dans la réaction.

5.2. Intégration et discussion

Il s'agit maintenant d'intégrer tous ces résultats et de tenter de comprendre dans sa globalité ce qui se passe lors de la carbochloruration des résidus d'extraction d'amiante chrysotile.

Nous travaillons sur des silicates. D'après ce que nous avons vu dans les résultats précédents, la structure de chacun de ces silicates a un impact sur la réactivité vis-à-vis de la carbochloruration.

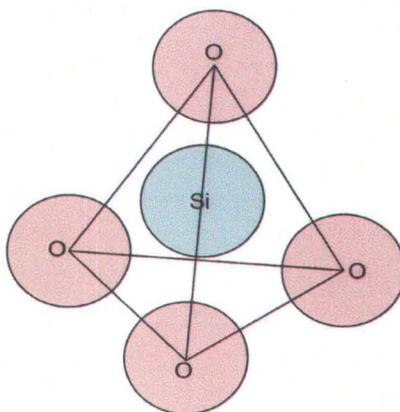
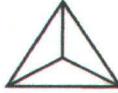
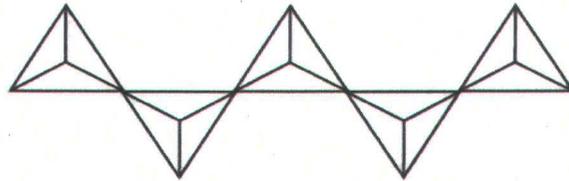


Figure 22: Tétraèdre de silice

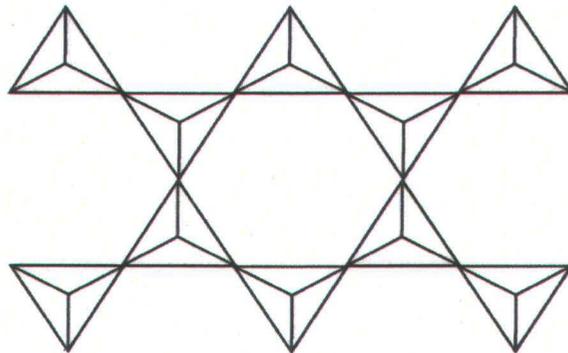
La **Figure 22** représente le tétraèdre de silice, à la base de la structure des silicates. Ces tétraèdres vont s'agencer pour donner des structures plus grandes qui vont constituer les différents groupes de silicates.



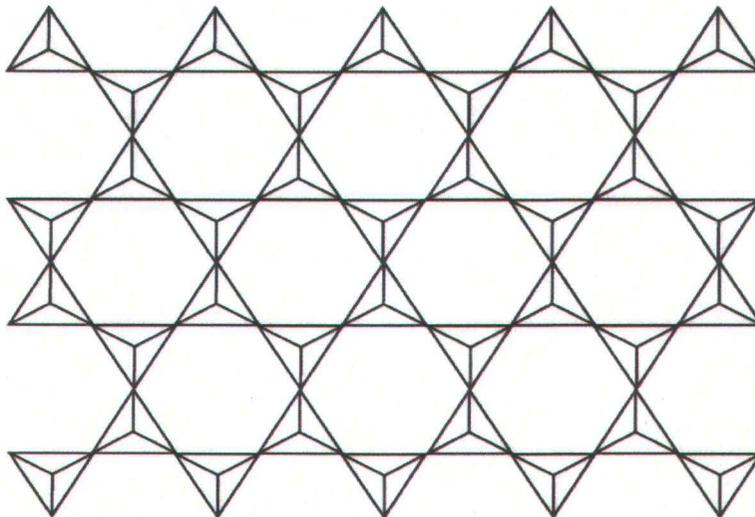
Nésosilicate : $\text{Si}=1$ $\text{O}=4$ - genre péridot, grenat



Inosilicate : $\text{Si}=1$ $\text{O}=3$, à chaîne simple - genre pyroxène



Inosilicate : $\text{Si}=4$ $\text{O}=11$, à chaîne double - genre amphibole

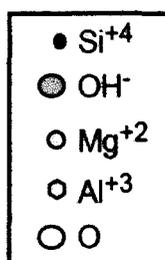
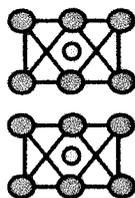


Phyllosilicate : $\text{Si}=2$ $\text{O}=5$ - genre mica, argiles

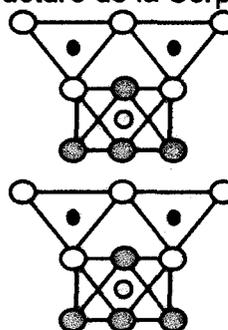
Figure 23: Structure de quelques silicates

La **Figure 23**, où le triangle représente le tétraèdre de silice de base, montre les groupes que nous avons rencontrés dans cette étude. La serpentine, avec l'antigorite et le chrysotile, fait partie du groupe des phyllosilicates où les tétraèdres sont agencés en feuillets. La forstérite fait partie du groupe des nésosilicates, tandis que l'enstatite fait partie du groupe des inosilicates à chaînes simples et l'actinolite fait partie du groupe des inosilicates à chaînes doubles.

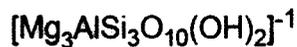
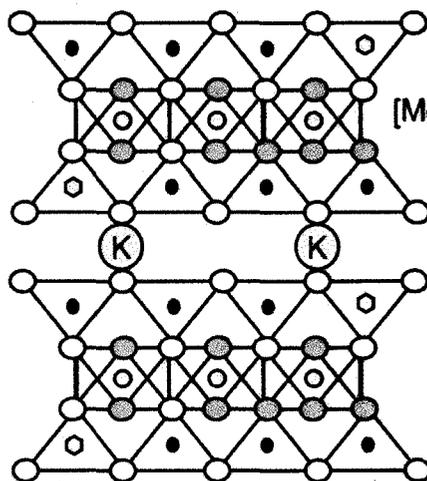
Octaèdre de base : Brucite



Structure de la Serpentine



Structure de la Phlogopite



Structure de la Chlorite

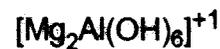
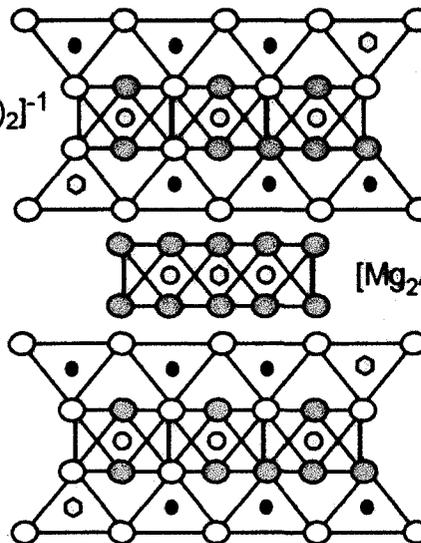


Figure 24: Structure de certains phyllosilicates, d'après (Klein 2002)

La phlogopite et le clinochlore font partie du groupe des phyllosilicates et la serpentine, sur laquelle ce travail a porté essentiellement fait aussi partie de ce groupe.

Les phyllosilicates comprennent les micas, blancs et noirs, la serpentine, le talc, la chlorite et les argiles (Nelson 2007), bien que dans certaines autres références les micas et la chlorite ou la chlorite seule, soient rangés dans les argiles. La structure des phyllosilicates est basée sur une couche tétraédrique où chaque tétraèdre partage 3 de ses atomes d'oxygène avec son voisin ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$). La présence d'ions hydroxyles et de cation, Mg^{2+} , Fe^{2+} et Al^{3+} , donne naissance à une couche octaédrique. La composition et la structure de cette couche octaédrique séparent les phyllosilicates en deux groupes: les phyllosilicates trioctaédriques avec soit Mg^{2+} , ou plus rarement Fe^{2+} , qui donne la structure de la brucite [$\text{Mg}(\text{OH})_3$], les phyllosilicates dioctaédriques avec Al^{3+} qui donne la structure de la gibbsite [$\text{Al}(\text{OH})_3$] (Nelson 2007). La **Figure 24** représente la structure de quelques phyllosilicates rencontrés dans cette étude. Étant tous trioctaédriques, seul ce type de phyllosilicate est représenté. Les phyllosilicates, et la serpentine parmi eux, sont des minéraux hydratés qui subissent lorsqu'ils sont chauffés un phénomène appelé déshydroxylation, qui correspond à la perte de leur eau de constitution (Wunder *et al.* 1997). Comme vu dans nos résultats, lors de la montée en température avant réaction, les résidus miniers sont chauffés et se décomposent pour donner de l'eau, de la forstérite et une phase amorphe. Cette montée en température se fait sous flux gazeux d'azote et jusqu'à une température aux alentours de 750 °C. L'article "the activation of magnesia in serpentine by calcination and the chemical utilization of asbestos tailings – a review" (Nagamori *et al.* 1980) présente le fait que la déshydroxylation de la serpentine, par calcination, amène la formation d'une phase amorphe dans laquelle le magnésium, sous forme de magnésie, se trouve libéré de ses liens avec la silice. Cette libération activerait chimiquement le magnésium et augmenterait sa réactivité. Les conditions

optimales pour obtenir une bonne activation du magnésium dans la serpentine sont de travailler à une température comprise entre 500 °C et 700 °C, sous flux gazeux pour éliminer au fur et à mesure les vapeurs d'eau, et en utilisant une granulométrie assez fine. Ces conditions sont optimales, car elles limitent la recristallisation de la forstérite qui est moins active et pourrait donc piéger du magnésium. Comme nous l'avons vu précédemment, la granulométrie des échantillons était un facteur important pour la réaction puisqu'elle augmentait la surface de réaction, mais elle joue un rôle important également dans la déshydroxylation et donc l'activation du magnésium. Il a été démontré que la déshydroxylation du chrysotile se faisait plus rapidement sur des grains plus petits et à une température plus basse (Crummett 2005). Un autre facteur qui semble influencer beaucoup la déshydroxylation est la présence de fer dans la couche octaédrique et qui augmenterait le désordre de cette couche, facilitant le début de la réaction (Soro 2003). Les phénomènes accompagnant la déshydroxylation de la serpentine peuvent peut-être expliquer les observations faites par Kanari *et al.* (1998) sur la carbochloruration de la serpentine. En effet, ils avaient noté une diminution dans leur taux de récupération du magnésium après une température de 750 °C, et celle-ci pourrait être liée à la recristallisation de la serpentine, d'abord sous forme de forstérite puis d'enstatite qui grandirait aux dépens de la précédente (Crummett 2005; Nagamori *et al.* 1980).

Les observations que nous avons faites sur la différence de récupération entre les résidus miniers, composés d'antigorite, et les fibres de chrysotile avaient été reliées à une différence de structure entre ces deux formes de serpentine. Comme expliqué par Wicks (1979), les différentes structures dans le groupe de la serpentine résultent de l'inadaptation entre les deux couches, la couche tétraédrique est plus courte de 9 % que la couche octaédrique (Crummett 2005) ce qui provoque une courbure. Dans l'antigorite, la courbure n'est pas continue et donne une sorte d'ondulation,

tandis que le chrysotile présente une ondulation continue qui donne un enroulement, cet enroulement donnant naissance aux fibres que nous connaissons.

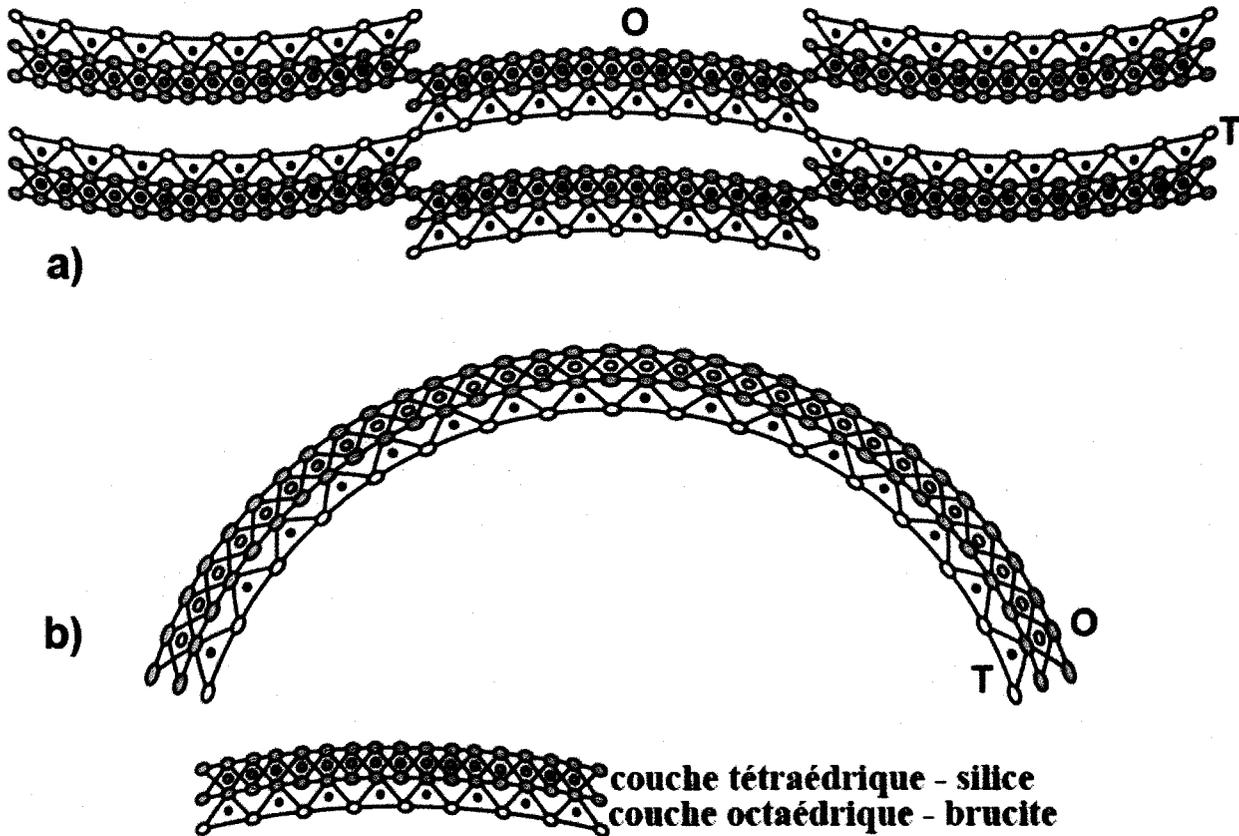


Figure 25: Structure de l'antigorite et du chrysotile, inspirée de Wicks (1979) et Nelson (2007)

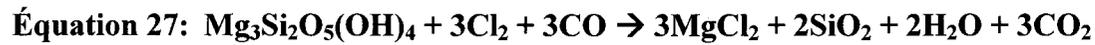
La **Figure 25 a)** représente la structure de l'antigorite où la couche tétraédrique est continue mais subit une alternance périodique, la **Figure 25 b)** représente la structure du chrysotile qui s'enroule sur elle-même. Nous avons déjà dit que l'antigorite était plus stable que le chrysotile et cette stabilité se traduit également au niveau de l'activation du magnésium. L'antigorite nécessite une température d'activation plus importante, mais dans le même temps la quantité de MgO activé

libérée sera moindre que celle libérée par le chrysotile (Nagamori *et al.* 1980). Une question qui se pose est que, si la déshydroxylation et la carbochloruration sont favorisées dans le chrysotile par la présence de fer à l'échelle moléculaire, pourquoi pas dans l'antigorite? Est-ce en raison de la structure différente? Le fait que le chrysotile développe une nanoporosité au moment du chauffage (Cattaneo *et al.* 2003) serait un facteur en faveur de l'activation du magnésium (Nagamori *et al.* 1980) alors que l'antigorite serait beaucoup moins poreuse, ce qui limiterait l'élimination de l'eau et donc défavoriserait cette activation.

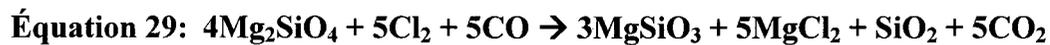
Si nous revenons sur nos observations pour la poudre d'amphibole, nous pouvons alors nous demander si les phyllosilicates, comme la serpentine, le clinochlore et la phlogopite, ne seraient pas plus sensibles à la carbochloruration. Ainsi, la structure en feuillet favoriserait à la base la libération du magnésium et cette libération serait catalysée par le phénomène de la déshydroxylation. Cependant, si les phyllosilicates sont plus sensibles à la carbochloruration, pourquoi reste-t-il de la glauconite dans les résidus? Est-ce que parce que le temps de réaction n'a pas été suffisant? Est-ce parce que sa structure est différente des autres, puisque basée sur l'aluminium? Ou bien est-ce que la glauconite restante serait en fait le squelette de la phlogopite, ou du clinochlore, ayant perdu le magnésium pendant la réaction?

Nous savons maintenant que la serpentine (antigorite ou chrysotile) se décompose thermiquement et donne différentes phases. Il nous faut maintenant comprendre comment se passe cet ensemble de phénomènes au sein de la carbochloruration. Lors du préchauffage, une part de la serpentine donne une phase amorphe et de la forstérite, avec un pic aux alentours de 700 °C, température aux alentours de laquelle nous commençons la carbochloruration. Les phases qui vont réagir à ce moment vont donc être la serpentine et la forstérite. Dans la partie 4.2.1, nous avons utilisé les équations (17) à (21), nous revenons maintenant sur ces équations. Ainsi, l'équation (20)

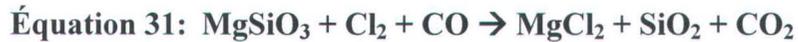
correspondant à la carbochloruration de la serpentine $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 7\text{Cl}_2 + 7\text{CO} = 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 7\text{CO}_2$ serait sans doute plutôt de la forme:



En effet à la température où nous travaillons, il y a peu de chance que le SiCl_4 se forme, alors que la présence de quartz et d'enstatite est avérée dans les résidus solides postréactions. L'équation (18) $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 4\text{Cl}_2 + 4\text{CO} = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiCl}_4 + 4\text{CO}_2$ de la forstérite deviendrait alors:



L'équation (29), adaptée de (Ishii *et al.* 1974), semble représenter ce qui se passe lorsque la forstérite réagit lors de la carbochloruration et elle implique que les noyaux d'enstatite observés au MEB ont été formés par carbochloruration de la forstérite. Mais nous savons également qu'à la température de la réaction la décomposition thermique se poursuit et qu'il s'agit en fait de la déshydroxylation. Bien que la température de l'expérience ne dépasse pas 750 °C, la forte exothermicité de l'apparition du chlorure de magnésium peut expliquer une augmentation de température locale et par là l'apparition d'enstatite à partir de la forstérite. Ainsi, nous aurions l'équation (19) $\text{MgSiO}_3 + 3\text{Cl}_2 + 3\text{CO} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{SiCl}_4 + 3\text{CO}_2$ qui deviendrait:



Les grains de forstérite non réagis trouvés dans les résidus pourraient sans doute s'expliquer par la fin de décomposition de la serpentine bien que Kanari *et al.* (1998) expliquent cette présence par une carbochloruration incomplète. La question qui se pose maintenant est de savoir si l'enstatite est le produit final de la réaction et si le magnésium contenu dans cette phase est récupérable ou non. La seconde question qui se pose est l'origine des anneaux de silice entourant les nucléus de silicate magnésien. Est-ce que ces deux zones, la première interne et cristallisée, la deuxième externe et amorphe correspondent à la zone d'échange du magnésium avec l'agent chlorurant ou bien est-ce qu'il s'agit de la phase amorphe produite lors de la déshydroxylation? Ou bien un ensemble des deux, la zone amorphe reculant vers l'intérieur au fur et à mesure que la réaction se produit?

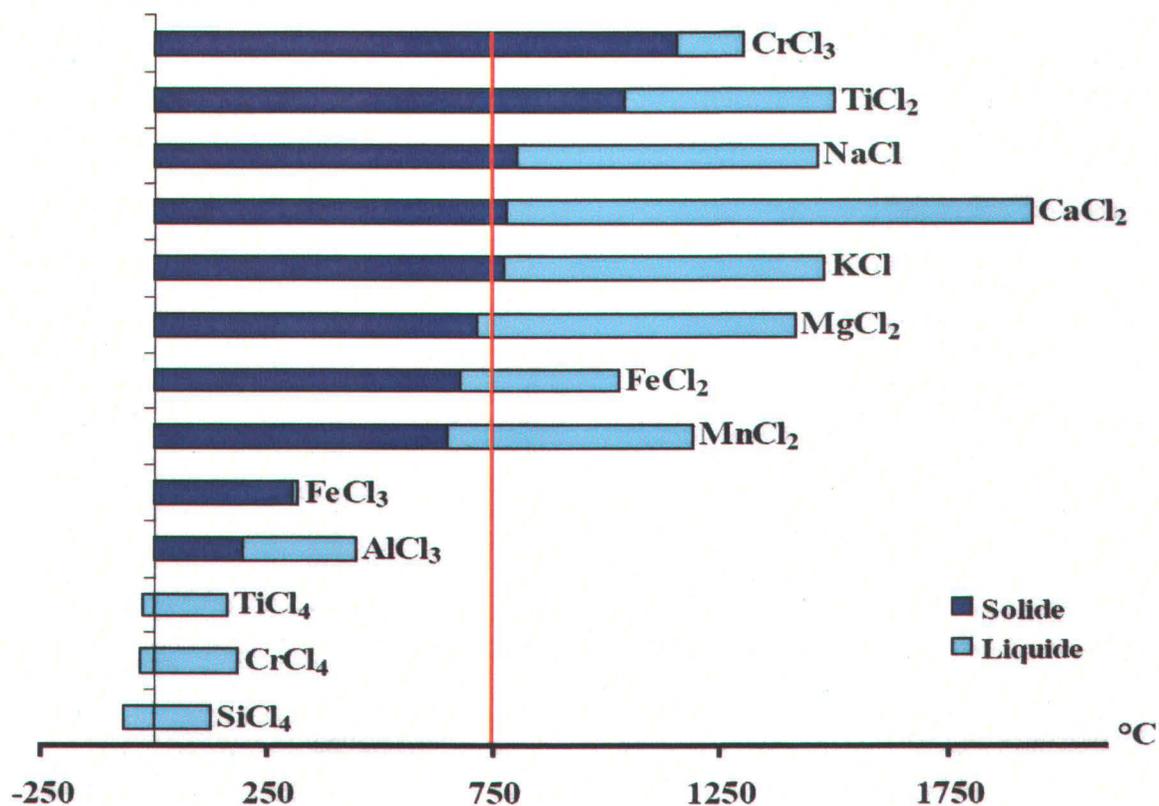


Figure 26: Représentation des changements de phases de différents chlorures. La ligne rouge indique la température de réaction. Les données proviennent du logiciel HSC 5.1 et du CRC Handbook of Chemistry and Physics (2002)

Nous arrivons maintenant à la carbochloruration elle-même, à l'échange de chlore entre l'extérieur et les échantillons, pour obtenir le chlorure de magnésium. La **Figure 26** représente les changements de phases de différents chlorures produits lors de la carbochloruration des résidus d'extraction d'amiante chrysotile. Nous avons évoqué la possibilité que cette réaction se passe en bain fondu, c'est-à-dire, que l'environnement immédiat du grain soit en fait un chlorure, ou un mélange de chlorure, à l'état liquide. Nous savons qu'à partir de 714 °C le MgCl₂ est en phase liquide, de même que le MnCl₂. La possibilité que le FeCl₂ soit présent est faible puisque nous ne retrouvons aucune trace de fer. Le fait que la carbochloruration se passe en bain fait que l'un des

chlorures métalliques sert d'agent chlorurant et que, la granulométrie étant très fine, les grains sont noyés dans ce bain. Le fait que la réaction soit très rapide (une récupération proche de 80 % au bout de 30 min) peut sans doute être expliqué par la conjonction d'une grande surface d'échange en contact avec un environnement riche en chlore. En effet, lorsque nous regardons la **Figure 26**, nous nous rendons compte que divers chlorures gazeux peuvent littéralement buller dans ce bain comme le FeCl_3 ou le AlCl_3 . Le chlorure de chrome III a été proposé dans plusieurs références comme possible agent de chloruration (Kroll 1952c; Korshunov 1992), cependant les résultats des mesures ICP-AES effectuées sur les résidus postfiltration indiquent que l'essentiel du chrome reste dans ces résidus. Il est possible qu'avec l'augmentation de la température, du à l'apparition du MgCl_2 , une partie du chrome présent puisse servir d'agent chlorurant, même si les données de la **Figure 26** indiquent une température d'ébullition plus importante. Le chlorure de fer et le chlorure d'aluminium peuvent servir d'agent chlorurant, remplaçant ainsi le chlore, mais ces deux chlorures favorisent également la volatilisation de certains éléments en formant des complexes gazeux (Kanari *et al.* 2000; Djona 1994; Murase *et al.* 1998). Ainsi, la présence de silice et de titane dans la solution saline ou encore la disparition du manganèse avec la température peut s'expliquer par la formation de chlorures binaires complexes de formes $\text{M}_x\text{Fe}_y\text{Cl}_z$ (Menad *et al.* 1999) ou bien $\text{M}_x\text{Al}_y\text{Cl}_z$ (Murase *et al.* 1998). Ces chlorures complexes se volatilisent plus facilement que les chlorures simples correspondants et peuvent soit s'échapper ou bien rester pris dans le bain de chlorure tel que proposé dans le brevet de Gravey *et al.* (1980).

La Figure 27 est une représentation synthétique des hypothèses émises sur les phénomènes survenant dans les échantillons lors de la réaction. Elle s'inspire librement de la **Figure 3** de la partie **1.4.1** et de la figure 1 de l'article "A model for solid-gaz reactions" (Gokarn *et al.* 1971).

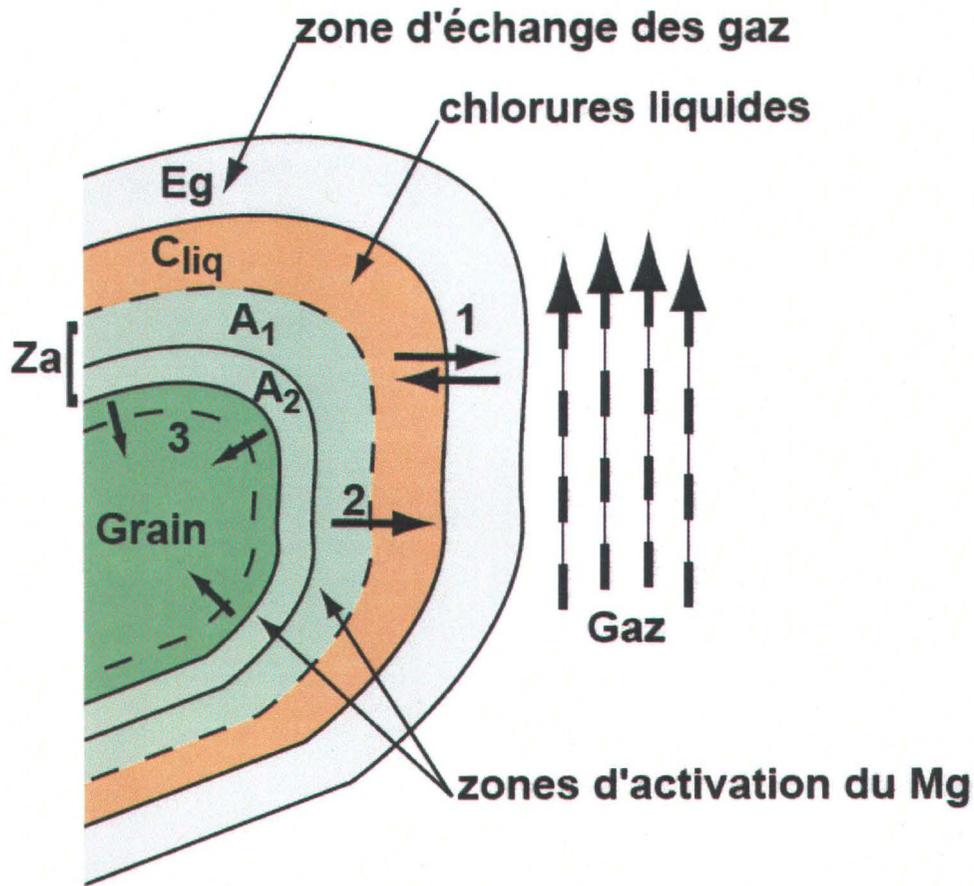


Figure 27: Schéma de synthèse

Il y a un échange de matières en direction du grain, mais cet échange de matière se fait en plusieurs étapes. La couche Eg correspondrait à la zone d'échange entre le mélange gazeux extérieur et le bain fondu C_{liq}. Dans cette zone, les chlorures gazeux s'échappent vers l'extérieur et le chlore rentre en contact avec les chlorures liquides, renouvelant ceux-ci au niveau 1. Ce phénomène de "recyclage" a été proposé par Korshunov dans son article "Applications and potential uses of chlorination methods of non-common metals" (Korshunov 1992) avec le chlorure de fer. Il explique que le chlore n'étant pas très soluble dans un bain de chlorures, la quantité de chlore au niveau de la surface de réaction solide diminue rapidement, provoquant la décomposition du FeCl₃ en FeCl₂. Le chlore apporté par le flux gazeux rencontre alors le FeCl₂

qui devient du FeCl_3 , ce qui accélère le procédé de chloration. L'échange du magnésium se fait au niveau 2, entre la zone d'activation du magnésium Z_a et le bain de chlorure C_{liq} . La zone A_1 correspond à la future silice amorphe, tandis que la zone A_2 est la silice encore cristallisée. Nous supposons ici que la transformation est progressive et qu'elle se propage vers l'intérieur. Comme nous n'avons pas trouvé de chlore au niveau de la zone Z_a , nous n'avons pas mis de mouvement d'échange de chlore de C_{liq} vers Z_a . Au niveau 3, nous avons la propagation de la transformation de la serpentine, avec activation du magnésium, vers l'intérieur du grain.

6. CONCLUSION

Nous sommes arrivés à la fin de notre étude avec beaucoup de réponses, mais encore plus de questions, mais nous avons répondu à nos objectifs de départ. Ainsi la caractérisation des résidus d'extraction d'amianté chrysotile a démontré qu'ils étaient composés d'antigorite et d'oxydes métalliques. La carbochloruration des silicates magnésiens est réalisable et les meilleurs taux de récupération du magnésium, 85 %, ont été observés avec une température entre 725 °C et 750 °C et un débit proche de 1 L/min. Ces caractéristiques, avec une durée de réaction de 30 min, permettent également de limiter la quantité des autres chlorures métalliques. Nous avons découvert de nombreux facteurs favorisant la carbochloruration:

- La granulométrie très fine;
- La structure cristalline avec le fait que les échantillons sont composés de phyllosilicates, la déshydroxylation de ceux-ci les rend plus réactifs;
- La présence de fer moléculaire;
- La température qui joue un rôle à plusieurs niveaux;
- La présence des chlorures de fer, d'aluminium et bien sur de magnésium.

Nous cherchions également à mieux comprendre les mécanismes de la réaction, et nous en sommes arrivés à la conclusion que la réaction de carbochloruration au niveau de ses échantillons, et dans les conditions citées ci-dessus, n'est pas une réaction gaz-solide traditionnelle. Ce qui nous amène nous poser des questions sur la nature exacte des phénomènes qui se passent dans cette réaction.

Nous avons cependant réalisé l'objectif premier de cette étude, qui était de trouver une technologie capable de récupérer le magnésium contenu dans ces terrils, et si nous savons que le procédé fonctionne, il nous reste beaucoup à faire pour pouvoir arriver à une revalorisation économique de ces résidus miniers. Au niveau de la recherche même, il nous resterait à confirmer nos hypothèses:

- Comparer les réactivités de fibres de chrysotile, d'antigorite, de serpentine indifférenciée;
- Comparer la réactivité de fibres d'amphibole asbestiforme avec le même type d'amphibole, mais non asbestiforme;
- Comparer la réactivité de différents phyllosilicates, dioctaédriques et trioctaédriques, ferromagnésiens et non ferromagnésiens;
- Vérifier qui, de la granulométrie ou de la structure cristalline, est le facteur dominant dans la réaction.

En ce qui concerne la revalorisation, il nous faudrait aussi effectuer des tests du type TCLP sur les résidus postréactions pour savoir s'ils sont toxiques, vérifier si ces résidus ne sont pas eux aussi récupérables pour la teneur en chrome, nickel et cobalt. Et enfin, il nous faudrait bien sûr effectuer une étude technicoéconomique de ce procédé, et plus tard monter un projet pilote.

7. LISTE DES RÉFÉRENCES

- Albin M., Pooley F. D., Stromberg U., Attewell R., Mithra R., Johanson L. et Welinder H., 1994. Retention patterns of asbestos fibres in lung tissue among asbestos cement workers, *Occupational and Environmental Medicine*, **51**: 205-211.
- Alleman, J. E. et Mossam B. T., 1997. Asbestos revisited, *Scientific American*, **277**: 54-57.
- Andreassen, K. A., Boyum O., Johnsen H. K., Ognedal L.B. et Solheim P.R.. Method and electrolyzer for production of magnesium. NO Norsk Hydro a.s. 1981. US 4308116.
- Bergeron, M., et Richer-Lafleche M. A. Method for increasing the chrome to iron ratio of chromites products. Ressources Minières pro-or inc. 2004. WO 2004070066.
- Bezukladnikov A. B., Tarat E. Y. et Baibakov D. P, 1974. Rate of Absorption of chlorine and mechanism of its transfer in melts containing iron chlorides. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* **47**, no **47 (8)**: 1722-1725.
- Boldyrev, V. V, 1987. Reactivity of solids and extractive metallurgy. *Reactivity of Solids*, **4**: 181-193.
- Borde, V, 2005. Le Grand Recyclage. *L'Actualité - Geographica*: 13-18.
- Brand, K. G, 1975, Foreign body induced sarcomas, Becker, F.F. (Ed.), *Cancer: A comprehensive treatise*. Plenum Press, New York, 485-511.
- Brassard B., Gaudard S. et Liégois J, 2004, Guide D'interprétation géologique: Réserve de la Serpentine-de-Coleraine et Zone de Conservation de la Municipalié de St Joseph de Coleraine, Corporation Sentiers Pédestres des 3 monts de Coleraine (Ed.), Gingras et Fils, Thetford Mines, 75 p.
- Brindley, G. W. et G. Brown, 1980, Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. Mineralogy Society, London, 495 p.

- Brown, R. E, 2000, Magnesium Industry growth in the 1990 period. Kaplan H.I, Hryn, J.N. et Clow B.B. (Eds.), Magnesium Technology 2000. Minerals, Metals and Materials Society, Nashville, Tennessee, États Unis, pp. 3-12.
- Butt C. A., Hallman A. O., Bowdem C. L., Whitlow E. P. et Pace P. F. Production of magnesium chloride from serpentine. International Minerals and Chemical Corporation. 1946. US 2398493.
- Cattaneo A., Gualtieri A. F. et Artioli G., 2003. Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD. *Phys. Chem. Minerals*, **30**: 177-83.
- CCIA, 2006, *Consultation sur le projet de plan de développement durable du Québec*. Mémoire, Chambre de Commerce de d'Industrie de l'Amiante, Thetford Mines, Qc, Canada.
- Charron, M. Magnésium provenant des résidus d'amiante. Disponible sur: <http://www.nrcan.gc.ca/mms/canmet-mtb/mmsl-lmsm/rnet/indart-f.htm>, [Consulté en juin 2004].
- Chen J. et Chang F..1991. The Chlorination kinetis of rice husk. *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**: 2241-2247.
- Churg A., 1993, Asbestos lung burden and disease patterns in man, Guthrie G.D.Jr. et Mossman, B.T. (Eds.), Health effects of minerals dusts. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy, États-Unis, pp. 409-426
- Churg A. et Wright J..1989. Fibre content of lung in amphibole vs chrysotile induced mesothelioma: implications for environmental exposure, Bignon, J. (Ed.), American Journal of Industrail Medecine. Non-occupational Exposure to Mineral Fibres, IARC, Lyon, pp. 314-318.
- Churg A., Depaoli L., Kempe B. et Stevens B., 1984. Lung Asbestos content in chrysotile workers with mesothelioma. *American Review of Respiratory Diseas*, **130**: 1042-1045.
- CNRC, 2003. Magnésium. Disponible sur: http://www.nrc-cnrc.gc.ca/randd/education/elements/el/mg_f.html, [Consulté en juin 2004].

