

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

Production de zéolites à faible ratio Si/Al, caractérisées par une capacité de sorption satisfaisante, à partir de résidus d'aluminosilicates générés lors de l'extraction du lithium à partir du spodumène

Par

Fatima Ibsaine

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

Jury d'évaluation

Président du jury et examinateur interne	Monsieur Tarek Rouissi INRS-ETE, Québec (QC, Canada)
Examinatrice externe	Madame Safia Hamoudi Université Laval, Québec (QC, Canada)
Examineur externe	Monsieur Frédéric Monette École de technologie supérieure, Montréal (QC, Canada)
Directeur de recherche	Monsieur Jean-François Blais INRS-ETE, Québec (QC, Canada)
Codirecteurs de recherche	Monsieur Louis-César Pasquier INRS-ETE, Québec (QC, Canada) Madame Lucie Coudert UQAT, Rouyn-Noranda (QC, Canada)

REMERCIEMENTS

Je tiens à rendre un vibrant hommage à Monsieur Jean-François Blais, directeur de ma thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée dès le début de ce projet. J'ai toujours pu compter sur son immense soutien et sa disponibilité tout au long de ces cinq dernières années. Monsieur Blais, compléter cette thèse sous votre direction a été un immense privilège, et je vous suis profondément reconnaissante pour tout ce que vous avez fait pour moi.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mes co-directeurs, Lucie Coudert et Louis César Pasquier, pour leur précieuse contribution à la rédaction, à la révision et à la structuration du projet. Ce travail a également été rendu possible grâce à l'ensemble des membres de l'équipe de recherche de Monsieur Blais, en particulier Justine Dionne, Dariush Azizi, ainsi que Lan Huong Tran, qui a été présente depuis le début jusqu'à la fin de ma thèse. Leur soutien, leurs analyses critiques et leur appui constant à chaque étape du projet m'ont été d'une grande aide. Leur engagement infailible et leur expertise face aux défis rencontrés m'ont permis de progresser sereinement et de résoudre pleinement toutes les problématiques.

Je tiens à remercier chaleureusement Justine Dionne, Oumaima, et tout particulièrement Sophie Costis, pour leur aide précieuse dans la réalisation de la plupart des tests du troisième article, réalisés durant ma grossesse. Je souhaite également exprimer ma gratitude à tous les techniciens et techniciennes de laboratoire qui m'ont soutenue, en répondant toujours à mes questions, ainsi qu'aux membres du personnel de l'INRS, comme Jean-Daniel, pour leur assistance continue.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers mes professeurs qui ont marqué mon parcours académique, en particulier Monsieur Ouhachi Amar, sans qui je n'aurais probablement pas pu franchir une étape aussi importante que la sixième année, et Professeur Chanane Larouci, qui m'a soutenue dans les démarches pour réaliser un stage au Canada et m'a encouragée à poursuivre mes études et à entreprendre cette thèse.

Je remercie également mes amies et collègues doctorantes de l'INRS, Lyticia, Mahdiah, Ana Gisell, Salmata, et Aba Marie, avec qui j'ai partagé cette aventure enrichissante. Ces six années ont été marquées par des moments de travail en laboratoire pour certains, et par des instants de joie, de partage et de rires

avec d'autres. Je suis particulièrement reconnaissante à Lyticia et Mahdieh, sur qui j'ai pu compter pour leur encouragement et leur soutien constants.

Je souhaite également exprimer tout mon amour et ma profonde gratitude à ma famille, qui a toujours cru en moi et m'a encouragée : mes parents, Fatiha et Amar, mes sœurs, Ouardia, Amina, Mayssa, Rania et Wissam, ainsi que mes neveux, Anes et Ilyes. Un grand merci aussi à ma belle-famille, la famille Saidani, ainsi qu'à toute ma famille paternelle, les Ibsaine, et ma famille maternelle.

Je souhaite exprimer un hommage particulier à mes proches qui nous ont quittés au cours de ces années : ma chère grand-mère Malha, ma chère tante Zhor, ma cousine Fatima, mon beau-frère Massi, et mon très cher grand-père, qui était un second père pour moi. Son départ, survenu une semaine avant ma soutenance, le 13 janvier 2025, a été une épreuve difficile à surmonter. J'avais toujours espéré qu'il serait présent pour assister à ma réussite. Que la paix soit sur leurs âmes, et que le paradis soit leur demeure éternelle (Rebbi Yerhamhoum).

Un remerciement et une profonde gratitude à mon mari, **Amar**, qui a été mon pilier tout au long de cette thèse. Sa patience, son soutien indéfectible et son aide précieuse dans la réalisation de certains travaux utilisés dans mes articles et dans cette thèse m'ont permis de surmonter les défis et le stress. Son amour et son soutien inconditionnel ont été des éléments essentiels pour mener à bien ce travail.

À mon fils, **Samy Amar**, qui a été une source inestimable de motivation et de bonheur tout au long de cette aventure. Son sourire et sa présence m'ont donné la force nécessaire pour surmonter les moments difficiles et avancer avec détermination. Et à l'enfant que je porte actuellement, dont l'attente a également été une source de joie et d'espoir.

Fatima Ibsaine, épouse Saidani

AVANT-PROPOS

Ce manuscrit présente les travaux de recherche menés en vue de l'obtention du grade de *Philosophiae Doctor* (Ph.D.) en Sciences de la Terre à l'Institut National de la Recherche Scientifique du Québec (INRS).

L'objectif principal de cette étude est d'étudier la possibilité de convertir les résidus d'aluminosilicates provenant de l'exploitation primaire du lithium à partir de spodumène en zéolites, présentant des propriétés de sorption comparables aux zéolites commerciales, à l'aide d'un procédé simple et efficace.

Cette thèse de doctorat est divisée en trois parties. La **Partie I** présente l'introduction générale (**Chapitre 1**). Ce chapitre comprend le contexte de l'étude, la revue de littérature portant sur une description des zéolites, leur structure, leurs propriétés et leurs applications, les méthodes de synthèse utilisées, ainsi que les paramètres influençant les caractéristiques des zéolites produites. De plus, les hypothèses, les objectifs (général et spécifiques), l'originalité de recherche et la démarche méthodologique utilisée pour atteindre l'objectif principal sont abordés dans cette partie.

La **Partie II**, présentée sous la forme d'articles, est divisée en trois chapitres (**Chapitres 2, 3 et 4**). Le **Chapitre 2**, sous la forme d'un article publié, présente les résultats de l'étude visant à évaluer l'efficacité d'un procédé hydrothermal conventionnel pour convertir les résidus d'aluminosilicates provenant de l'extraction du lithium en zéolite de type X, sans pré-fusion ni modification du ratio Si/Al. Il compare également cette méthode à un procédé hydrothermal assisté par fusion pour la transformation de ces résidus en zéolites. En outre, ce **Chapitre 2** présente l'analyse de l'impact des paramètres opératoires sur les propriétés des zéolites produites et la comparaison de leurs propriétés à des zéolites commerciales de type 13X. Le **Chapitre 3**, qui fait l'objet d'un deuxième article publié, visait à évaluer la faisabilité de l'agrandissement de l'échelle de production, à examiner les performances du procédé hydrothermal conventionnel (notamment les propriétés de la zéolite obtenue et le bilan de masse), et à déterminer les coûts opérationnels du processus hydrothermal développé pour synthétiser de la zéolite à partir de résidus d'aluminosilicates. Le **Chapitre 4**, présenté sous la forme d'un troisième article publié consiste en l'évaluation de l'efficacité des zéolites produites dans diverses applications, telles que la diminution de la dureté de l'eau et l'enlèvement de l'azote ammoniacal présent dans les eaux contaminées. Ces zéolites sont également testées pour des applications plus spécifiques, telles que l'enlèvement des métaux et des éléments terres rares présents dans les effluents contaminés.

La **Partie III** comprenant les **Chapitres 5 et 6**, présente une discussion générale des résultats obtenus, ainsi qu'une conclusion et des perspectives pour de futurs travaux de R&D.

Travaux réalisés

Les trois articles présentés dans la **Partie II** de cette thèse ont été publiés dans des journaux scientifiques avec comités de lecture :

- **Ibsaine F.**, D. Azizi, J. Dionne, L.H. Tran, L. Coudert, L.C. Pasquier et J.F. Blais (2023) Conversion of aluminosilicate residue generated from lithium extraction process to NaX zeolite. *Minerals – Volume Special: Reutilization and Valorization of Mine Waste – Volume II* 13(12), 1467, 15 p. <https://doi.org/10.3390/min13121467>.
- **Ibsaine F.**, J. Dionne, L.H. Tran, L. Coudert, L.C. Pasquier et J.F. Blais (2024) Scaling up, mass balance and techno-economic study of a hydrothermal process used to synthesize zeolite from aluminosilicate residues obtained from lithium production. *Minerals Engineering* 216, 108841. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108841>
- **Ibsaine F.**, J. Dionne, L.H. Tran, L. Coudert, L.C. Pasquier et J.F. Blais (2024) Application of aluminosilicate residue-based zeolite from lithium extraction in water treatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 381, 113370. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113370>

J'ai également contribué durant ma thèse à la publication d'un article synthèse sur la production de zéolites à partir de résidus d'aluminosilicates provenant d'industries minières et métallurgiques :

- Azizi D., **F. Ibsaine**, J. Dionne, L.C. Pasquier, L. Coudert et J.F. Blais (2021) State-of-the-art of the technologies in zeolitization of aluminosilicates bearing residues from mining and metallurgical industries: A comprehensive review. *Microporous and Macroporous Materials* 318, 111029, 16 p. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111029>.

Par ailleurs, certains résultats ont été présentés lors de plusieurs conférences régionales et internationales :

- **Ibsaine F.**, L.H. Tran, L. Coudert, L.C. Pasquier et J.F. Blais (2021) *Évaluation comparative de la capacité de sorption de zéolites produites à partir d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium par différentes voies*. Premier Symposium Virtuel de l'Atlantique et de l'Est du Canada sur la

Qualité de l'Eau, ACQE, Poster, 1^{er} au 3 novembre 2021, Memorial University – Laboratoire NRPOP, St. John's, NL, Canada.

- **Ibsaine F.**, J. Dionne, D. Azizi, L.C. Pasquier, L. Coudert et J.F. Blais (2021) *Synthesis of zeolite from aluminum silicate by-product generated from Li extraction process*. International Conference on Advances in Zeolite Materials 2021, Poster, 12 et 13 juillet 2021, Ottawa, ON, Canada.
- **Ibsaine F.** et J.F. Blais (2020) *Synthèse de zéolites à partir d'un sous-produit d'aluminosilicates issu de l'extraction de lithium*. 1^{er} Symposium virtuel de l'Est du Canada sur la qualité de l'eau, ACQE, Présentation orale, 6 novembre 2020, INRS, Québec, QC, Canada.
- **Ibsaine F.**, J. Dionne, G. Rioux, L.H. Tran, K. Mueller, L. Coudert et J.F. Blais (2019) *Valorisation des résidus issus de l'extraction du lithium pour la synthèse de zéolites*. Congrès Québec-Mines, Poster, 18 au 21 novembre 2019, Centre des Congrès, Québec, QC, Canada.

RÉSUMÉ

Les zéolites sont largement utilisées pour l'adsorption, l'échange d'ions et la catalyse, mais leur synthèse à partir de matières premières pures est coûteuse. L'extraction du lithium à partir de spodumène par voie hydrométallurgique génère de grandes quantités de résidus d'aluminosilicates, potentiellement problématiques pour l'environnement. La transformation de ces résidus en zéolites constitue une alternative prometteuse pour réduire à la fois les impacts environnementaux liés à la production de lithium à partir de spodumène et les coûts de production de zéolite. Ce projet vise à mettre en œuvre un procédé simple et efficace pour synthétiser des zéolites à faible ratio Si/Al caractérisées par une capacité de sorption satisfaisante à partir de ces résidus d'aluminosilicates.

Tout d'abord, la méthode de préparation des résidus et la méthodologie de synthèse des zéolites sans modification du ratio Si/Al des résidus sont présentées. Ensuite, les paramètres opératoires (i.e., temps et température de vieillissement, temps de cristallisation et ratio solide/liquide) influençant les propriétés des zéolites (p.ex., capacité de sorption) ont été étudiés. La zéolite obtenue par le procédé hydrothermal conventionnel présente des propriétés similaires à celles produites par un procédé avec fusion alcaline et à celle commerciale 13X (témoin). Les meilleures conditions choisies pour synthétiser une zéolite à faible ratio Si/Al, caractérisée par une grande capacité de sorption (58 mg Ca/g), en utilisant le procédé hydrothermal conventionnel sont les suivantes : 2 heures d'agitation du mélange (résidu d'aluminosilicate et NaOH à 3,3 M) à température ambiante, suivies de 8 heures de vieillissement sans agitation à 75°C, puis de 16 heures de cristallisation sans agitation à 100°C, avec un ratio solide/solution NaOH de 1/10 (p/v).