- Coffin D. L., Cook P. M. et Carson J. P., 1992. Relative mesothelioma induction in rats by mineral fibers: comparison with residual pulmonary mineral fiber number and epidemiology. *Inhalation Toxicology*, **4**: 273-300.
- Crummett C. D., 2005. *Examination of the thermal decomposition of chrysotile*. Thèse de Maîtrise, Université du Maryland, Etats-Unis, 203 p.
- Cyr. J., 1991. *Caractérisation minéralogique et géochimique des rejets miniers de l'amiante-chrysotile et leur mise en végétation*. Thèse de Doctorat, Université Laval, Québec, Canada, 79 p.
- Djona M., 1994. *Nouveau procédé pour la récupération de Co, Ni, Mo, V à partir des catalyseurs usés*. Thèse de Doctorat. Université de Nancy, INPL, France, 182 p.
- Duda R., Reijl L. et Slivka D., 1987. La Grande Encyclopédie des Minéraux. Gründ, Paris, 519 p.
- Duhaime P., Mecille P. et M. Pineau., 2002. Electrolytic process technologies for the production of primary magnesium. *Mineral Processing Extractive Metallurgy*, **no 111 (2)**: 53-55.
- Duke, J. M., 1996. Gîtes d'amiante dans des roches ultramafiques. Eckstrand O. R., Sinclair W. D. et Thorpe R. I. (Eds.), Géologie des types de gîtes minéraux du Canada. Commission Géologique du Canada Vol. 8, Ottawa, pp. 293-298.
- Dunn W. E. Jr. Dual Flue Condenser. 1972. US 3683590.
- Dutrizac J. E., Chen T. T et White C. W., 2000, Fundamentals of serpentine leaching in hydrochloric acid media. Kaplan H.I, Hryn, J.N. et Clow B.B. (Eds.), Magnesium Technology 2000. Minerals, Metals and Materials Society, Nashville, Tennessee, États Unis, pp. 41-51
- Esquivel M. R., Bohé A. E. et Pasquevich D. M., 2003. Carbochlorination of samarium sesquioxide. *Thermochimica Acta*, **403**: 207-18.
- Esquivel M. R., Bohé A. E. et Pasquevitch D. M., 2002. Carbochlorination of cerium dioxide. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **111**: 307-308.

- Faculté technologique de chimie, 2003. Magnésium. Disponible sur: <http://www.ktf-split.hr/periodni/fr/mg.html>, [Consulté en 2004].
- Ficara P., 1996. *The Production of anhydrous MgCl₂*. These de Doctorat., University McGill, Canada, 191 p.
- Fiola R., 2005. *Estimation de la quantité de carbone inorganique séquestré dans les haldes de résidus miniers et les stériles des mines de chrysotiles du sud du Québec suite à plus d'un siècle d'exploitation*. Rapport, Université Laval, Québec, Canada. 26 p.
- Foucault A. et Raoult F., 1995. Dictionnaire de Géologie. Dunod/Masson, Paris, 382 p.
- Gamboa J. A., Bohé A. E. et D. M. Pasquevich., 1999. Carbochlorination of TiO₂. *Thermochimica Acta*, **334**: 131-139.
- Gennari F. C., Bohé A. E. et D. M. Pasquevich., 1997. Effect of the reaction temperature on the chlorination of a Fe₂O₃-TiO₂-C mixture. *Thermochimica Acta*, **no 302 (1-2)**: 53-61.
- Gibbons W., 1998. The exploitation and environmental legacy of amphibole asbestos: a late 20th Century overview. *Environmental Geochemistry and Health*, **20**: 213-30.
- Gokarn A. N. et Doraiswamy L. K., 1971. A model for solid-gas reactions. *Chemical Engineering Science*, **26**: 1521-33.
- Gonzalez J., Gennari F., Bohé A., del C. Ruiz M., Rivarola J. et Pasquevich D. M., 1998. Chlorination of niobium and tantalum ore. *Thermochimica Acta*, **311**: 61-69.
- Gravey G., LeGoff J. et Gonin C. Process for the preparation of anhydrous metallic chlorides from waste catalysts. *Metaux Speciaux*. 1980. US 4182747.
- Grebe J. J. et Bauman W. C. Magnesium Salts from Sea Water. Dow Chemical Process. 1945. US 2.387.898.
- Guangwen Zhao, Qiuzhan Tian et Shuzhen Duan., 1990. Equilibria between Ferrous and Ferric Chlorides in molten salts. *Metallurgical Transactions B*, **no 21 (B)**: 131-33.

- Habashi F., 1970. Extractive Metallurgy: volume 2. Gordon & Breach, Science Publishers, New York, États-Unis, pp. 211-216.
- , 1986. Extractive Metallurgy: volume 3. Gordon & Breach, Science Publishers, New York, États Unis, pp. 76-79, 149-151, 264-267, 324-325, 328-330.
- , 2002. Textbook of Pyrometallurgy. Métallurgie Extractive Quebec. Sainte-Foy, Quebec, Canada, 592 p.
- Hampden Data Services Ltd, 2002, CRC HandBook of Chemistry and Physics on CD-ROM, Lide D.R. (Ed.), CRC Press.
- Harris G. B. et Peacey J.G. Production of pure magnesium chloride solution from siliceous magnesium minerals. Noranda. 1992. US 5091161.
- Hébert R. et Bédard. J.H., 2000. Les ophiolites d'avant-arc et leur potentiel mineral: exemple des complexes ophiolitiques du sud du Québec. *Chronique de la recherche minière*, **539**: 101-117
- Yeates H., 2001. The minerals of Franklin et Sterling Hill, Sussex County, New Jersey. Disponible sur: <http://simplethinking.com/palache/serpentine.stm> [Consulté en 2004].
- Holywell, G. C., 2005. Magnesium: the first Quarter Millenium. *JOM: Journal of Minerals Metals and Materials Sociaty*, **no.57 (7)**: 26-33.
- Huot F., Beaudoin G., Hébert R., Constantin M., Dipple G. M. et Raudsepp M., 2003, *Le piégeage du CO2 anthropique dans les parcs à résidus d'amiante du sud du Québec: concept et valorisation*. Rapport, Université Laval, Qc, Canada. 167 p.
- IG Farbenindustrie Aktiengesellschaft. Process for the preparation of anhydrous magnesium chloride practically free from oxide. IG Farben. 1930. GB 333741.
- INRS-France. 2003. Amiante: l'essentiel. Disponible sur: [http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier+Amiante+index+2/\\$File/visu.html](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/Dossier+Amiante+index+2/$File/visu.html) [Consulté en juillet 2004].

- Inserm. 2003. Rappels sur la nature physico-chimique des fibres d'amiante, leurs principales utilisations et leur comportement aéroulique. Disponible sur:
<http://disc.vjf.inserm.fr:2010/BASIS/elgis/fqmr/rapp/DDD/7.pdf> [Consulté en 2004]
- Ishii T., 1992. Thermoanalytical study on surface reactivity and characterisation of oxide powders at elevated temperatures. *Thermochimica Acta*, **200**: 335-347.
- Ishii T., Furuichi R. et Kobayashi Y., 1974. Thermoanalytical study on the chlorination of magnesium-containing ores: an application of a simple gas-flow differential thermal analysis technique. *Thermochimica Acta*, **9**: 39-53.
- Jaurand M. C., Gaudichet A., Halpern S. et Bignon S., 1984. In Vitro biodegradation of chrysotile fibres by alveolar macrophages and mesothelial cells in culture: comparison with a pH effect. *British Journal of Industrial Medecine*, **41**: 389-395.
- Jen-Min Chen, Feg-Wen Chang et Ching-Yuan Chang, 1990. Chlorination kinetics of silicon dioxide in the presence of carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* **no.29 (5)**: 778-783.
- Kanari N., Menad N. et Gaballah I., 1998. Some aspects of the reactivity of olivine and serpentine towards different chlorinating gas mixtures. *Thermochimica Acta*, **319**: 97-104.
- Kanari N., et Gaballah I., 1999. Chlorination and carbochlorination of Magnesium Oxide. *Mettallurgical and Materials Transactions B*, **no. 30 (B)**: 383-391.
- Kanari N., Gaballah I. et Allain E., 2000. Use of chlorination for chromite upgrading. *Thermochimica Acta*, **351**: 109-117.
- Kashani-Nejad S., Ng K.W. et Harris R., 2004. Effect of impurities on techniques for speciation of magnesium oxides in magnesium production electrolytes. *TMS: The Minerals, Metals & Materials Society*, 6 p.
- Kipouros G. J. et Sadoway D. R., 1987. The chemistry and electrochemistry of magnesium production. *Advances in Molten Salt Technology*, **6**: 127-207.

- , 2001. A thermochemical analysis of the production of anhydrous $MgCl_2$. *Journal of Light Metals*, **1**: 111-17.
- Klein C., 2002, Mineral Science 22 ed., John Wiley and sons. 641 p.
- Korshunov B. G., 1992. Application and potential uses of chlorination methods in metallurgy of non-common metals. *Metallurgical Review of MMIJ*, **no.8 (2)**: 1-29.
- Kramer D.A., 2007. Magnesium Metal. Disponible sur:
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/magnesium/mgmetmcs07.pdf> [Consulté en 2007].
- Kroll W. J., 1952a. Chlorine Metallurgy. Beresford L.G. (Ed.) Metal Industry. Louis Cassier Company ltd., Birmingham. p. 306-307-311
- . 1952b. Chlorine Metallurgy. Beresford L.G. (Ed.) Metal Industry. Louis Cassier Company ltd., Birmingham. p.243-245.
- . 1952c. Chlorine Metallurgy. Beresford L.G. (Ed.) Metal Industry. Louis Cassier Company ltd, Birmingham. p. 269-271
- Laurent R., 1975a. Occurrences and origin of the ophiolites of southern Québec, northern Appalachians. *Canadian Journal of Earth Sciences*, **no 12 (3)**: 443-455.
- Laurent R., 1975b. Petrology of the Alpine-type serpentinites of Asbestos and Thetford Mines, Quebec. *Schweiz Mineral. Petrogr. Mitt.*, **55**: 431-455.
- Lifshin E. et Gauvin R., 2001. Minimizing errors in Electron Microprobe Analysis. *Microscopy and Microanalysis*, **7**: 168-177.
- Manukyan N. V. et Martirosyan V. H., 2003. Investigation of the chlorination mechanism of metal oxides by chlorine. *Journal of Materials Processing Technology*, **142**: 145-151.
- McDonald J. C., Armstrong B. et Case B., 1989. Mesothelioma and asbestos fiber type: Evidence from lung tissue analysis. *Cancer*, **63**: 1544-1547.

- Medjell G. T., Bauman H. M. et Tveten K. W. Method for the production of magnesium chloride. Norsk Hydro a.s. 1992, US 5112584.
- Menad N., Kanari N., Allain E. et Gaballah I., 1999. Thermal treatments of industrial wastes in controlled atmospheres for the elimination of As, Hg, Cd, Se and the concentration of Pb, Cu and Zn. *Resources, Conservation and Recycling*, **25**: 233-54.
- Mining Watch Canada, 2003. The Boreal Below: Mining Issues and Activities in Canada's Boreal Forest Region. Disponible sur:
http://www.miningwatch.ca/Mines_Alerte_Profile.html#anchor352569 [Consulté en 2004]
- Ministère de l'Économie et des Finances. 2004. Le magnésium métal: nouvelle donne et perspectives. Disponible sur:
http://www.industrie.gouv.fr/energie/matieres/textes/ecomine_note_dec03.htm, [Consulté en juin 2004].
- Ministères des Ressources naturelles. 2002. Politique d'utilisation accrue et sécuritaire de l'amiante chrysotile au Québec. Disponible sur:
<http://www.mrn.gouv.qc.ca/publications/ministere/politique/politique-amiante.pdf> [Consulté en 2004]
- Mon emploi. 2003. Ressources Naturelles. Disponible sur:
http://www.monemploi.com/mon_emploi/portrait/secteur/ressourcesnaturelles/default.html [Consulté en 2004].
- Mossman B. T., 1993. Cellular and molecular mechanisms of disease. *Health Effects of Minerals Dusts, Mineralogical Society of America - Reviews in Mineralogy*, **28**: 513-21.
- Murase K., Nishikawa K., Ozaki T., Machida K., Adachi G. et Suda T., 1998. Recovery of vanadium, nickel and magnesium from fly ash of bitumen-in-water emulsion by chlorination and chemical transport. *Journal of Alloys and Compounds*, **264**: 151-56 .
- Nadeau R., 1986. L'Amiante. Grammatika Inc, Québec, 214 p.

Nagamori M., Plumpton A. J. et Le Houiller R., 1980. The activation of magnesia in serpentine by calcination and the chemical utilization of asbestos tailings - a review. *Canadian Industrial Minerals*, **no.73 (824)**: 144-56.

Nelson S. A., 2007. Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc, Serpentine). Disponible sur: <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllosilicates.htm> [Consulté en août 2007].

Norsk Hydro, 2006. Discover Magnesium. Disponible sur: http://www.hydro.com/magnesium/en/about_hydro_magnesium/our_history/discover_magnesium/index.html [Consulté en février 2007]

Office Québécois de la langue française. Grand Dictionnaire Terminologique. Disponible sur: http://w3.granddictionnaire.com/btml/fra/r_motclef/index1024_1.asp

Ojeda M. W., Rivarola J. B. et Quiroga O. D., 2002. Study on chlorination of molybdenum trioxide mixed with carbon black. *Minerals Engineering*, **15**: 585-91.

Page N.J., 1968. Chemical difference among the serpentine "polymorphs". *American Mineralogist*. **53**:201-215

Pasquevitch D. M., Gamboa J.J.A. et Caneiro A., 1989. *Thermochim. Acta*, **209**: 209-22.

Peacey J. G., Kennedy M. W. et Walker T. P. Preparation of anhydrous magnesium chloride-containing from hydrated magnesium chloride. Noranda Metallurgy inc.1996, US 5565080.

Pidgeon L. M. Magnesium producing apparatus. Dominion Magnesium Ltd , and honorary advisory council SCI. 1944, CA 420244.

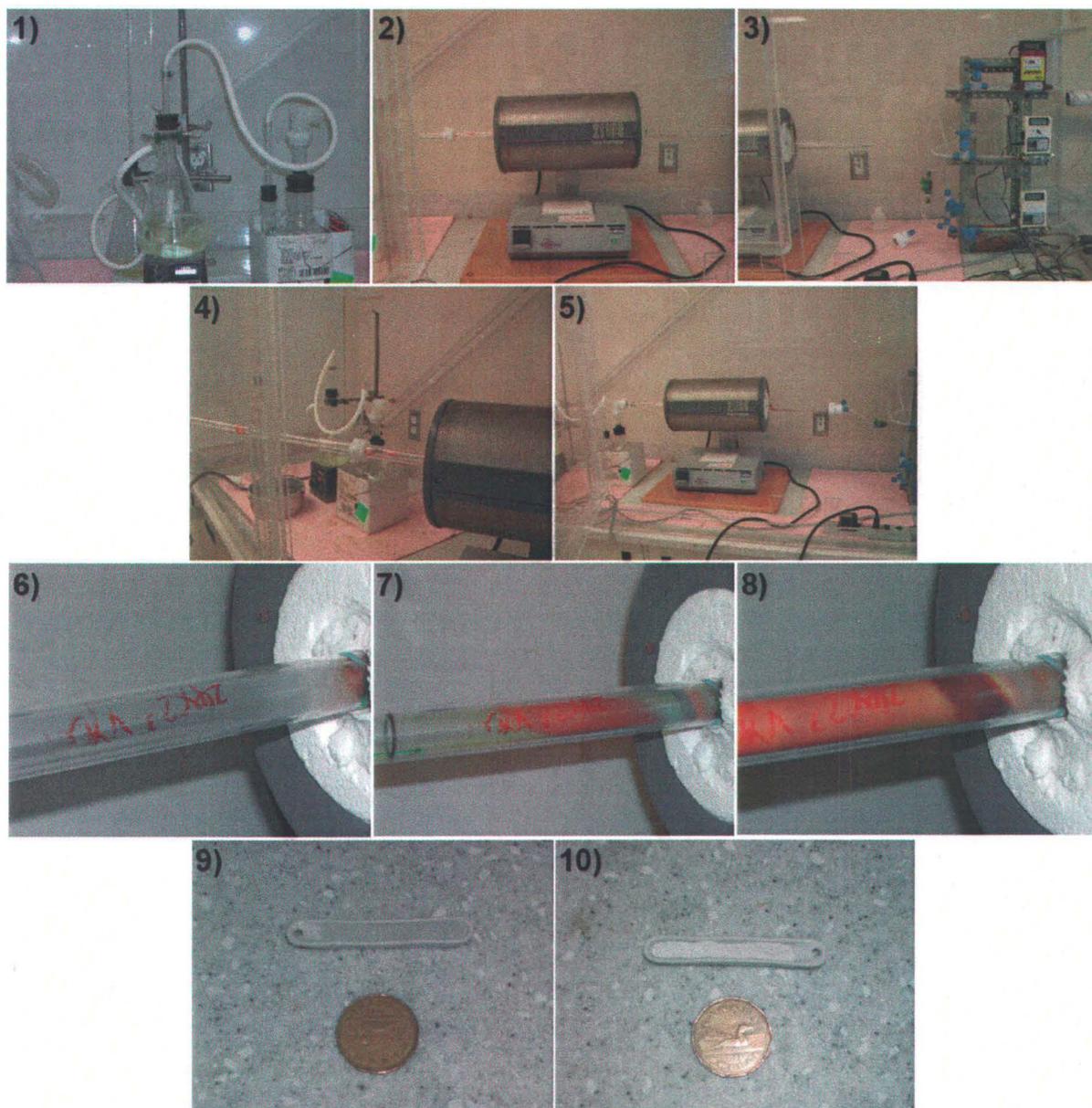
Reynolds, J., 2001. The Quebec Asbestos mining District Thetford Mines, Quebec. Disponible sur: <http://www2.brevard.edu/reynoljh/thetfordmines/ophiolite.htm> [Consulté en janvier 2004].

Ricketts N. The Magnesium Home Page. Disponible sur: <http://www.members.tripod.com/Mg/mggen.htm> [Consulté en septembre 2004].

- Riordon P.H., 1957, Asbestos, The geology of Canadian industrial mineral deposits: Sixth Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, pp. 3-53.
- Riordon, P.H., 1975. Géologie des gîtes d'amiante du sud-est québécois. Ministère des richesses naturelles. E.S.-18
- Roine A., 2002, Outkumpu HSC Chemistry For Windows, Chemical Reaction and Equilibrium software with extensive Thermochemical Database, 5.1 ed. Finland.
- SAS Institute Inc., 2002, JMP User's and Introductory Guide, version 5.0, SAS Institute Inc.
- Sebastien P., Plourde M. et Robb R., 1986. Ambient air asbestos survey in Quebec Mining towns: Part2 -Main study.Rapport, Environment Canada Report 5/Ap/RQ-2E.
- Seo E. S. M., Andreoli M. et Chiba R., 2003. Silicon tetrachloride production by chlorination method using rice husk as raw material. *Journals of Materials Processing Tehcnology*, **141**: 351-56.
- Sharma R.A. Electrolytic magnesium production process. General motors Corporation. 1997a, US 5665220.
- Sharma R.A. Electrolytic production process for magnesium and its alloys. General Motors Corporation. 1997b. US 5593566.
- Sivilotti O. G. Metal production by electrolysis of a molten electrolyte. CA Alcan International Limited. 1985, US 4560449.
- Soro N. S., 2003. *Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite*. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 176 p.
- Spectrum Laboratories Inc, 2003. Chemical Fact sheet. Disponible sur: <http://www.speclab.com/elements/magnesium.htm> [Consulté en septembre 2004].
- Stauder F. 2004. Le magnésium dans l'automobile. Disponible sur: http://www.champagne-ardenne.cci.fr/fr/lettres_veilles/cci_soustraitance/pdf/magnesium.pdf [Consulté en juin 2004].

- Szekely J., Evans J. W. et Sohn H. Y., 1976. Gas-Solid reaction. Academic Press, New York, 400 p.
- Thayer R. et Neelameggham L., 2001. Improving the electrolytic process for magnesium production. *JOM: Journal of Minerals Metals and Materials Society*, **no 53 (8)**: 15-17.
- The Columbia Encyclopedie, Sixth Edition. 2003. Magnesium. Disponible sur: <http://www.bartleby.com/65/ma/magnesi.html>, [Consulté en septembre 2004].
- Toomey R.D. Process for purifying molten magnesium chloride. NL Industries. 1976, US 3953574.
- Webfin, 2003. Noranda compte préserver l'intégrité de ses installations à Asbestos. Disponible sur: <http://www.webfin.com/fr/nouvelles/nouvelles.html?id=31548> [Consulté en juin 2004].
- Whittaker E. J. W., 1979. Mineralogie, chimie et cristallographie des amphiboles asbestiformes. Ledoux, R. (Ed.), Techniques de détermination minéralogique de l'amiante: cours Intensifs. Association Mineralogique du Canada, Québec, pp. 1-40.
- Whittaker E. J. W. et Zussman J., 1956. The Characterization of Serpentine Minerals by X-ray Diffraction, *The Mineralogical Magazine*, **31**: pp.1025–1047.
- Wicks F. J., 1979. Mineralogie, chimie et cristallographie de l'amiante chrysotile. Ledoux, R. (Ed.), Techniques de détermination minéralogique de l'amiante: cours Intensifs. Association Mineralogique du Canada, Québec, pp. 41-88.
- Wrucke C. T., 1995. Serpentine - and Carbonate - hosted asbestos deposits. Disponible sur <http://www.pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP5.pdf> [Consulté en 2005].
- Wunder B., et Schreyer W., 1997. Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH). *Lithos*, **41**: 213-27.
- Yang F. et Hlavacek V., 1999. Kinetic study of chlorination of niobium (V) oxide with chlorine and carbon monoxide. *Powder Technology*, **no. 102 (2)**: 177-83.

Annexe 1



1) système de purification des gaz de sorties, 2) four horizontal non rotatif, 3) arrivée des gaz, 4) introduction du tube contenant la coupelle, 5) montage complet et fermé, 6) sortie de l'humidité pendant le préchauffage, 7) et 8) dépôts progressif de chlorures, 9) coupelle et échantillon avant réaction, 10) coupelle et échantillon après réaction.

Annexe 2

Image 1 : analyse EDS phase A

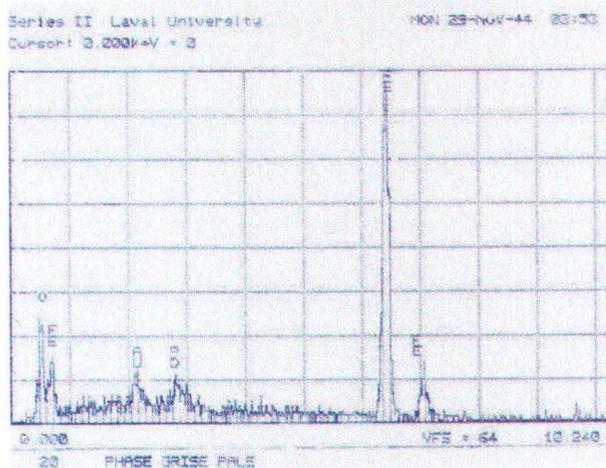


Image 2 : analyse EDS phase Q

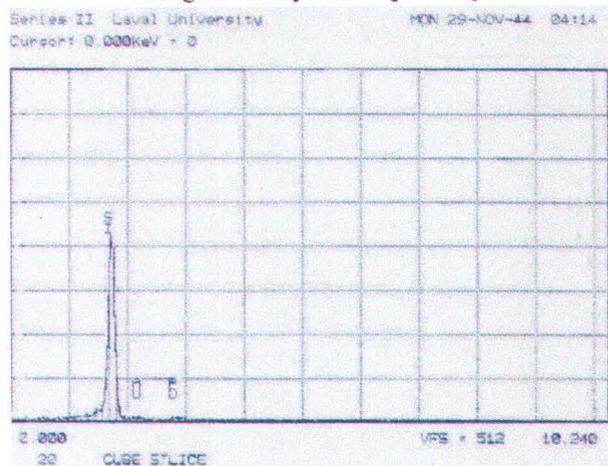


Image 3 : analyse EDS phase A

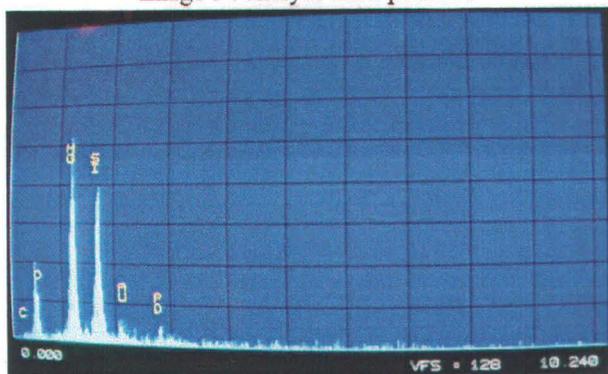


Image 3 : analyse EDS phase E

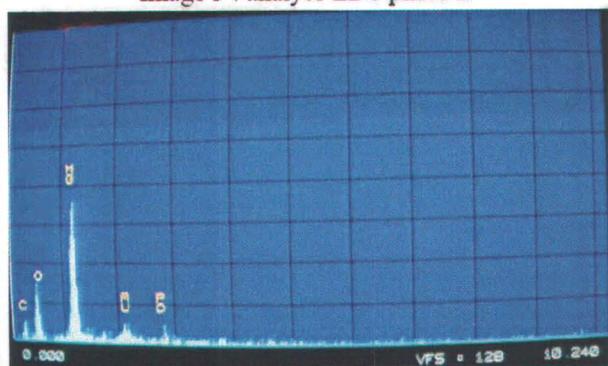


Image 4 : analyse EDS phase B

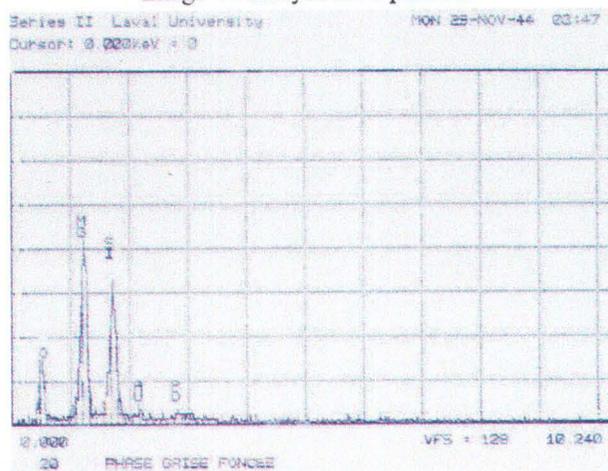


Image 5 : analyse EDS phase C

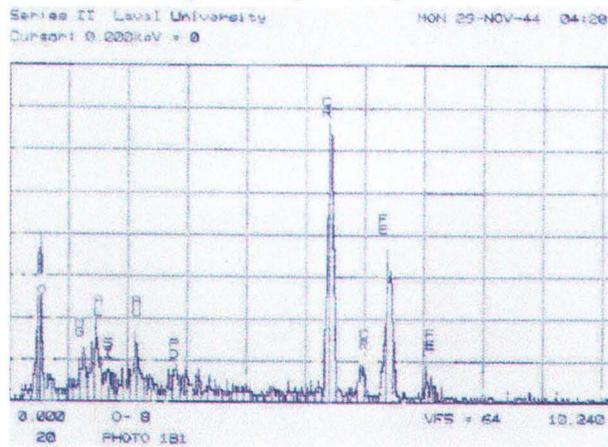


Image 6 : analyse EDS phase C

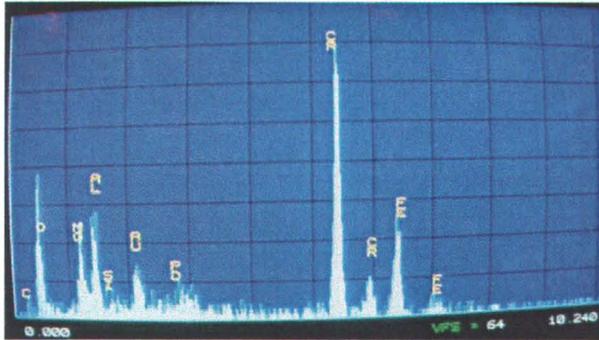
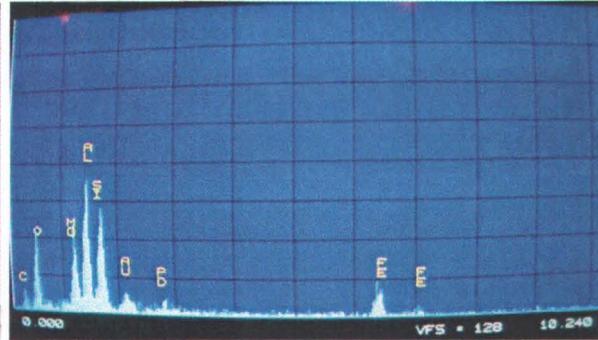


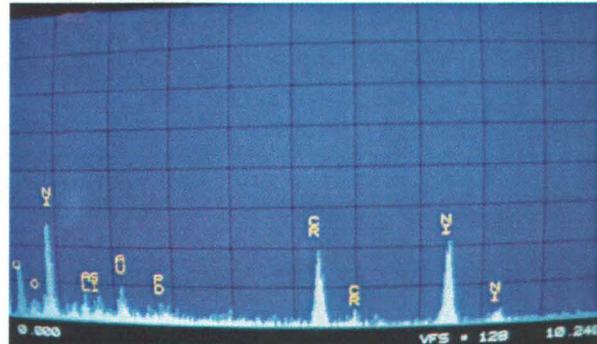
Image 6 : analyse EDS phase D



Phase X: phase riche en Ni et Cr avec C.



Analyse EDS correspondant à la phase X



Annexe 3



Résumé sur le logiciel HSC 5.0 (tiré du manuel par Roine A., 2002)

Introduction

Le nom du programme vient du fait que les calculs utilisent automatiquement la même base de données qui contient les valeurs d'enthalpie (H), entropie (S) et capacité thermique (C_p) de plus de 17000 composés chimiques. Ce logiciel permet de simuler des réactions et procédés chimiques sur une base thermodynamique. Par contre, cette méthode ne prend pas en compte tout les facteurs nécessaires, tels que les vitesses de réactions, les problèmes de transferts de masses et de chaleurs, etc. Cependant cette approche purement thermodynamique permet d'obtenir des informations utiles pour développés de nouveau procédés chimiques.

Avec HSC, il est possible de calculer l'équilibre chimique entre des substances pures et des solutions idéales et dans ce cas, seuls H, S et C sont nécessaires. Ces calculs permettent la plupart du temps de simuler des réactions et des procédés chimiques réels avec une précision suffisante pour des applications pratiques. Bien sur, les expérimentations restent nécessaires pour vérifier les résultats puisque HSC ne tient pas compte des phénomènes cinétiques. Par contre, ce logiciel permet d'alléger l'expérimentation en évitant une grande partie des essais erreurs et montre ce qui est physiquement possible et impossible.

Bases de calculs du logiciel:

Toutes les données thermodynamiques nécessaires dans le logiciel HSC, incluant l'enthalpie (H), l'entropie (S), la capacité thermique (C_p) et l'énergie de Gibbs (G), des substances peuvent être calculer à partir des valeurs contenues dans sa base de données et en utilisant les équations (1) à (11). HSC utilise ses équations automatiquement dès que nécessaire.

a) Enthalpie H

La valeur absolue de H des substances ne peut pas être calculé directement, mais la différence d'enthalpie entre deux températures peut être déterminée à l'aide d'un calorimètre. La capacité thermique Cp à pression constante (chaleur spécifique) peut être calculée à partir des données en utilisant l'équation (1):

$$C_p = (dH / dT)_{P,n} \quad [1]$$

Cette equation permet alors de calculer l'enthalpie comme:

$$H(T) = H_f(298.15) + \int_{298.15}^T C_p dT + \sum H_{tr} \quad [2]$$

Où $H_f(298.15)$ est l'enthalpie de formation à 298.15 K et H_{tr} est l'enthalpie de transformation de la substance. L'échelle d'enthalpie dans l'équation (2) est fixée en définissant $H = 0$ pour les éléments dans leur état le plus stable, à 25°C et 1 bar, principalement parce que cela rend les calculs plus faciles à température élevées. Ceci est appelé l'état de référence.

b) Entropie S:

Les valeurs absolues de l'entropie peuvent être calculées à partir des valeurs expérimentales de capacité thermique Cp en utilisant l'équation (3) et une intégration numérique.

$$S = S(298.15) + \int_{298.15}^T (C_p/T) dT + \sum H_{tr}/T_{tr} \quad [3]$$

Où $S(298.15)$ est l'entropie standard des substances qui peut être calculée en intégrant la fonction C_p/T de 0 à 298.15 Kelvins, où T est la température, H_{tr} est l'enthalpie de transformation des phases à la température T_{tr} .

L'entropie des substances cristallines approche 0 à 0K. Cette observation expérimentale fondamentale est compatible avec la troisième loi Thermodynamique. Si l'entropie est interprétée

comme une mesure du désordre, celui-ci atteint son minimum au 0 absolue et dans une structure cristalline parfaite.

c) Capacité thermique Cp

La valeur de capacité thermique pour des substances cristallines approche de 0 à 0K.

Les variations de Cp à haute température ne sont pas théoriquement pas prévisibles thermodynamiquement. Une corrélation purement mathématique a été adoptée pour pouvoir corréler les mesures expérimentales de capacité thermique. L'équation de Keylley est utilisé par le programme sous la forme suivante:

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^5 \cdot T^{-2} + D \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \quad [4]$$

Où A, B, C et D sont des coefficients estimés à partir des données expérimentales.

d) Énergie de Gibbs G

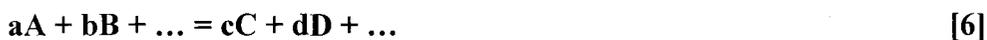
La stabilité des substances (éléments, composés, ions, etc.) ne peut être comparées en utilisant seulement les fonctions d'enthalpie, d'entropie ou de capacité thermique. Cela doit être fait en utilisant l'énergie de Gibbs, définie par l'équation (5)

$$G = H - T \cdot S \quad [5]$$

e) Les réactions chimiques

Les fonctions thermodynamiques d'entropie, enthalpie et d'énergie de Gibbs pour une réaction chimique sont calculées par la différence entre produits et réactifs, en utilisant les équations (6) à (9). La constante d'équilibre K peut être calculée par l'utilisation de l'équation (11).

Réaction chimique:



Enthalpie de la réaction:

$$\Delta H_r \sum v_i H_i(\text{produits}) - \sum v_i H_i(\text{réactifs}) = (c \cdot H_C + d \cdot H_D + \dots) - (a \cdot H_A + b \cdot H_B + \dots) \quad [7]$$

Entropie de la réaction:

$$\Delta S_r \sum v_i S_i(\text{produits}) - \sum v_i S_i(\text{réactifs}) = (c \cdot S_C + d \cdot S_D + \dots) - (a \cdot S_A + b \cdot S_B + \dots) \quad [8]$$

Énergie de gibbs de la réaction:

$$\Delta G_r \sum v_i S_i G_i(\text{produits}) - \sum v_i G_i(\text{réactifs}) = (c \cdot G_C + d \cdot G_D + \dots) - (a \cdot G_A + b \cdot G_B + \dots) \quad [9]$$

Constante d'équilibre:

$$K = [C]^c \cdot [D]^d \cdot \dots / [A]^a \cdot [B]^b \cdot \dots \quad [10]$$

$$\ln K = \Delta G_r / (-RT) \quad [11]$$

Où les abréviations suivantes ont été utilisées ;

[A] = concentration ou pression partielle des espèces A, B, C, etc.

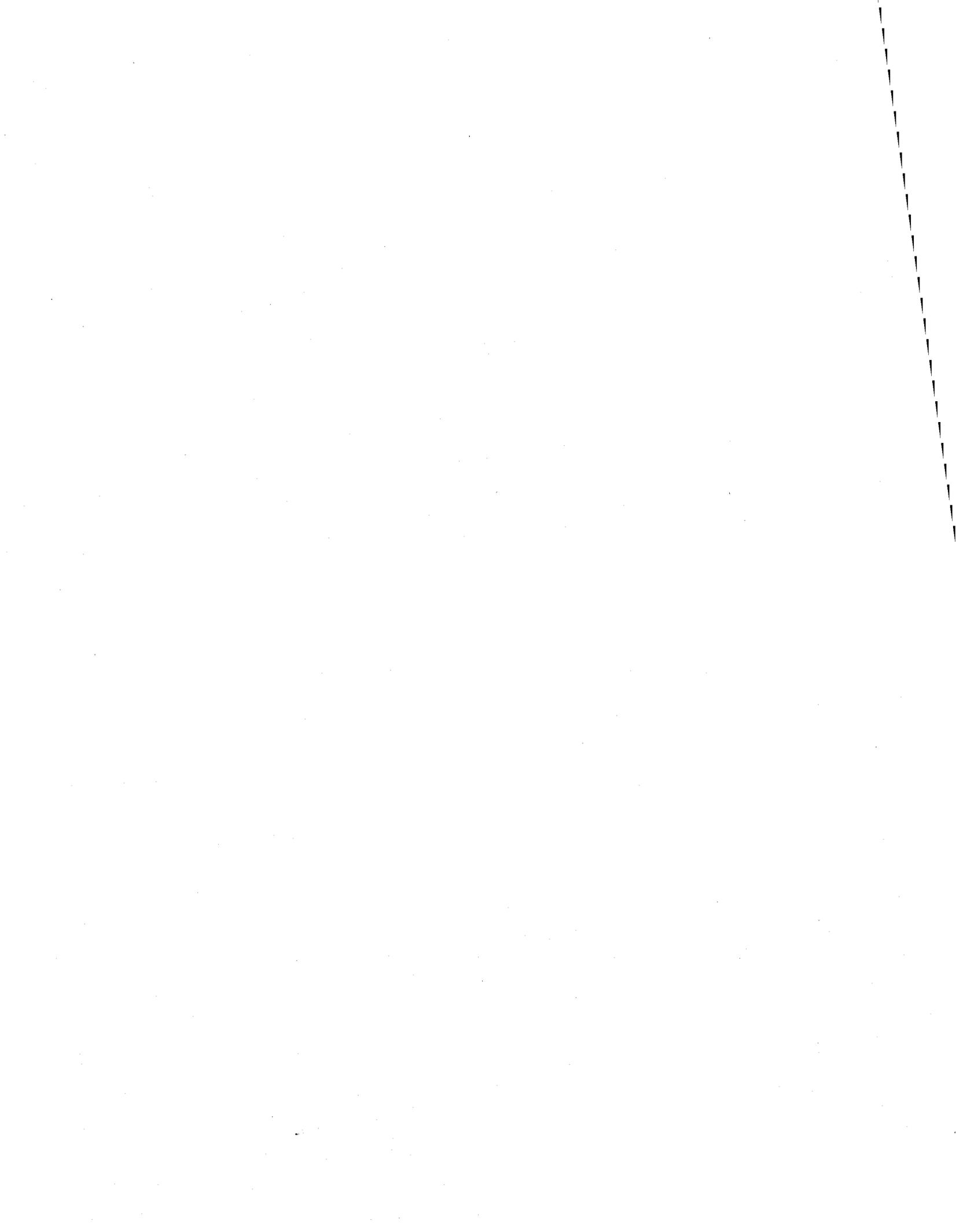
a = coefficient stoechiométrique des espèces A, B, C, etc.

v = coefficient stoechiométrique des espèces en réaction (a, b, c, ...)