Par la suite, la faisabilité de la mise à l'échelle et l'évaluation des performances (p.ex., propriétés des zéolites, bilan de masse, coûts d'exploitation) du procédé hydrothermal développé pour la synthèse de zéolites ont été étudiées. Une étape d'agitation a été ajoutée pendant l'étape de vieillissement et les résultats ont montré que la capacité de sorption de la zéolite augmentait de 36 % (de 58 à 80 mg Ca/g), tout en modifiant la structure de la zéolite et facilitant sa récupération (étape de séparation solide/liquide après la cristallisation). À grande échelle (pilote de laboratoire), les caractéristiques de la zéolite produite étaient similaires à celles obtenues en laboratoire, soulignant ainsi la robustesse du procédé proposé, avec un rendement de production de 94,8 %. L'analyse technico-économique a démontré que ce procédé est rentable dans un scénario de traitement de 5 t/h, avec un prix de vente de 1 \$US/kg.

Enfin, plusieurs tests ont été effectués afin d'évaluer les performances de la zéolite synthétisée pour la sorption des ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , de divers métaux et de certains éléments de terres rares. Aussi, Les zéolites ont été testés pour réduire la dureté de l'eau à différentes températures. Les résultats ont montré que la zéolite possède une capacité de sorption satisfaisante pour les ions Ca^{2+} et NH_4^+ (66 mg/g), mais moins efficace pour les ions Mg^{2+} (6 mg/g). De plus, la dureté de l'eau a été diminué respectivement de 322 à 63 et 18 mg CaCO_3/L aux températures de 10, 20, 38 ($\pm 2^\circ\text{C}$), et $58 \pm 2^\circ\text{C}$, démontrant leur potentiel en tant qu'agent adoucissant. En ce qui concerne les métaux, la zéolite a montré une bonne capacité de sorption (> 50 mg/g) pour Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} et Ce^{3+} , mais une efficacité moindre pour Dy^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} et Ni^{2+} , avec des capacités de sorption maximales inférieures à 16 mg/g. De plus, elle a montré une capacité de sorption moyenne pour le Zn^{2+} , le Nd^{3+} et le Yb^{3+} (28-32 mg/g). Cela souligne son potentiel en tant qu'adsorbant pour les applications d'enlèvement des métaux et des éléments de terres rares présents dans des effluents contaminés.

Mots-clés : résidus d'aluminosilicates; synthèse de zéolite; capacité de sorption; procédé hydrothermal conventionnel; mise à l'échelle; agitation; bilan de masse; analyse technico-économique; traitement des eaux contaminées.

ABSTRACT

Zeolites are widely used for adsorption, ion exchange, and catalysis, but their synthesis from pure raw materials is expensive. Lithium extraction from spodumene through the hydrometallurgical process generates large quantities of aluminosilicate residues, which can be environmentally problematic. Converting these residues into zeolites is a promising alternative to reduce both the environmental impacts of lithium production and the costs of zeolite production. This project proposes a simple and efficient process to synthesize low Si/Al ratio zeolites with high sorption capacity from these residues.

Firstly, the preparation method of the residues and the synthesis methodology of the zeolites without modifying the Si/Al ratio of the residue are presented. Then, the operating parameters (i.e. aging time and temperature, crystallization time and solid/liquid ratio) influencing the properties of the zeolites (e.g., sorption capacity) were studied. The zeolite obtained by the conventional hydrothermal process exhibits properties like those produced by an alkaline fusion process and commercial zeolite 13X. The best conditions chosen to synthesize low Si/Al ratio zeolites with high sorption capacity (58 mg Ca/g) using a conventional hydrothermal process are : 2 hours of stirring the mixture (aluminosilicate residue and NaOH at 3.3 M) at room temperature, followed by 8 hours of aging without stirring at 75°C, and then 16 hours of crystallization without stirring at 100°C, with a solid/solution NaOH ratio of 1/10 (w/v).

Subsequently, the feasibility of scaling up and the evaluation of the performance (e.g., zeolite properties, mass balance, operating costs) of the developed hydrothermal process for zeolite synthesis were studied. An agitation step was added during aging step, and the results showed that the ion exchange capacity of the zeolite increased by 36 % (from 58 to 80 mg Ca/g) while modifying the zeolite structure and facilitating its recovery during the solid/liquid separation step after the crystallization. At a large scale, the characteristics of the produced zeolite were similar to those obtained in the laboratory, highlighting the robustness of the proposed process, with a production efficiency of 94.8%. The techno-economic analysis demonstrated that this process is economically viable with a treatment scenario of 5 t/h and a selling price of \$1 USD/kg.

Finally, several tests were conducted to evaluate the performance of the synthesized zeolite for the sorption of Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , various metals, and some rare earth elements. The zeolites were also tested to reduce water hardness at different temperatures. The results showed that the zeolite had a satisfactory

sorption capacity for Ca^{2+} and NH_4^+ ions (66 mg/g) but was less effective for Mg^{2+} ions (6 mg/g). Moreover, water hardness was reduced from 322 to 63 mg CaCO_3/L at temperatures of 10, 20, and 38 ($\pm 2^\circ\text{C}$), and up to 18 mg CaCO_3/L at $58 \pm 2^\circ\text{C}$, demonstrating their potential as a water softening agent. Regarding metals, the zeolite showed good sorption ($> 50 \text{ mg/g}$) for Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , and Ce^{3+} , but lower efficiency for Dy^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , with maximum sorption capacities below 16 mg/g. Additionally, it showed moderate sorption capacity for Zn^{2+} , Nd^{3+} , and Yb^{3+} (28-32 mg/g). This highlights its potential as a sorbent for metal and rare earth elements removal from contaminated wastewater.

Keywords: aluminosilicate residue; zeolite synthesis; sorption capacity; conventional hydrothermal process; scaling up; agitation; mass balance; techno-economic analysis; treatment of contaminated water

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
AVANT-PROPOS	V
RÉSUMÉ.....	IX
ABSTRACT.....	XI
TABLE DES MATIÈRES	XIII
LISTE DES FIGURES	XVII
LISTE DES TABLEAUX	XIX
LISTE DES ÉQUATIONS.....	XXI
LISTE DES ABBRÉVIATIONS	XXIII
PARTIE I. INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1 INTRODUCTION	3
1.1 CONTEXTE DE LA RECHERCHE	3
1.2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	5
1.2.1 Zéolites : principes fondamentaux	5
1.2.2 Zéolites : propriétés et applications	8
1.2.3 Marché des zéolites : Tendances et perspectives.....	9
1.2.4 Zéolites synthétiques à faible ratio Si/Al : avantages et applications.....	11
1.2.5 Techniques de synthèse de zéolites et leurs limitations	12
1.2.6 Zéolites : résidus utilisés pour la synthèse.....	25
1.3 CONVERSION DES RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATE ISSUS DE L'EXTRACTION DE LITHIUM À PARTIR DE SPODUMÈNE EN ZÉOLITE : PROBLÉMATIQUES, HYPOTHÈSES, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ	34
1.4 APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE	37
PARTIE II. ARTICLES	41
ARTICLE 1	43
2 CONVERSION OF ALUMINOSILICATE RESIDUE GENERATED FROM LITHIUM EXTRACTION PROCESS TO NAX ZEOLITE.....	43
2.1 RÉSUMÉ.....	45
2.2 ABSTRACT	47
2.3 HIGHLIGHTS.....	48
2.4 GRAPHICAL ABSTRACT	48

2.5	INTRODUCTION.....	49
2.6	MATERIALS AND METHODS	51
2.6.1	<i>Preparation of the aluminosilicate residue and commercial zeolite</i>	<i>51</i>
2.6.2	<i>Zeolite synthesis testing</i>	<i>54</i>
2.6.3	<i>Evaluation of operational parameters</i>	<i>56</i>
2.6.4	<i>Determination of ion-exchange capacity</i>	<i>57</i>
2.6.5	<i>Analytical methods.....</i>	<i>57</i>
2.7	RESULTS AND DISCUSSION.....	58
2.7.1	<i>Physico-chemical and mineralogical characterization of aluminosilicate residue</i>	<i>58</i>
2.7.2	<i>Characterization of the zeolite produced</i>	<i>61</i>
2.7.3	<i>Ion-exchange capacity of synthesized and commercial zeolites</i>	<i>64</i>
2.7.4	<i>Evaluation of operating parameters on the performances of the conventional hydrothermal process to produce zeolite.....</i>	<i>65</i>
2.8	CONCLUSIONS	70
ARTICLE 2		73
3 SCALING UP, MASS BALANCE AND TECHNO-ECONOMIC STUDY OF A HYDROTHERMAL PROCESS USED TO SYNTHESIZE ZEOLITE FROM ALUMINOSILICATE RESIDUES OBTAINED FROM LITHIUM PRODUCTION.....		73
3.1	RÉSUMÉ.....	75
3.2	ABSTRACT	77
3.3	HIGHLIGHTS.....	78
3.4	GRAPHICAL ABSTRACT.....	78
3.5	INTRODUCTION.....	79
3.6	MATERIALS AND METHODS	81
3.6.1	<i>Materials.....</i>	<i>81</i>
3.6.2	<i>Scaling up of the synthesis of zeolite from aluminosilicate residue</i>	<i>82</i>
3.6.3	<i>Ion-exchange capacity</i>	<i>84</i>
3.6.4	<i>Analytical techniques</i>	<i>84</i>
3.6.5	<i>Techno-economic analysis.....</i>	<i>85</i>
3.7	RESULTS AND DISCUSSION.....	91
3.7.1	<i>Characterization of aluminosilicate residue.....</i>	<i>91</i>
3.7.2	<i>Effect of stirring on zeolite properties</i>	<i>94</i>
3.7.3	<i>Characteristics of the zeolite produced at laboratory and large scale</i>	<i>96</i>
3.7.4	<i>Mass balance of zeolite synthesis process at scale up</i>	<i>98</i>
3.7.5	<i>Financial and sensitivity analysis</i>	<i>99</i>

3.8	CONCLUSIONS	105
ARTICLE 3		107
4 APPLICATION OF ALUMINOSILICATE RESIDUE-BASED ZEOLITE FROM LITHIUM EXTRACTION IN WATER TREATMENT.....		107
4.1	RÉSUMÉ.....	109
4.2	ABSTRACT	111
4.3	HIGHLIGHTS.....	112
4.4	GRAPHICAL ABSTRACT.....	112
4.5	INTRODUCTION.....	113
4.6	MATERIALS AND METHODS	115
4.6.1	<i>Zeolite used as adsorbent</i>	<i>115</i>
4.6.2	<i>Synthetic effluents preparation.....</i>	<i>116</i>
4.6.3	<i>Sorption isotherm.....</i>	<i>116</i>
4.6.4	<i>Adsorption kinetics.....</i>	<i>120</i>
4.6.5	<i>Removal of hardness of tap water</i>	<i>120</i>
4.7	RESULTS.....	121
4.7.1	<i>Physico-chemical and mineralogical characteristics of the produced zeolite</i>	<i>121</i>
4.7.2	<i>Water hardness and ammonium removal</i>	<i>122</i>
4.7.3	<i>Removal of hardness of tap water</i>	<i>133</i>
4.7.4	<i>Adsorption of metals and REE</i>	<i>135</i>
4.8	CONCLUSION.....	140
4.9	SUPPLEMENTARY MATERIAL.....	141
PARTIE III. DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION		145
5 RÉSULTATS ET DISCUSSION GÉNÉRALE.....		147
5.1	MÉTHODE DE SYNTHÈSE DE ZÉOLITE À PARTIR DES RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES PROVENANT DE NLI ISSUS DE L'EXTRACTION DE LITHIUM À PARTIR DE SPODUMÈNE	147
5.1.1	<i>Caractérisation physico-chimique et minéralogique des résidus d'aluminosilicates</i>	<i>147</i>
5.1.2	<i>Comparaison entre les zéolites synthétisées par les deux procédés</i>	<i>155</i>
5.1.3	<i>Implication économique et choix de procédé.....</i>	<i>157</i>
5.1.4	<i>Évaluation de l'effet des différents paramètres sur les caractéristiques des zéolites</i>	<i>158</i>
5.1.5	<i>Caractérisation de la zéolite offrant une meilleure capacité de sorption dans des conditions de synthèse avantageuses</i>	<i>159</i>
5.1.6	<i>Conclusion critique</i>	<i>160</i>
5.2	MISE À L'ÉCHELLE DE PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DE ZÉOLITE	161
5.2.1	<i>Effet de l'agitation sur les propriétés des zéolites.....</i>	<i>162</i>

5.2.2	<i>Caractéristiques des zéolites obtenues à l'échelle laboratoire et à grande échelle</i>	163
5.3	BILAN DE MASSE DU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE À GRANDE ÉCHELLE	165
5.4	ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE	167
5.5	APPLICATIONS POTENTIELLES DES ZÉOLITES SYNTHÉTISÉES : ÉVALUATION DE LEUR CAPACITÉ DE SORPTION	171
6	CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS	175
	RÉFÉRENCES	179

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1	PROCÉDÉ DE PRODUCTION DE L'HYDROXYDE DE LITHIUM À PARTIR DU CONCENTRÉ DE SPODUMÈNE	4
FIGURE 1.2	SCHÉMATISATION DES UNITÉS STRUCTURALES DES ZÉOLITES [D : DOUBLE, R : RING (ANNEAU)] (AZIZI <i>ET AL.</i> , 2021)	7
FIGURE 1.3	PRINCIPALES APPLICATIONS DES ZÉOLITES (VAN SPEYBROECK <i>ET AL.</i> , 2015)	9
FIGURE 1.4	REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DES ÉTAPES IMPLIQUÉES DANS LA FORMATION DES ZÉOLITES À PARTIR DES MATIÈRES CONTENANT SI ET AL	14
FIGURE 1.5	DIAGRAMME SCHÉMATIQUE DU MOUVEMENT MOLÉCULAIRE DE L'EAU DANS UN CHAMP MICRO-ONDES (YANG & PARK, 2019A)	20
FIGURE 1.6	REPRÉSENTATION SCHÉMATIQUE DU CYCLE DE VIE D'UNE BULLE DE CAVITATION, DE SA FORMATION À SON EFFONDREMENT (LEY & LOW, 2012)	22
FIGURE 1.7	APPROCHE MÉTHODOLOGIQUE DE CETTE ÉTUDE	40
FIGURE 2.1	ZEOLITES SYNTHESIS STEPS USING (I) CONVENTIONAL HYDROTHERMAL PROCESS (PROCESS 1) AND (II) CONVENTIONAL HYDROTHERMAL PROCESS ASSISTED BY ALKALINE FUSION STEP (PROCESS 2)	55
FIGURE 2.2	XRD PATTERNS OF THE ALUMINOSILICATE RESIDUE (<53 μM), ZEOLITE PROCESS 1 (ZEOLITE-WITHOUT PRE- TREATMENT), ZEOLITE PROCESS 2 (ZEOLITE-ALKALINE FUSION). Δ ZEOLITE 13X	60
FIGURE 2.3	SCANNING ELECTRON MICROGRAPHS OF (A) ALUMINOSILICATE RESIDUE (FRACTION INFERIOR TO 53 μM), (B) ZEOLITE_PROCESS 1, (C) ZEOLITE_PROCESS 2, (D) ZEOLITE 13X.....	61
FIGURE 3.1	SYNTHESIS STEPS OF ZEOLITES FROM ALUMINOSILICATE RESIDUE AT LABORATORY SCALE AND SCALE UP	84
FIGURE 3.2	XRD PATTERNS OF ALUMINOSILICATE RESIDUES, ZEOLITE_ LABORATORY SCALE, AND ZEOLITE_ SCALE UP	92
FIGURE 3.3	SCANNING ELECTRON MICROGRAPHS OF: A) ALUMINOSILICATE RESIDUES (FRACTION <53 μM), B) ZEOLITE_ LABORATORY SCALE, C) ZEOLITE_ SCALE UP.....	93
FIGURE 3.4	PARTICLE SIZE DISTRIBUTION USING SEM IMAGES OF A) ALUMINOSILICATE RESIDUES (FRACTION <53 μM), B) ZEOLITE_ LABORATORY SCALE, C) ZEOLITE_ SCALE UP AND D) USING LASER PARTICLE SIZE ANALYSIS.	94
FIGURE 3.5	INPUT AND OUTPUT OF PRODUCTS DURING ZEOLITES SYNTHESIS PROCESS AT SCALE UP	98
FIGURE 3.6	PROCESS DIAGRAM FOR THE SYNTHESIS OF ZEOLITE FROM ALUMINOSILICATE RESIDUES FROM LITHIUM PRODUCTION	100
FIGURE 3.7	UNIT COST OF ZEOLITE PRODUCTION DEPENDING ON THE PLANT'S ALUMINOSILICATE RESIDUE PROCESSING CAPACITY	103
FIGURE 3.8	SENSITIVITY ANALYSIS OF THE ZEOLITE PRODUCTION SCENARIO BASED ON (A) NPV AND (B) IRR	104
FIGURE 4.1	DETERMINATION OF THE pH_{pzc} OF THE NA-P1 ZEOLITE PRODUCED FROM LI-DEPLETED ALUMINOSILICATE RESIDUES	122
FIGURE 4.2	EFFECT OF THE INITIAL CONCENTRATION ON THE SORPTION OF Ca^{2+} , Mg^{2+} AND NH_4^+ ON PRODUCED NA-P1 ZEOLITE (CONDITIONS: ZEOLITE CONCENTRATION = 2.0 G/L, T = 20°C, NEUTRAL PH, AGITATION = 250 RPM, TIME = 24 H)	124
FIGURE 4.3	ADSORPTION ISOTHERMS OF Ca^{2+} (A.), Mg^{2+} (B.) AND NH_4^+ (C.) (SORPTION CONDITIONS: ZEOLITE CONCENTRATION = 2.0 G/L, T = 20°C, NEUTRAL PH, AGITATION = 250 RPM, TIME = 24 H)	126
FIGURE 4.4	ADSORPTION KINETICS OF Ca^{2+} (A.), Mg^{2+} (B.) AND NH_4^+ (C.) ON PRODUCED NAP ZEOLITE (SORPTION CONDITIONS: ZEOLITE CONCENTRATION = 2.0 G/L, T = 20°C, NEUTRAL PH, AGITATION = 250 RPM)	130

FIGURE 4.5	EFFECT OF THE INITIAL CONCENTRATION ON THE SORPTION OF METALS (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni AND Zn) (A. AND B.) AND REE (C. AND D.) ON PRODUCED NA-P1 (SORPTION CONDITIONS: ZEOLITE CONCENTRATION = 2.0 G/L, T = 20°C, PH = 4.0, AGITATION = 250 RPM, TIME = 24 H).....	136
FIGURE 4.6	XRD PATTERNS, SCANNING ELECTRON MICROGRAPHS (SEM) AND PARTICLE SIZE DISTRIBUTION USING SEM IMAGES OF: A, C, E) ALUMINOSILICATE RESIDUES (FRACTION <53 µM), B, D, F) ZEOLITE PRODUCED FROM ALUMINOSILICATE RESIDUE (NA-P1 TYPE), RESPECTIVELY.....	142
FIGURE 4.7	ADSORPTION ISOTHERMS OF HEAVY METALS (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni AND Zn) ON THE PRODUCED NA-P1 ZEOLITE (CONDITIONS: ZEOLITE CONCENTRATION = 2.0 G/L, T = 20°C, PH = 4.0, AGITATION = 250 RPM, TIME = 24 H).143	
FIGURE 4.8	ADSORPTION ISOTHERMS OF RARE EARTH ELEMENTS (Ce, Dy, Nd AND Yb) ON THE PRODUCED NA-P1 ZEOLITE (CONDITIONS: ZEOLITE CONCENTRATION = 2.0 G/L, T = 20°C, PH = 4.0, AGITATION = 250 RPM, TIME = 24 H).144	
FIGURE 5.1	DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) ET MICROGRAPHIES ÉLECTRONIQUES À BALAYAGE (MEB) DES RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES ET DES ZÉOLITES OBTENUES (P : ZÉOLITE NA-P1, X : ZÉOLITE NAX) (DÉBUT)	151
FIGURE 5.2	INTRANTS ET EXTRANTS DE PRODUITS LORS DU PROCESSUS DE SYNTHÈSE DES ZÉOLITES À GRANDE ÉCHELLE.....	166
FIGURE 5.3	SCHÉMA GLOBAL DU PROCÉDÉ DE SYNTHÈSE DE ZÉOLITE À PARTIR DES RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES ISSUS DE LA PRODUCTION DE LITHIUM.....	168
FIGURE 5.4	COÛT UNITAIRE DE PRODUCTION DE ZÉOLITE EN FONCTION DE LA CAPACITÉ DE TRAITEMENT DES RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES DE L'USINE	169

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1	CLASSIFICATION DES ZÉOLITES SELON LE RAPPORT Si/Al (ABDULLAHI <i>ET AL.</i> , 2017; AUERBACH <i>ET AL.</i> , 2003; BYRAPPA & YOSHIMURA, 2012)	6
TABLEAU 1.2	MARCHÉ MONDIAL DES ZÉOLITES NATURELLES ET DES ZÉOLITES SYNTHÉTIQUES PAR APPLICATION (KT) (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2019)	9
TABLEAU 1.3	MARCHÉ MONDIAL DES ZÉOLITES NATURELLES ET ZÉOLITES SYNTHÉTIQUES PAR APPLICATION (US\$ M) (FORTUNE BUSINESS INSIGHTS, 2019)	10
TABLEAU 1.4	SYNTHÈSE DE ZÉOLITES À PARTIR DES RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES ISSUS DE L'EXTRACTION DE LITHIUM	32
TABLE 2.1	CONCENTRATIONS OF MAJOR (EXPRESSED AS OXIDES IN%) AND MINOR ELEMENTS (MG/KG) AS WELL AS Si/Al MOLAR RATIO OF ALUMINOSILICATE RESIDUE.....	53
TABLE 2.2	COMPOSITION IN MAJOR (EXPRESSED AS PERCENTAGE OF OXIDES) AND MINOR (EXPRESSED IN MG/KG) ELEMENTS AS WELL AS Si/Al MOLAR RATIO OF ZEOLITES.....	62
TABLE 2.3	CALCIUM ION-EXCHANGE CAPACITY (MG/G) OF THE ALUMINOSILICATE RESIDUE AND ZEOLITES PRODUCED USING TWO PROCESSES IN COMPARISON TO CERTIFIED ZEOLITE 13X	64
TABLE 2.4	EFFECT OF OPERATING CONDITIONS OF THE CONVENTIONAL HYDROTHERMAL PROCESS ON THE SORPTION CAPACITY OF SYNTHESIZED ZEOLITES	66
TABLE 2.5	EFFECT OF THE S/L RATIO (%) ON SORPTION CAPACITY (MG Ca/G) OF ZEOLITE USING ONE-FACTOR DESIGN.....	69
TABLE 2.6	CHARACTERIZATION OF ZEOLITE-EFFICIENT CONDITIONS, ALUMINOSILICATE RESIDUE (<53 µM) AND COMMERCIAL ZEOLITE 13X	70
TABLE 3.1	COMPOSITION IN MAJOR (EXPRESSED AS PERCENTAGE OF OXIDES) AND MINOR (MG/KG) ELEMENTS AS WELL AS Si/Al MOLAR RATIO OF ALUMINOSILICATE RESIDUES (FRACTION <53 µM) AND PRODUCED ZEOLITES	82
TABLE 3.2	CAPITAL INVESTMENT ESTIMATE SUMMARY OF THE ZEOLITE PRODUCTION SCENARIO.....	87
TABLE 3.3	PLANT PROPERTIES, OPERATING PARAMETERS AND PRODUCT UNIT COST DATA USED FOR THE TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF THE PRODUCTION OF ZEOLITE FROM ALUMINOSILICATE RESIDUES	89
TABLE 3.4	OPERATING PROCESS PARAMETERS USED FOR THE TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF THE ZEOLITE PRODUCTION SCENARIO FROM ALUMINOSILICATE RESIDUES.....	90
TABLE 3.5	ION-EXCHANGE CAPACITY (MG Ca/G) BY THE ALUMINOSILICATE RESIDUES, ZEOLITES PRODUCED WITHOUT AND WITH AGITATION DURING AGING STEP (100, 200, 550 RPM) AT LABORATORY SCALE AND ZEOLITE PRODUCED AT SCALE UP IN COMPARISON TO CERTIFIED ZEOLITE A AND ZEOLITE 13X.....	96
TABLE 3.6	ELEMENTS CONTENT IN ALUMINOSILICATE RESIDUES, ZEOLITE, FILTRATE, AND RINSING WATER.....	99
TABLE 3.7	ESTIMATED SUMMARY OF THE ANNUAL OPERATING COSTS OF THE ZEOLITE PRODUCTION SCENARIO FROM ALUMINOSILICATE RESIDUES	102
TABLE 3.8	EXECUTIVE SUMMARY OF TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS OF THE ZEOLITE PRODUCTION SCENARIO FROM ALUMINOSILICATE RESIDUES	103
TABLE 4.1	ISOTHERM MODEL (LANGMUIR, FREUNDLICH) AND KINETIC MODEL (PSEUDO FIRST ORDER, PSEUDO SECOND ORDER) EQUATIONS.....	119
TABLE 4.2	LANGMUIR AND FREUNDLICH PARAMETER FOR Ca ²⁺ , Mg ²⁺ AND NH ₄ ⁺ REMOVAL FROM SYNTHETIC EFFLUENTS USING THE PRODUCED NA-P1 ZEOLITE	128
TABLE 4.3	PSEUDO-FIRST ORDER AND PSEUDO SECOND ORDER MODEL PARAMETERS FOR THE REMOVAL OF Ca ²⁺ , Mg ²⁺ AND NH ₄ ⁺ USING THE PRODUCED NA-P1 ZEOLITE	132