R = constante des gaz parfaits = 1.987 cal/(Kmol) = 8.314 J/(Kmol)

T = température en Kelvin.

Annexe 4



Résumé sur le logiciel JMP 5.0

JMP (version 5.0) est un logiciel de statistique qui permet d'analyser simplement un ensemble de données expérimentales. Pour nos analyses, nous avons utilisé deux différents tests statistiques.

Le premier test est une Analyse de Variance Multiple (MANOVA) qui permet d'analyser simultanément l'influence de multiples facteurs sur une seule et même réponse.

Le deuxième test est une Analyse de Variance simple (ANOVA) qui permet de comparer plusieurs moyennes et voir si elles sont différentes. L'évaluation d'une différence significative est déterminée par rapport à un seuil de probabilité prédéterminé.

1) Le test MANOVA est basé sur un principe de régression linéaire. Chaque facteur est corrélé à la réponse individuellement et l'influence des autres facteurs est éliminée en utilisant une correction des résiduelles (valeur entre la droite de régression et le point actuel).

En corrigeant chaque facteur de l'influence de chacun des autres, ce test permet de déterminer si le facteur étudié a une influence significative sur la réponse.

Dans notre cas, la réponse est le pourcentage de récupération d'un cation et les deux facteurs simultanés sont le débit et la température. Nous cherchons à éliminer l'influence partagée entre la température et le débit.

2) Pour les ANOVA simples, nous avons utilisé deux corrections a posteriori qui nous permettent d'effectuer dans un ensemble de moyennes des comparaisons multiples deux par deux. Cependant, en faisant des comparaisons multiples de moyennes deux par deux, nous augmentons la probabilité de faire un énoncé erroné. Les tests a posteriori utilisés appliquent une correction sur le seuil de confiance ($p = 0.05$) en le divisant par le nombre de comparaisons faites.

a) Le premier test a posteriori utilisé (Tukey-Kramer Honestly Significant Difference) effectue toutes les comparaisons de moyennes deux par deux possibles. Nous avons utilisé ce test quand nous voulions une comparaison entre l'ensemble des moyennes obtenues. Il s'agit dans notre cas du pourcentage de récupération obtenu sur la gamme de température.

b) Le deuxième test a posteriori utilisé est le « test de Dunnett ». Pour ce test, nous désignons une moyenne comme contrôle et les comparaisons sont toujours faites par rapport à cette moyenne. Ceci permet de diminuer le nombre de comparaisons deux par deux et donc de diminuer l'ampleur de la correction appliquée au seuil de confiance. Nous avons utilisé ce test dans le cas des variations d'alimentations, car nous étions intéressés par la différence entre les pourcentages de récupération des diverses alimentations et le pourcentage de récupération obtenue avec la serpentine, ce dernier étant notre moyenne de contrôle.

Annexe 5

Récapitulatif 1

| ID | Temp | Déb. total | durée | Alim | Granulo | Mg | %Mg | Al | %Al | Si | %Si | Ca | %Ca | Ti | %Ti | Mn | %Mn | Fe | %Fe | Cr | %Cr | Zn | %Zn | Co | %Co | Ni | %Ni | Cu | %Cu | Poids. disso | post-réaction | | | |
|------------|------|------------|-------|-------|---------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|----|-----|-------|------|-------|------|------|-----|--------------|---------------|------|------|------|
| EC18-1 | 600 | 1 | 120 | Serp. | fine | 188.1 | 78.9 | 0.05 | 4.11 | 2.19 | 0.74 | 32.7 | 0.00 | 0.06 | 0.57 | 71.4 | 3.01 | 8 | 4.47 | 0.05 | 3.27 | | | 0.07 | 62.8 | 1.91 | 70.4 | | | 0.56 | 0.21 | | | |
| EC18-2 | 600 | 1 | 120 | Serp. | fine | 186.1 | 83.0 | 0.08 | 2.06 | 4.43 | 2.51 | 0.78 | 36.6 | 0.01 | 0.11 | 0.57 | 75.5 | 4.64 | 0.05 | 3.48 | | | | | 0.07 | 65.9 | 1.89 | 74.0 | | | 0.59 | 0.22 | | |
| EC18-3 | 600 | 1 | 120 | Serp. | fine | 169.3 | 81.6 | 0.05 | 1.53 | 3.66 | 2.24 | 0.68 | 34.5 | 0.01 | 0.14 | 0.53 | 75.5 | 2.24 | 3.81 | 0.02 | 2.02 | | | 0.06 | 65.4 | 1.73 | 73.4 | | | 0.59 | 0.22 | | | |
| EC18-4 | 600 | 1.2 | 120 | Serp. | fine | 154.4 | 73.9 | 0.02 | 0.60 | 2.85 | 1.74 | 0.9 | 28.9 | 0.00 | 0.00 | 0.50 | 67.6 | 1.56 | 2.65 | 0.02 | 1.53 | | | 0.06 | 65.2 | 1.59 | 66.8 | | | 0.55 | 0.23 | | | |
| EC18-5 | 600 | 1.2 | 120 | Serp. | fine | 161.5 | 74.5 | 0.51 | 3.76 | 2.20 | 0.62 | 29.8 | 0.00 | 0.00 | 0.50 | 68.6 | 2.10 | 0.02 | 1.55 | | | | | 0.06 | 62.8 | 1.69 | 68.3 | | | 0.57 | 0.21 | | | |
| EC18-6 | 600 | 1.2 | 120 | Serp. | fine | 167.0 | 75.4 | 0.01 | 0.36 | 1.86 | 1.06 | 0.54 | 25.4 | 0 | 0 | 0.43 | 58.2 | 0.19 | 0.31 | 0.01 | 0.96 | | | 0.05 | 46.1 | 1.46 | 58.0 | | | 0.58 | 0.21 | | | |
| EC16-1 | 675 | 1 | 120 | Serp. | fine | 209.0 | 79.7 | | | | | 39.8 | | | | 71.0 | | | | 10.7 | | | | | | | | | | | 0.59 | 0.18 | | |
| EC16-2 | 675 | 1 | 120 | Serp. | fine | 190.7 | 77.6 | | | | | 41.3 | | | | 71.6 | | | | | | | | | | | | | | | | 0.59 | 0.19 | |
| EC16-3 | 675 | 1 | 120 | Serp. | fine | 185.2 | 76.0 | | | | | 39.2 | 0.02 | 0.17 | 0.55 | 70.4 | | | | 11.6 | | | | | | | | | | | | 0.6 | 0.19 | |
| EC16-4 | 675 | 1.2 | 120 | Serp. | fine | 170.4 | 77.4 | | | | | 40.5 | | 0.02 | 0.47 | 65.7 | | | | 12.8 | | | | | | | | | | | | 0.58 | 0.18 | |
| EC16-5 | 675 | 1.2 | 120 | Serp. | fine | 172.4 | 73.2 | | | | | 38.5 | 0.01 | 0.16 | 0.45 | 59.2 | | | | 12.0 | | | | | | | | | | | | 0.56 | 0.18 | |
| EC16-6 | 675 | 1.2 | 120 | Serp. | fine | 184.7 | 74.4 | | | | | 37.8 | 0.03 | 0.33 | 0.58 | 72.3 | | | | 11.3 | | | | | | | | | | | | 0.57 | 0.18 | |
| EC17-1 | 725 | 1 | 120 | Serp. | fine | 202.9 | 79.3 | | | | | 49.4 | 0.01 | 0.13 | 0.27 | 33.1 | | | | 11.0 | | | | | | | | | | | | 0.64 | 0.2 | |
| EC17-2 | 725 | 1 | 120 | Serp. | fine | 208.0 | 89.8 | | | | | 55.5 | 0.1 | 1.19 | 0.33 | 44.4 | | | | 12.2 | | | | | | | | | | | | 0.64 | 0.2 | |
| EC17-3 | 725 | 1 | 120 | Serp. | fine | 184 | 88.3 | | | | | 54.4 | 0.11 | 1.38 | 0.29 | 42.5 | | | | 13.5 | | | | | | | | | | | | 0.64 | 0.2 | |
| EC17-4 | 725 | 1.2 | 120 | Serp. | fine | 217.4 | 87.4 | | | | | 53.4 | 0.01 | 0.12 | 0.41 | 51.0 | | | | 11.3 | | | | | | | | | | | | 0.64 | 0.2 | |
| EC17-5 | 725 | 1.2 | 120 | Serp. | fine | 190.1 | 80.0 | | | | | 54.0 | 0.06 | 0.69 | 0.19 | 24.2 | | | | 11.9 | | | | | | | | | | | | | 0.62 | 0.19 |
| EC17-6 | 725 | 1.2 | 120 | Serp. | fine | 199.1 | 82.2 | | | | | 49.3 | 0.01 | 0.07 | 0.26 | 33.0 | | | | 11.6 | | | | | | | | | | | | | 0.62 | 0.2 |
| EC15m in-1 | 725 | 1 | 15 | Serp. | fine | 86.24 | 43.0 | 0 | 0 | 0 | 0.41 | 59.2 | 0.00 | 0.14 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.03 | 0.41 | 0.04 | |
| EC15m in-2 | 725 | 1 | 15 | Serp. | fine | 145.2 | 60.6 | 0 | 0 | 0 | 0.53 | 64.0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.03 | 0.51 | 0.13 | |
| EC15m in-3 | 725 | 1 | 15 | Serp. | fine | 138.7 | 58.0 | 0 | 0 | 0 | 0.54 | 65.0 | 0.00 | 0.12 | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.00 | 0.04 | 0.5 | 0.12 | |
| EC30m in-1 | 725 | 1 | 30 | Serp. | fine | 174.3 | 77.0 | | | | | 42.6 | 0.02 | 0.2 | 0 | -0.02 | 1.72 | 2.94 | 0.12 | 5.79 | 0 | 5 | 0 | -4.5 | 0.11 | -6.06 | 0.08 | 0.26 | | | 0.6 | 0.19 | | |
| EC30m in-2 | 725 | 1 | 30 | Serp. | fine | 179.7 | 76.8 | | | | | 41.2 | 0.02 | 0.19 | 0 | -0.04 | 1.72 | 2.84 | 0.12 | 5.63 | 0 | 1 | 0 | -5.22 | 0.11 | -5.86 | 0.08 | 0.26 | | | 0.6 | 0.19 | | |
| EC30m in-3 | 725 | 1 | 30 | Serp. | fine | 162.0 | 67.9 | | | | | 37.3 | 0.02 | 0.17 | 0 | -0.57 | 1.72 | 2.79 | 0.12 | 5.51 | 0 | 2 | 0 | -4.66 | 0.11 | -5.94 | 0.09 | 0.28 | | | 0.55 | 0.15 | | |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|------------|-----|-----|-----|------------|------------|-----------|------|------|------|------|------|-----------|------|------|------|-------|------|-----------|------|-----------|---|-----|------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|
| EC60m in-1 | 725 | 1 | 60 | Serp. fine | 182.3 2 | 78.8 6 | - | - | - | - | - | 43.4 8 | 0.11 | 1.24 | 0 | 0.57 | 1.72 | 2.87 | 0.12 | 5.64 | 0 | 0.9 | 0 | -5.38 | 0.11 | -5.78 | 0.07 | 0.22 | 0.63 | 0.19 | | | |
| EC60m in-2 | 725 | 1 | 60 | Serp. fine | 166.8 5 | 76.9 7 | 0.01 | 0.25 | 1.99 | 1.08 | 0.63 | 43.1 2 | 0.01 | 0.15 | 0 | -0.6 | 1.72 | 3.07 | 0.12 | 6.07 | 0 | 0.9 | 0.01 | -5.88 | 0.11 | -6.5 | 0.09 | 0.29 | 0.61 | 0.17 | | | |
| EC60m in-3 | 725 | 1 | 60 | Serp. fine | 186.8 9 | 79.6 1 | 0.01 | 0.16 | 1.95 | 0.97 | 0.69 | 43.3 1 | 0.01 | 0.11 | 0 | 0.59 | 1.73 | 2.83 | 0.12 | -5.6 | 0 | 0.9 | 3 | 0 | -5.12 | 0.11 | -5.7 | 0.08 | 0.25 | 0.62 | 0.19 | | |
| EC90m in-1 | 725 | 1 | 90 | Serp. fine | 180.0 8 | 79.2 6 | 0.01 | 0.17 | 1.78 | 0.92 | 0.65 | 42.6 8 | 0.01 | 0.1 | 0.02 | 2.52 | 1.73 | 2.93 | 0.12 | 5.76 | 0 | 0.9 | 7 | 0.01 | -5.66 | 0.09 | -5.05 | 0.09 | 0.29 | 0.63 | 0.19 | | |
| EC90m in-2 | 725 | 1 | 90 | Serp. fine | 180.7 4 | 77.3 | 0.01 | 0.21 | -1.9 | 0.95 | 0.64 | 40.5 9 | 0.01 | 0.08 | 0 | -0.36 | 1.73 | 2.84 | 0.12 | 5.63 | 0 | 0.9 | 4 | 0.01 | -5.43 | 0.11 | -5.81 | 0.09 | 0.28 | 0.62 | 0.17 | | |
| EC90m in-3 | 725 | 1 | 90 | Serp. fine | 180.6 2 | 76.9 9 | 0.01 | 0.25 | 1.92 | 0.96 | 0.64 | 40.4 7 | 0 | 0.01 | 0 | -0.51 | 1.73 | 2.83 | 0.12 | 5.61 | 0 | 0.9 | 3 | 0 | -4.95 | 0.11 | -5.82 | 0.09 | 0.27 | 0.61 | 0.17 | | |
| EC19-1 | 750 | 1 | 120 | Serp. fine | 191.0 6 | 83.1 1 | 0.01 | 0.28 | 0.8 | 0.41 | 0.74 | 50.1 8 | 0.01 | 0.06 | 0.01 | 1.93 | 4.19 | 8.68 | -0.2 | 12.3 | | | | | | | | | | 0.68 | 0.18 | | |
| EC19-2 | 750 | 1 | 120 | Serp. fine | 140.8 9 | 88.2 6 | 0.01 | 0.37 | 0.79 | 0.58 | 0.54 | 52.4 | 0.01 | 0.12 | 0.05 | 8.85 | 4.19 | 12.5 | -0.2 | 17.7 | | | | | | | | | | | 0.69 | 0.22 | |
| EC19-3 | 750 | 1 | 120 | Serp. fine | 100.4 5 | 81.0 2 | 0.01 | 0.53 | 0.7 | 0.67 | 0.38 | 48 | 0 | 0.07 | 0 | -1.02 | 4.19 | 16.0 9 | -0.2 | 22.8 | | | | | | | | | | | 0.68 | 0.2 | |
| EC19-31 | 750 | 1 | 120 | Serp. fine | 106.1 8 | 81.7 4 | 0.02 | 0.76 | 0.78 | 0.71 | 0.43 | 52.0 4 | 0.01 | 0.11 | 0.14 | 33.8 | 4.19 | 15.3 6 | -0.2 | 21.7 6 | | | | | | | | | | | | 0.66 | 0.12 |
| EC19-4 | 750 | 1.2 | 120 | Serp. fine | 132.3 8 | 82.1 | 0.01 | 0.39 | 0.61 | 0.45 | 0.51 | 49.0 6 | 0 | 0.05 | 0 | 0.09 | 4.19 | 12.3 7 | -0.2 | 17.5 3 | | | | | | | | | | | | 0.66 | 0.21 |
| EC20-1 | 750 | 1 | 120 | Serp. fine | 211.3 5 | 90.4 9 | 0.01 | 0.18 | 1.93 | 0.97 | 0.8 | 50.8 3 | 0 | 0.02 | 0 | 0.56 | 1.72 | 2.84 | 0.12 | 5.61 | 0 | 0.9 | 2 | 0 | -4.91 | 0.11 | -5.92 | 0.08 | 0.24 | 0.67 | 0.24 | | |
| EC20-2 | 750 | 1 | 120 | Serp. fine | 183.3 4 | 77.5 2 | 0.01 | 0.27 | 1.82 | -0.9 | 0.68 | 42.4 9 | 0 | 0.04 | 0 | -0.13 | 1.72 | 2.81 | 0.12 | 5.58 | 0 | 0.9 | 3 | 0.01 | -5.81 | 0.11 | -5.95 | 0.08 | 0.25 | 0.66 | 0.19 | | |
| EC20-3 | 750 | 1 | 120 | fine | 191.8 3 | 80.9 5 | 0.01 | 0.32 | 1.91 | 0.94 | 0.69 | 43.0 1 | 0 | 0.05 | 0 | 0.45 | 1.72 | -2.8 | 0.12 | 5.52 | 0 | 0.9 | 1 | 0 | -4.74 | 0.11 | -5.88 | 0.08 | 0.24 | 0.68 | 0.21 | | |

Récapitulatif 2

| ID | Temp | débit total | Durée | Alim. | Mg | Al | Si | Ca | Ti | Mn | Fe | As | Ba | Cd | Cr | Zn | Co | Ni | Cu |
|-----------|------|-------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 725B15-1 | 725 | 1 | 15 | Serp. | 50.59 | 95.31 | | 31.20 | 71.03 | 85.28 | | 35.76 | | | 91.78 | 24.00 | 69.32 | 60.20 | |
| | | | | Serp. | 3 | 8 | 96.343 | 4 | 6 | 6 | 9.001 | 5 | 0 | 0 | 1 | 7 | 7 | 5 | 2.673 |
| 725B15-2 | 725 | 1 | 15 | Serp. | 33.54 | 97.60 | | | | 87.73 | 13.35 | 14.16 | 23.00 | | 94.82 | 31.12 | | 64.43 | |
| | | | | Serp. | 9 | 7 | 97.005 | 28.08 | 68.6 | 3 | 9 | 8 | 3 | 0 | 1 | 4 | 76.92 | 5 | 5.863 |
| 725B15-3 | 725 | 1 | 15 | Serp. | 34.97 | 95.23 | | 24.69 | 54.56 | 89.41 | 12.74 | | | | | 27.66 | 76.49 | 63.48 | |
| | | | | Serp. | 8 | 3 | 98.191 | 1 | 1 | 7 | 5 | 0.719 | 3.845 | 0 | 86.3 | 3 | 5 | 2 | 2.379 |
| 725B30-1 | 725 | 1 | 30 | Serp. | 18.93 | 81.31 | 101.23 | | | 81.80 | | | | | 67.63 | 63.73 | 61.87 | 52.04 | |
| | | | | Serp. | 9 | 2 | 3 | 9.883 | 37.38 | 3 | 1.338 | 0 | 0 | 0 | 8 | 2 | 1 | 7 | 6.121 |
| 725B30-2 | 725 | 1 | 30 | Serp. | 18.36 | | 102.16 | | 35.32 | 85.35 | | | | | 70.90 | 65.68 | 66.40 | 55.16 | |
| | | | | Serp. | 2 | 82.74 | 4 | 8.911 | 6 | 9 | 3.134 | 0 | 0 | 0 | 9 | 9 | 3 | 3 | 2.744 |
| 725B30-3 | 725 | 1 | 30 | Serp. | | 82.73 | | 14.45 | 42.83 | 79.34 | | 41.35 | | | 75.04 | 69.16 | | 52.47 | 21.46 |
| | | | | Serp. | 27.67 | 5 | 99.196 | 2 | 2 | 1 | 0 | 3 | 0 | 0 | 2 | 8 | 57.69 | 4 | 6 |
| 725B60-1 | 725 | 1 | 60 | Serp. | 15.65 | 71.54 | 100.95 | | 26.55 | 81.22 | | | | | 67.63 | 63.52 | 54.53 | 37.89 | 17.27 |
| | | | | Serp. | 1 | 1 | 1 | 5.517 | 3 | 5 | 0 | 0.272 | 0 | 0 | 1 | 5 | 8 | 1 | 4 |
| 725B60-2 | 725 | 1 | 60 | Serp. | 18.19 | 74.05 | | | 22.72 | | | 37.31 | | | 66.56 | 62.68 | 52.55 | 43.02 | |
| | | | | Serp. | 1 | 5 | 99.877 | 7.74 | 3 | 81.71 | 0 | 9 | 0 | 0 | 2 | 5 | 3 | 9 | 1.634 |
| 725B60-3 | 725 | 1 | 60 | Serp. | 17.13 | | | | 26.88 | 77.67 | | 15.96 | | | 71.52 | 65.27 | 57.42 | 43.56 | |
| | | | | Serp. | 4 | 74.77 | 99.866 | 7.599 | 4 | 3 | 0 | 2 | 0 | 0 | 6 | 7 | 8 | 3 | 0.092 |
| 725B90-1 | 725 | 1 | 90 | Serp. | 15.09 | 71.23 | 101.18 | | 19.39 | 78.34 | | 21.29 | 12.02 | | 59.83 | 56.84 | 51.81 | 44.75 | |
| | | | | Serp. | 3 | 1 | 2 | 6.736 | 5 | 5 | 0 | 4 | 8 | 0 | 2 | 2 | 4 | 7 | 1.683 |
| 725B90-2 | 725 | 1 | 90 | Serp. | 19.22 | 74.93 | | 13.79 | 25.05 | 76.07 | | 58.64 | | | 70.84 | 65.20 | 48.57 | 45.79 | |
| | | | | Serp. | 9 | 2 | 97.217 | 4 | 4 | 7 | 0 | 6 | 0 | 0 | 1 | 9 | 6 | 6 | 0.589 |
| 725B90-3 | 725 | 1 | 90 | Serp. | 18.82 | 75.64 | 101.03 | 10.24 | | 80.54 | | 40.70 | | | 66.47 | 61.87 | 51.28 | 49.00 | |
| | | | | Serp. | 1 | 5 | 2 | 8 | 23.52 | 4 | 0 | 6 | 0 | 0 | 9 | 9 | 6 | 2 | 0.606 |
| 725B120-1 | 725 | 1 | 120 | Serp. | 13.23 | 75.24 | 101.78 | | 25.00 | 43.58 | | 27.66 | | | | | 50.67 | 29.84 | |
| | | | | Serp. | 2 | 7 | 4 | 8.078 | 7 | 7 | 0 | 6 | 8.362 | 9.95 | 65.05 | 19.38 | 3 | 6 | 2.016 |
| 725B120-2 | 725 | 1 | 120 | Serp. | 11.92 | 74.32 | 101.86 | | 27.62 | 37.51 | | 24.77 | | 13.22 | 63.90 | 23.58 | 48.62 | 24.17 | |
| | | | | Serp. | 7 | 1 | 4 | 11.05 | 8 | 4 | 0 | 8 | 5.479 | 4 | 6 | 2 | 2 | 6 | 0.901 |
| 725B120-3 | 725 | 1 | 120 | Serp. | 12.87 | 69.11 | 100.63 | | 24.14 | 39.13 | | 18.23 | | | 67.00 | 14.99 | 71.77 | 21.35 | |
| | | | | Serp. | 3 | 6 | 4 | 6.617 | 4 | 3 | 0 | 6 | 5.045 | 8.383 | 9 | 3 | 4 | 5 | 0.635 |
| 750B120-1 | 750 | 1 | 120 | Serp. | | 46.57 | | | 12.96 | 74.55 | | 12.25 | | | 20.38 | 24.72 | 42.60 | 13.77 | |
| | | | | Serp. | 7.769 | 9 | 97.64 | 3.996 | 3 | 5 | 0 | 6 | 0 | 0 | 5 | 4 | 9 | 1 | 1.606 |
| 750B120-2 | 750 | 1 | 120 | Serp. | | 48.43 | | | | 61.41 | | | | | 24.85 | 28.92 | 19.03 | | |
| | | | | Serp. | 9.68 | 2 | 94.249 | 2.942 | 7.309 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 6 | 2 | 4 | 0 | 0.61 |
| 750B120-3 | 750 | 1 | 120 | Serp. | | 39.16 | | | | | | | | | 12.21 | 18.48 | 28.98 | | |
| | | | | Serp. | 6.906 | 1 | 95.568 | 2.997 | 7.615 | 70.46 | 0 | 6.558 | 0 | 0 | 3 | 4 | 3 | 0 | 1.814 |

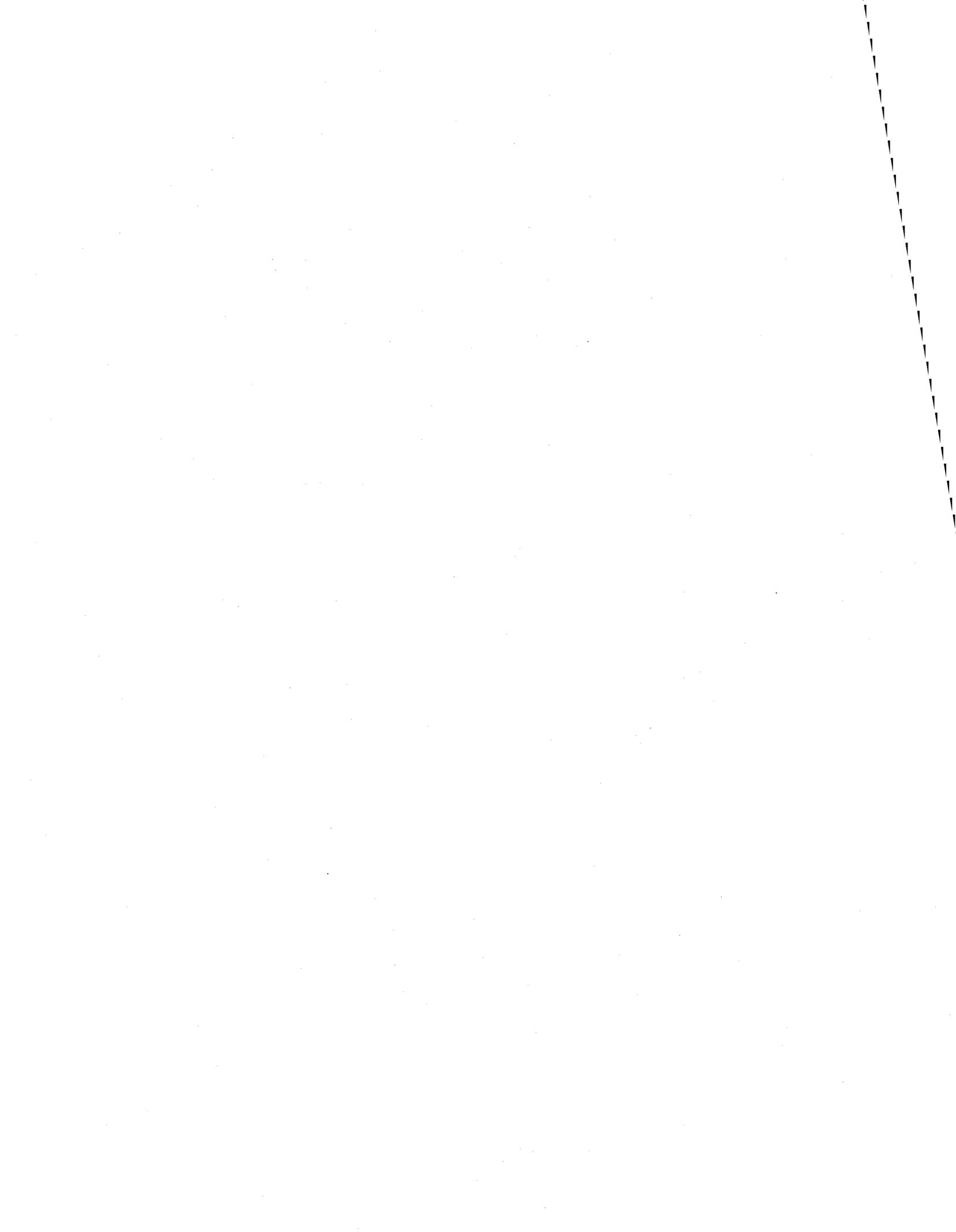
Récapitulatif 3

| ID | Temp. | débit total | durée | alimentation | Granulo. | % Mg | %Al | %Si | %Ca | %Ti | %Mn | %Zn | %Cu | catalyseur |
|-----------|-------|-------------|-------|--------------|----------|-------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------------|
| EC21-1 | 725 | 1 | 30 | chrysotile | fine | 80.08 | 0 | 0 | 87.61 | 43.06 | 0 | 1.07 | 1.09 | n |
| EC21-2 | 725 | 1 | 30 | chrysotile | fine | 81.84 | 0 | 0 | 88.82 | 1.94 | 0 | 0.77 | 0.77 | n |
| EC21-3 | 725 | 1 | 30 | chrysotile | fine | 83.17 | 0 | 0 | 89.78 | 0.07 | 0.66 | 0.92 | 0.77 | n |
| EC22-1 | 725 | 1 | 30 | chrysotile | fine | 80.71 | 0 | 0 | 88.65 | 0 | 0.76 | 0.69 | 0.88 | o |
| EC22-2 | 725 | 1 | 30 | chrysotile | fine | 83.9 | 0 | 0.05 | 89.96 | 0 | 26.93 | 0.76 | 1.07 | o |
| EC22-3 | 725 | 1 | 30 | chrysotile | fine | 86.07 | 0 | 0.11 | 91.05 | 0 | 29.39 | 0.6 | 1.41 | o |
| EC23-1 | 750 | 1 | 30 | amphibole | grossier | 4.45 | 0.07 | 0 | 10.02 | 0.01 | 0 | 2.1 | 0.99 | n |
| EC23-2 | 750 | 1 | 30 | amphibole | grossier | 6.23 | 0.05 | 0 | 10.21 | 0 | 0.01 | 2.34 | 1.54 | n |
| EC23-3 | 750 | 1 | 30 | amphibole | grossier | 6.86 | 0.04 | 0 | 10.53 | 0 | 0.08 | 1.95 | 1.42 | n |
| EC23-4 | 750 | 1 | 30 | amphibole | moyenne | 29.12 | 0.04 | 0 | 32.5 | 0 | 6.65 | 7.17 | 1.98 | n |
| EC23-5 | 750 | 1 | 30 | amphibole | moyenne | 28.71 | 0.04 | 0 | 30.97 | 0 | 5.2 | 6.84 | 1.5 | n |
| EC23-6 | 750 | 1 | 30 | amphibole | moyenne | 29.7 | 0.04 | 0 | 31.8 | 0 | 5.99 | 7.33 | 1.87 | n |
| EC30min-1 | 725 | 1 | 30 | serpentine | fine | 77.06 | 0 | 0 | 42.63 | 0.2 | 0 | 0 | 0 | n |
| EC30min-2 | 725 | 1 | 30 | serpentine | fine | 76.89 | 0 | 0 | 41.25 | 0.19 | 0 | 0 | 0 | n |
| EC30min-3 | 725 | 1 | 30 | serpentine | fine | 67.99 | 0 | 0 | 37.32 | 0.17 | 0 | 0 | 0 | n |

Récapitulatif 4

| ID | Temp. | débit total | Durée | Alim. | Mg_Liq | Al_sol | Ca_liq | Ca_aol | Ti_sol | Mn_sol | Cr_sol | Co_sol | Ni_sol | Post-react |
|---------|-------|-------------|-------|------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------|
| T0151 | 725 | 1 | 15 | serpentine | 86.245 | 95.318 | 0.414 | 31.204 | 71.036 | 85.286 | 91.781 | 69.327 | 60.205 | 0.04 |
| T0152 | 725 | 1 | 15 | serpentine | 145.243 | 97.607 | 0.535 | 28.08 | 68.6 | 87.733 | 94.821 | 76.92 | 64.435 | 0.13 |
| T0153 | 725 | 1 | 15 | serpentine | 138.779 | 95.233 | 0.542 | 24.691 | 54.561 | 89.417 | 86.3 | 76.495 | 63.482 | 0.12 |
| T30-1 | 725 | 1 | 30 | serpentine | 174.308 | 2.917 | 0.651 | 0.151 | 3.289 | 0.616 | 1.367 | 0.055 | 0.935 | 0.19 |
| T30-2 | 725 | 1 | 30 | serpentine | 179.794 | 3.068 | 0.652 | 0.141 | 3.213 | 0.665 | 1.481 | 0.061 | 1.024 | 0.19 |
| T30-3 | 725 | 1 | 30 | serpentine | 162.076 | 3.127 | 0.601 | 0.233 | 3.972 | 0.63 | 1.598 | 0.054 | 0.993 | 0.15 |
| T1001 | 725 | 1 | 60 | serpentine | 182.324 | 2.623 | 0.679 | 0.086 | 2.388 | 0.626 | 1.397 | 0.05 | 0.695 | 0.19 |
| T100-2 | 725 | 1 | 60 | serpentine | 166.849 | 2.546 | 0.631 | 0.113 | 1.916 | 0.59 | 1.289 | 0.045 | 0.741 | 0.17 |
| T100-3 | 725 | 1 | 60 | serpentine | 186.895 | 2.783 | 0.687 | 0.121 | 2.455 | 0.607 | 1.5 | 0.053 | 0.812 | 0.19 |
| T130-1 | 725 | 1 | 90 | serpentine | 180.083 | 2.566 | 0.655 | 0.103 | 1.714 | 0.593 | 1.215 | 0.047 | 0.807 | 0.19 |
| T130-2 | 725 | 1 | 90 | serpentine | 180.743 | 2.778 | 0.641 | 0.218 | 2.279 | 0.593 | 1.48 | 0.045 | 0.85 | 0.17 |
| T130-3 | 725 | 1 | 90 | serpentine | 180.62 | 2.814 | 0.641 | 0.162 | 2.147 | 0.629 | 1.394 | 0.048 | 0.913 | 0.17 |
| 20-1s | 750 | 1 | 120 | serpentine | 211.345 | 1.725 | 0.802 | 0.063 | 1.178 | 0.58 | 0.425 | 0.039 | 0.255 | 0.24 |
| 20-2s | 750 | 1 | 120 | serpentine | 183.336 | 1.816 | 0.679 | 0.047 | 0.672 | 0.484 | 0.525 | 0.018 | -0.142 | 0.19 |
| 20-3s | 750 | 1 | 120 | serpentine | 191.832 | 1.472 | 0.688 | 0.048 | 0.702 | 0.556 | 0.259 | 0.027 | -0.083 | 0.21 |
| EC17-1 | 725 | 1 | 120 | serpentine | 202.92 | 3.019 | 0.81 | 0.101 | 2.366 | 0.346 | 1.527 | 16.061 | 5.955 | 0.2 |
| EC17-2 | 725 | 1 | 120 | serpentine | 208.09 | 2.7 | 0.82 | 0.125 | 2.366 | 0.27 | 1.358 | 13.952 | 4.367 | 0.2 |
| EC17-3 | 725 | 1 | 120 | serpentine | 184 | 2.258 | 0.73 | 0.067 | 1.86 | 0.253 | 1.281 | 18.525 | 3.47 | 0.2 |
| EC17-4 | 725 | 1 | 120 | serpentine | 217.44 | 2.998 | 0.85 | 0.081 | 2.184 | 0.245 | 1.664 | 13.739 | 3.793 | 0.2 |
| EC17-5 | 725 | 1 | 120 | serpentine | 190.16 | 2.858 | 0.82 | 0.151 | 2.166 | 0.398 | 1.514 | 15.803 | 7.853 | 0.19 |
| EC17-6 | 725 | 1 | 120 | serpentine | 199.16 | 3.197 | 0.77 | 0.201 | 2.152 | 0.357 | 1.499 | 21.734 | 6.798 | 0.2 |
| EC19-1 | 750 | 1 | 120 | serpentine | 191.06 | 1.66 | 0.74 | 0.017 | 0.918 | 0.492 | 0.475 | 10.388 | 0.28 | 0.18 |
| EC19-2 | 750 | 1 | 120 | serpentine | 140.89 | 1.206 | 0.54 | 0.027 | 0.648 | 0.335 | 0.37 | 8.829 | 0.497 | 0.22 |
| EC19-3 | 750 | 1 | 120 | serpentine | 100.45 | 0.81 | 0.38 | 0.041 | 0.403 | 0.266 | 0.218 | 4.896 | 0 | 0.2 |
| EC19-31 | 750 | 1 | 120 | serpentine | 106.18 | 0.891 | 0.43 | 0.009 | 0.557 | 0.125 | 0.269 | 5.821 | 0 | 0.12 |
| EC19-4 | 750 | 1 | 120 | serpentine | 132.38 | 1.273 | 0.51 | 0.037 | 0.856 | 0.385 | 0.475 | 7.985 | 0.552 | 0.21 |

Annexe 6



DEMANDE DE BREVET INFORMEL

Titre de l'invention

« Procédé de production de magnésium métal par génération directe de chlorure de magnésium par carbochloruration à sec de résidus silicatés miniers. »

Inventeurs: Guy Mercier, Emmanuelle Cecchi, Mario Bergeron

Assigné: Institut National de la Recherche Scientifique (Québec, Canada).