TABLE 4.4	WATER HARDNESS REMOVAL AFTER 1 H OF CONTACT AT DIFFERENT TEMPERATURES USING THE PRODUCED NA-P1 ZEOLITE (SORPTION CONDITIONS: ZEOLITE CONCENTRATION = 10 G/L, PH = 7.5, AGITATION = 250 RPM).....	134
TABLE 4.5	LANGMUIR AND FREUNDLICH PARAMETERS FOR THE REMOVAL OF HEAVY METALS AND RARE EARTH ELEMENTS USING THE PRODUCED NA-P1 ZEOLITE	138
TABLE 4.6	COMPOSITION IN MAJOR (EXPRESSED AS PERCENTAGE OF OXIDES) AND MINOR (MG/KG) ELEMENT, Si/AL MOLAR RATIO AND SORPTION CAPACITY OF ALUMINOSILICATE RESIDUES (FRACTION <53 µM), ZEOLITE NA-P1 PRODUCED AND COMMERCIAL ZEOLITE (A AND 13X)	141
TABLEAU 5.1	CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS MAJEURS (EXPRIMÉS SOUS FORME D'OXYDES EN %) ET MINEURS (MG/KG) AINSI QUE RAPPORT MOLAIRES Si/AL DES RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES	148
TABLEAU 5.2	RÉCAPITULATIF DES CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS MAJEURS (EN % D'OXYDES), EN ÉLÉMENTS MINEURS (MG/KG), ET DU RATIO Si/AL DES ZÉOLITES OBTENUES DANS LES ARTICLES 1 ET 2 AINSI QUE LES ZÉOLITES COMMERCIALES (A ET 13X)	154
TABLEAU 5.3	EFFET DES CONDITIONS OPÉRATOIRES DU PROCÉDÉ HYDROTHERMAL CONVENTIONNEL SUR LA CAPACITÉ DE SORPTION DES ZÉOLITES SYNTHÉTISÉES.....	159
TABLEAU 5.4	CAPACITÉ DE SORPTION (MG Ca/G) DES RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES (FRACTION < 53 µM), DES ZÉOLITES PRODUITES SANS ET AVEC AGITATION LORS DE L'ÉTAPE DE VIEILLISSEMENT (100, 200, 550 TR/MIN) À L'ÉCHELLE DU LABORATOIRE ET DES ZÉOLITES PRODUITES À GRANDE ÉCHELLE COMPARATIVEMENT À LA ZÉOLITE A CERTIFIÉE ET À LA ZÉOLITE COMMERCIALE 13X.....	163
TABLEAU 5.5	SYNTHÈSE DE L'ANALYSE TECHNIQUE-ÉCONOMIQUE DU SCÉNARIO DE PRODUCTION DE ZÉOLITE À PARTIR DE RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATE.....	170

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1.1	$Mnx[(AlO_2)_x(SiO_2)_y].w H_2O$	6
EQUATION 2.1	ION-EXCHANGE CAPACITY (CA^{2+}) = $(C_o - C_e) \times V/M$	57
EQUATION 2.2	$Y = +33.77 - 10.37 X + 6.43 X^2 - 7.47 X^3$	68
EQUATION 3.1	ION-EXCHANGE CAPACITY (CA^{2+}) = $(C_o - C_e) \times V/M$	84
EQUATION 3.2	$TCI = DFC + W + S$	85
EQUATION 3.3	$DFC = TPC + CFC$	86
EQUATION 3.4	$TPC = TPDC + TPIC$	86
ÉQUATION 4.1	$R \% = (Co - Ce)/Co * 100$	117
ÉQUATION 4.2	$Ion\ exchange\ capacity\ (mg/g) = (Co - Ce) * V/m$	117
ÉQUATION 4.3	$RL = 1/(1 + KL * Co)$	117

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

Français

Al	Aluminium
Al ₂ O ₃	Oxyde d'aluminium
Ca ²⁺	Ion calcium
CaCl ₂	Chlorure de calcium
CaCO ₃	Carbonate de calcium
CHA	Chabazite
CaO	Oxyde de calcium
CaCl ₂ ·2H ₂ O	Chlorure de calcium dihydraté
CaSO ₄ ·2H ₂ O	Gypse
Cd ²⁺	Ion cadmium
Ce ³⁺	Ion cérium
Co ²⁺	Ion cobalt
CO ₂	Dioxyde de carbone
Cr ³⁺	Ion chrome
Cs ⁺	Ion césium
Cu ²⁺	Ion cuivre
DRX	Diffraction des rayons X
Dy ³⁺	Ion dysprosium
ÉTR	Élément terre rare
Fau	Faujasite
Fe ₂ O ₃	Oxyde de fer
FeO	Oxyde ferreux
GIS	Gismondine
HCl	Acide chlorhydrique
H ₂ S	Sulfure d'hydrogène
H ₂ SO ₄	Acide sulfurique
HNO ₃	Acide nitrique
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif
INRS	Institut National de la Recherche Scientifique
ITC	Investissement total en capital
K(Li,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	Lépidolite (minéral)
KLiFeAl(AlSi ₃)O ₁₀ (OH,F) ₂	Zinnwaldite (minéral)
KNO ₃	Nitrate de potassium
KOH	Hydroxyde de potassium
K ⁺	Ion potassium
Li	Lithium
LiAlSi ₂ O ₆	Spodumène (minéral)
LiAlSi ₄ O ₁₀	Pétilite (minéral)
LiFePO ₄	Triphylite (minéral)

LiAlSiO ₄	Eucryptite (minéral)
(Li,Na)AlPO ₄ (F,OH)	Amblygonite (minéral)
Li ₂ CO ₃	Carbonate de lithium
LiOH	Hydroxyde de lithium
MEB	Microscopie électronique à balayage
Mg ²⁺	Ion magnésium
MgO	Oxyde de magnésium
Mn ²⁺	Ion manganèse
MOR	Mordenite
Na ⁺	Ion sodium
NaA	Zéolite de type A (Na : comme ion échangeur)
NaNO ₃	Nitrate de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
Na-P1	Zéolite de type P1 (Na : comme ion échangeur)
NaX	Zéolite de type X (Na : comme ion échangeur)
NaY	Zéolite de type Y (Na : comme ion échangeur)
Na ₂ CO ₃	Carbonate de sodium
Nd ³⁺	Ion néodyme
NH ₄ NO ₃	Nitrate d'ammonium
NH ₄ F	Fluorure d'ammonium
NH ₄ ⁺	Ion ammonium
Ni ²⁺	Ion nickel
NLI	Nemaska Lithium
N ₂	Diazote
P	Phosphore
q _{max}	Quantité maximale
RSI	Retour sur investissement
Si	Silicium
SiO ₂	Oxyde de silicium
STPP	Sodium tripolyphosphate
SO ₃	Trioxyde de soufre
Sr ²⁺	Ion strontium
Ti	Titane
TRI	Taux de rendement interne
VAN	Valeur actuelle nette
Yb ³⁺	Ion ytterbium
Zn ²⁺	Ion zinc
Anglais	
AFH	Alkaline fusion assisted hydrothermal process
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BBU	Basic Building Unit
CBUs	Composite Building units

CFA	Coal fly ash
CFC	Contractor's Fee et Contingency
DFC	Direct fixed capital cost
EPC	Equipment purchases cost
IRR	Internal rate of return
IZA	International zeolite association
LIB	Lithium-ion battery
NPV	Net present value
REE	Rare earth element
ROI	Return on investment
RSM	Response surface methodology
S	Start-up costs
SEM	Scanning electron microscope
TCI	Total capital investment
TPC	Total plant cost
TPDC	Total plant direct cost
TPIC	Total plant indirect cost
XRD	X-ray diffraction
W	Working capital

PARTIE I. INTRODUCTION GÉNÉRALE

1 INTRODUCTION

Ce premier chapitre est divisé en trois sections principales : la mise en contexte de l'étude, une revue de la littérature sur les zéolites (propriétés, applications, méthodes de synthèse, etc.), ainsi qu'une dernière section exposant les problématiques ayant motivé ce projet, les hypothèses identifiées, les objectifs à atteindre et l'originalité de cette recherche.

1.1 Contexte de la recherche

Considérant les enjeux environnementaux et les conséquences du réchauffement climatique sur la planète, il est essentiel d'identifier des alternatives aux énergies fossiles. Ces sources non renouvelables contribuent à l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, accélérant ainsi le réchauffement climatique. La question à laquelle nous devons répondre est donc la suivante : existe-t-il des moyens de maintenir le développement de la société, tout en protégeant la planète et ses habitants des conséquences négatives du réchauffement climatique? La transition vers les énergies renouvelables est essentielle dans cette démarche. L'électrification des transports et le développement des énergies renouvelables, qui font partie intégrante de cette transition énergétique, permettent de se détourner des combustibles fossiles et de réduire considérablement les émissions de gaz à effet de serre. Toutefois, cette transition vers les énergies renouvelables s'accompagne d'une autre forme d'extraction, celle des matières premières nécessaires aux batteries des véhicules électriques et au stockage des énergies renouvelables, comme le lithium.

De nos jours, le lithium (Li) est principalement extrait à partir de saumures situées au Chili et en Argentine, ou de dépôts de pegmatite majoritairement situés en Australie ([USGS, 2018](#)). Plusieurs pays à travers le monde, dont le Canada, explorent la possibilité d'extraire le Li à partir de dépôts de pegmatite riches en Li, dans lesquels le principal minéral porteur de Li est le spodumène, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ([Azizi et al., 2021](#); [Dessemond et al., 2019](#); [Salakjani et al., 2019](#)). La propriété de Whabouchi représente l'un des plus importants gisements de spodumène au monde. Il est situé sur le territoire d'Eeyou Istchee/ Baie-James dans le Nord du Québec (Canada), à proximité de la communauté crie de Nemaska. En raison de la demande mondiale croissante en Li pour les batteries, Nemaska Lithium (NLI) a développé un procédé de cuisson acide pour produire de l'hydroxyde de lithium (LiOH) et du carbonate de lithium (Li_2CO_3) à partir du concentré de spodumène extrait du gisement de Whabouchi. Le processus de production de Li, présenté à la [Figure 1.1](#), comprend la calcination de α -spodumène en vue de convertir ce minéral réfractaire en une forme moins réfractaire, le β -spodumène ([Salakjani et al., 2019](#)). Ensuite, la cuisson du

β -spodumène en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) suivie d'une lixiviation et de nombreuses étapes de purification permettent la production de Li_2CO_3 et de LiOH . Dans le procédé de cuisson acide et de lixiviation à l'eau, les ions Li^+ sont remplacés par des ions H^+ dans la structure de β -spodumène. Cependant, l'Al et le Si restent dans le solide, entraînant la production de résidus d'aluminosilicates (Salakjani *et al.*, 2019). En effet, l'extraction de Li à partir de spodumène génère une quantité importante de résidus principalement composés d'aluminosilicates. Il est estimé qu'environ 10 t et 20 à 40 t de résidus d'aluminosilicates sont produites respectivement pour la production d'une tonne de Li_2CO_3 et de LiOH (Azizi *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2012). La gestion à long terme de ces rejets peut s'avérer problématique, notamment si ces derniers sont produits dans des usines métallurgiques situées à proximité de villes (Azizi *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2012). La valorisation de ces résidus d'aluminosilicates est essentielle pour réduire leur impact environnemental ainsi que l'espace nécessaire pour leur stockage. Leur transformation en produits à valeur ajoutée, comme les zéolites, est une avenue de valorisation prometteuse, car ces résidus sont riches en Al et en Si, qui sont les principaux constituants des zéolites (Azizi *et al.*, 2021).

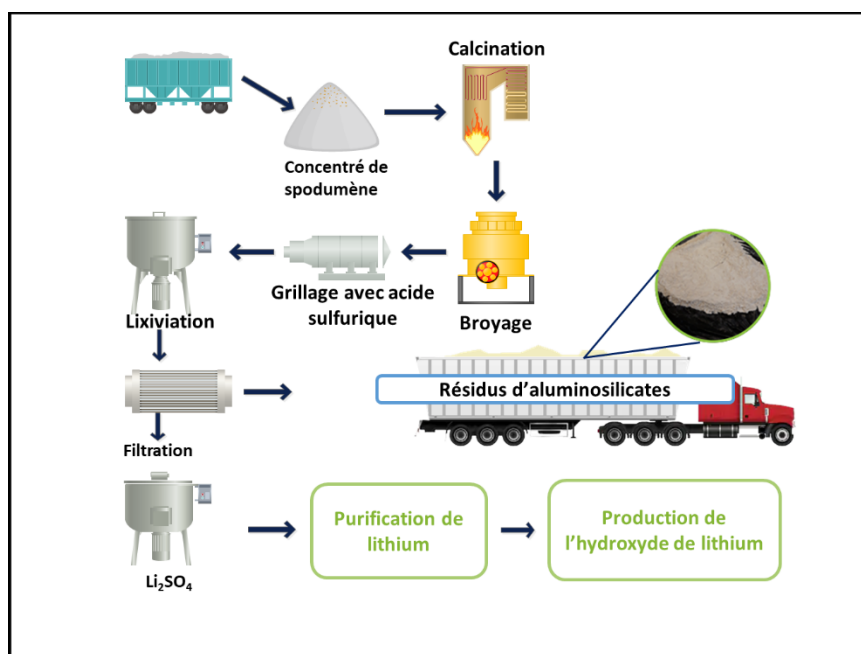


Figure 1.1 Procédé de production de l'hydroxyde de lithium à partir du concentré de spodumène

Les présents travaux de recherche doctorale visent à explorer la possibilité de transformer les résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction de lithium à partir du concentré de spodumène de NLI en répondant à plusieurs questions: dans quelle mesure ces résidus peuvent-ils être valorisés sous forme de zéolites au lieu de les enfouir? Comment peuvent-ils être transformés? Existe-t-il des procédés peu coûteux et simples pour produire ces zéolites à partir de ces résidus? Les zéolites synthétisées à partir des rejets d'aluminosilicates auront-elles des propriétés similaires aux zéolites commerciales produites à partir de produits chimiques purs?

1.2 Revue de la littérature

Cette revue de la littérature vise à présenter un état de l'art sur les zéolites et leur synthèse à partir de résidus industriels. Dans un premier temps, les zéolites seront introduites à travers la présentation de leur structure, de leurs propriétés et de leurs principales applications. Ensuite, un aperçu du marché des zéolites permettra de souligner leur importance industrielle et commerciale. Une attention particulière sera ensuite portée aux zéolites à faible ratio Si/Al, en raison de leur intérêt pour les applications d'échange ionique et d'adsorption. La section suivante abordera les principales techniques de synthèse des zéolites ainsi que leurs limites, avant de conclure sur les différents types de résidus utilisés comme matières premières pour leur production.

1.2.1 Zéolites : principes fondamentaux

En 1756, le minéralogiste suédois Cronstedt a identifié un minéral spécifique, la stilbite, qui semblait bouillir lorsqu'il était chauffé ([Auerbach et al., 2003](#); [Cejka et al., 2007](#)). Cette caractéristique était due à la libération de l'eau emprisonnée dans la structure poreuse du minéral. Observant ce phénomène, il a nommé ce groupe de minéraux "zéolites", terme dérivé des mots grecs «zeo» (bouillir) et «lithos» (pierre), signifiant «pierre qui bout» ([Inglezakis & Zorpas, 2012](#)). Environ 40 types de zéolites présentes naturellement sont recensés à travers le monde, parmi lesquelles la mordenite, la clinoptilolite, la ferrierite, la chabazite, l'erionite, philipsite et l'analcime ([Auerbach et al., 2003](#); [Inglezakis & Zorpas, 2012](#)).

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins microporeux, de la famille des tectosilicates. Elles sont composées de tétraèdres TO_4 , où T = silicium (Si) ou aluminium (Al). Ces tétraèdres sont connectés entre eux par des atomes d'oxygène partagés ([Auerbach et al., 2003](#)). La substitution de certains atomes de Si(IV) par des atomes d'Al(III) entraîne un déficit de charges positives dans le réseau cristallin qui est compensé par la présence de cations échangeables ([Auerbach et al., 2003](#)). Les cations de compensation (cations échangeables) des zéolites sont liés librement aux atomes de la structure zéolitique et peuvent

être échangés par d'autres cations et ce, sans modification de la structure de base (Maia *et al.*, 2024). La formule générale des zéolites est la suivante :

Équation 1.1 $M_{n/x}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot w H_2O$

Où : M représente le cation échangeable, n la valence du cation M, w est le nombre de molécules d'eau, et x et y sont le nombre total de tétraèdres par cellule unitaire (Jacobs *et al.*, 2001).

La quantité d'Al dans la structure peut varier sur une large gamme, soit selon un ratio Si/Al allant de 1/1 à l'infini. Les zéolites peuvent être classées en fonction de leur rapport Si/Al de la manière suivante: i) zéolites à faible teneur en silice avec un rapport Si/Al < 2/1, ii) zéolites à teneur intermédiaire en silice avec un rapport Si/Al de 2/1 à 5/1, iii) zéolites à haute teneur en silice avec un rapport Si/Al > 5/1, et iv) zéolites totalement siliceuses avec un rapport Si/Al supérieur à 100/1 (Auerbach *et al.*, 2003). Le Tableau 1.1 présente la classification des zéolites selon le rapport Si/Al.

Tableau 1.1 Classification des zéolites selon le rapport Si/Al (Abdullahi *et al.*, 2017; Auerbach *et al.*, 2003; Byrappa & Yoshimura, 2012)

Zéolites	Rapport Si/Al	Zéolites associées
Faible en silice	< 2	Zéolite A, Zéolite X, Gismondine (GIS)
Intermédiaire	2 – 5	Chabazite (CHA), Faujasite (FAU), Mordenite (MOR), Na - Y (FAU)*
Riche en silice	> 5	ZSM - 5 (MFI), Zéolite – β (BEA)

*Dans ce cas, le sodium est le cation de compensation (ion échangeable) dans ces zéolites (Y).

Les zéolites se démarquent par leur structure cristalline unique, qui est à l'origine de leurs propriétés remarquables telles que l'échange ionique, l'adsorption et la sélectivité (Jacobs *et al.*, 2001). Cela rend nécessaire et essentiel d'examiner en détail leur structure. Toutes les structures des zéolites consistent en une combinaison d'unités de base, soit un tétraèdre TO₄ (BBU) (Figure 1.2). Un agencement d'unités de base forme les unités de construction composites. Les anneaux (SBUs dans la Figure 1.2) sont la forme la plus simple des unités de construction composites (CBUs). Ils sont constitués de 4, 5, 6, 8, 10 ou 12 tétraèdres. Les anneaux de 3, 7 et 9 tétraèdres sont rares (Auerbach *et al.*, 2003). Cependant, les

structures les plus complexes sont formées par la combinaison de plusieurs CBU (anneaux) de différentes tailles (Auerbach *et al.*, 2003). Les cages et les cavités sont des polyèdres qui constituent la structure la plus complexe des CBU. Dans le cas des cages, le plus grand anneau est constitué de six tétraèdres, qui est trop étroit pour permettre le passage des molécules de plus grande taille que l'eau et les cavités se distinguent des cages par la présence d'ouvertures permettant le passage des molécules de plus grande taille. L'extension des pores à l'infini dans au moins une dimension constitue les canaux (Auerbach *et al.*, 2003).

Selon la base des données structurales de l'IZA (*International Zeolite Association*), 235 types structuraux existent (Jiang *et al.*, 2018) et ils sont désignés par un nom de trois lettres capitales (Baerlocher *et al.*, 2007). Les zéolites peuvent aussi être classées selon les ouvertures de leurs pores les plus larges (n-anneaux, où n est le nombre de TO₄ dans l'anneau) en des zéolites à petits pores (≤ 8-anneaux), à pores moyens (10-anneaux), à grands pores (12-anneaux) et à très grands pores (> 12-anneaux) (Li *et al.*, 2017).

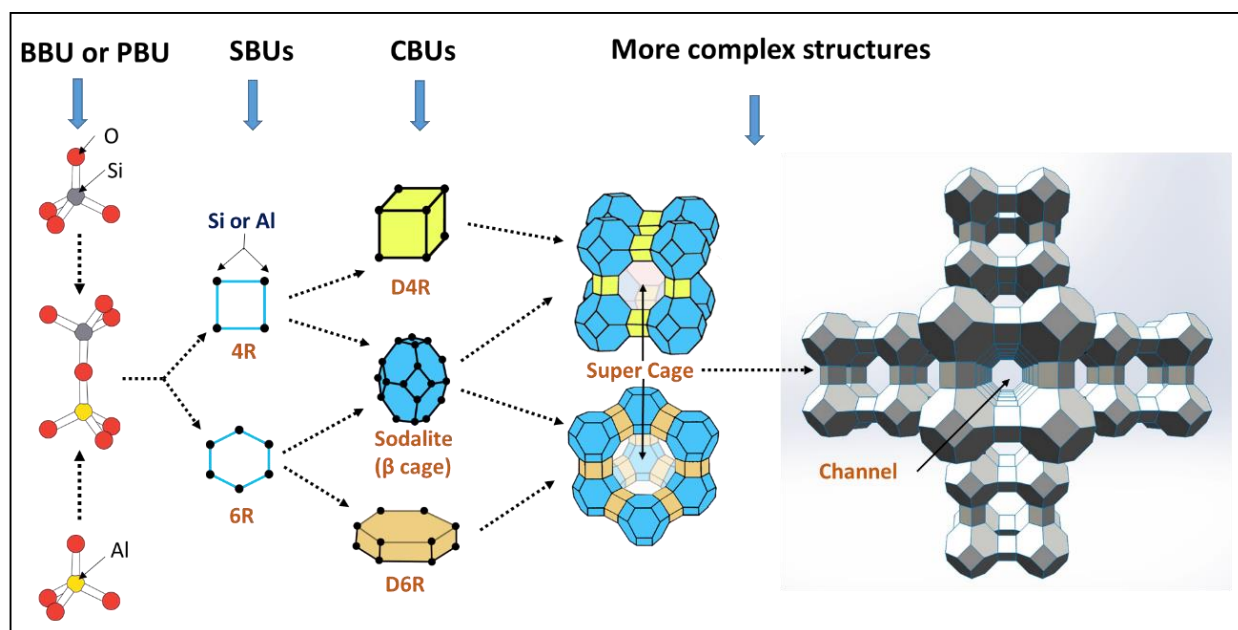


Figure 1.2 Schématisation des unités structurales des zéolites [D : Double, R : ring (anneau)] (Azizi *et al.*, 2021)

1.2.2 Zéolites : propriétés et applications

Les zéolites sont des matériaux dotés de pores de dimensions moléculaires (0,3-2 nm de diamètre) (Jacobs *et al.*, 2001). La taille de ces pores est un facteur déterminant dans le choix des applications des zéolites (Dewangan & Yenkie, 2018). Elles possèdent également une surface spécifique élevée, allant de 300 à 700 m²/g (Auerbach *et al.*, 2003). Leur porosité élevée permet de les utiliser comme tamis moléculaires, séparant efficacement des molécules de différentes tailles. Les zéolites avec un ratio Si/Al faible (zéolites faibles en silice) possèdent une capacité d'échange ionique élevée, étant hydrophiles mais instables en milieu acide. En revanche, les zéolites avec un ratio Si/Al élevé sont hydrophobes et se distinguent par leur grande stabilité thermique et en milieu acide (Auerbach *et al.*, 2003; Delkash *et al.*, 2015).

Les caractéristiques structurales uniques des zéolites, composées de canaux, de cavités et de cages de dimensions moléculaires, combinées à leur composition chimique (ratio Si/Al) déterminent leurs applications, notamment dans l'échange ionique, l'adsorption et la catalyse (Auerbach *et al.*, 2003; Delkash *et al.*, 2015; Dewangan & Yenkie, 2018) (Figure 1.3). Ces propriétés leur confèrent un rôle important dans divers secteurs industriels, qu'elles soient naturelles ou synthétiques. Les zéolites sont largement utilisées dans les applications d'échange ionique, une de leurs caractéristiques essentielles, car elles permettent d'échanger les cations de leur structure avec ceux dissous dans la solution environnante (Inglezakis, 2005). Ce processus d'échange ionique est réversible, ce qui permet de remplacer facilement les ions présents dans la structure des zéolites, tels que le sodium, par d'autres éléments, sans altérer significativement la structure du matériau solide (Maia *et al.*, 2024). Bien que l'échange ionique soit le mécanisme principal de capture des cations par les zéolites, d'autres mécanismes tels que la précipitation sur la phase solide et l'adsorption peuvent également intervenir ou la combinaison de ces mécanismes (Delkash *et al.*, 2015; Velarde *et al.*, 2023).