Résumé:

La présente invention concerne un procédé chimique de récupération du magnésium métal par production directe de chlorure de magnésium par carbochloruration⁵ sèche de silicates magnésiens. Le procédé comprend les étapes suivantes: broyage des résidus ; introduction à température ambiante de l'alimentation ; introduction du mélange gazeux comprenant du carbone et du chlore, à température ambiante ; carbochloruration des résidus à une température comprise entre 600°C et 800°C ; catalyse lors de la carbochloruration ; séparation liquide-solide pour donner une fraction solide silicatée comprenant des oxydes et des chlorures et une fraction liquide comprenant essentiellement du chlorure de magnésium ; déchloruration des gaz de sortie, majoritairement du chlorure ferrique, avec réutilisation du chlorure de fer; recyclage optionnel de la partie silicatée, avec un second cycle de carbochloruration, électrolyse du magnésium avec recyclage de chlore et récupération du magnésium métal, estimation de la valeur du résidus silicatés et soit revalorisation soit élimination en temps que résidus miniers.

Domaine de l'invention:

La présente invention concerne un procédé de récupération de magnésium à partir de résidus miniers, tels que les résidus d'extraction de chrysotile, via un mélange gazeux contenant du chlore et du carbone et une catalyse par la présence de fer.

La technologie permet de produire directement du chlorure de magnésium anhydre sans phase de traitement intermédiaire de l'alimentation.

Cette réaction de carbochloruration sèche fonctionne pour tout type de matériel à forte teneur en magnésium. Elle fonctionne plus spécifiquement pour des silicates magnésiens hydratés tels les résidus d'amiante serpentine, la serpentine sous ses différentes formes, les phyllosilicates, les amphiboles, pour les silicates magnésiens du type péridot, pyroxène ainsi que pour certains hydroxydes tels la brucite et tout mélange de tels matériaux.

Art antérieur:

La présente invention concerne un procédé de production du magnésium métal par préparation de chlorure de magnésium par carbochloruration de résidus d'extraction de chrysotile, composés de matériels magnésiens, essentiellement des silicates magnésiens hydratés ou non, au moyen d'un mélange gazeux à base de carbone et de chlore.

⁵ Le terme carbochloruration est équivalent au terme carbochloration utilisé dans le brevet FR 2.587.325 et au terme anglais « carbochlorination » et signifie une réaction impliquant un mélange de chlore et de carbone visant à produire des chlorures métalliques.

L'intérêt pour la production de magnésium métal est justifié par les multiples utilisations de ce métal. Avec une densité de 1.74 kg/dm³, il est le plus léger des métaux de structure utilisés à l'échelle industrielle. Il entre dans la fabrication de nombreux objets du quotidien: cadres de vélo, téléphones portables, ordinateurs, pièces d'autos, feux d'artifices, etc. Actuellement, le magnésium métal est utilisé majoritairement dans la fabrication d'alliages, du moulage par injection haute pression (die casting - plus d'un tiers du tonnage) et la désulfuration des aciers. En 2002, sur un total de 364 959 t échangées (magnésium métal), ces 3 secteurs cumulaient 91 % des volumes de production.

| | |
|-------------------------------|--------|
| B | 0.001% |
| MgO | 0.2% |
| SO ₄ | 0.05% |
| Fe | 0.005% |
| Ca | 0.2% |
| H ₂ O ^a | 0.1% |
| Ti ^b | 0.005% |
| Mn ^b | 0.1% |

^a pour une alimentation anhydre

^b pour du MgCl₂ recyclé d'usine de Ti et Zr

Tableau 1 : teneur en impureté acceptable dans un bain électrolytique.

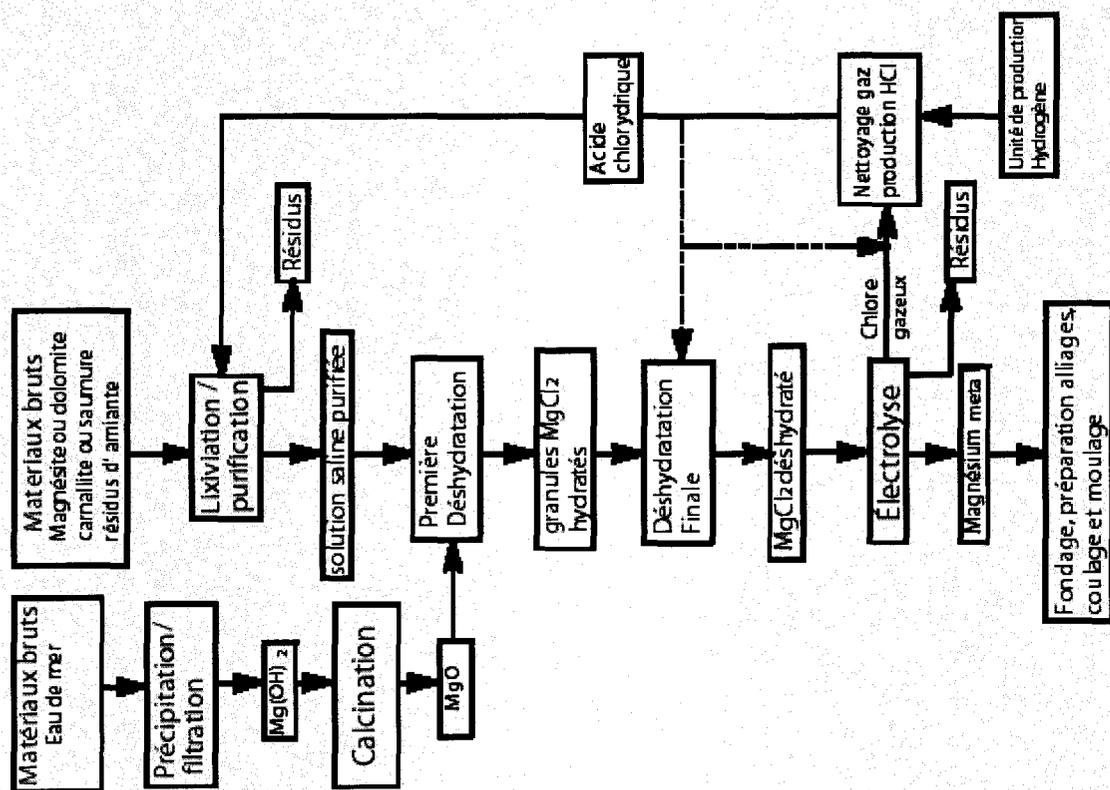


Figure 1 : schéma des différentes méthodes de production du magnésium métal.

Avec le nombre croissant d'industries manufacturières cherchant une manière de réduire le poids des véhicules de transport (auto, avion, train), d'améliorer la qualité de leurs produits et d'être plus respectueux de l'environnement, le magnésium est un métal de choix.

Cependant la fermeture d'usines telles Norsk Hydro au Québec ou ailleurs en Europe et en Asie, en même temps que l'augmentation de la demande pour cette ressource limitée mondialement fait que le prix du magnésium a augmenté (MgMagazine).

Il existe à l'heure actuelle différentes manières de produire commercialement du magnésium métal (figure 1 - inspiré de Duhaim et al, 2002): par électrolyse de $MgCl_2$ anhydre (Procédés Norsk Hydro et I.G. Farben) ou du $MgCl_2$ hydraté, $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ (Procédé DOW) ou par réduction thermique de dolomite par "ferro-silicone" (Procédés Magnetherm et Pidgeon). L'alimentation magnésienne pour les procédés d'électrolyses est soit du $Mg(OH)_2$ ou du MgO calciné produit à partir d'eau de mer, ou provient de produits contenant naturellement du $MgCl_2$ ou encore des saumures de lacs.

Le procédé électrolytique compte pour 75% de la production occidentale, tandis que la production thermique est concentrée en Chine.

La différence essentielle entre la plupart des techniques et brevets existants pour la production de magnésium métal par électrolyse est la manière d'obtenir le bain électrolytique, plus spécifiquement le chlorure de magnésium. La teneur en impureté (tableau 1 inspiré de Kipouros

et Sadoway, 2001) de ce produit, pouvant provenir tant de la matière première que de la technique de production, affecte grandement le rendement et le fonctionnement des cellules électrolytiques. L'un des facteurs les plus limitants étant la teneur en eau et en oxyde de magnésium.

Le procédé présenté ici comporte deux parties principales: une partie production du chlorure de magnésium anhydre et une partie production du magnésium métal. C'est dans la partie de l'obtention du chlorure de magnésium que ce procédé se différencie des autres technologies existantes citées dans les pages suivantes tandis que l'une des techniques d'électrolyse actuelles sera utilisée pour cette dernière, tels:

- US 4.308.116 (29 décembre 1981): Method and electrolyser for production of magnesium, Norsk Hydro.
- US 4.518.475 (21 mai 1985): Apparatus for metal production by electrolysis of a molten electrolyte, Alcan International Limited.

Cependant, afin de limiter les problèmes de corrosion rencontrés, le réacteur permettant la production de magnésium métal pourrait être fait de silice ultra pure.

Afin de se retrouver plus facilement dans l'ensemble des technologies répertoriées nous écartons par étape les technologies n'étant pas très pertinentes par rapport à l'invention:

Premièrement, les procédés suivants ne sont pas démontrés sur des minerais de silicates et ils peuvent donc être écartés:

- Del C. Ruiz M. Gonzalez, et Rivarola. 1996. Carbochlorination of argentinian tantalocolumbites. *Canadian Metallurgical Quarterly* 36, no. 02: 103-10.
- Esquivel M. R., Bohé et Pasquevich. 2003. Carbochlorination of samarium sesquioxide. *Thermochimica Acta* 403: 207-18.
- Ficara, P. 1996. The Production of anhydrous $MgCl_2$. Thèse de Doctorat. Montréal: University McGill. Purification d'un bain de $MgCl_2$.
- Gamboa J. A., Bohé et Pasquevich. 1999. Carbochlorination of TiO_2 . *Thermochimica Acta* 334: 131-39
- Ishii, T., R. Furuichi, and Y. Kobayashi. 1974. Thermoanalytical study on the chlorination of magnesium-containing ores: an application of a simple gas-flow differential thermal analysis technique. *Thermochimica Acta* 9: 39-53. Études de la chloruration sur oxydes de magnésium.
- Kanari, N., and I. Gaballah. 1999. Chlorination and carbochlorination of Magnesium Oxide. *Metallurgical and Materials Transactions B* 30, no. B: 383-91.
- Kipouros, G. J., and D. R. Sadoway. 2001. A thermochemical analysis of the production of anhydrous $MgCl_2$. *Journal of Light Metals* 1: 111-17.
- Manukyan N. V. et Martirosyan. 2003. Investigation of the chlorination mechanism of metal oxides by chlorine. *Journal of Materials Processing Technology* 142: 145-51.
- Yang, F., et Hlavacek. 1999. Carbochlorination of tantalum and niobium oxides: Thermodynamic simulation and kinetic modeling. *AIChE Journal* 45, no. 03: 581-89.
- CA 1.128.288, Shakleton C. et al: Preparation of anhydrous magnesium chloride. Le matériel de départ est du carbonate de magnésium.
- CA 1.333.747, Peacey J.: Production of anhydrous magnesium chloride. Le matériel de départ est soit de la magnésite, de la magnésie, soit des gouttelettes de $MgCl_2$.

- CA 2.193.783, Lalancette J.M. et Bergeron M.: Dry chlorination of PGM-bearing chromite ores.
- FR 1.194.556/GB 908.531, Magnetherm: à partir de magnésie ou de dolomie calcinée.
- FR 2.587 325, Pillet D.: Procédé de préparation de chlorure d'aluminium par carbochloration de matières alumineuses.
- FR 682.303/GB 333.741/US 1.933.499: Procédé de préparation de $MgCl_2$ anhydre et exempt d'oxyde: IG Farben, magnésite brute mélangée à des morceaux de charbon.
- GB 582, 332/GB 582, 333/GB 582, 357, Magnesium Elektron Limited: Improvement in or relative to the production of anhydrous $MgCl_2$. À partir de magnésite.
- US 2.355.367, Cooper H.: Method of producing anhydrous $MgCl_2$. Se fait à partir de magnésite calcinée donnant du MgO .
- US 2.384.479, Lepsoe R. et al: Process for the production of anhydrous magnesium chloride. La matière première peut être de la dolomite, brucite, magnésite
- US 237, 898, Grebe et al: Magnesium salts form sea water.
- US 3.953.574, Toomey R.: Process for purifying molten magnesium chloride. Méthode de purification de bain de $MgCl_2$.
- US 4.083.927, Wyndham R.: Controlled carbochlorination of kaolinitic ore
- US 4.182.747, Gravey G. et al: Process for preparation of anhydrous metallic chlorides from waste catalysts.
- US 4.228.144, Kono H. et al: Process for the preparation of an anhydrous $MgCl_2$ having a high degree of purity. Procédé partant de $MgCl_2$ hexahydraté ou de carnallite.
- US 4.248.838, Allain R. et al: Preparation of useful $MgCl_2$ solution with subsequent recovery of KCl from carnallite.
- US 4.308.116, Andreassen K. et al: Method and electrolyser for production of magnesium, Norsk Hydro. Électrolyse de $MgCl_2$.
- US 4.518.475, Sivilotti O.: Apparatus for metal production by electrolysis of a molten electrolyte, Alcan International Limited. Description de la cellule électrolytique Alcan.
- US 4.720.375, Ainscow W. et Gadgil B.: Process for producing magnesium oxide. Obtention de produits magnésiens à partir de minerais de magnésite.
- US 4.800.003, Peacey J. et Harris G.: Production of magnesium metal from magnesium containing materials. Procédé de production du magnésium métal par électrolyse de bains de $MgCl_2$. le $MgCl_2$ est obtenu par réaction du matériel avec du gaz HCl chaud, purification et séchage.
- US 4.981.674, Peacey J.: Production of anhydrous magnesium chloride. Procédé de production de $MgCl_2$ à partir d'un bain de sels fondus ($MgCl_2$ avec apport de poudre de $MgCl_2$, de magnésite ou magnésie).
- US 5.089.094, Ogasawara et al: Process for the electrolytic production of magnesium. Electrolyse d'un bain de sels fondus contenant du chlorure de magnésium, préparé par ajout de poudre d'oxyde de magnésium ou de carbonate de magnésium.
- US 5.279.716, Sharma R.: Method for producing magnesium metal from magnesium oxide. Production d'un bain électrolytique comprenant des chlorures, des composés de magnésium et des cations de terre rare tels le néodyme avec ajout d'oxyde de magnésium.
- US 5.665.220, Sharma R.: Electrolytic magnesium production process. Conversion d'oxyde de magnésium en $MgCl_2$ anhydre par mélange de MgO solide dans un bain de $MgCl_2$.
- US 6.143.270, Sheehan G. et al: Anhydrous magnesium chloride. Production de chlorure de magnésium anhydre à partir de chlorure de magnésium hydraté.

- WO 00/29327, Thorsen T. et al: Method for production of magnesium chloride from sea water.
- WO 02/08477, Lalancette J.M.: Method for recovering nickel and cobalt from laterites ores.
- WO 2004/070066, Bergeron M. et Richer-Lafleche M.: A method for increasing the chrome to iron ratio of chromites products.

Deuxièmement, nous écarterons les brevets qui ont trait à la lixiviation. Il est important de comprendre que le terme "lixiviation" implique la dissolution en milieu aqueux ce qui est fondamentalement différent d'un procédé de carbochloruration à sec qui est une réaction de gaz sur un solide.

- Procédé Magnola, Celik, C. et al, C.A. 127:193389, Proc. Int. Magnésium Conf., London, 1997. Lixiviation par acide chlorhydrique.
- Leao. V.A. et al, C.A. 127:68828, E.P.D. Congr. Proc. Sess. Symp., 1997, 511-527. Lixiviation par acide chlorhydrique
- Hu W. et al, C.A. 120:195.218, Chinese patent 92-110146. Lixiviation par acide sulfurique.
- Chen. J. et al C.A. 119:30998, Kuang Chan Zhonghe Liyong, 1992, (3), 13-17. Lixiviation par acide sulfurique.
- Cui. G. et al C.A. 116:197025, Feijinshukuang 1991, (3) 32-39. Lixiviation par acide sulfurique.
- Timashev. V.V et al C.A. 97:149618, Mosk. Khim. Tekhnol. Iust., 1981, (18), 109-113. Lixiviation par acide sulfurique
- Katahira. A.V., C.A. 127:37438, Hydrometallurgy, 1997, (45), 323-331. Lixiviation par acide chlorhydrique et sulfurique.
- CA 2.235.424, Delvaux P. et al: Process for the preparation of a magnesium chloride solution by quick lixiviation of asbestos tailings.
- CA 2.240.982, Delmas M. et Walsh G.: Process for silica and magnesium salts production from tailings coming from asbestos mining. Utilisation des fibres d'amiante, combinaison d'extraction des fibres, de flottation, de lixiviation acide.
- CA 2.248.474, Lalancette J.M.: Magnesium compounds from magnesium silicates. Lixiviation de silicates magnésiens calcinés.
- CA 2.336.652, Ballou B.: A method for isolation and production of magnesium metal, magnesium chloride, magnesite and magnesium based products. Lixiviation de latérite.
- CA 2.340.567, Plumpton A. et al: Recovery of metals from metal silicates. Lixiviation de silicates de magnésium entre autres.
- CA 2.344.943, White C. et Berube M.: Method for the production of a high-purity concentrated magnesium chloride solution by acid leaching and neutralization.
- CA 2.378.72, Lalancette J.M.: Metals recovery from serpentine ores. Récupération de nickel, cobalt et oxyde de magnésium avec enrichissement magnétique, digestions acide à l'acide chlorhydrique, filtration/précipitation et filtration.
- GB 1.018, 013, Twin Sisters Magnesia and Chemical Corporation: Production of magnesium and other metal chlorides from siliceous magnesium minerals. Lixiviation.
- GB 333.504, Dow Chemical Compagny: Improvement relating to the preparation of magnesium metal by electrolysis. Lixiviation sur dolomite et magnésite.
- OA 11.630, Ballou B.: A method for isolation and production of magnesium metal, magnesium chloride, magnesite and magnesium based products. Lixiviation de latérite.

- US 2.398.493, Butt et al: Production of magnesium chloride from serpentine. Lixiviation de serpentine.
- US 2.549.798, Gee E. et Pawel M.: Production of magnesium chloride from magnesium silicate ore. Lixiviation de materiel silicate.
- US 4.124.683, Lalancette J.M.: Recovery of magnesium from magnesium silicates. Récupération de composés magnésiens par digestion (lixiviation ??)et utilisation de dioxyde de soufre.
- US 4.289.726, Lalancette J.M.: Filtering of precipitating silica. Obtention de sels de magnésium par lixiviation acide.
- US 5.091.161, Harris G. et Peacey G.: Production of pure magnesium chloride solution from siliceous magnesium minerals. Lixiviation de silicates magnésiens.
- US 5.112.584, Medjell G. et al: Method for production of magnesium chloride. Lixiviation de magnésite.
- US 5.120.514, Tveten K. et al: Process for production of magnesium chloride. Lixiviation de matériaux bruts magnésiens.
- US 5.980.854, White et al: Method for the production of a magnesium chloride solution. Extraction à partir de matériels magnésiens par lixiviation acide.
- US 6.042.794, Amundsen K. et al: Process for producing anhydrous MgCl₂. Lixiviation de minéraux magnésiens par du chlorure d'ammonium.
- WO 02/053788, Lalancette J.M.: Method for the recovery of base and precious metals by extractive chloridation. Procédé de récupération de différents métaux, à partir de diverses matières premières. Utilisation de solution de chlorures solubles tels que NaCl, KCl et CaCl₂ avec série de filtration.

Il ne reste donc que les procédés suivant dont les différences fondamentales par rapport à l'invention seront établies.

- US 2.567.419, Bengtson K.B., 11 septembre 1951: Recovery of magnesium from siliceous magnesium minerals. La matière première est un minéral siliceux magnésien, plus particulièrement de l'olivine. La chloruration se fait avec du Cl₂ gazeux et du monoxyde de carbone formé in situ par réaction de CO₂ gazeux sur du carbone. La température de réaction se situe entre 1300°C et 1500°C. la récupération du MgCl₂ se fait par volatilisation puis condensation.
- US 4.277.449, Lalancette J.M., 7 juillet 1981: Dry reaction process of asbestos tailings and ammonium sulphate. La présente invention diffère de celle-ci car il s'agit de production de sulfate de magnésium par réaction de résidus d'amiante et de sulfate d'ammonium.
- US 4.478.796, Lalancette et al, 23 octobre 1984: Production of magnesium oxide from magnesium silicates by basic extraction of silica. Dans cette invention il s'agit de produire de l'oxyde de magnésium en le remplaçant dans un silicate magnésien par de l'oxyde de sodium et transformation en silicate de sodium.
- US 4.798.717, Morency M., 17 janvier 1989: Production of element and compounds by deserpentinization of ultramafic rock. La présente invention se différencie de celle-ci car il s'agit de la formation d'hydrogène et d'un résidu solide par deserpentinization de roches ultramafiques (magnésium et fer) en partie serpentinisée. La deserpentinisation se fait par chauffage et exposition à une certaine pression. Le résidu solide est chauffé puis mis en contact avec un acide minéral pour obtenir une solution aqueuse acide de sels minéraux.

- Lei, Shaomin; Cui, Guozhi. Preparation of low-density magnesia from serpentine by ammonium bicarbonate method. Wuhan Gongye Daxue Xuebao (1994), 16(1), 65-68. Cette invention est différente de celle présentée ici car il s'agit de production d'oxyde de magnésium à partir de bicarbonate d'ammonium. La matière première est préférentiellement du chrysotile.
- The Magram (Plasma Furnace) Process for the recovery of magnesium metal from asbestos waste materials. Chapman C.D. et al, Recycl. Mat. Eng. Mater. Inter. Symp. (3), 1995, 251-267. Il s'agit de la récupération de magnésium métal à partir de résidus d'amiante calcinés et de magnésie. La différence se trouve au niveau du réacteur qui est un four à plasma. La technologie utilisée est celle d'un arc à plasma de haute température. Les réducteurs utilisés sont l'aluminium et/ou le ferrosilicone.
- Kanari, N., N. Menad, and I. Gaballah. 1998. Some aspects of the reactivity of olivine and serpentine towards different chlorinating gas mixtures. Thermochemica Acta 319: 97-104. il s'agit d'un article théorique sur la chloruration par divers mélange gazeux de la serpentine et de l'olivine. Les différences essentielles sont que les essais se font soit entre 0°C et 1000°C, soit à température constante avec des points entre 500°C et 1000°C. La durée de ces expériences est de deux heures. Les réactions sont soit l'oxychloruration (Cl₂+air), la chloruration (Cl₂+N₂) soit la carbochloruration (Cl₂+CO). Les réactions de carbochloruration sont définies comme incomplètes jusqu'à 1000°C. La récupération des chlorures de fer et de magnésium se fait par refroidissement des gaz de sortie à 500°C.
- Yang K et al. 1994. Ambient Temperature Treatment of Noranda Tailing and Berkeley Pit Acid Mine Water by Modified Ferrite Coprecipitation and Magnetic Separation. EPD Congress 1994, 363-373. Il s'agit du traitement des eaux acides issues du drainage des résidus miniers.

Sommaire de l'invention:

La présente invention concerne un procédé chimique (haute température, réaction gaz sur solide) de récupération du magnésium métal, par production directe de chlorure de magnésium, comprenant les étapes suivantes:

- Broyage de l'alimentation,
- introduction à température ambiante,
- introduction des gaz à température ambiante,
- Carbochloruration, avec catalyse, de l'alimentation,
- Séparation liquide-solide, simultanément à la réaction, qui donne un liquide composé essentiellement de chlorure de magnésium et un solide silicaté, comprenant également des chlorures et des oxydes,
- Neutralisation d'une partie des gaz de sortie,
- Recyclage du chlorure ferrique gazeux,
- Second passage du résidu silicaté solide dans la carbochloruration, phase optionnelle
- Récupération de la chromite enrichie/revalorisation du résidus silicatés solide,
- Electrolyse du chlorure de magnésium anhydre,
- récupération de magnésium métal et,
- Recyclage du chlore dans la carbochloruration.

Le procédé peut-être mis en œuvre en mode batch, fed batch et continu.

Description de l'invention:

Concepts de base: La technique de carbochloruration est le processus par lequel on obtient des chlorures métalliques par méthode sèche, en présence de matériel carboné. La carbochloruration peut être appliquée à des minerais ou des concentrés, à des oxydes purs ou à des déchets métalliques.

Elle est utilisée depuis les années 1940 comme l'une des étapes de l'extraction industrielle du zirconium et du titane. Elle a été proposée comme méthode d'extraction pour des métaux tels le tantale et le niobium ou des terres rares comme les lanthanides.

D'après Manukyan *et al.* la réaction de carbochloruration d'un oxyde peut-être représentée par:

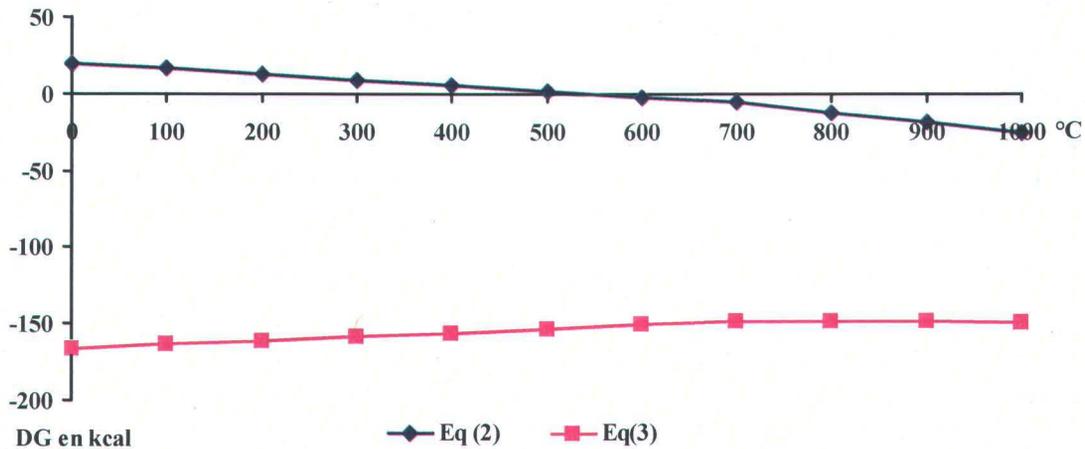


où x et y sont les coefficients stœchiométriques et z la charge du métal.

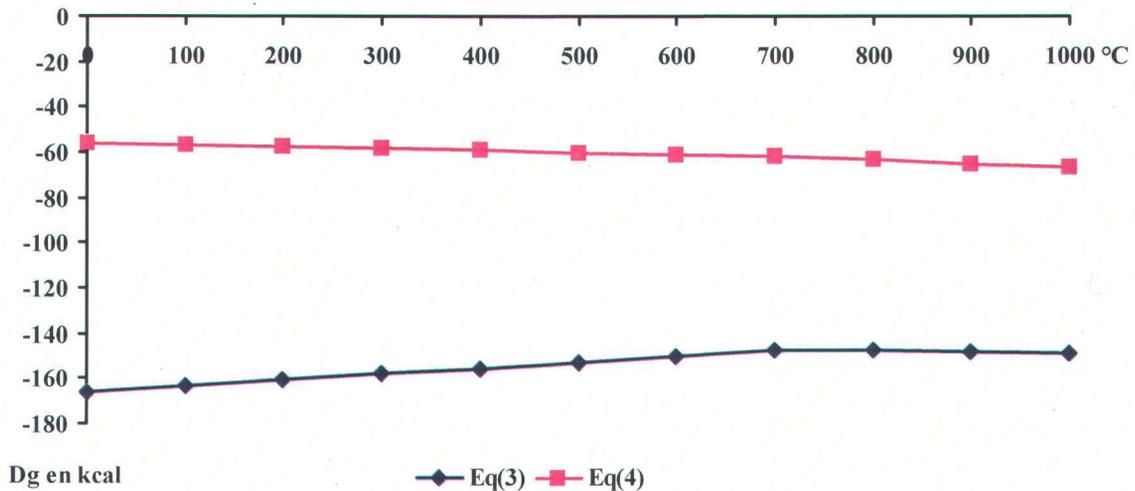
Lorsque le procédé de carbochloruration a pour objectif l'extraction de différentes éléments d'un mélange complexe, on cherche à tirer avantages des paramètres suivants:

- Réactions facilitées par le carbone:





- Réactions des silicates par rapport aux carbonates:
 $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 3\text{Cl}_2(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 3\text{MgCl}_2 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ (3)
 $\text{MgCO}_3 + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{MgCl}_2 + 2\text{CO}_2(\text{g})$ (4)



- Différence de température de fusion et de volatilisation des chlorures formés: On se sert de ce paramètre afin d'effectuer une séparation entre les différents chlorures. Entre 725°C et 750°C le MgCl_2 est liquide, tandis que des chlorures tels que le FeCl_3 ou le AlCl_3 seront gazeux. D'autres tels le CaCl_2 , le CrCl_3 et le NiCl_2 seront solides.
- Catalyse: D'après Ficara (1996), la présence de chlorure de fer dans une carbochloruration donnerait un complexe et permettrait une catalyse de la réaction en augmentant sa vitesse. D'après Guangwenzhao et al (1990) le FeCl_3 servirait d'agent intermédiaire de chloruration entre la surface de réaction et le chlore fourni dans l'expérience.

Description détaillée de l'invention:

Le dispositif expérimental utilisé jusqu'à maintenant pour effectuer les essais de carbochloruration est schématisé en figure 2 et 3.

La description du dispositif est faite conjointement avec les différentes étapes du procédé, dans les paragraphes suivants.

Broyage de l'alimentation: L'alimentation (résidus d'amiante serpentine, silicates de la famille de la serpentine, phyllosilicates ferromagnésiens, silicate hydratés magnésiens tels amphiboles, silicates magnésiens tels pyroxènes et périclites, hydroxydes de magnésium tels brucite, mélange de tout sus-cités) est concassée et broyée dans un concasseur afin d'obtenir une surface d'échange importante et donc augmenter la vitesse de réaction et son efficacité.

Introduction de l'alimentation: l'alimentation broyée est déposée, sans purification préalable, dans le réacteur à haute température soit de quartz. Celui-ci est lui-même déposé dans un tube de Vicor[®] (6) résistant à de hautes températures. L'ensemble est introduit à température ambiante dans un four non rotatif (4).

Introduction des gaz: Le réducteur, soit du CO, du CO₂ ou tout autre charbon, et le chlore gazeux, neuf ou recyclés de l'électrolyse, sont introduits simultanément et à température ambiante (1 et 2) dans le réacteur. Le débit total est compris entre 0.3 et 1.2 litre par minute par gramme de silicate, avec un rapport molaire CO/(CO+Cl₂) compris entre 0.5 et 0.62 et Cl₂/CO compris entre 1 et 1.6. Le débit total préférentiel est compris entre 0.8L/min/g et 1L/min/g.

Carbochloruration avec catalyse: La réaction de carbochloruration a lieu à une température comprise entre 600°C et 800°C, avec une température préférentielle comprise entre 725°C et 750°C. La catalyse, réalisée à l'aide de composés ferreux et sodiques, favorise la réaction de carbochloruration en augmentant la vitesse et l'efficacité de la réaction.

Récupération du MgCl₂: La gamme de température est telle que le MgCl₂ se trouve sous forme liquide. La séparation de la partie solide se fait par filtration au travers d'un support poreux composé de silice/carbone.

Neutralisation: les gaz de sortie, contenant essentiellement du FeCl₃ et des chlorures métalliques, sont refroidis et neutralisés (7 et 8) de façon à éviter l'émission de gaz chlorés dans l'atmosphère.

Recyclage du chlorure ferrique gazeux: le FeCl₃ gazeux peut-être soit récupéré pour produire des coagulants ou autres produits, soit peut être déchloruré afin de donner du chlore, recyclé dans la carbochloruration, et de l'hématite.

Recyclage du résidu silicatés solide, phase optionnelle: le résidu post-filtration du MgCl₂ est composé en grande partie de silicates (dont une part de silicates magnésiens) et d'oxyde métalliques (Co, Ni, Cr). Il peut être repassé dans le système de carbochloruration afin d'optimiser l'extraction du Mg résiduel.

Récupération du résidu silicaté solide: le résidu final, composé de silice et d'oxydes métalliques, est récupéré à des fins de revalorisation, la quantité de chrome/Cobalt/Ni de départ ayant subis un

enrichissement relatif par perte du magnésium. Ce qui ne peut être revalorisé sera éliminer en tant que déchets miniers.

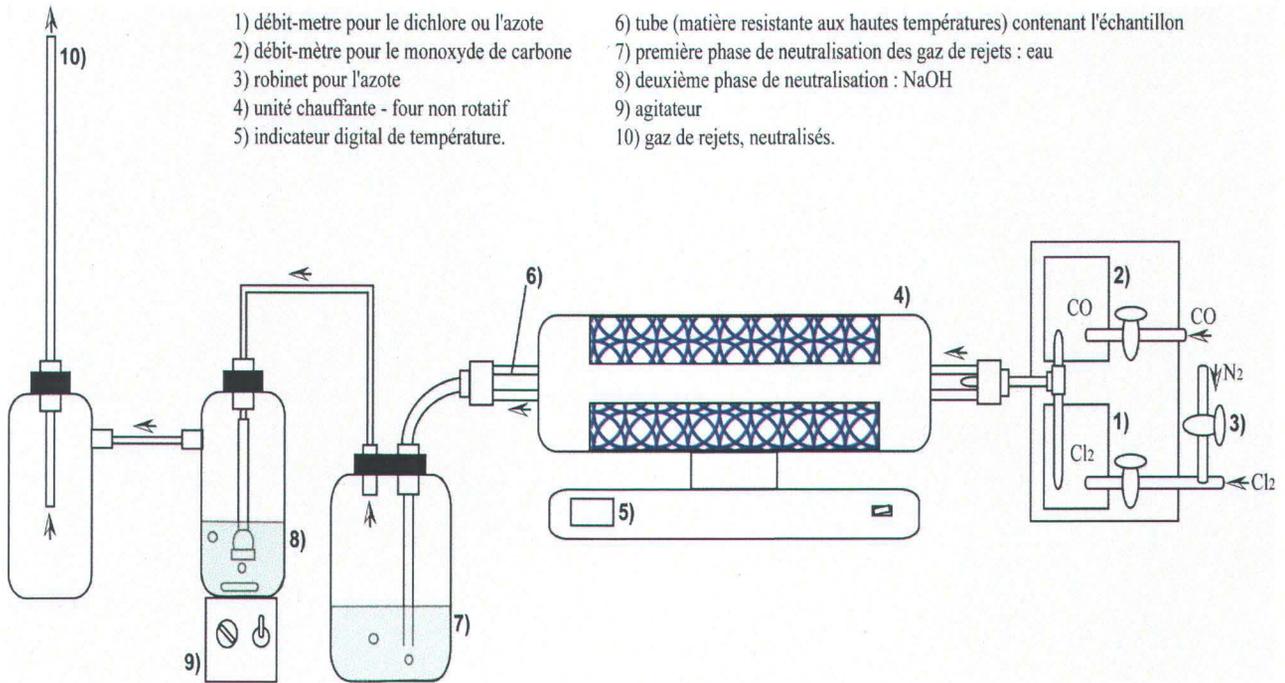


Figure 2: schéma du dispositif

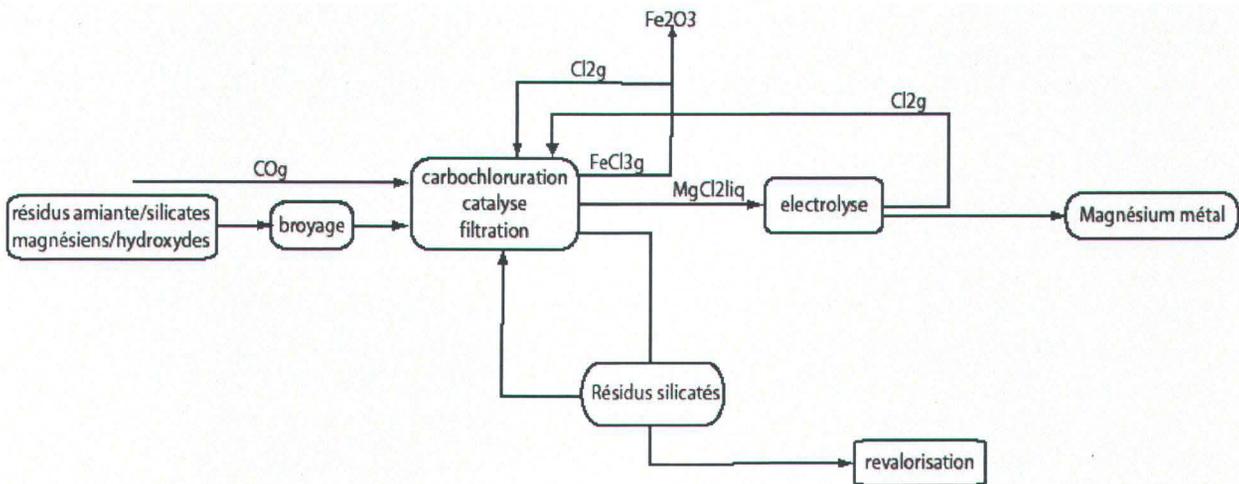


Figure 3: schéma du procédé.