Les zéolites sont des matériaux omniprésents dans la vie quotidienne moderne, trouvant des applications dans le traitement de l'eau (de Magalhães *et al.*, 2022), l'adsorption de gaz, l'agriculture, les additifs pour l'alimentation animale, la rétention des éléments radioactifs (Delkash *et al.*, 2015; Misaelides, 2011), ainsi que la stabilisation des métaux dans les sols pollués (Misaelides, 2011). En outre, les matériaux zéolitiques ont la capacité d'adsorber ou d'enlever les produits organiques volatils de l'air, de séparer les gaz d'un mélange (Dewangan & Yenkie, 2018) et d'agir comme adsorbants pour enlever les contaminants des effluents (de Magalhães *et al.*, 2022; Delkash *et al.*, 2015; Dewangan & Yenkie, 2018; Shrestha *et al.*,

2021). De plus, Les zéolites sont actuellement les catalyseurs les plus importants dans les industries du raffinage du pétrole et de la pétrochimie (Li *et al.*, 2017).

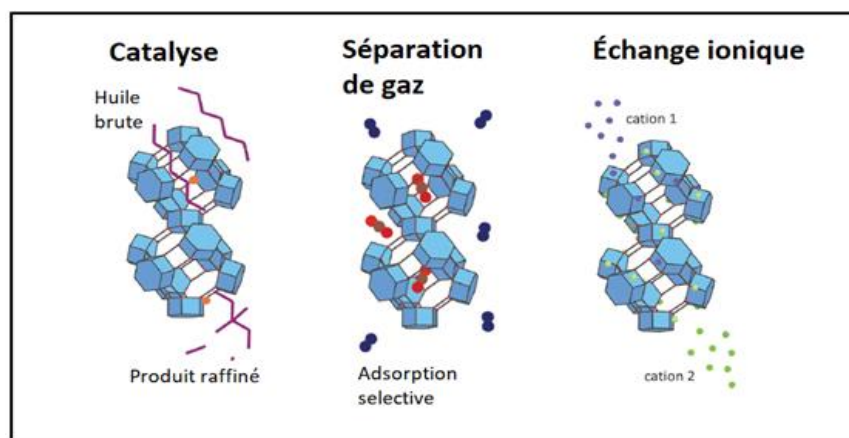


Figure 1.3 Principales applications des zéolites (Van Speybroeck *et al.*, 2015)

1.2.3 Marché des zéolites : Tendances et perspectives

La production annuelle des zéolites globales (naturelle et synthétique) à l'échelle mondiale, en 2018, d'après le rapport de Fortune Business Insights (2019), était de l'ordre de $3,67 \times 10^6$ t (Tableau 1.2), d'une valeur de 4,16 milliards \$ US (Tableau 1.3) (Fortune Business Insights, 2019). D'après les prévisions de ce rapport, elle pourra atteindre un volume de $4,32 \times 10^6$ t (5,49 milliards \$ US) en 2024 avec un taux de croissance annuel de 2,8 % en volume et de 4,2 % en valeur (entre 2019-2024) (Fortune Business Insights, 2019).

Tableau 1.2 Marché mondial des zéolites naturelles et des zéolites synthétiques par application (kt) (Fortune Business Insights, 2019)

Applications	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	Taux de croissance (2019-2024) (%)
Détergent	868	893	919	947	977	1 009	1 042	3,1%
Catalyse	342	350	360	369	380	391	403	2,9%
Adsorbant	235	241	247	253	260	267	274	2,7%
Zéolite synthétique	1 445	1 484	1 525	1 570	1 617	1 667	1 720	3,0%
Zéolite naturelle	2 229	2 282	2 338	2 398	2 462	2 531	2 603	2,7%

Tableau 1.3 Marché mondial des zéolites naturelles et zéolites synthétiques par application (US\$ M)
(Fortune Business Insights, 2019)

Applications	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	Taux de croissance (2019-2024) (%)
Détergent	1 701	1 773	1 844	1 926	2 005	2 088	2 184	4,3%
Catalyse	505	525	545	568	590	613	640	4,0%
Adsorbent	402	417	432	449	466	484	504	3,9%
Zéolite synthétique	2 607	2 716	2 821	2 943	3 061	3 184	3 328	4,2%
Zéolite naturelle	1 550	1 630	1 713	1 818	1 915	2 044	2 160	5,8%

Les zéolites se divisent en deux catégories : naturelles et synthétiques. Comme le montre le Tableau 1.2 et [Tableau 1.3](#), les zéolites synthétiques sont largement utilisées dans les détergents, comme catalyseurs dans l'industrie pétrochimique, ainsi qu'en tant qu'adsorbant ([Fortune Business Insights, 2019](#)). En revanche, les zéolites naturelles sont principalement utilisées dans des domaines tels que l'alimentation animale, les matériaux de construction, le traitement des eaux usées, la dépollution des sols, la santé humaine et l'agriculture ([Fortune Business Insights, 2019](#)). Cependant, les zéolites naturelles présentent des impuretés et une structure moins homogène, ce qui limite leurs applications. À l'opposé, la production de zéolites synthétiques permet de créer des matériaux aux propriétés spécifiques et mieux adaptées à des besoins industriels variés. La synthèse des zéolites permet d'obtenir des matériaux plus purs avec une grande variété de propriétés chimiques et des structures ayant des pores de plusieurs dimensions ([Dewangan & Yenkie, 2018](#)).

D'ailleurs, en 2018, le marché annuel des zéolites synthétiques a atteint $1,44 \times 10^6$ t à l'échelle mondiale (plus que la moitié de la production des zéolites naturelles). La taille du marché annuel, en 2019, est estimée à 2,72 milliards \$ US pour un volume de $1,48 \times 10^6$ t, atteignant 3,33 milliards \$ US pour un volume de $1,72 \times 10^6$ t en 2024 avec un taux de croissance annuel composé de 4,2 % en valeur et de 3 % en volume prévu entre 2019 et 2024. En 2018, 60,1 % du volume total des zéolites synthétiques était consommé dans l'application de détergent contre 23,6 % dans l'application de catalyses et 16,3 % en adsorption (Tableau 1.2). Le marché des détergents a dominé de 2018-2024, représentant 65 % du chiffre d'affaires mondial (1 701-2184 milliards de dollars), suivi de la catalyse avec 19 % et de l'adsorption avec 15 % (Tableau 1.3). Ainsi, les plus grands producteurs de zéolites synthétiques dans le monde sont : Honeywell International Inc (États-Unis d'Amérique), Arkema Group (France), TOSOH Corporation (Japon), BASF SE (Allemagne), W. R. Grace et Co.-Conn (États-Unis d'Amérique), Clariant AG (Suisse),

Zeochem AG (Suisse), Zeolyst International (États-Unis d'Amérique), Shijiazhuang Jianda High Tech Chemical Co., Ltd (Chine) ([Fortune Business Insights, 2019](#)).

Enfin, cette analyse économique révèle que la production de zéolites synthétiques continue de croître de manière significative, témoignant de leur importance accrue dans de nombreuses applications industrielles.

1.2.4 Zéolites synthétiques à faible ratio Si/Al : avantages et applications

Les zéolites avec un rapport Si/Al plus faible possèdent une capacité d'échange ionique supérieure en raison d'une plus grande quantité d'aluminium dans leur structure, créant davantage de sites cationiques ([Delkash et al., 2015](#)). Cela les rend particulièrement avantageuses pour des processus comme l'adoucissement de l'eau ([Collins et al., 2020](#)). Leur utilisation dans diverses industries, telles que l'industrie minière, le textile, la fabrication de papier, le raffinage du sucre, la teinture et la brasserie, qui dépendent d'un approvisionnement constant et sûr en eau pour leurs processus opérationnels, est intéressante. En effet, l'eau dure affecte l'efficacité des appareils en augmentant la consommation d'énergie et peut provoquer des obstructions et de la corrosion dans les tuyaux, entraînant des coûts de maintenance élevés ([Zhu et al., 2024](#)). Toutefois, l'utilisation principale des zéolites comme agents échangeurs d'ions est dans l'industrie des détergents ([Auerbach et al., 2003](#)). Les zéolites synthétiques sont largement utilisées dans les détergents en remplacement du sodium tripolyphosphate (STPP) ([Weckhuysen & Yu, 2015](#)). De fait, le STPP était utilisé afin d'enlever les ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}) contenus dans l'eau (diminution de la dureté de l'eau) ([Dewangan & Yenkie, 2018](#)). Ce produit peut toutefois être néfaste pour l'environnement, car il favorise le phénomène d'eutrophisation des eaux ([Cardoso et al., 2015a](#); [Wujcicki & Kluczka, 2023](#)). Les zéolites de type A (Na^+ , comme ion échangeur) sont aujourd'hui les plus utilisées dans les poudres de lessive et les produits de nettoyage, avec une consommation annuelle de plus de 1 Mt ([Dewangan & Yenkie, 2018](#)). Les zéolites de type X se distinguent par une capacité d'adsorption sélective élevée, grâce à leur structure cristalline unique ([Qiang et al., 2019](#)). D'ailleurs, la zéolite 13X, la forme sodique de la zéolite de type X (NaX), est ajoutée dans certains détergents en raison de sa capacité d'échange d'ions Mg^{2+} plus élevée comparée à celle de la zéolite A ([Lin et al., 2015](#)). De plus, la zéolite 13X est souvent utilisée comme adsorbant du dioxyde de carbone (CO_2) dans les processus industriels ([Zhao et al., 2007](#)). Les résultats obtenus par [Konduru et al. \(2007\)](#) mettent en évidence l'efficacité de ce type de zéolite pour l'adsorption de CO_2 , avec une capacité

atteignant 78 g CO₂/kg de zéolite 13X à 90 % de saturation. (Konduru *et al.*, 2007). En dépit de l'importance commerciale des zéolites A et X (Auerbach *et al.*, 2003), la zéolite Na-P1, équivalent synthétique du gismondine (GIS) (Kucuk *et al.*, 2023), ayant une capacité d'échange ionique remarquable (0,72–3,9 méq/g) (Cardoso *et al.*, 2015) et un ratio Si/Al de 1,66/1 (Cardoso *et al.*, 2015b; Novembre *et al.*, 2021; Treacy & Higgins, 2007), offre également un potentiel significatif pour des applications dans divers domaines environnementaux et industriels (Cardoso *et al.*, 2015). Ainsi, la zéolite Na-P1 peut être employée dans les détergents (Pal *et al.*, 2013), pour le traitement des eaux contaminées afin d'enlever le NH₄⁺ (Cardoso *et al.*, 2015a; Liu *et al.*, 2018), les métaux et les éléments radioactifs [césium (Cs⁺), strontium (Sr²⁺)] (Ali *et al.*, 2015) pour le traitement des eaux de drainage acide (Cardoso *et al.*, 2015), ou encore pour le traitement des gaz (Lucero *et al.*, 2021).

En résumé, les zéolites à faible ratio Si/Al sont particulièrement adaptées aux applications d'échange ionique et d'adsorption. Le principal facteur limitant dans le choix entre différents types de zéolites est la taille des pores, qui varie selon le type : par exemple, la zéolite A possède des micropores d'environ 4,1 Å, la zéolite X d'environ 7,4 Å, et la zéolite Na-P1 d'environ 2,9 Å (Kucuk *et al.*, 2023; Sharma *et al.*, 2016). Malgré ces différences et limitations, les zéolites à pores de plus petites tailles peuvent être utilisées comme adsorbants sélectifs dans certaines applications spécifiques.

1.2.5 Techniques de synthèse de zéolites et leurs limitations

Au milieu des années 30 et au début des années 40, le chercheur Pro Barrer a été un pionnier dans les travaux sur la synthèse et l'adsorption des zéolites, des recherches qui ont ensuite inspiré le travail industriel (Auerbach *et al.*, 2003). La synthèse des zéolites suscite un vif intérêt chez les chercheurs en raison de leurs propriétés structurales uniques et donc leurs nombreuses applications (Belviso, 2018). Ces avancées initiales ont établi les fondements des recherches portant sur la synthèse de différents types de zéolites à partir de matières pures ainsi que de matières contenant des aluminosilicates, comme les résidus issus de certaines industries.

Cette section se concentrera sur les méthodes de synthèse adaptées aux matières contenant des aluminosilicates. Bien que les procédés de synthèse des zéolites, qu'ils soient appliqués aux aluminates et silicates purs ou aux matières premières riches en Si et Al, soient généralement similaires, certaines adaptations peuvent s'avérer nécessaires. Par exemple, des traitements thermiques sont parfois requis

pour extraire plus efficacement l'Al et le Si des matières premières contenant des aluminosilicates, ces deux éléments étant essentiels à la formation des zéolites, comme mentionnées précédemment.