Electrolyse: séparation par une des méthodes électrolytiques déjà existante du chlorure de magnésium fondu en magnésium métal et chlore gazeux dans une cellule électrolytique.

Recyclage du chlore: le chlore produit lors de l'électrolyse retourne à la réaction de carbochloruration.

On peut noter que, dans le cas de l'utilisation du CO₂ pour produire du monoxyde de carbone par combustion de charbon ou de coke, le CO₂ produit lors de la réaction de carbochloruration serait recyclé, permettant ainsi de relâcher un minimum de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Exemples des différentes conditions d'expériences:

Caractérisation des résidus: Leur composition chimique est donnée dans le tableau 2.

Total des majeurs plus perte au feu: 81.13% + 14.64% = 95.77%

Tableau 2: Contenu typique des silicates magnésiens exploités

| Élément - Oxyde | Teneur | Unité | Élément | Teneur | Unité – mg/kg sec |
|----------------------------------|---------|-------|---------|--------|-------------------|
| Al ₂ O ₃ | 0.70 | % | As | < 79.1 | mg/kg |
| CaO | 0.33 | % | Ba | 22.7 | mg/kg |
| Fe ₂ O ₃ T | 10.5 | % | Cd | < 26.4 | mg/kg |
| K ₂ O | 0.26 | % | S | 1000 | mg/kg |
| MgO | 35.0 | % | Cu | 196.4 | mg/kg |
| NiO | 0.33 | % | MnO | 821.7 | mg/kg |
| Na ₂ O | 0.04 | % | Sc | 5.08 | mg/kg |
| P ₂ O ₅ | < 0.033 | % | Sr | 6.60 | mg/kg |
| Cr ₂ O ₃ | 0.42 | % | Zn | 86.8 | mg/kg |
| SiO ₂ | 33.5 | % | Y | < 2.6 | mg/kg |
| TiO ₂ | 0.021 | % | Zr | 10.5 | mg/kg |
| | | | Pb | < 65.9 | mg/kg |

Les phases minéralogiques, telles que déterminées par diffraction des rayons X, sont présentées dans le tableau 3.

Il est à noter qu'une partie de la serpentine contenue dans les résidus, lorsque mis en présence d'une température supérieure à 500°C, est décomposée pour donner de l'olivine (péridot) et de l'enstatite (pyroxène).

Tableau 3: Phases cristallines identifiées dans les résidus d'extraction de chrysotile.

| Nom du minérale | Formule chimique donnée par DR-X |
|-----------------|--|
| Chrysotile | Mg ₃ [Si _{2-x} O ₅](OH) _{4-4x} |
| Lizardite | (Mg, Al) ₃ [(Si, Fe) ₂ O ₅](OH) ₄ |
| Antigorite | Mg _{3-x} [Si ₂ O ₅](OH) _{4-2x} |
| Magnétite | Fe ⁺² Fe ⁺³ O ₄ |
| Chromite | Mg(OH) |
| Brucite | Fe ⁺² Cr ₂ O ₄ |
| Quartz | SiO ₂ |

Exemple 1:

Durée 2h, alimentation: résidus brut d'amiante blanche, mode d'opération: cuvée, poids total de résidus 8.49g, rapport molaire $Cl_2/C = 1$ et $Cl_2/(Cl_2+CO) = 0.5$, total de 9 expériences.

Les conditions de réactions, température: 600°C et débit total: 0.30l/min/g d'échantillons, ont donné des pourcentages de récupérations du magnésium inférieur à 50%.

Exemple 2:

Durée 2h, alimentation résidus bruts d'amiante blanche, mode d'opération: cuvée, poids total de résidus 23g, rapport molaire $1 \leq Cl_2/CO \leq 1.5$ et $0.5 \leq Cl_2/(Cl_2+CO) \leq 0.6$, total de 26 expériences.

| % récup. Mg | | | | |
|----------------------------|---------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| Temp. / Débit total | 1L/min | <u>Ecart type</u> | 1.2 L/min | <u>Ecart type</u> |
| 600°C | 73.60% | 9.02 | 63.03% | 4.28 |
| 675°C | 77.80% | 1.82 | 75.06% | 2.17 |
| 725°C | 85.87% | 5.69 | 83.25% | 3.81 |
| 750°C | 83.53% | 3.27 | 82.10% ⁶ | - |

Exemple 3:

Durée variable, alimentation: résidus bruts d'amiante blanche, mode d'opération: cuvée, poids total de résidus: 11.5g, débit total entre 0.8 et 1l/min, rapport molaire $Cl_2/CO \approx 1.6$ et $Cl_2/(Cl_2+CO) \approx 0.6$, température: 725°C, total de 12 expériences.

| % récup. Mg | | | | | | | | |
|-----------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|
| Temp. / temps réact. | 15 min | <u>Ecart type</u> | 30 min | <u>Ecart type</u> | 1h00 | <u>Ecart type</u> | 1h30 | <u>Ecart type</u> |
| 725°C | 53.92% | 9.46 | 73.98% | 5.19 | 78.48% | 1.36 | 77.85% | 1.24 |

Exemple 4:

Durée 30 min, alimentation: fibres de chrysotile avec/sans catalyseur (chlorures de fer et de sodium), mode d'opération: cuvée, poids total de chrysotile: 5.35g, pourcentage en poids: $FeCl_3$: 21.4%, $NaCl$: 0.064%, Chrysotile: 78.6%, débit total entre 0.8 et 1l/min, rapport molaire $Cl_2/CO \approx 1.6$ et $Cl_2/(Cl_2+CO) \approx 0.6$, température: 725°C, total de 6 expériences.

| % récup. Mg | | | | |
|-----------------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| Temp. / temps réact. | chrysotile | <u>Ecart type</u> | Chrysotile + catalyseur | <u>Ecart type</u> |
| 725°C | 81.70% | 1.55 | 83.56% | 2.70 |

⁶ Une seule valeur disponible.

Exemple 5:

Durée 30 min, alimentation amphiboles/amphibolite, mode d'opération: cuvée, poids total de résidus 2.84g, débit total entre 0.8 et 1l/min, rapport molaire $Cl_2/CO \approx 1.6$ et $Cl_2/(Cl_2+CO) \approx 0.6$, total de 3 expériences

| <u>% récup. Mg</u> | | |
|----------------------------|---------------|-------------------|
| Temp. / Débit total | 1L/min | <u>Ecart type</u> |
| 750°C | 29.18% | 0.50 |

Exemple 6:

Durée: 30 min, alimentation: résidus d'extraction d'amiante blanche avec/sans carbone, mode d'opération: cuvée, poids total de résidus: 2.61g, pourcentage en poids: charbon/coke: 10%, débit total entre 0.6 et 0.8l/min, rapport molaire $Cl_2/CO \approx 3$ et $Cl_2/(Cl_2+CO) \approx 0.75$, température: 725°C, total de 3 expériences.

| <u>% récup. Mg</u> | | |
|------------------------|--------------------------|-------------------|
| Alimentation | CO+Cl₂ | <u>Ecart type</u> |
| Serpentine* + C | 84.28% | 3 |

* la serpentine pourra être remplacée par du chrysotile.

Références:

- Duhaine, P., P. Mecille, and M. Pineau. 2002. Electrolytic process technologies for the production of primary magnesium. *Mineral Processing Extractive Metallurgy* 111, no. 2: 53-55.
- GuangwenZhao, Qiuzhan Tian, and Shuzhen Duan. 1990. Equilibria between Ferrous and Ferric Chlorides in molten salts. *Metallurgical Transactions B* 21, no. B: 131-33.
- Habashi, F. 2002. *Textbook of Pyrometallurgy*. Québec: Métallurgie Extractive Québec.
- Philibert, J., A. Vignes, Y. Bréchet, and P. Combrade. 1998. *Métallurgie: du minerai au matériau*. Masson ed. Paris
- Santé Canada. 2004. "Risques pour la Santé associés a l'amiante". <http://www.hc-sc.gc.ca/francais/vsv/environnement/amiante.html>

Annexe 7

ARTICLE 1 (EN TRADUCTION)

Carbochloruration de résidus d'extraction d'amiante blanche -

Caractérisation et conditions de températures et débits

Emmanuelle Cecchi*, Guy Mercier*, Mario Bergeron

Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau Terre et Environnement),
Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, G1K 9A9, Canada

*auteurs correspondants:

Tél: (418) 654-2633; Fax (418) 654-2600

E-mail: emmanuelle.cecchi@ete.inrs.ca ; guy.mercier@ete.inrs.ca

Compte de mot: 6412

Septembre 2007

Résumé

Cet article étudie la production de $MgCl_2$ à partir de résidus d'extraction d'amiante chrysotile. Ces résidus sont soumis à une réaction de carbochloruration à sec dans un four non-rotatif avec passage de mélange de gaz chlorurant et réducteur. Les résidus sont caractérisés par DR-X et MEB avec sonde EDS. Des analyses chimiques sont effectuées par ICP-AES. Les variables suivantes sont étudiées: variation de température, variation du débit gazeux, variation de durée. Les résultats obtenus montrent que la température est le facteur important pour la production de $MgCl_2$ et l'élimination des impuretés. La durée de réaction peut être réduite à 30 min sans limiter la production de $MgCl_2$. Les résidus se déshydratent lors du préchauffage et produisent de l'eau et de l'olivine. Cette décomposition semble se poursuivre lors de la réaction. Différents phénomènes peuvent expliquer la grande réactivité des résidus de serpentine à la carbochloruration. Ils feront l'objet d'un prochain article.

Mots clefs

Résidus miniers, amiante blanche, magnésium, carbochloruration, caractérisation, chlorure de magnésium.

INTRODUCTION

Contexte

Les résidus d'extraction d'amiante chrysotile représentent une grosse partie des déchets miniers au Québec, puisque près de 800 millions de tonnes de résidus se retrouvent à l'air libre (Borde 2005)¹. Ces haldes, constituées essentiellement de silicates magnésiens, contiennent pourtant de nombreux métaux intéressants pour l'industrie, comme le nickel, le chrome, le plus connu étant le magnésium. La méthode la plus utilisée à l'heure actuelle pour extraire ce métal est la production de $MgCl_2$ par lixiviation acide puis l'électrolyse de ce dernier. Cependant la carbochloruration de ces silicates magnésiens pourrait être une bonne alternative pour l'extraction du magnésium car de cette façon nous évitons de passer par divers procédés intermédiaires comme la production d'acide chlorhydrique. Ce papier présente des résultats préliminaires sur les conditions de carbochloruration pour la production de chlorure de magnésium à partir des résidus miners bruts.

La réaction de carbochloruration est le processus par lequel on obtient des chlorures métalliques par méthode sèche, en présence de matériel carboné. La carbochloruration peut être appliquée à des minerais ou des concentrés, à des oxydes purs ou à des déchets métalliques (Habashi 2002)² (Gennari et al. 1997)³. D'après Manukyan et Martirosyan⁴ (2003), la réaction de carbochloruration d'un oxyde peut-être représentée par:



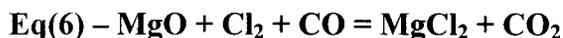
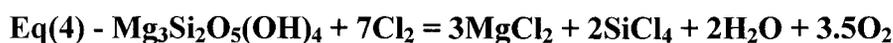
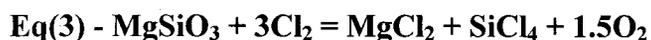
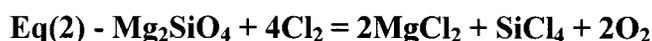
où x et y sont les coefficients stœchiométriques et z la charge du métal.

L'utilisation de la carbochloruration pour la production à échelle industrielle de Ti, Zr et Be existe déjà (Gennari et al. 1997)³ et ce depuis les années 1940 pour le Zr et le Ti (Gamboa et al.

1999)⁵. La récupération de métaux à partir d'oxydes particulièrement réfractaires comme le MoO₃, ou le Nb₂O₅ (Ojeda et al. 2002)⁶ se fait à des températures inférieures à celles requises lors d'une chloruration directe et d'après Korshunov⁷ (1992) la carbochloruration de TiO₂ à 500°C est 2 à 2.5 fois plus rapide que sa chloruration à température équivalente. Les articles de Gamboa⁵ et al (1999) et Esquivel⁸ et al (2003) expliquent que le carbone, en fournissant une atmosphère à faible potentiel d'oxygène, réduit le potentiel des oxydes ce qui favorise la formation des chlorures.

Étude thermodynamique

Les données thermodynamiques suivantes sont issues de la littérature (Kanari et al. 1998)⁹ et du logiciel HSC 5.1 (Roine 2002)¹⁰. Elles permettent de comparer les énergies libres standards (ΔG^0) de chloruration et carbochloruration de MgO, Mg₂SiO₄, MgSiO₃, Mg₃Si₂O₅(OH)₄ et Mg(OH)₂, équations (1) à (5) et (6) à (10) respectivement.



La figure 1 montre les changements dans l'énergie libre standard en fonction de la température, pour chacune des réactions. Sur cette figure, seule la chloruration de la brucite (Eq.5) par le chlore est thermodynamiquement favorable à partir d'une température supérieure à 150°C puisqu'à partir de cette température son ΔG^0 devient négatif. Tandis que le ΔG^0 de la chloruration de MgO (Eq.1) est légèrement positif à des températures supérieures à 500°C. Par contre, en présence de monoxyde de carbone, toutes les réactions deviennent thermodynamiquement réalisables aux températures étudiées car leur ΔG^0 est négatif.

Rappel sur le calcul de l'énergie libre standard de Gibbs d'une réaction ΔG^0 :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0 = -RTL\ln K$$

où ΔH^0 est l'enthalpie de la réaction, ΔS^0 est l'entropie de la réaction, T est la température en kelvin, R est la constante des gaz parfait et où K est la constante d'équilibre de la réaction. Si l'énergie libre est négative la réaction est spontanée et si elle est positive la réaction ne l'est pas. Si ΔG^0 est nulle alors la réaction est à l'équilibre.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Échantillonnage des résidus

Des résidus d'extraction d'amiante-chrysotile ont été utilisés pour cette étude. Les échantillons ont été pris, durant l'année 2004, dans un terril non homogène, de plusieurs mètres de haut, de la mine Nationale (Thetford Mines, Qc, Canada). Afin de limiter la variabilité due à l'altération et aux nombreuses années d'extraction suivant diverses techniques, une moyenne a été faite sur vingt échantillons pris en profondeur. Ceux-ci, de 5 à 9 kg chacun, donnent une masse totale de 150 kg. Ces échantillons, après séparation au carrousel, ont donné 20 échantillons plus petits de

450 à 750 g. Ceux-ci ont été concassés pour obtenir une poudre de granulométrie 4 mm. L'échantillon final, de 1700g, est un combiné des 20 petits échantillons dont on a pris entre 60 et 90g. Cette poudre combinée subit en laboratoire un nouveau broyage au moulin-Bleuler à contenant rotatif pour arriver à une granulométrie inférieure à 40 μ m (99.86%).

Caractérisation minéralogique et géochimique.

Les méthodes de caractérisations suivantes ont été utilisées sur le matériel brut: la diffraction des rayons X, effectuée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X D5000 Siemens opérant en réflexion théta-théta, muni d'une lampe au Cu de longueur d'onde 1.5418 Å, au laboratoire de l'Université Laval (Québec, Canada). La composition en éléments majeurs et traces a été faite avec un ICP-AES (Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) Perkin Elmer Optima 3000, après une fusion alcaline au Fluxeur Claisse (Fluxy Claisse) et un calcul de perte au feu à 1050 °C. La fusion alcaline est faite à l'aide de métaborate de lithium qui sert d'étalon interne et de bromure de lithium qui sert de fondant. Des photos au Microscope Électronique à Balayage (Zeiss EVO 50 XVP) muni d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectrometer). Toutes ces opérations ont été faites aux laboratoires de l'INRS-ETE. Afin de déterminer les effets de la température sur l'échantillon, des analyses de diffractométrie rayons X ont également été effectuées après avoir fait subir une montée en température d'une demi-heure à l'échantillon.

Essais de carbochloruration

Montage

Le montage est présenté dans la figure 2. Il est constitué d'une unité d'apport des gaz, d'un four non rotatif (Tube Furnace 21100 - Thermolyne), de tubes résistants aux hautes températures et de deux bains de neutralisations pour les gaz de rejets. L'échantillon est mis dans une coupelle (coupelle de céramique coorstek 60032), pesé (Mettler AE200 205mg/0.1mg) puis glissé dans un tube de Vicor®. Ce tube se trouve alors au centre du four. La montée en température d'une durée de 30 min se fait sous atmosphère d'azote. Une fois la température choisie atteinte, le flux d'azote est remplacé par un mélange de chlore gazeux et d'un gaz carboné, la durée d'exposition étant variable. La partie volatile est récupérée dans un bain de NaOH tandis que la partie retenue dans la coupelle est récupérée pour analyse. À la fin de la réaction, l'échantillon est refroidi sous azote pendant 30min, afin d'éliminer toutes traces de chlorures. Une fois sorti, l'échantillon finit de sécher dans un dessiccateur puis il est pesé. Par la suite, il est traité de la manière suivante: séparation par solubilisation des sels de chlores (Kanari et Gaballah 1999)¹¹ dans de l'eau ultrapure avec agitation pour une demi-heure, filtration et récupération de la phase solide qui est mise à sécher pour 24h à 105°C. Afin de pouvoir faire les analyses par ICP-AES la phase soluble est complétée à 100ml avec de l'eau ultrapure et un mélange d'acide HNO₃* (10ml) et HCl* (0.5ml). La phase solide, après avoir été séchée et pesée, subit une fusion alcaline par Fluxeur Claisse. Une portion est gardée pour de possibles analyses au DR-X et au MEB.

* reagent grade ACS

Variations des conditions de température et débit.

La gamme de température recherchée devra permettre d'éliminer les autres chlorures tout en produisant un $MgCl_2$ liquide qui permettrait sa récupération par filtration sur matériau poreux (charbon, quartz, etc.) au cours de la réaction. Dans l'article de Kanari⁹ et al. (1998), la serpentine réagit avec le mélange $CO+Cl_2$ dès $500^\circ C$. Dans l'article "Chlorination and carbochlorination of Magnesium Oxide" (Kanari et Gaballah 1999)¹¹ un pic exothermique apparaît à cette température, correspondant à la formation de $MgCl_2$, tandis qu'un pic endothermique est observée vers $700^\circ C$ correspondant à la fusion de $MgCl_2$. Au-delà de $725^\circ C$, le taux de récupération du magnésium diminue, apparemment à cause du chlorure de magnésium fondue qui ferait office de barrière diffusive vis-à-vis du chlore. En tenant compte des températures de début de chloruration des oxydes métalliques MnO , MgO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 et Al_2O_3 qui sont $250^\circ C$, $350^\circ C$, $400^\circ C$, $500^\circ C$ et $800^\circ C$ respectivement (Kroll 1952)¹² ainsi que des données de fusions et vaporisation des différents chlorures au tableau 1 (Hampden Data Services Ltd 2002; Roine 2002)^{13,10}, la gamme de température comprise entre $600^\circ C$ et $800^\circ C$ a été retenue.

Dans la thèse de Maurice Djona (Djona 1994)¹⁴, on lit que pour le NiO , le MoO_3 et le V_2O_5 les réactions de carbochlorurations, effectuées avec un rapport $Cl_2/CO \approx 1$, sont indépendantes du débit total gazeux entre $0.4l/min$ et $0.6l/min$. Dans l'article de Kanari et Gaballah (1999)¹¹ les auteurs utilisent un rapport $Cl_2/(CO+Cl_2) = 0.58$ et un débit gazeux supérieur ou égal à $0.8 l/min$ afin de se retrouver dans un mode indépendant des transferts de masses. De même dans l'article de Ménad¹⁵ et al. (1997), le sulfate de plomb est carbochloruré indépendamment du flux gazeux (pour $100 mg$ d'échantillons de taille $8\mu m$) pour une vitesse totale supérieure ou égale à $1l/min$ avec Cl_2/CO constant et égale à 1 . Enfin pour Yang et Hlavacek¹⁶ (1999) la réaction devient constante pour un rapport CO/Cl_2 égale à 1.7 et un débit total supérieur à $500ml/min$.

L'article de Kanari et al. (1998)⁹ portant sur la carbochloruration de la serpentine présente des expériences d'une durée de deux heures. De même dans le brevet de Bergeron et Richer-Laflèche¹⁷ (2004) la durée de carbochloruration de la chromite est de deux heures.

Les essais se font à température constante, sur une durée de deux heures suivant les conditions suivantes. Les séries d'essais ont toutes été faites en triplicata à l'exception de l'essai à 1.2 l/min à 750 °C. Les températures testées sont donc 600, 675, 725 et 750 °C alors que seuls deux débits sont expérimentés soit 1 l/min et 1.2 l/min (Cl₂ + CO).

Il est important de noter que les conditions prises dans la littérature sont comparables. En effet les conditions appliquées le sont pour des échantillons de l'ordre du gramme comme pour Djona¹⁴ (1994) ou Yang et Hlavacek (1999)¹⁸ et concernent des études thermogravimétriques ou des réacteurs de petites tailles (Menad et al. 1997; Ojeda et al. 2002; Del C. Ruiz M. et al. 1996)^{15, 6, 19}.

Variation du temps de réaction.

Une fois les conditions de température et débit établies pour un taux de récupération du magnésium intéressant, une variation du temps d'expérience dans ces mêmes conditions permettra d'avoir une indication sur la cinétique de la réaction, de même qu'une estimation du temps minimum pour une récupération efficace. Des séries de 3 essais sont faites à 15 min, 30 min, 60 min et 90 min et comparées aux taux de récupération du magnésium pour 120 min.

Statistiques.

L'influence de la température, du débit gazeux sur la récupération des métaux, a été examinée en utilisant une ANOVA multiple avec un seuil de confiance à $p < 0.05$. La notation "p" représente la probabilité que les énoncés soutenus par les tests statistiques soient incorrects, ainsi plus "p" est

faible plus l'hypothèse émise, c'est à dire la température et/ou le débit influence le pourcentage de récupération, est juste. L'influence du temps de réaction sur le taux de récupération a été étudié avec une comparaison multiple du type Tukeys HSD (Tukey-Kramer Honestly Significant Difference), avec un seuil de confiance à $p < 0.05$. Ce test permet d'analyser un ensemble de moyennes en comparant toutes les paires possibles de moyennes. Les analyses statistiques ont été faites en utilisant le logiciel d'analyse JMP 5.0 (SAS Institute Inc. 2002)²⁰.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Caractérisation

La figure 3 représente les photos MEB des résidus bruts de serpentine, complétées par les données de la sonde EDS. Les phases ayant la même composition portent la même lettre de désignation. Ces données sont ensuite comparées aux phases trouvées par DR-X (figure non présentée). Ainsi la phase A, riche en Si, Mg et O correspond à une des formes de serpentine (chrysotile ou antigorite). La phase B qui est riche en Fe et O et qui est portée par les phases siliceuses, correspond à la magnétite. La phase C, riche en Cr et O représente la chromite intimement lié à la magnétite. Le MEB a permis également de trouver de la lizardite avec la phase D contenant Si, Mg, Al et O. La présence de brucite, annoncée dans la littérature (Wicks 1979)²¹, a été détectée par DR-X et la phase E riche en Mg et O lui a été attribuée. La présence de "bulle" riche en aiguilles de quartz (SiO_2) a été révélé par MEB et confirmé au DR-X. Le MEB a permis aussi de trouver de fines aiguilles riche en chrome et nickel mais leur teneur doit être inférieure à la limite de détection du DR-X, ne permettant pas une identification précise de cette phase.

Les analyses ICP-AES sont résumées au tableau 2 et permettent de voir que la teneur moyenne en MgO est de 35%, Fe₂O₃ est 10.5% et celle en SiO₂ est 33.5%. Si on compare aux valeurs données dans la littérature (Nadeau 1986)²², ce rapport est près de 40% pour le MgO et de 2% pour le fer. Les faibles valeurs de magnésium pourraient être due soit à une substitution du magnésium par le fer dans la structure cristalline de la serpentine (Cyr 1991)²³ soit à une déficience en Mg propre à la structure de l'antigorite (Brindley et Brown. 1980)²⁴. Étant donné que l'échantillon provient de résidus d'extraction de fibres de chrysotile, il est permis de penser qu'une grande partie de la serpentine restante est de l'antigorite (Dutrizac et al. 2000; Nagamori et al. 1980)^{25, 26}. Les fortes valeurs en fer peuvent aussi être liées à la présence de magnétite dans l'échantillon.

La valeur de la perte au feu est proche de 15%. Elle peut correspondre à la perte en eau ou en carbonate et en soufre, cependant ces deux derniers étant minoritaires dans l'échantillon, cette perte au feu pourrait correspondre à la perte en eau combinée de la serpentine et de la brucite (Cyr 1991)²³.

Les analyses DR-X des résidus de serpentine ayant subi un chauffage (figure 4) présentent un fort bruit de fond, attribuable à la présence de phases amorphes. Cette phase amorphe gêne l'identification précise des phases minérales présentes. Les pics qui ressortent semblent appartenir à de l'olivine magnésienne (forstérite), de la magnétite et à du quartz. Un des spectres correspond à une des formes de la serpentine (les spectres se ressemblant beaucoup, nous avons mis par défaut la formule du chrysotile). Ceci correspond à la décomposition de la serpentine, aux alentours 500°C (Kanari et al. 1998)⁹, suivant l'équation inverse de celle de la serpentinisation (Wicks 1979)²¹:



Cependant la phase de pyroxène (enstatite) n'apparaît pas dans le spectre. D'après la littérature (Cleveland 2007; Wunder et al. 1997; Crummett 2005; Cattaneo et al. 2003)^{27, 28, 29, 30} lors de la déshydratation de la serpentine, la forstérite se forme dès 550°C en même temps qu'une phase amorphe, tandis que l'enstatite n'apparaîtrait qu'à partir de 800°C. Du talc et du quartz tridymite pourrait également se former entre 600 et 750°C.

Résultats des essais de carbochlorurations.

Variations de température et de débit

Les résultats sont présentés dans le tableau 3 et les résultats des calculs statistiques dans le tableau 4. Les analyses au DR-X et au MEB sont présentées dans les figures 5 et 6.

La récupération maximum de magnésium, soit 85.87%, se trouve à une température de 725°C et pour un débit de gaz de 1l/min. La température a un effet significatif sur la récupération de magnésium (p: 0.0026) ainsi que le débit (p: 0.0315). On remarque que le taux de récupération du magnésium entre 725°C et 750°C n'est pas significativement différent (p: 0.1866 - résultat non présenté). Ceci est surprenant puisque dans l'article de (Kanari et Gaballah. 1999)¹¹ les auteurs parlent d'une diminution de la récupération du magnésium au-delà de 725°C, apparemment due au chlorure de magnésium fondue qui ferait office de barrière diffusive vis-à-vis du chlore. Une des explications possibles est que, le MgCl₂ étant en phase liquide, la chloruration se fasse en bain fondu. Dans ce cas, un des chlorures présents ferait office de chlorureur tel le chlorure de fer ou d'aluminium (Djona 1994)¹⁴, le chlorure de calcium ou même celui de magnésium (Kroll 1952; Ficara 1996)^{31, 32}. Des essais complémentaires seront nécessaires pour vérifier ces hypothèses.

D'après les études statistiques, l'influence de la température est prépondérante sur le taux de récupération du calcium ($p < 0.0001$) et du titane ($p: 0.0036$) avec pour effet de l'augmenter. Elle a aussi une influence dominante sur la récupération du manganèse ($p < 0.0001$), de l'aluminium ($p: 0.0103$), de la silice ($p < 0.0001$), du fer ($p < 0.0001$) et du chrome ($p < 0.0001$), ce dernier étant également sensible au débit gazeux ($p: 0.0326$). Dans le cas de ces métaux, le taux de récupération diminue avec l'augmentation de la température.

La disparition du fer, du chrome et de l'aluminium est explicable par le fait que ceux-ci se volatilisent aux températures de réactions (tableau 1). La formation de chlorure de magnésium étant exothermique, celle-ci peut permettre à certains autres chlorures de se volatiliser (Kanari et al. 1998; Kanari et Gaballah 1999)^{9, 11}. La présence de silice et de titane ou la disparition du manganèse peut peut-être s'expliquer par la formation de divers chlorures binaires complexes de formes $MxFyClz$ (Menad et al. 1999)³³ ou bien $MxAlyClz$ (Murase et al. 1998)³⁴. Ces chlorures complexes se volatilisent plus facilement que les chlorures simples correspondant et peuvent soit s'échapper ou bien rester pris dans le bain de chlorure tels que proposé dans le brevet de Gravey et coll. (1980)³⁵.

D'après ce qui précède, il pourrait être intéressant de travailler aux alentours de 750°C. Le taux de récupération du magnésium est aux alentours de 80% et ceux des autres métaux sont faibles, essentiellement dus à la volatilisation. De même, l'influence des débits étant moins importantes, garder celui-ci le plus faible possible tout en restant indépendant du transfert de masse semble le plus économique.

Kipouros et Sadoway (2001)³⁶ donnent la teneur en certaines impuretés acceptable pour un bain électrolytique de production de Mg métal: Fe à 0.005%, Ti à 0.005%, Mn à 0.1%, MgO à 0.2%, et H₂O à 0.1%. Bien que le mode de récupération par solubilisation ne permette pas d'établir la

teneur en eau, le tableau 3 permet de voir que le niveau des impuretés est faible dans la solution saline avec des traces de fer et des teneurs en titane et en manganèse à 0.07mg/g et 0.3mg/g respectivement. Des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer la pureté du chlorure de magnésium produit.

Les données du DR-X (fig 5) nous permettent de voir que la phase de chlorure de magnésium (avant filtration) est très importante puisqu'elle cache le signal des autres phases, seulement visibles dans le résidu après solubilisation dans l'eau et filtration. Les phases rencontrées au MEB/sonde EDS (figure 6) ont été mises en correspondance avec les spectres du DR-X. Ainsi les phases A et B, riches en Mg, Si et O, semblent être de l'enstatite ($MgSiO_3$) et de la forstérite (Mg_2SiO_4). La phase C, riche en Si et O, correspond à du quartz. La phase D, riche en Mg, Cl et O, correspond à du chlorure de magnésium hydraté, l'échantillon ayant été en contact avec de l'air au moment du montage. La phase E correspond à une phase riche en Ca, Al, Mg, Si et O qui semble être un silicate magnésien de type diopside et a une signature peu visible au DR-X. La phase X est un oxyde complexe, contenant du magnésium, de l'aluminium, du chrome et du fer.

Le spectre après filtration montre un important bruit de fond correspondant à des phases amorphes. Sur l'image MEB (3) de la figure 6, la partie centrale "A" est entourée de deux zones "C", une plus définie et une plus diffuse. Cette image a été interprétée comme un nucléus de silicate magnésien résiduel, entourée de silice. La partie siliceuse montrerait le gradient d'attaque par l'agent chlorurant avec une zone plus cristallisée proche du centre et une zone extérieure amorphe correspondant à la zone d'échange de magnésium.

L'apparition de l'enstatite dans les échantillons post-réactions pose la question de sa formation: est-elle apparue après la carbochloruration, comme sous produit de la carbochloruration de

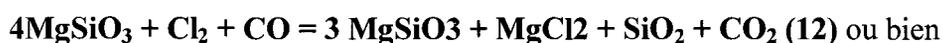
l'enstatite, ou bien s'est elle formée au cours de la carbochloruration profitant de la forte exothermicité de cette réaction?

Si on compare les résultats DR-X et MEB avec les équations dans Ishii et al (Ishii et al. 1974)³⁷ et Kanari⁹ et al. (1998), on peut revoir les équations (7) à (10). Ainsi la brucite perd son eau de structure entre 300°C et 400°C (Cyr 1991)²³ suivant l'équation $\text{Mg(OH)}_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$.

L'équation (10) devient alors:



Tandis que les équations (7) et (8) deviennent alors:



Les équations (11) et (12) sont adaptées de Ishii³⁷ et al. (1974)

L'équation (11) semble bien représenter ce qui se passe au niveau de la carbochloruration de la forstérite mais implique que les noyaux d'enstatite ont été formés par carbochloruration de la forstérite. Par contre l'équation (12) tendrait à dire que l'enstatite est déjà formée mais n'est pas complètement réagit, tandis que l'équation (13) indiquerait une réaction complète de l'enstatite.

Au regard des images MEB, aucune hypothèse n'est confirmée ou infirmée, il reste des grains d'enstatite et de forstérite non réagit, certains des grains sont composés d'un noyau de forstérite entouré de silice et nous retrouvons en certains point de la silice et du chlorure de magnésium mélangés. Cependant la figure 4 nous montre la présence de serpentine non décomposée en début de carbochloruration. Ce restant se décompose en même temps que l'échantillon se chlorure. Ce qui pourrait expliquer la présence de forstérite non réagit bien que d'après Kanari⁹ et al. (1998) cette présence est due à une carbochloruration incomplète.

Ces considérations sont importantes car elles peuvent déterminer si le magnésium restant dans le résidu post-carbochloruration est récupérable ou non.

Variations du temps de réactions.

Les conditions de température et débit ont été déterminées lors des essais précédents et sont température: 725°C et débit: 1 l/min. Les résultats sont présentés dans la figure 7.

Le taux de récupération du magnésium est significativement plus bas (55%) pour 15 min. Le taux de récupération du magnésium est équivalent pour les durées 30, 60 et 90 min avec une valeur proche de 75%. Le maximum de récupération, soit 85%, est observé sur la durée de 120 min.

La différence importante de récupération entre 15 et 30 min peut-être expliquée par le fait que la réaction n'est pas complète, que ce soit parce que la serpentine n'est pas complètement deshydroxylée ou parce que, techniquement, le débit ne s'est pas stabilisé. Cependant l'augmentation observée pour 120 min n'est pas statistiquement significative, ce qui voudrait dire que le taux de récupération entre 30 et 120 min est équivalent. L'hypothèse précédente d'une chloruration en bain fondue pourrait expliquer la rapidité de la réaction, puisque les grains de silicates de magnésium se retrouveraient entourés d'un bain chlorurant. Il pourrait s'agir également de l'effet de catalyse, évoquée plus haut, soit par le FeCl_3 ou bien par une autre phase. Encore une fois des essais complémentaires seraient nécessaires.

Sachant l'importance du temps dans le coût d'un procédé métallurgique, une durée de réaction de l'ordre de la demi-heure pourrait faire une différence importante dans le prix de production. Des études techno-économiques ultérieures seraient nécessaires pour confirmer ces résultats.

CONCLUSION

Dans cette étude, une carbochloruration du résidu d'extraction d'amiante blanche a été mise en place afin d'en extraire le magnésium sous forme de chlorure. L'intérêt de cette étude est de pouvoir établir un processus industriel, avec la possibilité de produire le $MgCl_2$ sous forme liquide afin d'en faciliter l'extraction à partir du réacteur.

Différentes conditions de température et de débit ont été testées pour évaluer la récupération maximale de magnésium. D'excellents résultats ont été obtenus pour une température de $725^\circ C$ et un débit total de $1\text{l}/\text{min}$ avec un taux moyen de 85% et le taux de récupération ne diminue pas significativement après $725^\circ C$. Deux possibilités pour expliquer cela: la chloruration se fait en réalité dans un bain de $MgCl_2$ avec échange de chlore avec des phases comme le $CaCl_2$ ou le $NaCl$ ou encore l'existence d'un effet de catalyse par une phase comme le $FeCl_3$. Des études complémentaires sont nécessaires pour vérifier ces hypothèses.

La teneur en impuretés de la solution saline, obtenue par solubilisation des chlorures après réaction, est faible mais des études complémentaires seraient nécessaires pour confirmer que le chlorure de magnésium produit dans un réacteur industriel adéquat serait lui-aussi libre d'impuretés.

La production de $MgCl_2$ à $750^\circ C$ pourrait être intéressante puisqu'à cette température le chlorure de magnésium est liquide et que le taux de récupération des autres métaux est faible.

Le taux de récupération du magnésium entre 30 et 120 min n'est pas significativement différent au niveau statistique. Encore une fois la possibilité d'une catalyse est envisagée. Cependant cela ouvre la possibilité d'effectuer la réaction à l'échelle industrielle sur une durée économiquement intéressante.

Des expériences supplémentaires seront nécessaires afin de vérifier les hypothèses émises dans cet article. Mais ces premiers essais ouvrent une possibilité intéressante pour la production de magnésium métal via le chlorure de magnésium produit par carbochloruration de serpentine.

Remerciements

Des remerciements au centre INRS-ETE et aux techniciens du centre, un remerciement particulier à Myriam Chartier pour son aide au laboratoire, à Marc Greendale pour ses réponses ainsi qu'à Jean Frenette de l'Université Laval. Les auteurs tiennent aussi à remercier le CRSNG du Canada (Subvention Découverte Guy Mercier) qui a contribué financièrement au projet.

Références

1. Borde, Valérie. 2005. Le Grand Recyclage. *L'Actualité - Geographica*: 13-18.
2. Habashi, F. 2002. Textbook of Pyrometallurgy, 592p. Sainte-Foy, Quebec, Canada: Métallurgie Extractive Quebec.
3. Gennari, F. C., A. E. Bohé, et D. M. Pasquevich. 1997. Effect of the reaction temperature on the chlorination of a Fe₂O₃-TiO₂-C mixture. *Thermochimica Acta* 302, no. 1-2: 53-61.
4. Manukyan, N. V., et V. H. Martirosyan. 2003. Investigation of the chlorination mechanism of metal oxides by chlorine. *Journal of Materials Processing Technology* 142: 145-51.
5. Gamboa, J. A. , A. E. Bohé, et D. M. Pasquevich. 1999. Carbochlorination of TiO₂. *Thermochimica Acta* 334: 131-39.
6. Ojeda, M. W., J. B. Rivarola, et O. D. Quiroga. 2002. Study on chlorination of molybdenum trioxide mixed with carbon black. *Minerals Engineering* 15: 585-91.
7. Korshunov, B. G. 1992. Application and potential uses of chlorination methods in metallurgy of non-common metals. *Metallurgical Review of MMIJ* 8, no. 2: 1-29.
8. Esquivel, M. R., A. E. Bohé, et D. M. Pasquevich. 2003. Carbochlorination of samarium sesquioxide. *Thermochimica Acta* 403: 207-18.
9. Kanari, N., N. Menad, et I. Gaballah. 1998. Some aspects of the reactivity of olivine and serpentine towards different chlorinating gas mixtures. *Thermochimica Acta* 319: 97-104.
10. Roine, A. 2002. Outkumpu HSC Chemistry For Windows. *Chemical Reaction and Equilibrium software with extensive Thermochemical Database*. 5.1 ed. Finland: Outkumpu Research.
11. Kanari, N., et I. Gaballah. 1999. Chlorination and carbochlorination of Magnesium Oxide. *Metallurgical and Materials Transactions B* 30, no. B: 383-91.
12. Kroll, W. J. 1952. Chlorine Metallurgy. *Metal Industry*. Louis Cassier Company Ltd ed., 306-7-311. Birmingham: Beresford, L.G.
13. Hampden Data Services LtdCRC HandBook of Chemistry and Physics on CD-ROM. 0.9 2002 ed. David R.Lide, Editor-in-chief. CRC Press.
14. Djona, M. 1994. *Nouveau procédé pour la récupération de Co, Ni, Mo, V a partir des catalyseurs usés*. Thèse de Doctorat . Nancy, France: INPL.
15. Menad, N., N. Kanari, et Gaballah I. 1997. Kinetics of chlorination and carbochlorination of lead sulfate. *Thermochimica Acta* 306: 61-67.

16. Yang, F., et V. Hlavacek. 1999. Kinetic study of chlorination of niobium (V) oxide with chlorine and carbon monoxide. *Powder Technology* 102, no. 2: 177-83.
17. Bergeron, M., et M. Richer-Lafleche, inventors. 19 August 2004. "A method for increasing the chrome to iron ratio of chromites products." Ressources Minières pro-or inc., assignee. WO 2004070066.
18. Yang, F., et V. Hlavacek. 1999. Carbochlorination of tantalum and niobium oxides: Thermodynamic simulation and kinetic modeling. *AIChE Journal* 45, no. 03: 581-89.
19. Del C. Ruiz M., J. A. Gonzalez, et Rivarola. 1996. Carbochlorination of argentinian tantalum-columbites. *Canadian Metallurgical Quarterly* 36, no. 02: 103-10.
20. SAS Institute Inc. 2002. JMP User's and Introductory Guide, version 5.0. Cary, NC, USA: SAS Institute, Inc.
21. Wicks, F. J. 1979. mineralogie, Chimie et cristallographie de l'amiante chrysotile. *Techniques de détermination minéralogique de l'amiante*, 41-88. Cours Intensifs, Québec: Association Mineralogique du Canada .
22. Nadeau, R., Chimiste, Professeur de minéralurgie. 1986. L'Amiante. Grammatika ed., 214 p. Québec: Grammatika Inc.
23. Cyr, Johanne. 1991. *Caractérisation minéralogique et géochimique des rejets miniers de l'amiante-chrysotile et leur mise en végétation*. Thèse de Doctorat , 79p. Québec: Université Laval.
24. Brindley, G. W., et G. Brown. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. 495p. London: Mineralogy Society.
25. Dutrizac, J. E., T. T Chen, et C. W. White. 2000. Fundamentals of serpentine leaching in hydrochloric acid media. *Magnesium Technology 2000*, Kaplan, H.I./Hryn, J.N./Clow, B.B. 41-51. Minerals, Metals and Materials Society, USA: TMS.
26. Nagamori, M., A. J. Plumpton, et R. Le Houiller. 1980. The activation of magnesia in serpentine by calcination and the chemical utilization of asbestos tailings - a review. *Canadian Industrial Minerals* 73, no. 824: 144-56.
27. Cleveland, C. J. 2007. "Geology of Asbestos." Web page, [accessed 16 May 2007]. Disponible sur http://www.eoearth.org/article/Geology_of_asbestos.
28. Wunder, B., et W. Schreyer. 1997. Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH). *Lithos* 41: 213-27.
29. Crummett, C. D. 2005. *Examination of the Thermal decomposition of chrysotile*. USA: University of Maryland.

30. Cattaneo, A. , A. F. Gualtieri, et G. Artioli. 2003. Kinetic study of the dehydroxylation of chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD. *Phys. Chem. Minerals* 30: 177-83.
31. Kroll, W. J. 1952. Chlorine Metallurgy. *Metal Industry*. Louis Cassier Company ltd ed., 243-45. Birmingham: Beresford, L.G.
32. Ficara, P. 1996. *The Production of anhydrous MgCl₂*. These de Doctorat . Montréal: University McGill.
33. Menad, N., N. Kanari, E. Allain, et I. Gaballah. 1999. Thermal treatments of industrial wastes in controlled atmospheres for the elimination of As, Hg, Cd, Se and the concentration of Pb, Cu and Zn. *Resources, Conservation and Recycling* 25: 233-54.
34. Murase, K., K. Nishikawa, T. Ozaki, K. Machida, G. Adachi, et T. Suda. 1998. Recovery of vanadium, nickel and magnesium from fly ash of bitumen-in-water emulsion by chlorination and chemical transport. *Journal of Alloys and Compounds* 264: 151-56.
35. Gravey, G., J. LeGoff, et C. Gonin, inventors. 1980. "Process for the preparation of anhydrous metallic chlorides from waste catalysts." *Metaux Speciaux*, assignee. US 4.182.747.
36. Kipouros, G. J., et D. R. Sadoway. 2001. A thermochemical analysis of the production of anhydrous MgCl₂. *Journal of Light Metals* 1: 111-17.
37. Ishii, T., R. Furuichi, et Y. Kobayashi. 1974. Thermoanalytical study on the chlorination of magnesium-containing ores: an application of a simple gas-flow differential thermal analysis technique. *Thermochimica Acta* 9: 39-53.

Tableau 1 Point de fusion et ébullition pour différents chlorures.

| | <i>Fusion (°C)</i> | <i>Ébullition (°C)</i> | | <i>Fusion (°C)</i> | <i>Ébullition (°C)</i> |
|-------------------------|--------------------|------------------------|-------------------------|--------------------|------------------------|
| AlCl₃ | 192.6 | 447 | MnCl₂ | 650 | 1190 |
| CaCl₂ | 775 | 1935.5 | NaCl | 800.7 | 1465 |
| CrCl₃ | 1152 | 1300 | NiCl₂ | 1031 | (?) |
| CrCl₄ | - 28 | 157 | PbCl₂ | 501 | 951 |
| FeCl₂ | 677 | 1023 | SiCl₄ | -68.74 | 57.65 |
| FeCl₃ | 304 | 316 | TiCl₂ | 1035 | 1500 |
| KCl | 771 | 1477 | TiCl₄ | -24.12 | 136.45 |
| MgCl₂ | 714 | 1412 | | | |

Tableau 2 Elements majeurs et traces de la serpentine de la Mine Nationale

| Élément - Oxyde | Teneur | Unité | Élément | Teneur | Unité – |
|--------------------------------------|---------------|--------------|----------------|---------------|----------------|
| Al ₂ O ₃ | 0.70 | % | As | < 79.1 | mg/kg |
| CaO | 0.33 | % | Ba | 22.7 | mg/kg |
| Fe ₂ O ₃ T | 10.5 | % | Cd | < 26.4 | mg/kg |
| K ₂ O | 0.26 | % | S | 1000 | mg/kg |
| MgO | 35.0 | % | Cu | 196.4 | mg/kg |
| NiO | 0.33 | % | MnO | 821.7 | mg/kg |
| Na ₂ O | 0.04 | % | Sc | 5.08 | mg/kg |
| P ₂ O ₅ | < 0.033 | % | Sr | 6.60 | mg/kg |
| Cr ₂ O ₃ | 0.42 | % | Zn | 86.8 | mg/kg |
| SiO ₂ | 33.5 | % | Y | < 2.6 | mg/kg |
| TiO ₂ | 0.021 | % | Zr | 10.5 | mg/kg |
| PAF | 14.64 | % | Pb | < 65.9 | mg/kg |
| Total | | | | | |
| majeur, traces, pertes au feu | | | 95.8% | | |

Tableau 3 Teneur en mg/g et pourcentage de récupération pour chaque serie d'essais, sur 120 min.

| | | 600B | 600H | 675B | 675H | 725B | 725H | 750B | 750H |
|-----------|------|----------------|---------------|----------------|---------------|-----------------------|----------------|----------------|-------------|
| Mg | mg/g | 181.23 ± 10.34 | 161.01 ± 6.30 | 194.99 ± 12.46 | 175.89 ± 7.76 | 198.34 ± 12.68 | 202.25 ± 13.90 | 165.07 ± 43.04 | 132.38 |
| | % | 81.22 ± 2.12 | 74.65 ± 0.78 | 77.80 ± 1.82 | 75.06 ± 2.17 | 85.87 ± 5.69 | 83.25 ± 3.81 | 83.26 ± 0.39± | 82.10 |
| Al | mg/g | 0.07 ± 0.01 | 0.02 ± 0.00 | 0.02 ± 0.01 | 0.03 ± 0.01 | 0.02 ± 0.00 | 0.02 ± 0.02 | 0.00 ± 0.01 | 0.01 |
| | % | 1.64 ± 0.38 | 0.49 ± 0.12 | 0.46 ± 0.14 | 0.72 ± 0.28 | 0.56 ± 0.09 | 0.65 ± 0.44 | 0.11 ± 0.53 | 0.39 |
| Si | mg/g | 4.07 ± 0.39 | 2.83 ± 0.95 | 1.19 ± 0.23 | 1.33 ± 0.05 | 1.02 ± 0.05 | 1.03 ± 0.09 | 0.00 ± 0.10 | 0.61 |
| | % | 2.32 ± 0.17 | 1.67 ± 0.57 | 0.56 ± 0.08 | 0.67 ± 0.06 | 0.53 ± 0.08 | 0.50 ± 0.04 | 0.00 ± 0.00 | 0.45 |
| Ca | mg/g | 0.74 ± 0.05 | 0.58 ± 0.04 | 0.64 ± 0.03 | 0.59 ± 0.02 | 0.79 ± 0.05 | 0.81 ± 0.04 | 0.62 ± 0.14 | 0.51 |
| | % | 34.66 ± 1.99 | 28.07 ± 2.29 | 40.14 ± 1.09 | 39.00 ± 1.40 | 53.13 ± 3.26 | 52.26 ± 2.55 | 48.05 ± 3.69 | 49.06 |
| Ti | mg/g | 0.01 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.01 ± 0.01 | 0.01 ± 0.01 | 0.07 ± 0.05 | 0.02 ± 0.03 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 |
| | % | 0.11 ± 0.04 | 0.00 ± 0.00 | 0.08 ± 0.09 | 0.17 ± 0.16 | 0.90 ± 0.67 | 0.25 ± 0.40 | 0.00 ± 0.05 | 0.00 |
| Mn | mg/g | 0.56 ± 0.03 | 0.47 ± 0.03 | 0.57 ± 0.02 | 0.50 ± 0.07 | 0.30 ± 0.03 | 0.28 ± 0.11 | 0.03 ± 0.03 | 0.00 |
| | % | 74.18 ± 2.35 | 64.84 ± 5.74 | 71.06 ± 0.58 | 65.76 ± 6.56 | 40.08 ± 6.07 | 36.10 ± 13.66 | 5.59 ± 7.49 | 0.09 |
| Fe | mg/g | 2.74 ± 0.43 | 1.16 ± 1.20 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.05 | 0.00 |
| | % | 4.31 ± 0.44 | 1.92 ± 1.98 | 0.00 ± 0.03 | 0.00 ± 0.01 | 0.00 ± 0.04 | 0.00 ± 0.10 | 0.00 ± 0.09 | 0.00 |
| Cr | mg/g | 0.04 ± 0.01 | 0.02 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.00 | 0.00 ± 0.06 | 0.00 |
| | % | 2.93 ± 0.79 | 1.35 ± 0.33 | 0.00 ± 0.05 | 0.00 ± 0.02 | 0.00 ± 0.09 | 0.00 ± 0.26 | 0.00 ± 0.20 | 0.00 |

Nomenclature: Température – débit – durée, B: bas débit soit 1L/min, H: haut débit soit 1.2L/min. Expériences en triplicata sauf pour la dernière série. La série en gras correspond aux conditions optimales.

Tableau 4 Résultats de l'analyse statistique ANOVA multiple.

| T°C | %Mg | %Al | %Si | %Ca | %Ti | %Mn | %Fe | %Cr |
|--------------------|--------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|---------|
| 600 | 77.94 | 1.07 | 1.99 | 31.36 | 0.06 | 69.51 | 3.17 | 2.14 |
| 675 | 76.43 | 0.59 | 0.62 | 39.57 | 0.13 | 68.41 | ≈ 0.00 | ≈ 0.00 |
| 725 | 85.56 | 0.61 | 0.51 | 52.69 | 0.59 | 38.09 | ≈ 0.00 | ≈ 0.00 |
| 750 | 81.83 | 0.22 | 0.3 | 47.64 | 0 | 3.37 | 0 | 0 |
| p | 0.0026 | 0.0103 | <0.0001 | <0.0001 | 0.0036 | <0.0001 | <0.0001 | <0.0001 |
| D.Tot l/min | | | | | | | | |
| 1 | 81.95 | 0.72 | 0.92 | 43.97 | 0.27 | 47.96 | 1.05 | 0.71 |
| 1.2 | 78.43 | 0.52 | 0.79 | 41.67 | 0.08 | 41.73 | 0.41 | 0.27 |
| p | 0.0315 | 0.2498 | 0.3086 | 0.1005 | 0.1544 | 0.1084 | 0.0689 | 0.0326 |

Liste des figures

- Fig. 1.** Énergie libre standard en fonction de la température pour différentes réactions de chlorurations et carbochlorurations.
- Fig. 2.** Montage du chlorurateur. 1) unite des mélanges gazeux, 2) unité chauffante à four non-rotatif, 3) tube résistant à haute température, 4) bain neutralisant des gaz: eau, 5) bain neutralisant des gaz: soude, 6) gaz de rejets neutralisés.
- Fig. 3.** Photos MEB des particules de serpentine. Les Phases (données EDS) ayant la même composition portent la même lettre de désignation: – A: Mg, Si, O – B: Fe, O – C: Cr, O – D: Mg, Al, Si O – E: Mg, O – Q: dépression riche en Si et O – R: résine carbonée – P: contamination en Pb.
- Fig. 4.** DR-X des résidus de serpentine après chauffage.
- Fig. 5.** Spectres DR-X des échantillons post-réactions.
- Fig. 6.** Photos MEB post-réaction – 1) avant filtration, 2) et 3) après filtration - A: Mg, Si, O – B: Mg, Si, O – C: Si, O – D: Mg, Cl, O – E: Mg, Si, Ca, O – X: oxyde complexe – Pb: contamination en Pb.
- Fig. 7.** Pourcentage de recuperations de magnesium en fonction du temps de reaction. De différentes lettres indiquent une différence significative entre les taux de récupération.

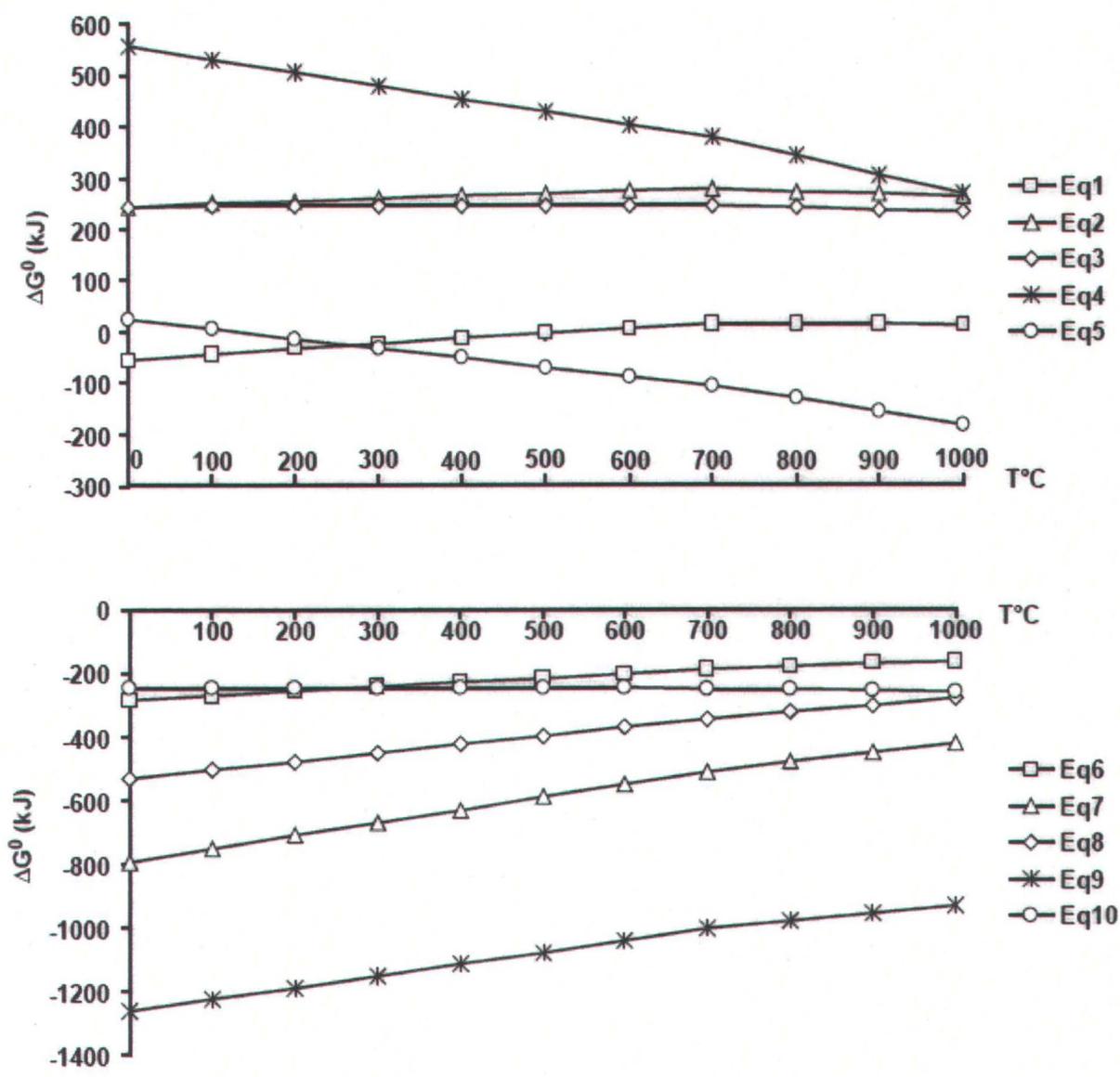
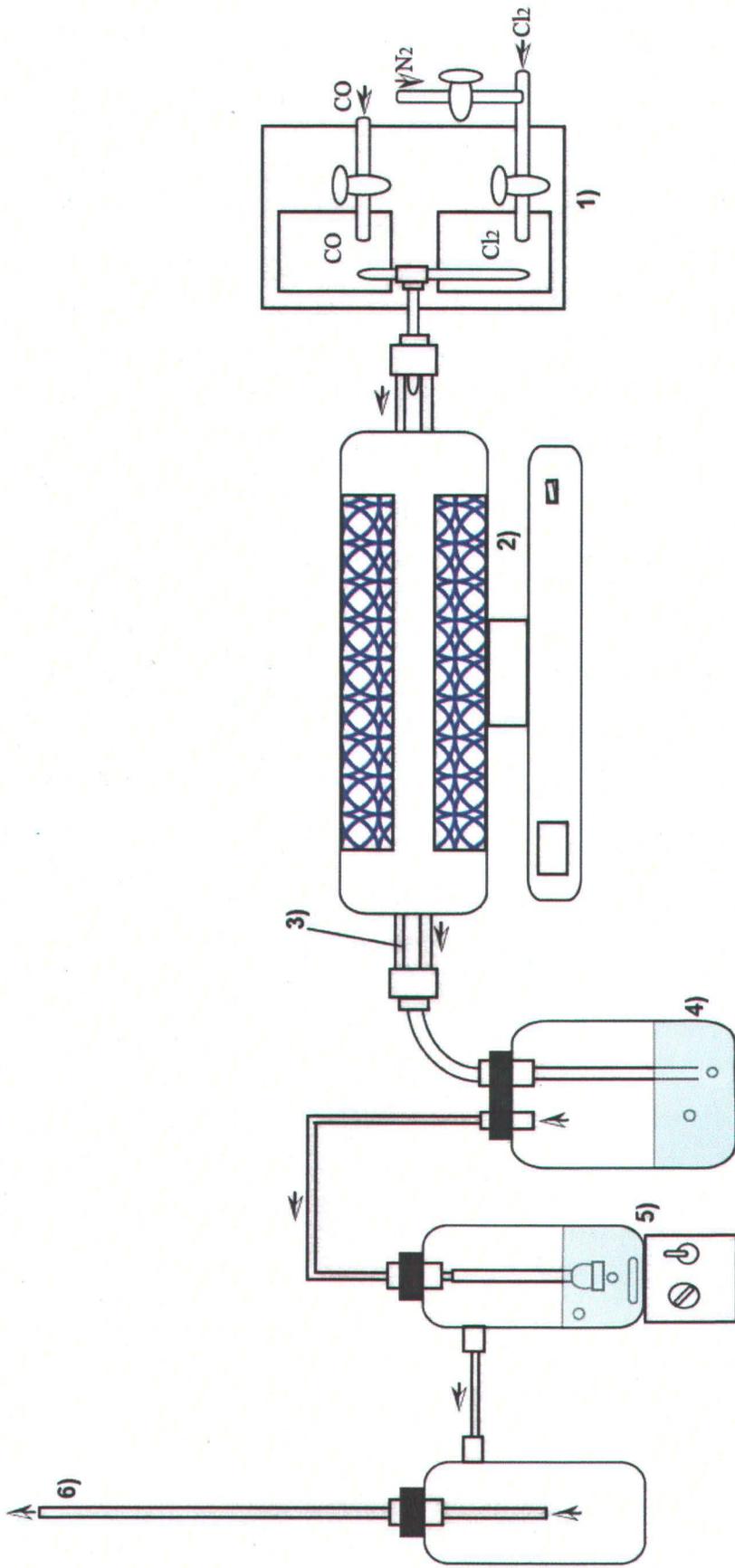


Fig 1



1
2

Fig 2

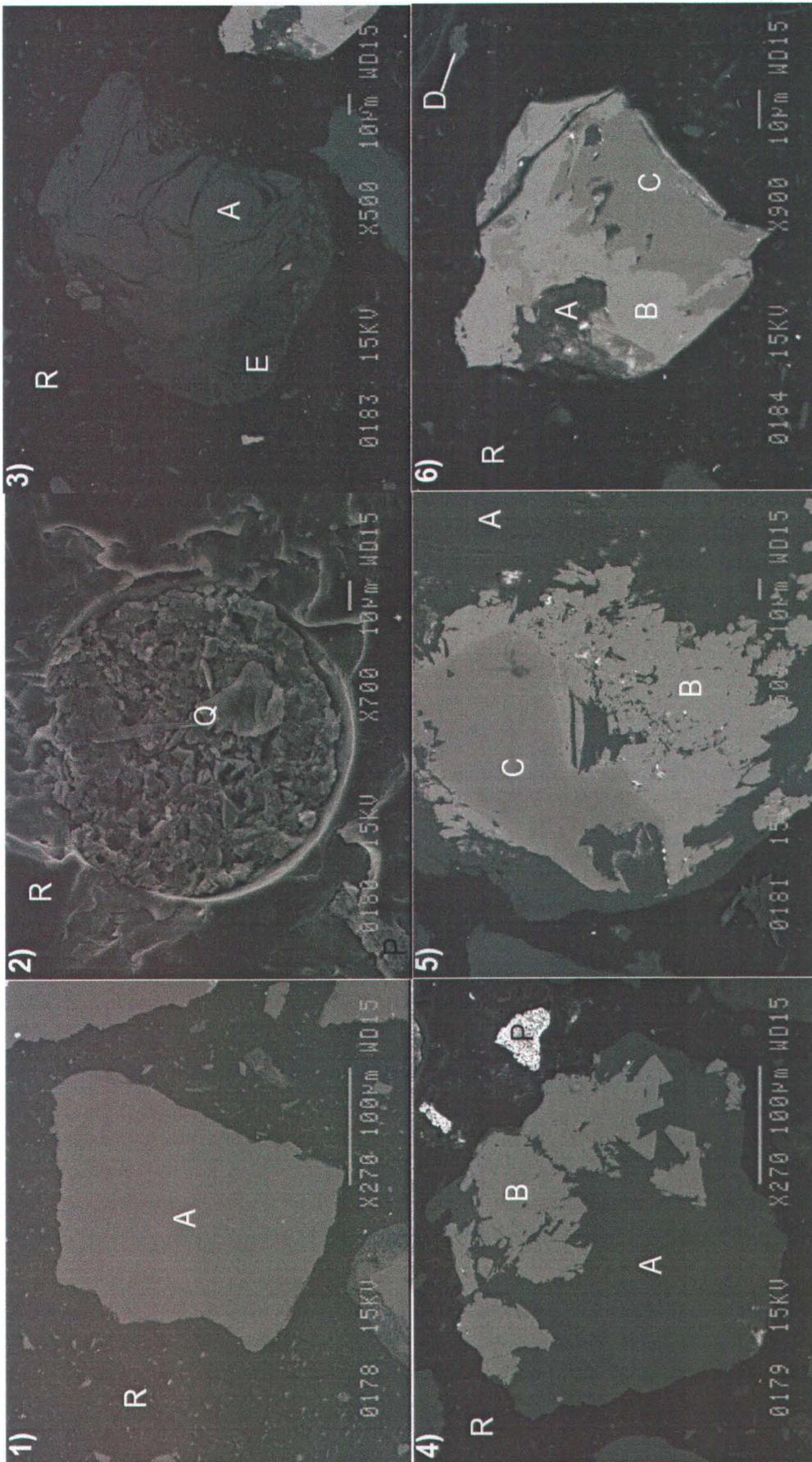
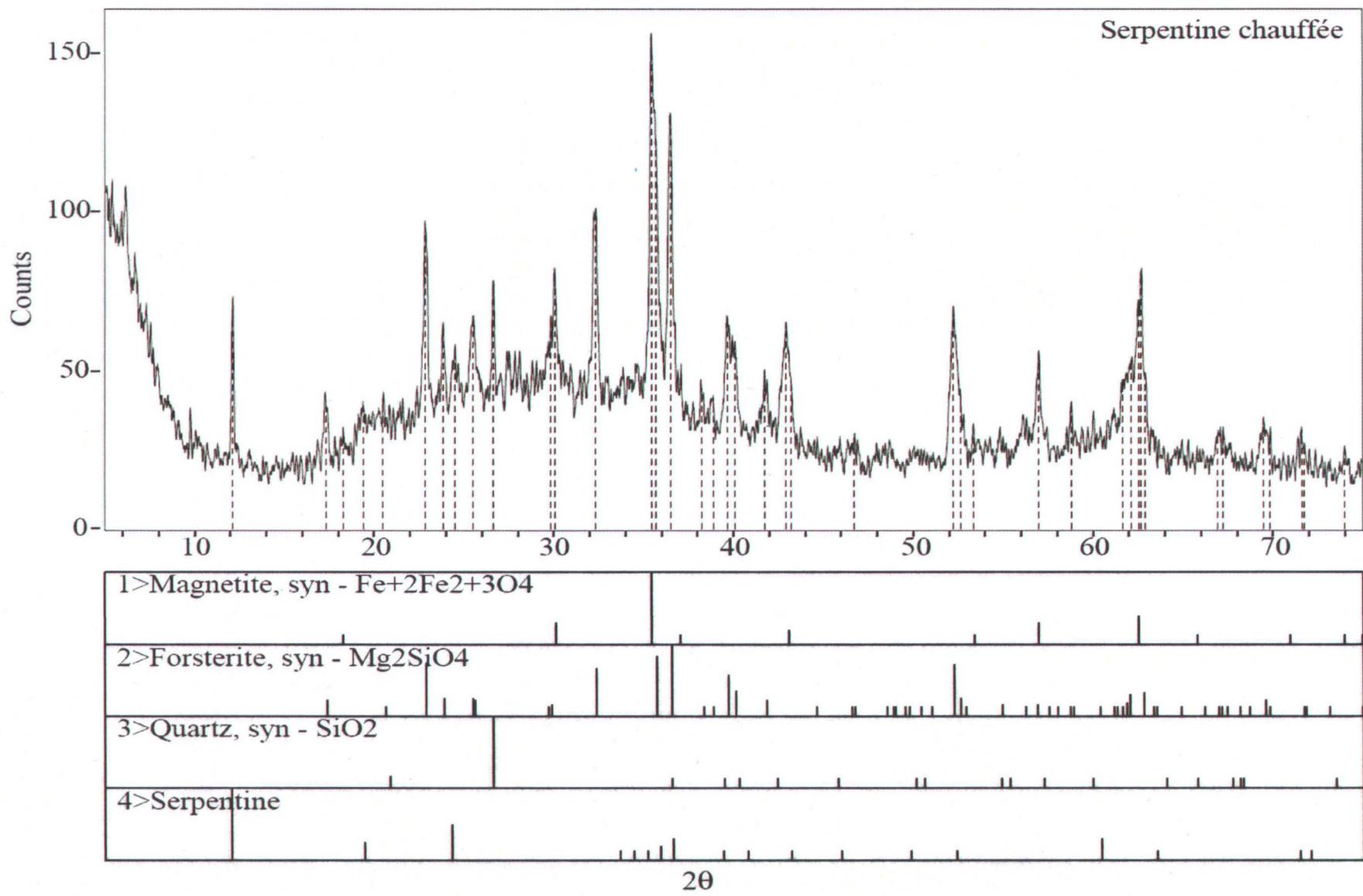