Les principales méthodes de synthèse sont examinées dans la présente section, telles que le procédé hydrothermal conventionnel, le procédé hydrothermal assisté par fusion alcaline et les méthodes assistées par micro-ondes et ultrasons, particulièrement efficaces pour la production de zéolites à partir de résidus. Les paramètres influençant les propriétés des zéolites produites (ex. : type) seront également étudiés. Enfin, une discussion sur les différents types de résidus utilisés pour la synthèse de zéolites sera présentée dans la section suivante.

1.2.5.1 Procédé de synthèse hydrothermal

Les zéolites naturelles peuvent émerger par divers processus. Elles peuvent résulter du processus hydrothermal, où des solutions réagissent avec des coulées de lave basaltique. Elles peuvent également se former à partir des sédiments volcaniques dans des systèmes de lacs alcalins et salins, des lacs d'eau douce ou des eaux souterraines. De plus, elles peuvent se former dans les cendres volcaniques riches en minéraux et dans les sédiments marins, sous l'effet des fluides hydrothermaux. Le processus de métamorphisme d'enfouissement peut aussi conduire à la transformation des minéraux dans les sédiments enfouis, aboutissant à la formation de zéolites (Byrappa & Yoshimura, 2012).

Les informations citées précédemment montrent que les facteurs clés dans ces transformations sont la présence d'eau, ainsi que des conditions spécifiques de température, de pression et un milieu alcalin. Ces paramètres jouent un rôle essentiel dans la conversion des sédiments en zéolites. Les processus chimiques complexes qui interviennent dans cette transformation peuvent être désignés par le terme de zéolitisation (Byrappa & Yoshimura, 2012). Les zéolites naturelles se forment principalement dans des environnements hydrothermaux, où l'eau est abondante et les températures sont élevées.

Inspirée par ces processus naturels, la méthode hydrothermale chimique a été largement étudiée ces dernières années dans le but de recréer les conditions naturelles de formation des zéolites. D'ailleurs, la fabrication des zéolites par le procédé hydrothermal conventionnel a été introduite par Barrer en 1948 (Abdullahi *et al.*, 2017; Byrappa & Yoshimura, 2012) et cette technique hydrothermale est considérée comme la voie principale de synthèse des zéolites (Cundy & Cox, 2003; Johnson & Arshad, 2014; Khaleque *et al.*, 2020). La synthèse hydrothermale offre des avantages intéressants qui comprennent une réactivité élevée des réactifs, une faible consommation d'énergie, une réduction de la pollution atmosphérique, un

contrôle facile de la solution, ainsi que la formation de phases métastables et de phases condensées uniques (Abdullahi *et al.*, 2017; Johnson & Arshad, 2014; Khaleque *et al.*, 2020).

La méthode hydrothermale de synthèse de zéolite est un processus de réaction-cristallisation multiphasique comprenant au moins une phase liquide, une phase amorphe et une phase solide cristalline (Abdullahi *et al.*, 2017). Le processus se déroule en trois étapes principales : (i) la dissolution des minéraux d'Al et de Si issus de matières premières contenant des aluminosilicates, à l'aide d'une solution alcaline; (ii) le vieillissement, phase au cours de laquelle un gel d'aluminosilicate se forme; et (iii) la cristallisation, où le gel est maintenu à des températures comprises entre 30 et 180°C pendant plusieurs minutes à plusieurs jours, permettant ainsi la nucléation et la cristallisation (Figure 1.4) (Azizi *et al.*, 2021; Byrappa & Yoshimura, 2012; Cundy & Cox, 2003; Purkait *et al.*, 2024; Yoldi *et al.*, 2019). Le solide obtenu est ensuite filtré et séché à des températures élevées (moins de 100°C) (Azizi *et al.*, 2021). Généralement, des récipients scellés constitués d'une bouteille en polypropylène, d'un autoclave doublé de PTFE et d'autoclaves en acier revêtu de téflon sont employés pour la synthèse de matériaux zéolitiques par procédé hydrothermal (Johnson & Arshad, 2014). Par ailleurs, les autoclaves produits par Parr Instrument Company sont les plus utilisés en laboratoire (Cejka *et al.*, 2007).

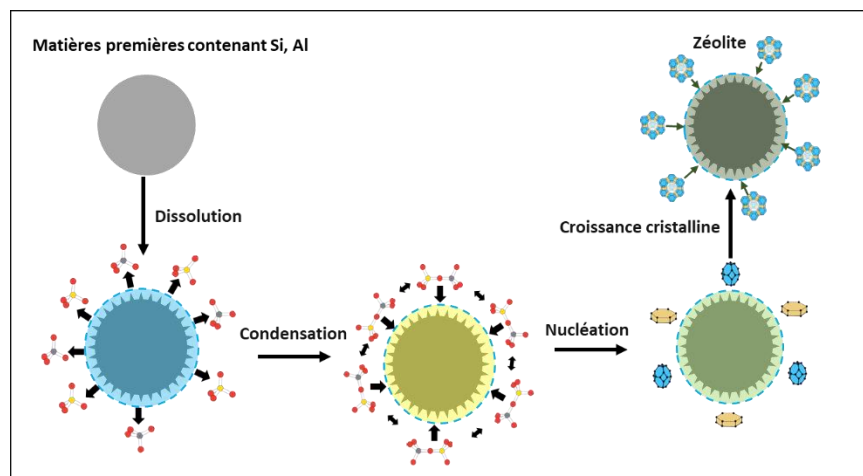


Figure 1.4 Représentation schématique des étapes impliquées dans la formation des zéolites à partir des matières contenant Si et Al

1.2.5.2 Paramètres affectant la synthèse de zéolite

La synthèse de zéolite est un processus complexe, car la formation d'une phase zéolithique spécifique est influencée par de nombreuses variables, telles que la composition du mélange réactionnel, les sources des réactifs, le rapport Si/Al, l'alcalinité, le rapport solide/liquide, les cations inorganiques, les modèles organiques, les solvants, la température et la durée de cristallisation, le vieillissement, l'agitation, l'ensemencement (Abdullahi *et al.*, 2017; Belviso, 2018; Cejka *et al.*, 2007; Johnson & Arshad, 2014; Khaleque *et al.*, 2020).

Le rapport Si/Al est un facteur clé dans la formation d'une zéolite spécifique, car il détermine la structure du cadre et la classe de la zéolite obtenue (Outram *et al.*, 2023; Purnomo *et al.*, 2012). Les zéolites avec un faible ou un fort rapport Si/Al sont préparées à partir de mélanges réactionnels ayant respectivement un rapport Si/Al faible ou élevé (Cejka *et al.*, 2007). Cependant, l'ajustement du rapport Si/Al dans le mélange initial ne suffit pas à garantir le rapport souhaité dans le produit final. L'optimisation de l'ensemble du processus de synthèse est donc essentielle pour atteindre le résultat désiré, d'autant plus qu'il n'existe pas de corrélation quantitative directe entre le rapport initial du mélange réactionnel et la composition finale de la zéolite (Abdullahi *et al.*, 2017; Cejka *et al.*, 2007).

Cette dépendance entre le rapport Si/Al et la formation de zéolites spécifiques se manifeste dans les résultats obtenus avec divers types de matières premières, telles que les résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium et les cendres volantes. Par exemple, dans le cas des résidus d'aluminosilicate issus de l'extraction du lithium, la formation de la zéolite A n'est observée que lorsque le rapport Si/Al est de 1,25/1 et 1,5/1 (9 % en poids). Un rapport Si/Al de 2/1 et 2,2/1 favorise, quant à lui, la formation de NaX (47 %, p/p), tout en inhibant celle de NaA (Outram *et al.*, 2023). Un rapport optimal de SiO₂/Al₂O₃ de 1,9/1 permet d'obtenir une zéolite A monophasée avec une cristallinité élevée à partir des résidus du lithium. Lorsque ce rapport varie entre 1,8/1 et 2/1, une zéolite A de bonne qualité est encore obtenue. En dessous de 1,8/1, la cristallinité diminue, tandis qu'au-delà de 2/1, des zéolites de type NaX (FAU) commencent à apparaître. Avec un rapport SiO₂/Al₂O₃ porté à 2,4/1, la formation de zéolites X (FAU) devient prédominante (Wang *et al.*, 2022). Un ratio Si/Al de 1,8/1 est optimal pour la synthèse de NaX à partir des cendres volantes, tandis qu'un rapport inférieur produit un mélange de NaX et NaA, et un rapport supérieur conduit à un mélange de NaX et Na-P1 (Purnomo *et al.*, 2012).

Les zéolites riches en Al sont généralement synthétisées en utilisant des hydroxydes de métaux alcalins comme source d'alcalinité. La nature du cation inorganique joue également un rôle important dans la cristallisation des zéolites, certaines, comme FAU (X et Y), GIS et LTA, étant formées spécifiquement en présence de composés contenant du sodium (Cejka *et al.*, 2007). D'ailleurs, les travaux de Murayama *et al.* (2002) ont montré que la formation de la zéolite P, avec une cristallinité élevée, pouvait être réalisée en utilisant du NaOH. Avec du Na₂CO₃, une zéolite NaP à faible cristallinité a été produite. En utilisant du KOH, un autre type de zéolite a été obtenue après 24 heures de réaction. Ces travaux ont également montré que la présence de cations K⁺ dans la solution alcaline ralentit le taux de cristallinité (Murayama *et al.*, 2002).

L'efficacité de la zéolitisation est également affectée par l'étape de dissolution, où le rapport solide/liquide (S/L) joue un rôle essentiel. Une augmentation du ratio S/L réduit le degré de cristallisation. Par exemple, un rapport S/L inférieur à 5 g/L améliore la dissolution de l'Al et du Si, augmentant ainsi l'efficacité de la zéolitisation, bien que l'utilisation de grandes quantités de produits chimiques limite l'application à l'échelle industrielle (Watek *et al.*, 2008). De plus, l'alcalinité (définie comme le rapport molaire H₂O/Na₂O ou OH⁻/Si) affecte la synthèse de zéolite (Johnson & Arshad, 2014). Une plus grande alcalinité améliore la solubilité des sources de Si et de l'Al, réduit les périodes d'induction et de nucléation et accélère la cristallisation des zéolites (Johnson & Arshad, 2014).

La période de vieillissement précédant l'étape de cristallisation est essentielle pour la synthèse d'une zéolite souhaitée (Byrappa & Yoshimura, 2012), affectant ainsi la nucléation et la cinétique de croissance des cristaux (Cejka *et al.*, 2007). Plusieurs travaux ont mis en évidence que les germes nucléaires se forment durant cette période de vieillissement, puis se développent lors de la cristallisation, lorsque la température de réaction est élevée (Byrappa & Yoshimura, 2012; Johnson & Arshad, 2014). De plus, le vieillissement augmente la vitesse de nucléation, réduit la durée d'induction et de cristallisation, diminue la taille des cristaux et accroît la population cristalline (Cejka *et al.*, 2007). La cristallisation qui suit, effectuée à une température élevée, est plus rapide avec un gel vieilli comparé à un gel non vieilli (Byrappa & Yoshimura, 2012). L'augmentation de la température de vieillissement favorisait une dissolution plus rapide des molécules réactives, ce qui améliorerait la cinétique de cristallisation et accélère le taux de formation des zéolites (Purkait *et al.*, 2024). Par ailleurs, une dissolution complète de matière première contenant des aluminosilicate (kaolin) à une température de vieillissement plus élevée (50°C contre température ambiante) augmente la concentration des ions silicate et aluminate, facilitant la nucléation et la formation d'une zéolite A très cristalline (Ayele *et al.*, 2015). De plus, l'agitation pendant le

vieillissement du gel améliore l'homogénéité du mélange (Johnson & Arshad, 2014; Kovo & Edoga, 2005), favorise la formation de cristaux de plus petites tailles en accélérant le transfert de masse et permet d'atteindre rapidement la sursaturation. Elle influence également la sélectivité des phases de zéolites formées (Cejka *et al.*, 2007; Johnson & Arshad, 2014).