Fig 3

3
4



5

6

Fig 4

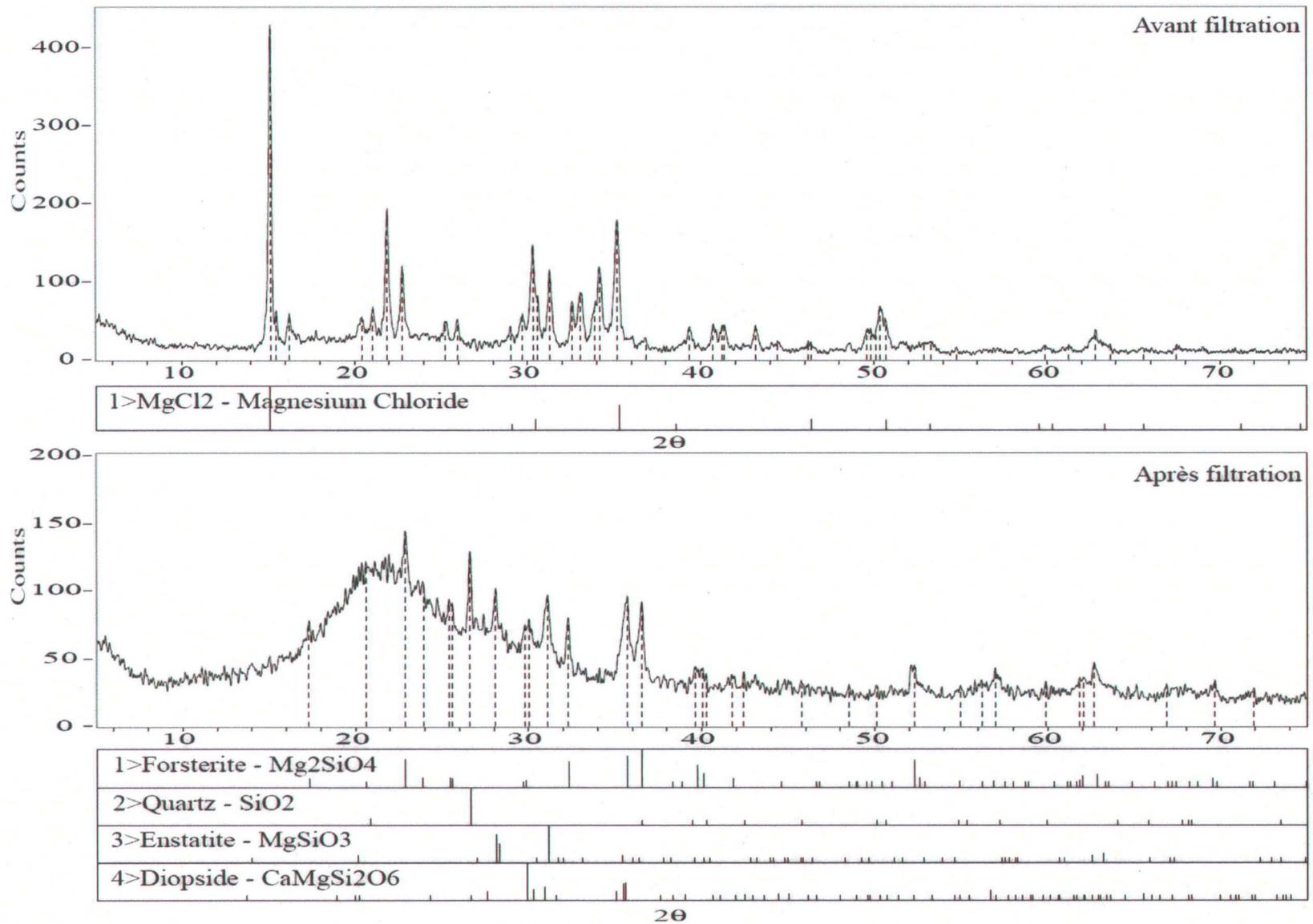


Fig 5

7
8

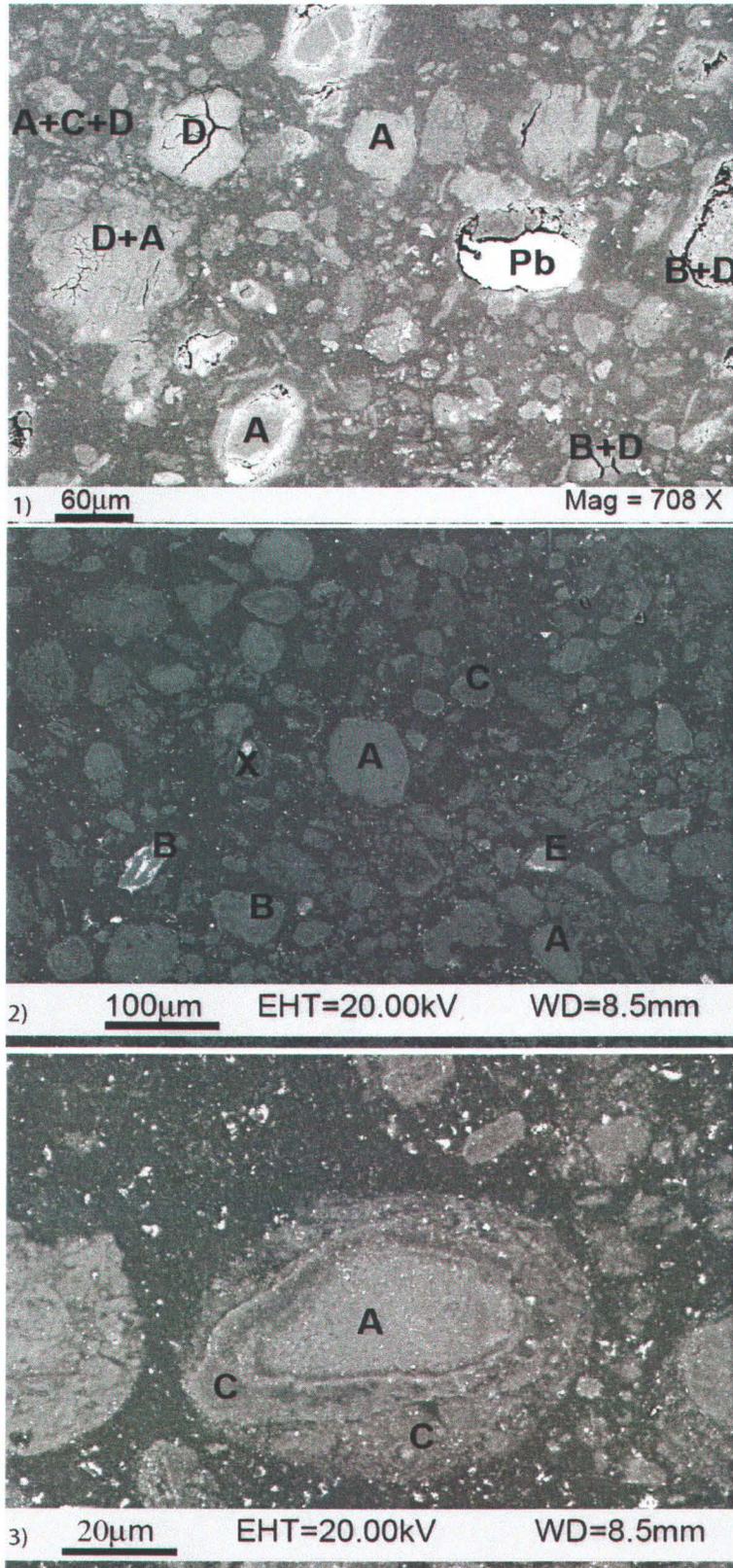


Fig 6

9
10

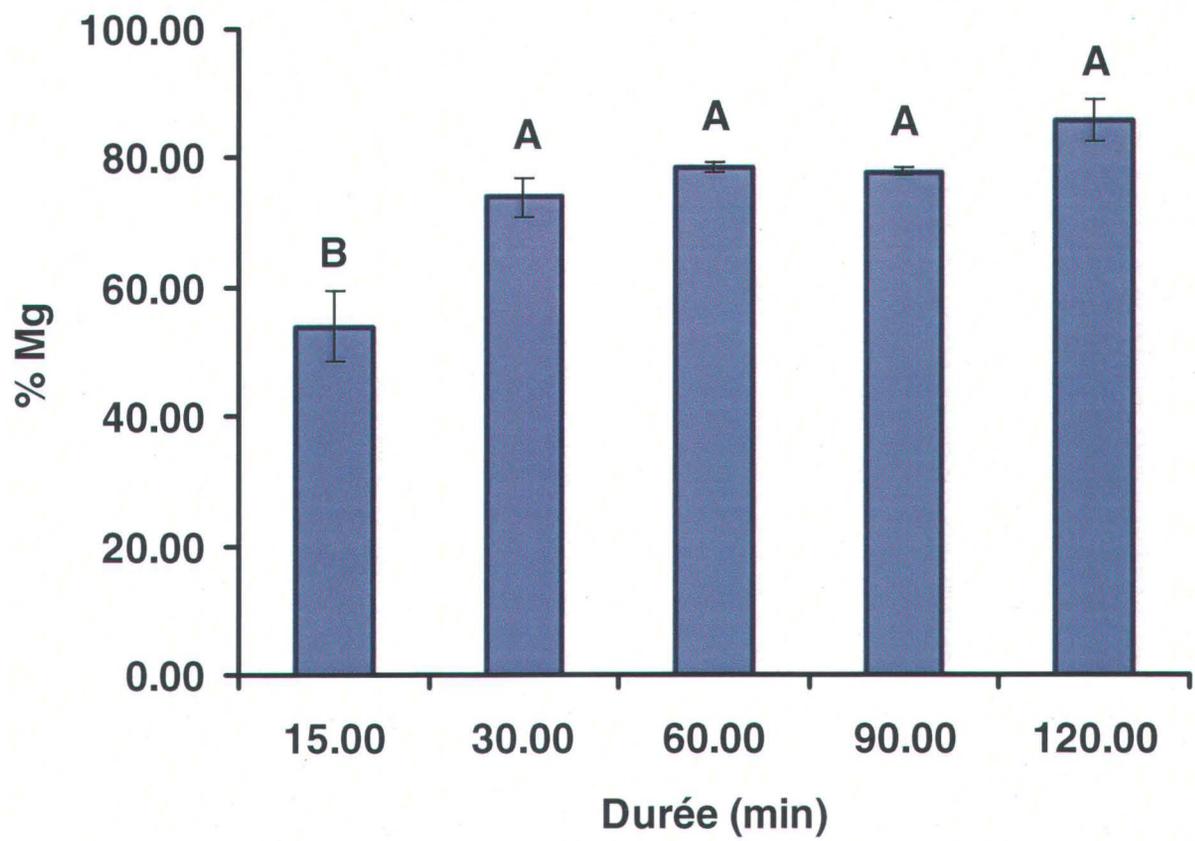


Fig 7

Annexe 8

1 **ARTICLE 2 (EN TRADUCITON)**

2

3

4

Carbochloruration des résidus d'extraction d'amiante blanche –

5

Analyse de la pureté, influence de la granulométrie et effet de catalyse.

6

7

8

Emmanuelle Cecchi, Guy Mercier*, Mario Bergeron

9

10

11

Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau Terre et Environnement),

12

Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9

13

téléphone: (418) 654-2633, Fax: (418) 654-2600, adresse e-mail: guy.mercier@ete.inrs.ca

14

15

16

*auteur correspondant

17

18

Novembre 2007

19 **Résumé**

20 Cet article étudie à l'échelle du laboratoire la production de chlorure de magnésium à partir de
21 silicates de magnésium. Il fait suite à un article présentant la carbochloruration des résidus
22 d'extraction d'amiante chrysotile. L'alimentation a été soumise à une réaction de
23 carbochloruration à sec dans un four non-rotatif avec passages de mélanges de gaz chlorurant et
24 réducteur. Les produits de réactions ont été caractérisés par DR-X et MEB avec sonde EDS. Des
25 analyses chimiques quantitatives ont été effectuées par ICP-AES. Les aspects suivants ont été
26 étudiés: la pureté du $MgCl_2$ produit, la variation de l'alimentation, l'impact de la granulométrie et
27 l'effet de catalyse. Les résultats obtenus ont montré que la teneur en élément chimique, autre que
28 Mg et Cl, dans le $MgCl_2$ produit était inexistante, bien que d'autres analyses seraient nécessaires
29 pour compléter sa caractérisation. Le taux de récupération de magnésium pour le chrysotile est
30 supérieur à ceux de la serpentine et de l'amphibole. La granulométrie semble être le facteur
31 dominant de la forte réactivité des échantillons. L'effet de catalyse par chlorure ferrique n'a pas
32 été observé dans les conditions présentées mais serait couvert par différents facteurs. La
33 déshydratation observée lors du préchauffage semble être un des facteurs importants pour la
34 réaction sur la serpentine de même que le type de silicate mis en réaction.

35

36

37 **Mots clefs**

38 Résidus miniers, carbochloruration, caractérisation, amphibole, granulométrie, phyllosilicates

39 INTRODUCTION

40 Dans un article précédent (Cecchi et al.), les résultats expérimentaux de la carbochloruration de
41 résidus de serpentine ont été rapportés. Les conditions optimales pour un échantillon de 1g de
42 serpentine broyée sont une température proche de 750°C, avec un débit total CO+Cl₂ de 1L/min
43 et une durée de 30 min. L'effet de la température après 750°C n'a pas été observée, il n'existe pas
44 de différence significative entre une réaction d'une demi-heure et une réaction de deux heures et
45 une fois le débit dépassant 0.8l/min, la réaction est indépendante des variations du débit (donc du
46 transfert de masse). La forte réactivité de ces résidus pourrait être attribuée à une catalyse par
47 l'une des phases minérales présentes. De même il restait à déterminer la pureté du chlorure de
48 magnésium produit lors de la carbochloruration.

49 Le présent article présente une analyse de la pureté du chlorure de magnésium, l'étude de la
50 variation de l'alimentation, l'effet de l'ajout d'un catalyseur ainsi que l'effet de la granulométrie
51 sur la réactivité.

52 Rappel sur le calcul de l'énergie libre standard de Gibbs d'une réaction ΔG^0 :

53 $\Delta G^0 = \Delta H^0 + T\Delta S^0 = -RT\ln K$ où ΔH^0 est l'enthalpie de la réaction, ΔS^0 est l'entropie de la
54 réaction, T est la température en kelvin, R est la constante des gaz parfait et où K est la constante
55 d'équilibre de la réaction. Si l'énergie libre est négative la réaction est spontanée et si elle est
56 positive la réaction ne l'est pas. Si ΔG^0 est nulle alors la réaction est à l'équilibre.

57 MATÉRIELS ET MÉTHODES

58 Les échantillons et les produits de réaction ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre à
59 rayons X D5000 Siemens opérant en réflexion théta-théta, muni d'une lampe au Cu de longueur
60 d'onde 1.5418 Å au laboratoire de l'Université Laval et à l'aide d'un Microscope Électronique à

61 Balayage (Zeiss EVO 50 XVP) muni d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectrometer) au
62 laboratoire de l'INRS-ETE. La composition en éléments majeurs et traces a été faite avec un ICP-
63 AES Perkin Elmer Optima 3000, après une fusion alcaline au Fluxeur Claisse (Fluxy Claisse) et
64 un calcul de perte au feu à 1050 °C. Le montage de carbochloruration, présenté sur la figure 1,
65 est constitué d'une unité d'apport des gaz, d'un four non rotatif (Tube Furnace 21100 -
66 Thermolyne), de tubes résistants aux hautes températures et de deux bains de neutralisations pour
67 les gaz de rejets. L'échantillon est mis dans une coupelle puis glissé dans un tube de Vicor® qui
68 se trouve alors au centre du four. La montée en température d'une durée de 30 min se fait sous
69 atmosphère d'azote. Une fois la température choisie atteinte, le flux d'azote est remplacé par un
70 mélange de chlore gazeux et d'un gaz carboné. La partie volatile est récupérée dans un bain de
71 NaOH tandis que la partie retenue dans la coupelle est récupérée pour analyse. À la fin de la
72 réaction, et afin d'éliminer toutes traces de chlorures, l'échantillon est refroidi sous azote pendant
73 30min. Une fois sorti, l'échantillon finit de sécher dans un dessiccateur puis il est pesé. Par la
74 suite, il est traité de la manière suivante: séparation par solubilisation des sels de chlores (Kanari
75 et al. 1999) dans de l'eau ultrapure avec agitation pour une demi-heure, filtration et récupération
76 de la phase solide qui est mise à séchée pour 24h à 105°C. Afin de pouvoir faire les analyses par
77 ICP-AES la phase soluble est complétée à 100ml avec de l'eau ultrapure et un mélange d'acide
78 HNO₃* (10ml) et HCl* (0.5ml). La phase solide, après avoir été séchée et pesée, subit une fusion
79 alcaline par Fluxeur Claisse. Une portion est gardée pour de possibles analyses au DR-X et au
80 MEB.

* reagent grade ACS

81 **Test de pureté du chlorure de magnésium.**

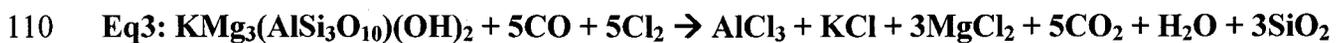
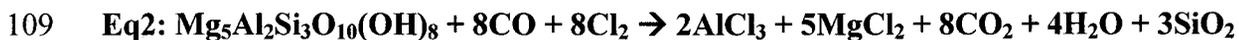
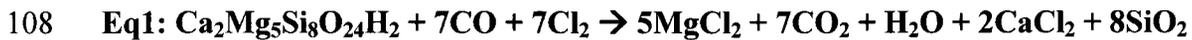
82 Afin de vérifier la qualité du chlorure produit lors des essais du premier article, des essais de
83 filtration ont été montés. Les conditions de réactions sont les suivantes: température de 800°C afin
84 de pouvoir récupérer tout chlorure liquide et en assurer la filtration, débit total des gaz de 1l/min,
85 durée d'une heure afin de permettre aux chlorures liquides peu fluides de filtrer. Le matériel
86 utilisé est le composé des résidus d'extraction d'amiante blanche de la Mine National, Thetford
87 Mines (Qc, Canada). La coupelle utilisée est une coupelle de quartz (clear fused silica - H: 9 mm,
88 L: 100 mm, W: 9 mm) provenant de Technical Glass Products. Dans cette coupelle, une fois
89 pesée, un filtre de quartz (Membrane filtrante PallFlex Tissue quartz n°ca 28150-905) est
90 installé, le tout étant à nouveau pesé. Ensuite, environ 1g de poudre de serpentine y est ajouté et
91 le tout est mis à réagir dans le réacteur. A la fin de la réaction, le tout est retiré et pesé. Ce qui
92 aura été filtré sera récupéré, pesé puis mis dans un bocal hermétique jusqu'à son analyse au MEB
93 tandis que le filtre sera pesé et gardé dans un dessiccateur hermétique.

94 **Variation de l'alimentation**

95 Afin de comparer la réactivité de la serpentine et de vérifier l'hypothèse d'une possible catalyse,
96 des échantillons d'amphibole et des fibres provenant d'une veine de chrysotile ont été soumis à la
97 carbochloruration. Les fibres ont été récupérées d'un échantillon de la mine National
98 (Thetford Mines, Qc, Canada), retirées à la pince afin de ne prendre que les fibres de chrysotile
99 et éviter les fragments de magnétite puis broyées au moulin-Bleuler. Afin de vérifier que seul du
100 chrysotile a été échantillonné, une diffractométrie au rayon X a été effectuée (tableau 1).
101 L'amphibole provient de la collection de l'université Laval (Québec, Qc, Canada) et a été broyée
102 au moulin-Bleuler. Afin de d'estimer sa pureté, une analyse DR-X (tableau 1) a aussi été

103 effectuée. Des essais avec deux granulométries différentes ont été faits avec l'amphibole pour
104 vérifier l'effet de la granulométrie sur le taux de réaction.

105 Les équations Eq 1 à 3 représentent les équations de carbochloruration de la trémolite, qui est le
106 pôle magnésien des amphiboles calciques, du clinocllore et de la phlogopite, respectivement et
107 telles que données dans le logiciel HSC (version 5.1):



111 La figure 2a) représente les changements dans l'énergie libre standard en fonction de la
112 température pour chacune des réactions. Les trois réactions sont thermodynamiquement
113 favorables sur l'ensemble des températures étudiées.

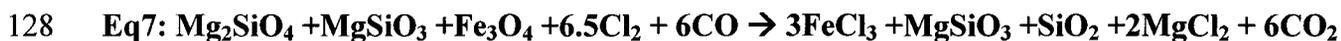
114 **Influence granulométrie**

115 Afin de vérifier l'influence de la granulométrie sur la cinétique de la réaction, des granulométries
116 différentes ont été prises pour l'amphibole. Celle-ci a été déterminée par granulomètre laser
117 "Fritsch Particle Sizer". Ensuite ces granulométries ont été comparées avec celle de la serpentine
118 et des fibres de chrysotile broyées. Le tableau 2 présente les granulométries moyennes, calculées
119 de deux façons différentes ainsi que diverses valeurs passantes. Ceci afin d'éviter un biais causé
120 par les fibres dans le cas du chrysotile qui peuvent fausser la mesure du diamètre moyen des
121 grains. Ce tableau présente aussi les surfaces spécifiques de chacun des échantillons.

122

Essai catalyseur

123 Les équations Eq4 à Eq7 représentent les équations de carbochloruration de la serpentine, et des
124 produits de la décomposition thermique, sans et avec la présence de magnétite, respectivement.



129 La figure 2b) représente les variations des énergies libres standard (données du logiciel HSC 5.1)
130 des équations en fonction de la température. Les équations Eq6 et Eq7 sont
131 thermodynamiquement plus favorables que les deux premières équations qui ne contiennent pas
132 de magnétite.

133 L'effet catalyseur du fer est connu depuis longtemps (Bezukladnikov et al. 1974) et il est
134 référencé dans de nombreux articles (Korshunov 1992; GuangwenZhao et al. 1990; Ficara 1996).

135 Le chlorure de fer est même utilisé dans certains procédés pour purifier le chlorure de
136 magnésium (Toomey 1976; Thayer et al. 2001). Le mécanisme de la catalyse est expliqué par le
137 fait que le chlore étant peu soluble, la pression partielle de chlore diminue à la surface de
138 réaction, ce qui entraîne une décomposition du FeCl_3 en FeCl_2 , libérant du chlore près du site de
139 réaction. L'apport de chlore externe retransforme le FeCl_2 en FeCl_3 , ce recyclage accélérant la
140 réaction.

141 D'ailleurs le FeCl_3 peut servir directement d'agent chlorurant comme pour NiO, CoO et CuO
142 (Djona 1994), ou pour le MgO (Kroll 1952) suivant l'équation:

143 **$2\text{MgO} + 4\text{FeCl}_3 + \text{C} = 2\text{MgCl}_2 + 4\text{FeCl}_2 + \text{CO}_2$** où le chlorure de fer remplace tout simplement
144 le chlore.

145 Les expériences de catalyse sont effectuées sur des fibres de chrysotiles broyées auxquelles est
146 mélangé du chlorure ferrique (FeCl_3). Pour 1 gramme d'échantillon, environ 0.8g de poudre de
147 chrysotile et 0.2g de poudre de FeCl_3 . L'échantillon est pesé avant et après réaction, ce qui est
148 filtré est préparé pour analyse à l'ICP-AES et le résidu solide est mis de côté pour des analyses
149 ultérieures.

150 **RÉSULTATS ET DISCUSSION**

151 **Pureté du chlorure de magnésium**

152 Malgré plusieurs tentatives, la quantité de matière récupérée par filtration lors de la
153 carbochloruration a été négligeable. Le filtre ayant été pesé avant et après réaction, une
154 différence de poids significative a été notée. 83.5 mg de filtrat ont été absorbés par la matrice de
155 quartz du filtre ce qui correspond à une augmentation en poids du filtre de 48%. Ce dernier a été
156 analysé au MEB, de même qu'une portion de filtre vierge afin de comparer les compositions. Les
157 résultats sont présentés au tableau 3 et à la figure 3.

158 Comme le montre le tableau 3, site a) spectre 1, le filtre vierge est constitué de fibres de quartz
159 pur. Le site b) spectre 1 représente la mesure effectuée sur l'ensemble de la surface présentée.

160 Les éléments mesurés sont le magnésium, le silicium, l'oxygène et le chlore. On y voit à la fois le
161 signal du filtre et grossièrement celui du MgCl_2 . Le site c) est un agrandissement d'un des points
162 du site b). Le spectre 1 présente la composition du MgCl_2 , la teneur en oxygène et en silicium
163 pouvant provenir du filtre environnant et/ou d'un grain de serpentine chlorurée. Les spectres 2 et
164 3 présentent des proportions correspondant grossièrement à celles du MgCl_2 tandis que la
165 présence de Si et O peut-être attribuée au filtre environnant. Le site d) représente un autre
166 agrandissement du site b). Là encore le spectre 1 représente bien les proportions trouvées dans le
167 MgCl_2 , tandis que celles du spectre 2 ne correspondent pas. Là encore, il est possible que ce soit

168 le signal du filtre, ou encore un signal parasite dû à l'orientation des cristaux, ou tout simplement
169 qu'il s'agisse d'un reste de serpentine chlorurée. Le spectre 3 représente grossièrement les
170 proportions du $MgCl_2$. Les variations sur l'ensemble du filtre sont dues en parties à l'hydratation,
171 le chlorure de magnésium étant très hydrophile. La faible exposition à l'air libre durant son
172 recouvrement d'or et sa mise en place dans le MEB étant suffisante pour l'hydrater partiellement.
173 La figure 3 montre la morphologie du chlorure récupéré. Il est intéressant de noter la forme
174 "tabulaire" des cristaux. De même, certains des cristaux semblent avoir "gonflés" et s'être
175 déformés, ce qui pourrait être une conséquence de leurs hydratations. Le fait que l'échantillon n'a
176 pas été poli (très difficile avec ce matériel friable et soluble dans l'eau) fait que les données EDS
177 (Energy Dispersive Spectrometer) sont entachées d'une certaine erreur (Lifshin et al. 2001). En
178 résumé les données du tableau 3 et de la figure 3 nous permettent de conclure que nous avons
179 bien formation du chlorure de magnésium puisque nous le visualisons et analysons directement.

180 **Variations alimentations**

181 Les différents résultats pour les essais sur les amphiboles, fibres de chrysotile, variation de
182 granulométrie et catalyse sont reportés sur la figure 4. Les moyennes de récupération du
183 magnésium et du calcium de chaque type d'expérience ont été comparées à celles de la serpentine
184 qui représente la moyenne de référence. Les pourcentages de récupération des autres métaux
185 n'ont pas été pris en compte car proche de zéro pourcent.

186 **Variation chrysotile-amphibole-serpentine**

187 Le tableau 1 donne les analyses DR-X des différentes alimentations. Les fibres récupérées sont
188 du chrysotile, et le DR-X n'a pas détecté de magnétite. L'amphibole se trouve finalement être de
189 l'actinolite (ou actinote), le pôle ferromagnésien dans la série des amphiboles calciques, avec de

190 la phlogopite, le pôle magnésien des micas noir ferromagnésien, et du clinocllore, un
191 phyllosilicate ferromagnésien.

192 La figure 4 montre deux choses: premièrement les taux de récupération du magnésium et du
193 calcium pour le chrysotile sont supérieurs à ceux de la serpentine et sont statistiquement
194 significatifs même si la différence pour le magnésium n'est pas très importante avec un taux de
195 81.70% contre 76.23% respectivement. Deuxièmement les taux de récupération du magnésium et
196 du calcium pour l'amphibole sont très inférieurs aux taux de récupération de la serpentine et du
197 chrysotile.

198 La différence de récupération entre la serpentine et le chrysotile pourrait être liée au fait que le
199 chrysotile contient 40.33% de MgO et les résidus de serpentine 35.03%, soit 5% de plus.

200 L'article précédent (Cecchi et al. 2007) présentait la possibilité que ces résidus soient constitués
201 en grande partie d'antigorite. Les structures de l'antigorite et du chrysotile sont différentes
202 (Brindley et al. 1980; Wunder et al. 1997), chacune représentant une adaptation à l'inégalité de
203 taille entre la couche octaédrique de brucite et la couche tétraédrique de silicate. D'après
204 Wunder et Schreyer (1997), le chrysotile serait moins stable que l'antigorite ce qui pourrait
205 expliquer une réactivité plus grande à la chloruration.

206 La différence de récupération entre l'amphibole et la serpentine peut-être due à divers facteurs. Il
207 est fort probable que les conditions de température, débit et durée qui ont été optimisées pour les
208 résidus de serpentine, ne conviennent pas pour la carbochloruration de l'amphibole. L'autre
209 possibilité étant que la différence de structure cristalline entre l'amphibole actinolite et la
210 serpentine explique l'écart entre ces réactivités et que la structure de l'amphibole influence la
211 réactivité de l'amphibole vis-à-vis de la carbochloruration. L'actinolite (ou actinote) est une
212 amphibole, soit un inosilicate à chaîne double, c'est-à-dire que l'unité de base est une chaîne

213 double de tétraèdre siliceux (Whittaker 1979). La serpentine (dans cet article les résidus
214 d'extraction, le chrysotile et l'antigorite) est un phyllosilicate en feuillet à deux couches, c'est à
215 dire une couche de tétraèdre siliceux et une couche d'octaèdre de magnésium du type brucite
216 (Wicks 1979).

217 **Influence de la granulométrie**

218 La récupération du magnésium et du calcium, entre l'amphibole à grains grossiers et celle à
219 grains fin, augmente de manière significative comme vu sur la figure 4. Ainsi pour le
220 magnésium, la récupération passe de 5.85% à 29.18%, tandis que pour le calcium la récupération
221 passe de 10.25% à 31.76%. Cette constatation amène à une autre explication pour la récupération
222 plus faible dans le cas de l'amphibole, grossière ou non, par rapport à celles du chrysotile et de la
223 serpentine. En effet si l'on compare l'ensemble des surfaces spécifiques, au tableau 2, celles de la
224 serpentine et du chrysotile sont bien supérieures à celle de l'amphibole à granulométrie fine, et
225 cette dernière à une surface spécifique supérieure à celle de l'amphibole à granulométrie
226 grossière, relativement aux autres valeurs.

227 Cette observation n'est pas surprenante puisqu'elle a été faite pour la chloruration du SiO_2 en
228 présence de carbone (Jen-Min Chen et al. 1990) où lorsque la taille des grains de SiO_2 diminue
229 la surface spécifique augmente, ceci menant à une vitesse de réaction plus importante. Elle a été
230 faite également pour la chloruration de minerais de niobium et de tantale (Gonzalez et al. 1998)
231 où la plus forte conversion en chlorure a été observée pour les particules les plus petites. De
232 même dans l'article d'Ishii (Ishii 1992), l'étude sur l'influence des variations de préparations pour
233 une poudre de TiO_2 mène aux conclusions suivantes: i) l'effet de la taille des particules de TiO_2
234 est bien plus important que celui de la forme cristalline ou de l'état de la surface, ii) le TiO_2

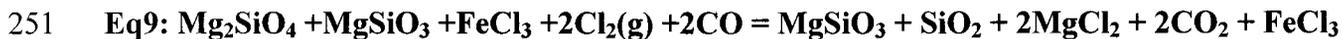
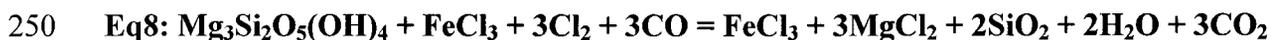
235 préparé sous forme de fines particules de diamètre 0.2-0.3µm a une réactivité très importante. Sa
236 conclusion finale est que, dans les réactions avec poudre, le facteur dominant est la taille des
237 particules utilisées car la réactivité augmente rapidement avec la diminution de la taille des
238 particules. Nous arrivons ici aux mêmes constatations.

239 **Catalyse**

240 Les résultats pour la catalyse sont présentés dans la figure 4. La différence de récupération de
241 magnésium et de calcium entre le chrysotile avec catalyseur et le chrysotile sans catalyseur n'est
242 pas statistiquement significative. Le taux de récupération du magnésium est de 83.56% pour la
243 réaction avec catalyseur et de 81.70% pour celle sans catalyse.

244 Au premier abord ceci amènerait à penser que l'hypothèse émise dans le premier article (Cecchi
245 et al. 2007), c'est-à-dire que la forte récupération de magnésium est due à une catalyse par le fer,
246 est fausse. Cependant différents facteurs peuvent expliquer cet état de choses.

247 Premièrement, la figure 5 représente les énergies libres standard en fonction de la température
248 des équations de carbochloruration avec magnétite Eq6 et Eq7 et avec FeCl₃, Eq8 et Eq9,
249 calculées avec les données du logiciel HSC 5.1:



252 D'après cette figure, les équations avec la magnétite sont plus spontanées que celles avec le FeCl₃
253 car les courbes de ces deux équations présentent des ΔG^0 plus négatifs que les équations avec
254 FeCl₃. Il se pourrait donc que l'ajout de FeCl₃ solide comme catalyseur ne soit pas efficace.

255 Deuxièmement, la présence de fer dans le chrysotile a été démontrée. En effet, la magnétite a été
256 retirée mais l'analyse ICP-AES a révélé la présence de 1.2% de fer (Fe₂O₃) soit environ 0.5%

257 sous forme Fe. Cette teneur en fer peut-être due à une substitution du magnésium par le fer dans
258 la structure cristalline du chrysotile (Cyr 1991) mais il se peut également que l'enlèvement de la
259 magnétite n'ait pas été complet. D'après le brevet US 3.953.574, "Process for purifying molten
260 magnesium chloride" (Toomey 1976), la teneur minimum en fer nécessaire à la purification du
261 bain en sels fondus est de 0.5%.

262 De plus, le fer présent dans l'échantillon est au niveau moléculaire ce qui favoriserait la catalyse,
263 bien plus que si le fer est ajouté. Ceci a été démontré dans la production de SiCl_4 par chloruration
264 des enveloppes de riz (Chen J. et al. 1991; Seo et al. 2003) où le fait que l'enveloppe de riz soit
265 composé de silice et de composés organiques favorise la chloruration. D'après Chen et Chang
266 (1991) c'est la distance entre le carbone et le silicium qui a une influence sur l'efficacité de la
267 réaction.

268 Le troisième facteur à rentrer en compte concerne la chimie physique de la déshydroxylation de
269 la serpentine. Comme démontré dans l'article de Cecchi et al (2007), la montée en température
270 lors de la pré-réaction amène une déshydroxylation de ces résidus avec l'apparition d'olivine
271 (forstérite: Mg_2SiO_4) et de phases amorphes. Cette montée en température se fait avec un flux
272 gazeux d'azote et jusqu'à une température de 750°C. L'article de Nagamori et al, "the activation
273 of magnesia in serpentine by calcination and the chemical utilization of asbestos tailings – a
274 review" (Nagamori et al. 1980) présente le fait que la déshydroxylation de la serpentine, par
275 calcination, amène la formation d'une phase amorphe dans laquelle le magnésium, sous forme de
276 magnésie, se trouve libéré de ses liens avec la silice. Cette libération active chimiquement le
277 magnésium et augmente sa réactivité. Le mécanisme de la déshydroxylation est présenté dans la
278 littérature (Wunder et al. 1997; Crummett 2005; Stoch 1993; Cattaneo et al. 2003). Toujours
279 d'après l'article de Nagamori et al (1980), les conditions optimales pour obtenir une forte

280 activation du magnésium de la serpentine est de travailler à une température entre 500 et 700°C,
281 sous un flux de gaz et avec une granulométrie assez fine. Ces conditions limitent l'apparition de
282 l'olivine, moins active, et l'élimination de l'eau. Il a été démontré que la déshydroxylation du
283 chrysotile se fait plus rapidement sur des grains plus petits (Crummett 2005). Il est intéressant
284 de noter que l'antigorite nécessite une température d'activation plus importante. De même, pour
285 des conditions équivalentes, la quantité de MgO activé libérée par le chrysotile est supérieure à
286 celle de l'antigorite. D'après Nagamori et al (1980), l'antigorite serait moins poreuse que le
287 chrysotile. Cette explication est soutenue également par les observations de Cattaneo et al
288 (Cattaneo et al. 2003), où le chrysotile chauffé présente une nanoporosité.

289 Le comportement de la serpentine lors de sa déshydroxylation pourrait expliquer le phénomène
290 observé dans l'article de Kanari et al sur la carbochloruration de l'olivine et de la serpentine
291 (Kanari et al. 1998). Il se pourrait que la diminution de récupération du magnésium après 750°C
292 soit due à la recristallisation sous forme d'olivine (forstérite), puis de pyroxène (enstatite)
293 (Crummett 2005) (Nagamori et al. 1980).

294 Le quatrième point est un ensemble de facteurs. Tout d'abord, il a été démontré précédemment
295 dans cet article que la très fine granulométrie jouait un rôle important dans l'efficacité et la
296 vitesse de réaction. Il a également été démontré, dans un article précédent (Cecchi et al. 2007),
297 que la chloruration se passe tandis que le chlorure de magnésium est fondu. Ceci permet de
298 penser que la chloruration se fait en bain de sels fondus, avec des grains "noyés" dans ce bain de
299 chlorures. La figure 6 montre les températures de fusion et d'ébullition des chlorures qui peuvent
300 être présents. Dans ce bain, divers chlorures gazeux peuvent buller, comme le FeCl_3 ou le AlCl_3 .
301 Comme présenté plus haut dans le texte, le chlorure de fer peut servir d'agent chlorurant,
302 remplaçant ainsi le chlore mais il favorise également la volatilisation de certains éléments en

303 formant des chlorures binaires gazeux (Kanari et al. 2000). Le chlorure d'aluminium peut lui
304 aussi servir d'agent chlorurant, comme dans le cas de la chromite (Kanari et al. 2000), il peut
305 également servir d'agent de transport chimique (Djona 1994) en formant des complexes gazeux
306 (Habashi 2002; Murase et al. 1998). Le chlorure de chrome III a été proposé dans plusieurs
307 référence comme possible agent de chloruration (Kroll 1952; Korshunov 1992), cependant les
308 résultats des mesures ICP-AES effectuées sur les résidus post-filtration (données non montrées)
309 donnent une récupération d'environ 67% pour une température de 725°C et de 22% pour 750°C.
310 Il est possible qu'une partie du chrome présent dans les résidus de serpentine puisse servir d'agent
311 chlorurant, même si les données à la figure 6 indiquent une température d'ébullition plus
312 importante.

313 Ainsi de nombreux facteurs peuvent expliquer le fait que l'ajout d'un catalyseur n'a pas eu l'effet
314 attendu. Aucunes de ces hypothèses ne contredit ni ne confirme cette possibilité. Il reste
315 maintenant à déterminer quels facteurs sont prépondérants pour la réaction de carbochloruration
316 des résidus de serpentine afin de pouvoir optimiser la réaction. Un fait intéressant à noter est que
317 la température choisie, soit 750°C, semble permettre une bonne activation du magnésium sous
318 forme de MgO et limiter la perte par vaporisation du MgCl₂, tout en offrant les avantages
319 suivants: obtention d'un MgCl₂ liquide, faible récupération des chlorures indésirables, soit
320 parcequ'ils se sont volatilisés, soit parcequ'ils sont à l'état solide (Cecchi et al 2007).

321 **Possibilités**

322 La figure 7 présente les analyses au DR-X des poudres d'amphibole avant et après réaction de
323 carbochloruration.

324 Le diagramme post-réaction présente une faible phase amorphe. Les signaux du clinochlore et de
325 la phlogopite ont disparu tandis que celui de la glauconite apparaît. L'actinolite est toujours
326 présente.

327 Ceci amène à se demander quelle phase minérale a donné le chlorure de magnésium lors de la
328 carbochloruration. Se pourrait-il que le clinochlore et la phlogopite se chlorurent plus facilement
329 que l'actinolite? Après la seconde phase de broyage, la granulométrie a été amenée, en terme de
330 surface spécifique, de $0.73 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ à $1.94 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (tableau 2), la récupération du magnésium est
331 passée de 5% à 30% (figure 4). D'après Crummett (2005), plus la granulométrie est fine plus la
332 perte d'eau est importante pour le chrysotile et d'après Nagamori et al (1980) plus la perte d'eau
333 est importante, toujours dans le cas de la serpentine, plus l'activation du magnésium est forte. La
334 phlogopite et le clinochlore sont tout deux des phyllosilicates mais leurs structures diffèrent entre
335 eux et avec le groupe de la serpentine. Ces deux types de phyllosilicates ont en commun que leur
336 couche octaédrique est du type brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Se pourrait-il que les propriétés de la
337 déshydroxylation de la serpentine puissent s'appliquer à la phlogopite et au clinochlore? Cette
338 possibilité reste à étudier par des expériences de décomposition thermique et de
339 carbochloruration. Il serait bon d'expliquer la présence de la glauconite, qui est elle aussi un
340 phyllosilicate. La glauconite était-elle déjà présente dans l'échantillon mais avec une teneur
341 inférieure à la limite de détection du DR-X et dans ce cas elle serait restée intacte après la
342 carbochloruration. A moins qu'elle ne représente le sous-produit de la carbochloruration soit de
343 l'actinolite soit des deux autres phyllosilicates.

344 Cette possibilité de carbochloruration de certains phyllosilicates ferromagnésiens serait
345 intéressante, surtout si on compare les teneurs en magnésium de ces divers silicates. Les teneurs
346 proviennent du site Mineralogy Database(Barthelmy 2004) et donne le magnésium sous forme

347 de MgO: pour l'antigorite 30.15%, pour le chrysotile et la lizardite 43.63%, pour la brucite
348 41.68%, pour l'actinolite 13.81% et enfin pour le phlogopite 28.84% et le clinochlore 25.39%.
349 Même si les formes de serpentines sont les plus riches en MgO, les teneurs de la phlogopite et du
350 clinochlore ne sont pas négligeables.

351 **Conclusion**

352 La vérification de la teneur en impureté du chlorure de magnésium produit est encourageante
353 puisqu'aucun autre élément n'a été trouvé. Il reste cependant à récupérer sous forme
354 indépendante le chlorure produit pour confirmer sa composition, le signal du filtre en quartz
355 pouvant couvrir celui d'un éventuel silicate magnésien.

356 L'effet de la granulométrie des échantillons, particulièrement fine dans le cas du chrysotile et de
357 la serpentine, pourrait bien constituer le facteur dominant des réactivités importantes observées
358 tout au long de ces travaux.

359 L'activation de la serpentine par pré-chauffage est sans doute un autre facteur important de la
360 réaction et est un bon moyen de s'assurer une réaction efficace. Elle pourrait être favorisée par
361 l'utilisation de four rotatif ou d'autres techniques mettant la poudre en plus grand contact avec le
362 gaz (Nagamori et al. 1980).

363 Il ne faut cependant pas négliger la forte probabilité d'une catalyse par les différents chlorures,
364 bullant au travers du bain de $MgCl_2$ fondu, créant d'excellentes conditions pour une chloruration
365 en bain fondu.

366 Enfin, la possibilité de carbochlorurer les phyllosilicates seraient un bon moyen de récupération
367 de différents métaux. De plus, si la possibilité de traiter les amiantes de types amphiboles s'avère
368 bonne, cela ouvrirait de nouveaux champs d'exploitation et peut-être un moyen de se débarrasser
369 des halles d'amphiboles bleues et brunes.

370 **Remerciements**

371 Des remerciements au centre INRS-ETE et aux techniciens du centre, un remerciement
372 particulier à Myriam Chartier pour son aide au laboratoire, à Marc Greendale pour ses réponses,

373 à Jean Frenette de l'Université Laval ainsi qu'à André Levesque de l'Université Laval pour ses
374 échantillons. Les auteurs tiennent aussi à remercier le CRSNG du Canada (Subvention
375 Découverte Guy Mercier) qui a contribué financièrement au projet.

376 **Références**

- 377 Barthelmy, David. 2004. "Mineralogy Database." Web page, [accessed 2004]. Disponible sur
378 <http://webmineral.com/>.
- 379 Bezukladnikov, A. B., E. Ya. Tarat, et D. P. Baibakov. 1974. Rate of Absorption of chlorine and
380 mechanism of its transfer in melts containing iron chlorides. 47, no. 8: 1722-25.
- 381 Brindley, G. W., et G. Brown. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-Ray
382 identification. 495p. London: Mineralogy Society.
- 383 Cattaneo, A., A. F. Gualtieri, et G. Artioli. 2003. Kinetic study of the dehydroxylation of
384 chrysotile asbestos with temperature by in situ XRPD. *Phys. Chem. Minerals* 30: 177-83.
- 385 Cecchi, E., G. Mercier, et M. Bergeron. 2007. Carbochloruration des résidus d'amiante blanche -
386 caractérisation et conditions de températures et débits. Soumis pour publication dans ...
- 387 Chen J., et F. Chang. 1991. The Chlorination kinetic of rice husk. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30: 2241-
388 47.
- 389 Crummett, C. D. 2005. *Examination of the Thermal decomposition of chrysotile*. USA:
390 University of Maryland.
- 391 Cyr, Johanne. 1991. *Caractérisation minéralogique et géochimique des rejets miniers de*
392 *l'amiante-chrysotile et leur mise en végétation*. Thèse de Doctorat , 79p. Québec:
393 Université Laval.
- 394 Djona, M. 1994. *Nouveau procédé pour la récupération de Co, Ni, Mo, V a partir des*
395 *catalyseurs usés*. Thèse de Doctorat . Nancy, France: INPL.
- 396 Ficara, P. 1996. *The Production of anhydrous MgCl₂*. These de Doctorat . Montréal: University
397 McGill.
- 398 Gonzalez, J., F. Gennari, A. Bohé, M. del C. Ruiz, J. Rivarola, et D. M. Pasquevich. 1998.
399 Chlorination of niobium and tantalum ore. *Thermochimica Acta* 311: 61-69.
- 400 GuangwenZhao, Qiuzhan Tian, et Shuzhen Duan. 1990. Equilibria between Ferrous and Ferric
401 Chlorides in molten salts. *Metallurgical Transactions B* 21, no. B: 131-33.
- 402 Habashi, F. 2002. Textbook of Pyrometallurgy, 592p. Sainte-Foy, Quebec, Canada: Métallurgie
403 Extractive Quebec.
- 404 Ishii, T. 1992. Thermoanalytical study on surface reactivity and characterisation of oxide
405 powders at elevated temperatures. *Thermochimica Acta* 200: 335-47.
- 406 Jen-Min Chen, Feg-Wen Chang, et Ching-Yuan Chang. 1990. Chlorination kinetics of silicon
407 dioxide in the presence of carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, no. 5: 778-83.

- 408 Kanari, N., et I. Gaballah. 1999. Chlorination and carbochlorination of Magnesium Oxide.
409 *Mettallurgical and Materials Transactions B* 30, no. B: 383-91.
- 410 Kanari, N., I. Gaballah, et E. Allain. 2000. Use of chlorination for chromite upgrading.
411 *Thermochimica Acta* 351: 109-17.
- 412 Kanari, N., N. Menad, et I. Gaballah. 1998. Some aspects of the reactivity of olivine and
413 serpentine towards different chlorinating gas mixtures. *Thermochimica Acta* 319: 97-104.
- 414 Korshunov, B. G. 1992. Application and potential uses of chlorination methods in metallurgy of
415 non-common metals. *Metallurgical Review of MMIJ* 8, no. 2: 1-29.
- 416 Kroll, W. J. 1952a. Chlorine Metallurgy. *Metal Industry*. Louis Cassier Company ltd ed., 243-
417 45. Birmingham: Beresford, L.G.
- 418 Kroll, W. J., . 1952b. Chlorine Metallurgy. *Metal Industry*. Louis Cassier Company ltd ed., 269-
419 71. Birmingham: Beresford, L.G.
- 420 Lifshin, E., et R. Gauvin. 2001. Minimizing errors in Electron Microprobe Analysis. *Microscopy
421 and Microanalysis* 7: 168-77.
- 422 Murase, K., K. Nishikawa, T. Ozaki, K. Machida, G. Adachi, et T. Suda. 1998. Recovery of
423 vanadium , nickel and magnesium from fly ash of bitumen-in-water emulsion by
424 chlorination and chemical transport. *Journal of Alloys and Compounds* 264: 151-56 .
- 425 Nagamori, M., A. J. Plumpton, et R. Le Houiller. 1980. The activation of magnesia in serpentine
426 by calcination and the chemical utilization of asbestos tailings - a review. *Canadian
427 Industrial Minerals* 73, no. 824: 144-56.
- 428 Seo, E. S. M., M. Andreoli, et R. Chiba. 2003. Silicon tetrachloride production by chlorination
429 method using rice husk as raw material. *Journals of Materials Processing Tehcnology*
430 141: 351-56.
- 431 Stoch, L. 1993. Internal Thermal reactions in minerals and materials. *Journal of Thermal
432 Analysis* 40: 107-14.
- 433 Thayer, R. L., et Neelameggham. 2001. Improving the electrolytic process for magnesium
434 production. *JOM: Journal of Minerals Metals and Materials Sociaty* 53, no. 8: 15-17.
- 435 Toomey, R. D., inventor. 27 April 1976. "Process for purifying molten magnesium chloride."
436 Inc. NL industries, assignee. US 3.953.574.
- 437 Whittaker, E. J. W. 1979. Mineralogie, chimie et cristallographie des amphiboles asbestiformes.
438 *Techniques de détermination minéralogique de l'amiante*, 1-40. Cours Intensifs, Québec:
439 Association Mineralogique du Canada.

440 Wicks, F. J. 1979. Mineralogie, Chimie et cristallographie de l'amiante chrysotile. *Techniques de*
441 *détermination minéralogique de l'amiante*, 41-88. Cours Intensifs, Québec: Association
442 Minéralogique du Canada.

443 Wunder, B., et W. Schreyer. 1997. Antigorite: High-pressure stability in the system MgO-SiO₂-
444 H₂O (MSH). *Lithos* 41: 213-27.

445

446 **Tableau 1: Phases identifiées par DR-X.**

| | | | | | | | |
|----------------------------------|--|---|---|------------------------------------|----------------------------|---------------------|------------------------|
| Serpentine | Chrysotile $Mg_3[Si_{2-x}O_5](OH)_{4-4x}$ | Antigorite $Mg_{3-x}[Si_2O_5](OH)_{4-2x}$ | Lizardite $(Mg,Al)_3[(Si,Fe)_2O_5](OH)$ | Magnétite $(Fe^{2+}Fe^{3+}_2)O$ | Chromite $Fe^{2+}Cr_2O$ | Brucite $Mg(OH)$ | Quartz z SiO_2 |
| Fibres | Chrysotile $Mg_3[Si_{2-x}O_5](OH)_{4-4x}$ | | | | | | |
| Fibres chauffées | Forstérite Mg_2SiO_4 | Quartz SiO_2 | | | | | |
| "amphibole" | Actinolite $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)$ | Phlogopite $KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ | Clinochlore $(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ | | | | |
| "amphibole" post réaction | Actinolite $Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)$ | Glauconite $K(Fe,Al)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)$ | | | | | |

447 **Tableau 2: Granulométrie en μm des divers matériaux ayant subis la carbochloruration**

| | Moyenne arithmétique | Moyenne géométrique | 100% passant | 90% passant | 50% passant | S. Spec (m^2/cm^3) |
|---------------|----------------------|---------------------|--------------|-------------|-------------|--------------------------------------|
| Serpentine 1a | 5.70 | 3.51 | 40 | 14.28 | 3.47 | 2.83 |
| Serpentine 2a | 6.32 | 3.78 | 40 | 15.89 | 3.69 | 2.68 |
| Chrysotile 1a | 11.20 | 3.59 | 700 | 30.66 | 2.76 | 3.14 |
| Amphibole 1 | 35.31 | 20.91 | 151.57 | 78.30 | 28.50 | 0.87 |
| Amphibole 1a | 43.25 | 24.43 | 260.84 | 100.38 | 31.68 | 0.73 |
| Amphibole 1aF | 17.91 | 8.49 | 76.89 | 47.07 | 10.45 | 1.94 |

448 Moyenne géométrique: $GM_{\bar{a}} = \sqrt[n]{(a_1 a_2 a_3 \dots a_n)}$

449 **Tableau 3: Données de la sonde EDS au MEB pour les essais de filtration opérés lors de la**
 450 **carbochloruration.**

| <i>% atomique</i> | O | Mg | Si | Cl |
|----------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Site a) Spectre 1 | 67.05 | - | 31.09 | - |
| Site b) Spectre 1 | 70.29 | 3.57 | 20.23 | 5.92 |
| Site c) Spectre 1 | 56.26 | 11.45 | 6.75 | 20.43 |
| Spectre 2 | 68.41 | 3.86 | 17.72 | 10.02 |
| Spectre 3 | 57.82 | 7.65 | 4.63 | 29.9 |
| Site d) Spectre 1 | 57.63 | 13.86 | 2.48 | 26.04 |
| Spectre 2 | 73.24 | 3.87 | 20.07 | 2.82 |
| Spectre 3 | 53.04 | 12.89 | 3.01 | 31.56 |

Liste des figures

- 451
- 452 **Fig. 1.** **Montage du chlorureur. 1) unite des mélanges gazeux, 2) unité chauffante à**
453 **four non-rotatif, 3) tube résistant à haute température, 4) bain neutralisant**
454 **des gaz: eau, 5) bain neutralisant des gaz: soude, 6) gaz de rejets neutralisés.**
- 455 **Fig. 2.** **a) Energie libre standard des équations de carbochloruration pour**
456 **l'amphibole. b) Energie libre standard des équations de carbochloruration**
457 **avec et sans magnétite.**
- 458 **Fig. 3.** **Images MEB pour les essais de filtration: a) filtre en quartz ultrapure, b), c)**
459 **et d) filtre et particules analysées.**
- 460 **Fig. 4.** **Pourcentage de récupération du magnésium et du calcium pour différentes**
461 **alimentations. Les symboles "+" et "-" indiquent respectivement une**
462 **récupération moyenne significativement supérieure ou inférieure à celle de la**
463 **serpentine. Les "*" indiquent des moyennes significativement différentes**
464 **entre les deux alimentations d'amphibole.**
- 465 **Fig. 5.** **Comparaison des energies libres standard pour les réactions avec magnétite**
466 **et avec FeCl₃.**
- 467 **Fig. 6.** **Représentation des changements de phases pour les différents chlorures**
468 **produits lors de la carbochloruration d'une serpentine. Les données**
469 **proviennent du logiciel HSC 5.1 et du CRC HandBook of Chemistry and**
470 **Physics 2002.**
- 471 **Fig. 7.** **Analyse DR-X sur la poudre d'amphibole avant et après réaction de**
472 **carbochloruration.**

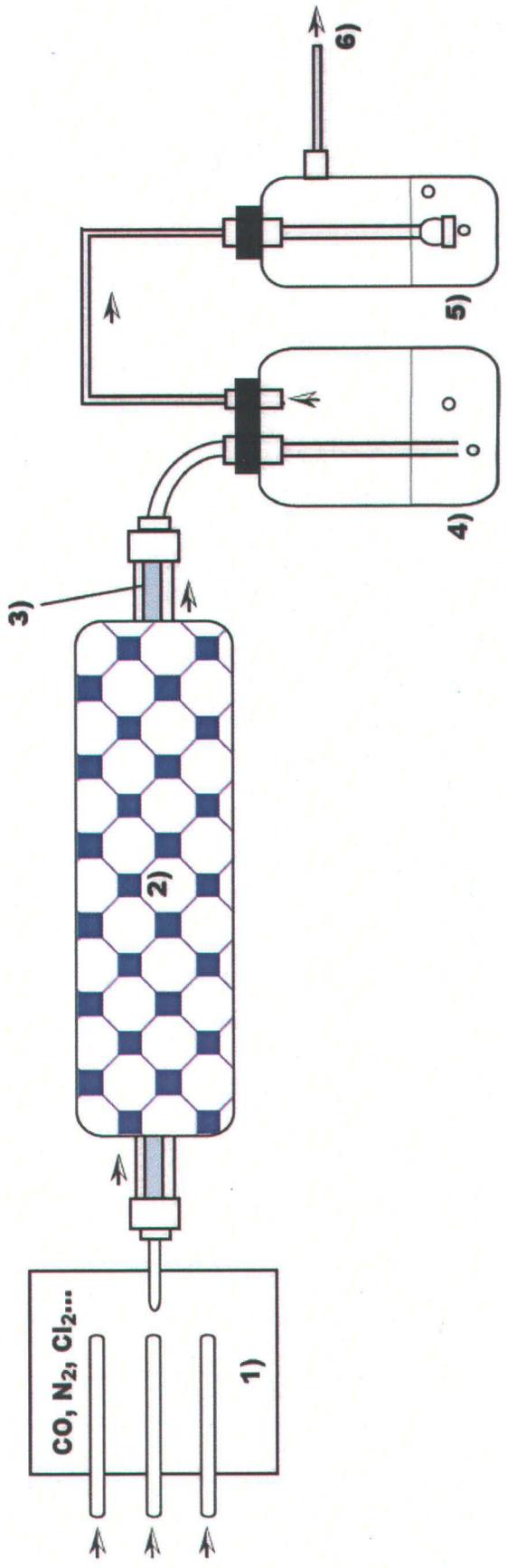
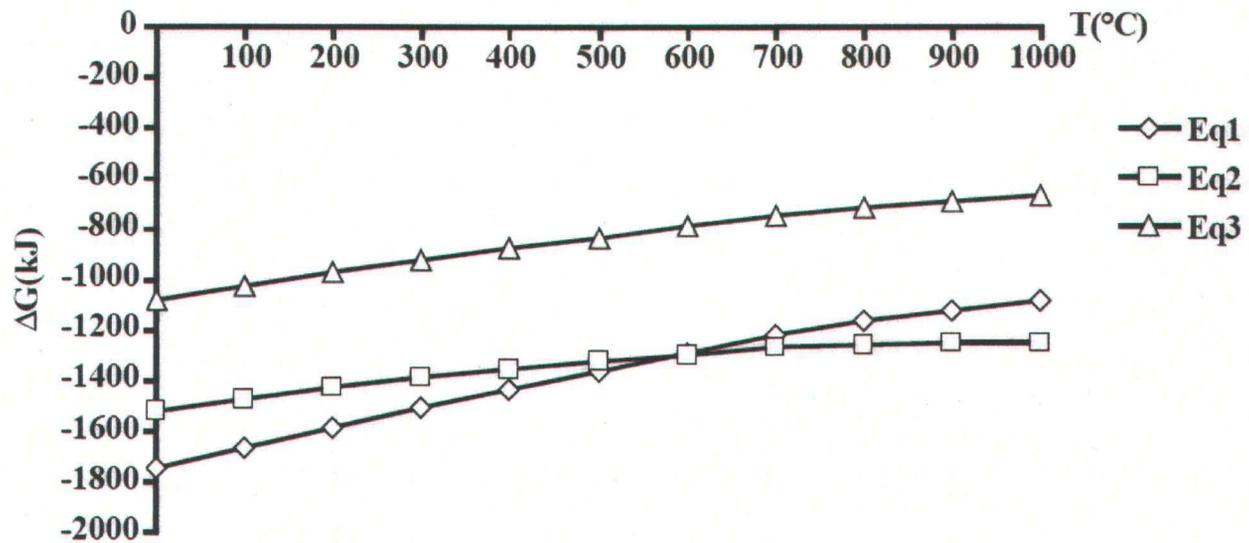
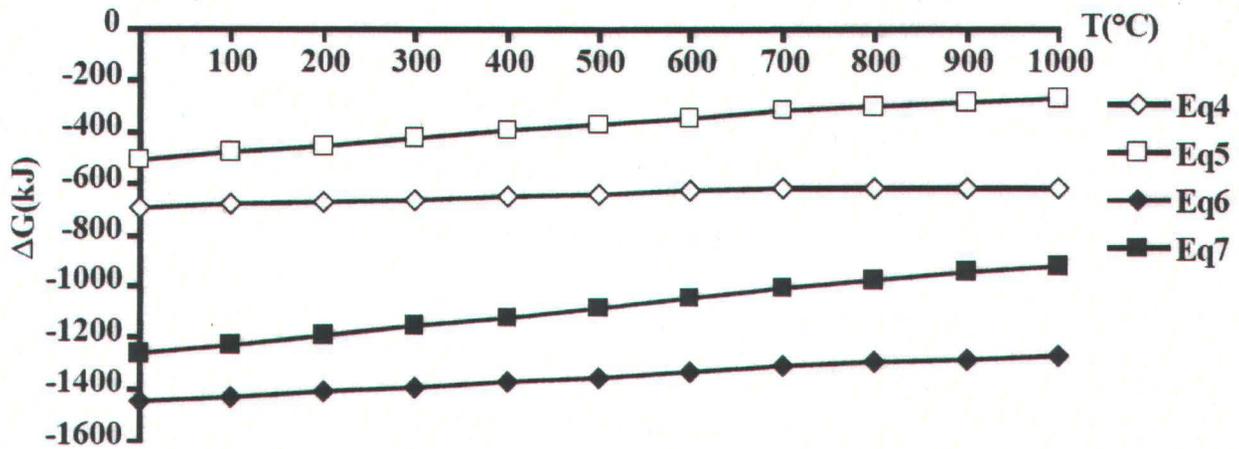


Fig. 1



476
477
478

a)



479
480

b)

481

Fig. 2

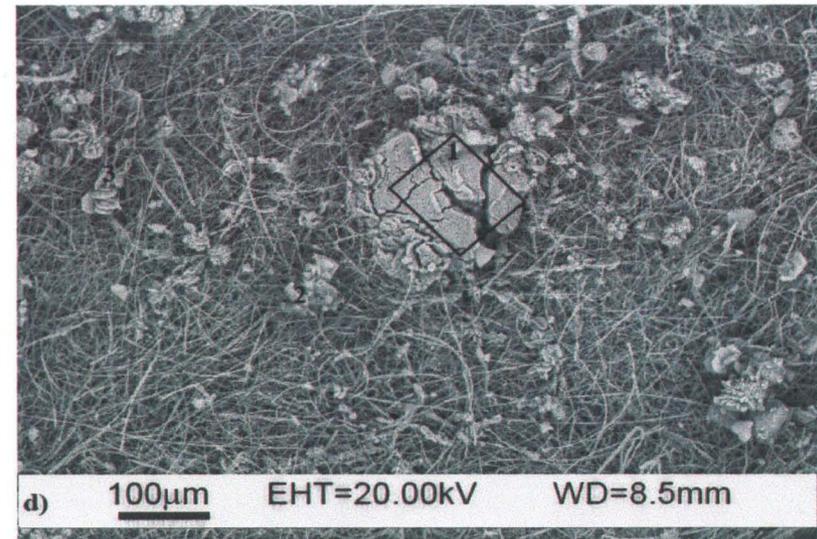
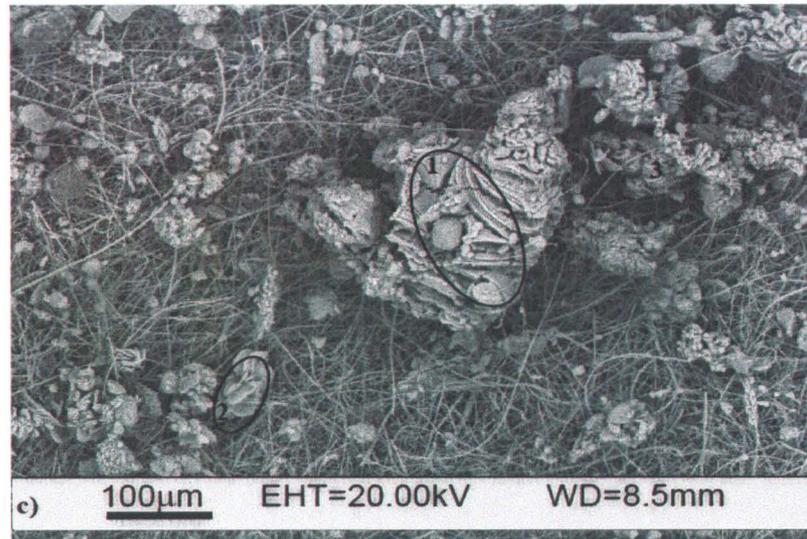
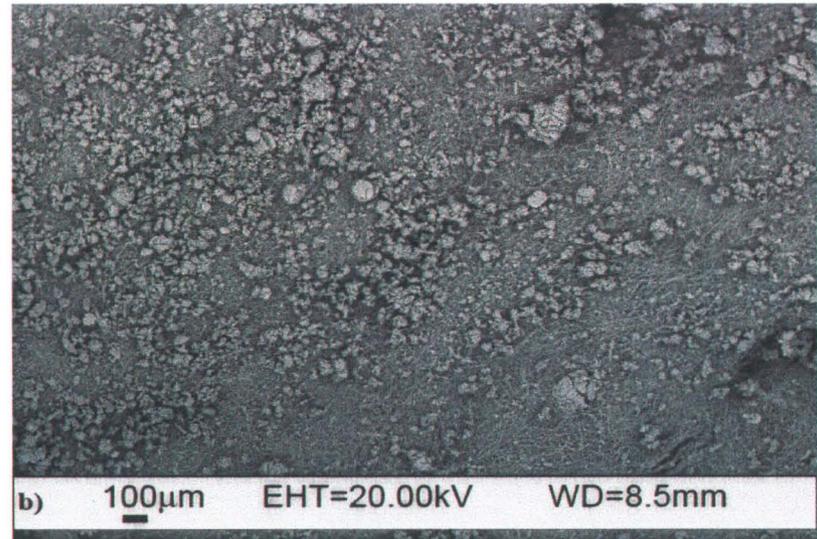
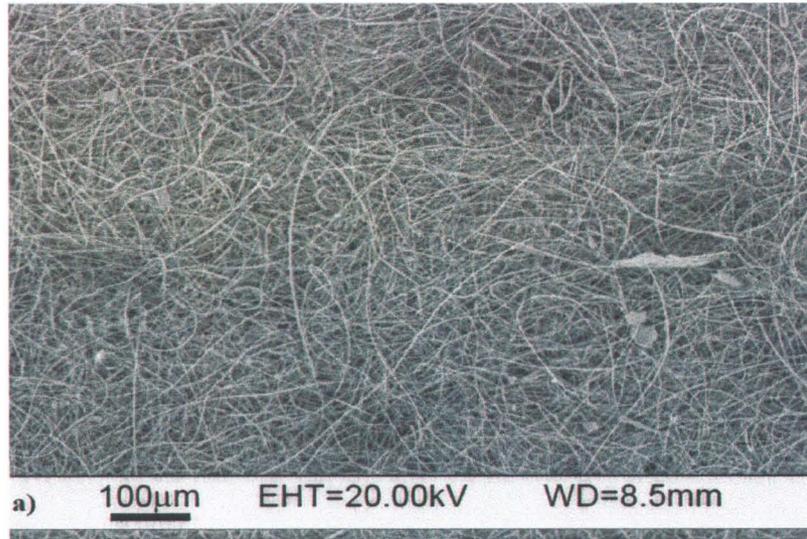


Fig. 3

482
483

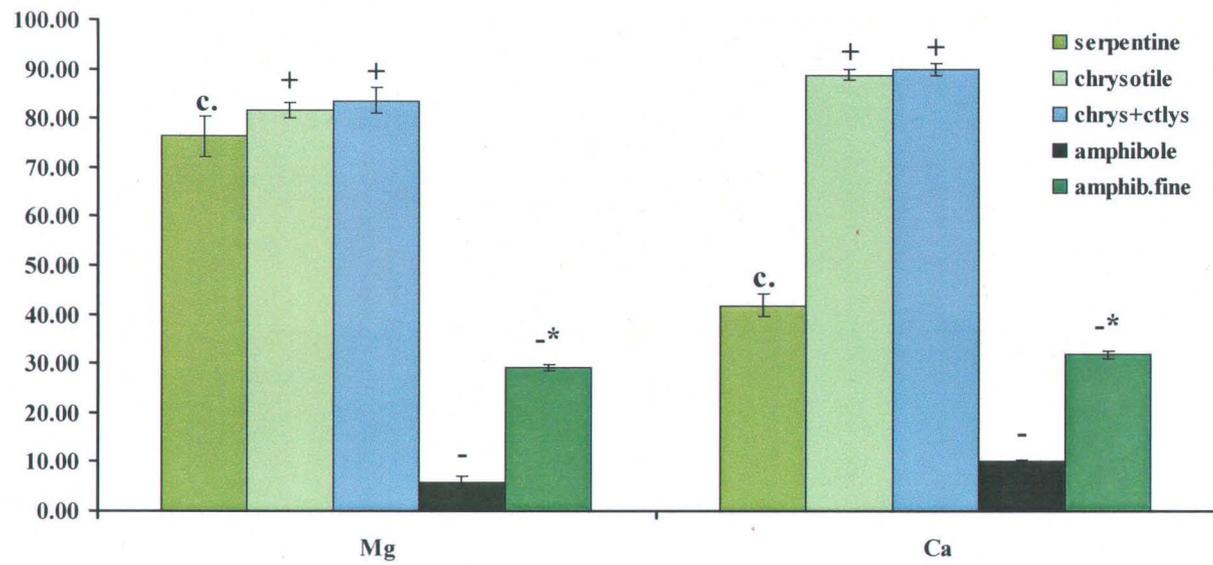


Fig. 4

484

485

486

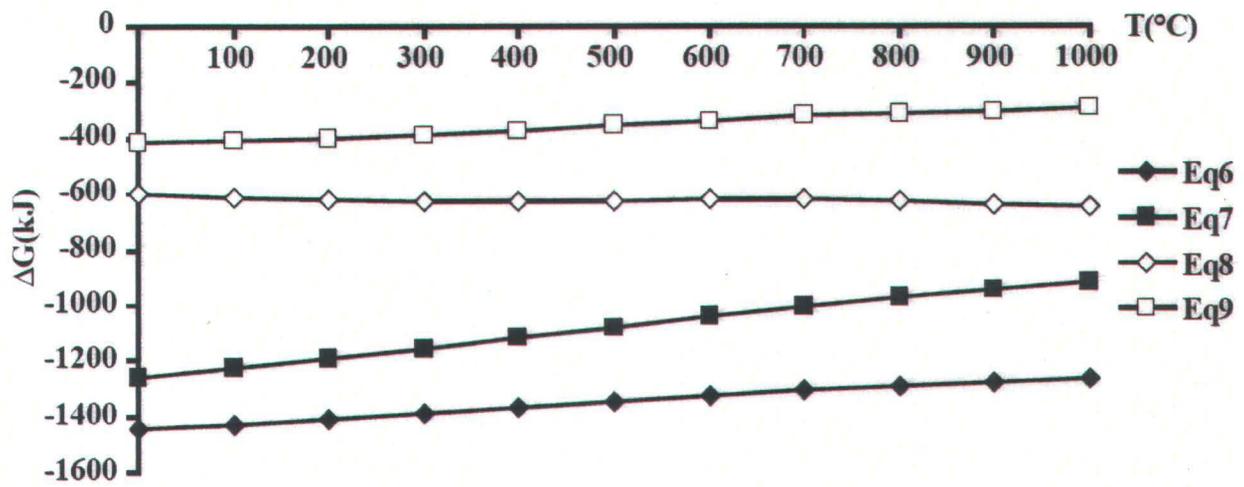


Fig. 5

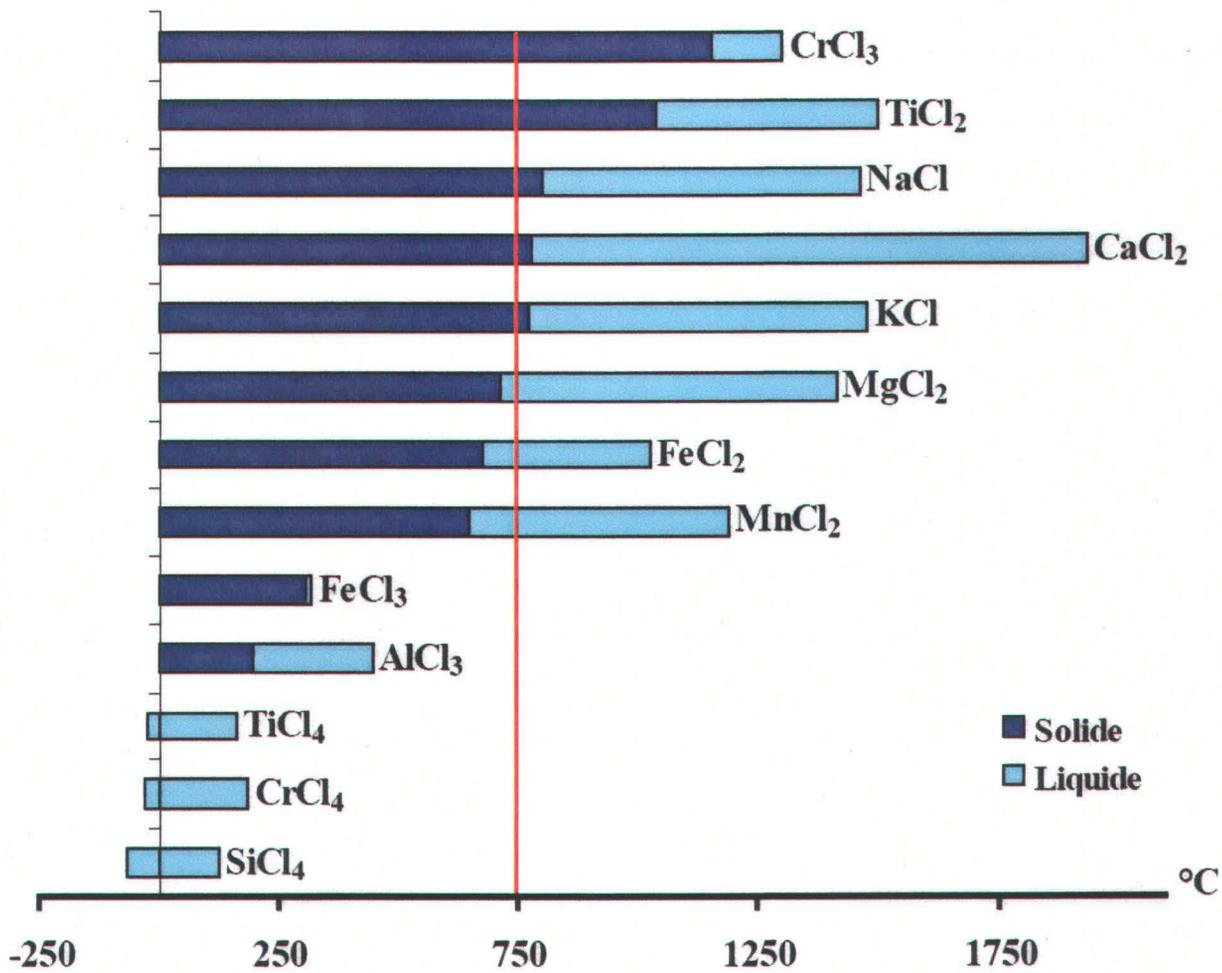


Fig. 6

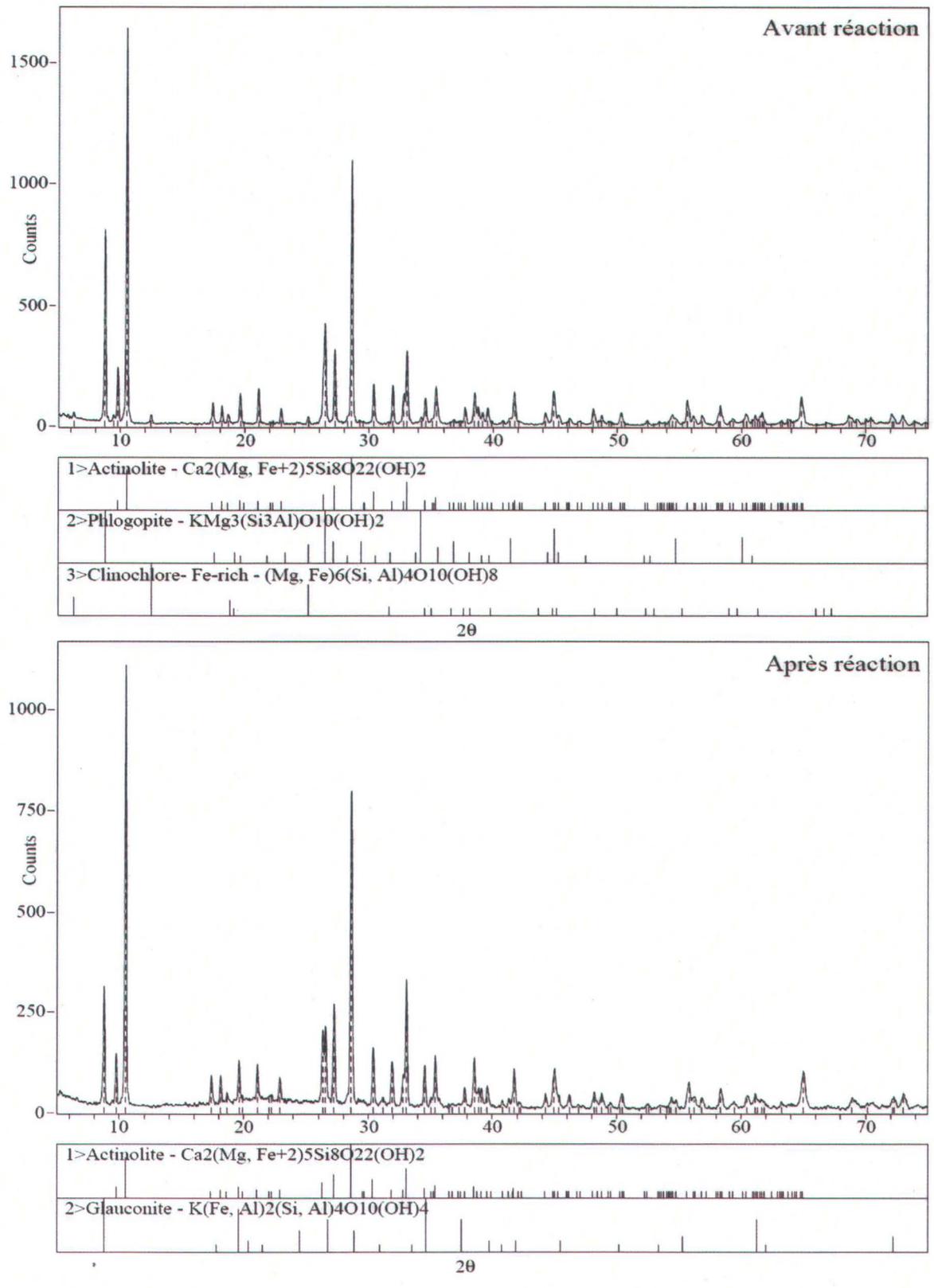


Fig. 7