Des conditions optimales de cristallisation sont nécessaires pour synthétiser une zéolite spécifique, car la phase souhaitée ne peut être obtenue que dans une plage de température spécifique (Johnson & Arshad, 2014). De plus, la durée de cristallisation est un facteur déterminant qui influence la morphologie, la taille et la cristallinité des cristaux (Chen *et al.*, 2021). En général, la cristallinité augmente avec une durée de cristallisation prolongée. Cependant, les zéolites étant des phases thermodynamiquement métastables, une cristallisation prolongée peut entraîner la décomposition de la zéolite X (FAU) en zéolites P (GIS) (Johnson & Arshad, 2014). La température de synthèse plus élevée (100°C) est propice à la croissance des cristaux, tandis que des températures plus basses favorisent la nucléation. Cependant, les basses températures présentent certains inconvénients, comme un temps de cristallisation prolongé (Wang *et al.*, 2008). Par exemple, une zéolite NaX avec une bonne cristallinité a été synthétisée à partir de résidus d'aluminosilicates après 12 heures de vieillissement à température ambiante et huit heures de cristallisation par le biais d'un procédé hydrothermal assisté par fusion alcaline (Chen *et al.*, 2012). Les températures de réaction de 90, 95 ou 100°C sont adaptées à la production de zéolite X à partir de résidus de l'extraction du lithium (Chen *et al.*, 2012; Outram *et al.*, 2023), mais une augmentation à 110 ou 120°C conduit à la formation de sodalite au lieu de zéolite X (Outram *et al.*, 2023). De plus, la zéolite NaX produite à partir de cendres volantes a été obtenue après 15 heures de cristallisation à 90°C, tandis qu'aucune cristallisation ou une cristallisation limitée a été observée après 3 et 7 heures, respectivement (Zhang *et al.*, 2013). Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) ont indiqué qu'à 100 °C, la zéolite X commence à apparaître après 6 heures de cristallisation avec l'apparition d'un faible pic caractéristique de la zéolite NaA. L'intensité des pics caractéristique de la zéolite X augmente jusqu'à 12 heures, où elle se stabilise. Le pic de la zéolite NaA disparaît complètement après 48 heures (Chen *et al.*, 2021). De plus, La synthèse de la zéolite NaX à partir d'aluminates et de silicates a montré qu'aucune formation de zéolite n'a été observée après 8 heures (à 90°C) de traitement, après un vieillissement à température ambiante pendant quatre heures (Nazir *et al.*, 2018). Les analyses DRX ont révélé l'apparition de faibles pics de NaX après 12 heures de synthèse. La durée optimale de cristallisation, fixée à 16 heures, a permis de produire de la zéolite NaX pure. En revanche, des durées plus longues (de 20 à 24 heures) ont entraîné la formation d'autres types de zéolites en tant qu'impuretés, notamment la zéolite NaP (Nazir *et al.*, 2018). La zéolite NaP, caractérisée par une bonne capacité de sorption du Cu(II), a été obtenue à partir de résidus

d'aluminosilicate issus de l'extraction du lithium après 12 heures d'agitation du mélange (température ambiante) et 15 heures de cristallisation à 100°C (Pu *et al.*, 2020). La température de synthèse hydrothermale affecte considérablement la capacité d'adsorption de Cu(II). En effet, la capacité d'adsorption a augmenté à mesure que la température augmentait de 15,5 mg/g à 60°C à 55,1 mg/g à 100°C, mais elle est restée presque constante entre 100 et 120°C (Pu *et al.*, 2020).

Selon la littérature, les zéolites X et Na-P1 présentent des rapports Si/Al similaires, généralement compris entre 1,5/1 et 2/1. Cependant, les zéolites X, étant thermodynamiquement métastables, peuvent se transformer en zéolite P, plus stable, si la durée de cristallisation est trop longue (Cejka *et al.*, 2007; Johnson & Arshad, 2014), rendant la production d'un type précis plus complexe.

1.2.5.3 Autres voies de synthèse de zéolites

Le procédé hydrothermal conventionnel est largement utilisé et considéré comme une technique simple et rentable (Abdullahi *et al.*, 2017). Cependant, l'une des principales limites de cette approche réside dans la dissolution incomplète du Si et de l'Al provenant du produit initial, ainsi que dans la présence d'éléments non réagis dans la zéolite finale (Azizi *et al.*, 2021; Belviso, 2018; Tauanov *et al.*, 2020), ce qui réduit le rendement de production de zéolites.

Afin de surmonter ces limites et d'améliorer l'efficacité du processus de production de zéolites à partir des matières premières contenant des aluminosilicates (comme les cendres volantes, le kaolin, les résidus d'aluminosilicates) pour la synthèse de zéolites, le procédé conventionnel est assisté par fusion alcaline, par micro-ondes et ondes sonores.

1.2.5.3.1 Procédé hydrothermal assisté par fusion alcaline

La méthode de fusion alcaline est souvent utilisée pour améliorer le processus hydrothermal en convertissant les silicates et les aluminates insolubles en espèces solubles dans une solution aqueuse. Cela permet d'extraire plus efficacement l'aluminium et le silicium des matériaux aluminosilicates, favorisant ainsi la formation de zéolites lors du traitement hydrothermal (Azizi *et al.*, 2021; Belviso, 2018; Lee *et al.*, 2017; Rayalu *et al.*, 2000) et augmentant la quantité de minéraux produits (Belviso, 2018). Par exemple, la fusion des cendres volantes avec des hydroxydes alcalins, généralement de la poudre du NaOH, transforme ces cendres en sels alcalins solubles, comme les silicates et les aluminates (Belviso, 2018; Lee *et al.*, 2017; Shigemoto *et al.*, 1993). De plus, la méthode de fusion consiste à mélanger des substances alcalines (Na₂CO₃, NaOH, etc.) avec les matières premières dans une certaine proportion, puis à les fusionner à haute température avant le traitement hydrothermal (Bukhari *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2022;

Shigemoto *et al.*, 1993). Les facteurs opératoires tels que le rapport alcalin/matériau, la température et le temps de fusion influencent le type et la cristallinité de la zéolite synthétisée par le processus de fusion alcaline (AFH) (Belviso, 2018). Un rapport massique NaOH/matières aluminosilicatées de 1,2/1 (fusion à 600°C, 1 h), a été identifié comme optimal pour la production de zéolite NaX avec une cristallinité élevée de 91 % (Bai *et al.*, 2018). Un rapport massique NaOH/cendre volante de 1/1 (fusion à 600°C, 2 h), a été suffisant pour obtenir une zéolite de type A hautement cristalline avec une morphologie cubique typique (Feng *et al.*, 2018). À une température de fusion de 400 °C, la réaction de fusion alcaline est incomplète (Ma *et al.*, 2014), alors que la plupart des travaux sont réalisés à 500°C (Lei *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2014), 550°C (Ameh *et al.*, 2017; Dere Ozdemir & Piskin, 2017; Musyoka *et al.*, 2012), ou 600°C (Bai *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2012; Feng *et al.*, 2018; Fotovat *et al.*, 2009). Une étude antérieure a montré que le temps de fusion joue un rôle essentiel dans le type de zéolite produit, et que des temps de fusion courts (<1 h) ne suffisent pas pour permettre une digestion complète des cendres volantes (Feng *et al.*, 2018).

Le processus de fusion alcaline améliore la dissolution du silicium et de l'aluminium, permettant ainsi d'obtenir des zéolites plus pures par rapport à celles obtenues par des méthodes conventionnelles, en raison de la réduction des éléments non réagis dans le produit final (Belviso, 2018). De plus, la durée et la température de cristallisation requises pour la préparation des zéolites par cette méthode sont réduits (Purkait *et al.*, 2024). Cependant, la consommation énergétique plus élevée nécessaire lors de l'étape de fusion (température comprise entre 500 et 600°C) constitue le principal inconvénient de ce procédé (Belviso, 2018; Purkait *et al.*, 2024; Tauanov *et al.*, 2020).

1.2.5.3.2 Voie de synthèse de zéolite par micro-ondes

La voie de synthèse par micro-ondes est une nouvelle méthode utilisée pour préparer des produits en poudre par procédé hydrothermal (Yang & Park, 2019b). Elle est considérée comme une technique rapide, propre et plus économe en énergie que les approches conventionnelles, dans laquelle le rayonnement micro-ondes est appliqué pour la synthèse des zéolites (Cejka *et al.*, 2007; Khaleque *et al.*, 2020).

Les ondes micro-ondes se situent entre les ondes infrarouges et radio sur le spectre électromagnétique. La gamme de fréquence des micro-ondes s'étend de 915 ± 15 à 2450 ± 15 MHz (Bukhari *et al.*, 2015). L'utilisation de 2450 MHz est particulièrement avantageuse, car l'eau absorbe la plus grande partie de l'énergie (Samanta *et al.*, 2022). Le chauffage par micro-ondes se distingue du chauffage conventionnel en raison de son mécanisme de transfert d'énergie unique, basé principalement sur deux mécanismes : la rotation dipolaire et la conduction ionique (Khan & Jhung, 2015; Zeng *et al.*, 2021).

La rotation dipolaire se produit lorsque les molécules polaires, comme celles de l'eau, se réorientent pour s'aligner avec le champ électrique des micro-ondes, générant ainsi de la chaleur et augmentant la température du liquide (Zeng *et al.*, 2021). La Figure 1.5 illustre ce phénomène pour les molécules d'eau. Ce processus implique l'interaction des molécules diélectriques avec les micro-ondes. Lorsque les micro-ondes agissent, les dipôles des molécules polaires suivent les fluctuations du champ électrique alternatif. Ce mouvement est contraint par les interactions entre particules et la résistance électrique, dissipant l'énergie sous forme de chaleur par friction moléculaire. Cette méthode assure une distribution uniforme de la chaleur, contrairement au chauffage conventionnel (Bukhari *et al.*, 2015). Ainsi, les solvants tels que l'eau ou les liquides ioniques dotés d'un moment dipolaire élevé sont considérés comme les meilleurs choix à utiliser dans les synthèses assistées par micro-ondes (Khan & Jung, 2015).

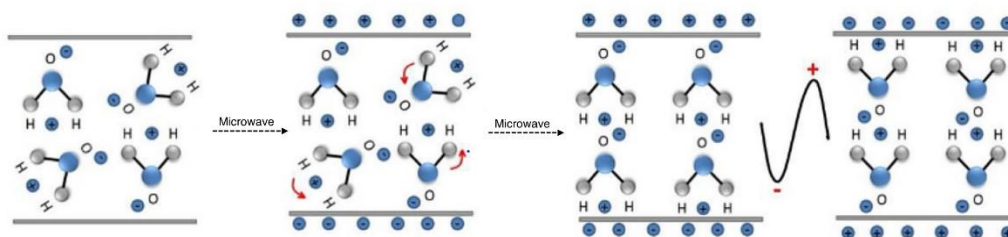


Figure 1.5 Diagramme schématique du mouvement moléculaire de l'eau dans un champ micro-ondes (Yang & Park, 2019a)

Par contre, la conduction ionique se manifeste lorsque les particules chargées oscillent et entrent en collision sous l'effet du champ électrique, produisant également de la chaleur (Zeng *et al.*, 2021). Lorsque les micro-ondes traversent une solution, les particules chargées présentes dans le mélange réactionnel absorbent l'énergie des micro-ondes. Sous l'influence du champ électrique alternatif des micro-ondes, les particules chargées, comme les ions métalliques, commencent à osciller, entrant en collision avec d'autres particules ou molécules environnantes. Ces collisions produisent de la chaleur en transférant l'énergie cinétique des ions en mouvement vers les molécules environnantes, augmentant ainsi la température du mélange (Zeng *et al.*, 2021).

Plusieurs travaux ont montré que le temps de synthèse des zéolites diminue significativement grâce au chauffage par micro-ondes par rapport au chauffage conventionnel (Fukui *et al.*, 2007b; Querol *et al.*, 2002; Youssef *et al.*, 2008). Cette technique permet de chauffer simultanément chaque point du milieu,

évitant ainsi la propagation de la chaleur par conduction (Yang & Park, 2019b). De plus, le chauffage par micro-ondes favorise la formation de cristaux de zéolite plus petits grâce à son processus de chauffage rapide et uniforme (Belviso, 2018). Par exemple, les travaux de Youssef *et al.* (2008) ont comparé la synthèse de zéolites NaA à partir de kaolinite calcinée (métakaolinite) en utilisant le procédé hydrothermal conventionnel et assisté par micro-ondes. Le mélange de métakaolinite et une solution alcaline de NaOH (3 M) a été traité à 70 °C pendant des durées de 2, 4, 6 et 8 h par la méthode conventionnelle, ou pendant 1, 2 et 4 h par chauffage micro-ondes. Les résultats ont montré que le chauffage par micro-ondes produit des cristaux plus purs et mieux développés en seulement 4 h, avec une taille moyenne de 2,5 µm, comparativement aux 8 h requises par le chauffage conventionnel, où les cristaux atteignent jusqu'à 5 µm (Youssef *et al.*, 2008).

D'ailleurs, en 1988, Mobil Oil Corp. a déposé le premier brevet pour la synthèse assistée par micro-ondes de zéolites de type NaA (LTA) et ZSM-5 (MFI) (Cejka *et al.*, 2007). Par la suite, plusieurs types de zéolite ont été produits en utilisant cette méthode, zéolite NaA (Bukhari *et al.*, 2014; Tanaka *et al.*, 2008; Youssef *et al.*, 2008), NaP1 (Inada *et al.*, 2005; Zhou *et al.*, 2023), NaX (Ansari *et al.*, 2014).

La technologie avancée des micro-ondes est fréquemment utilisée pour la synthèse des zéolites, donnant lieu à diverses techniques telles que la synthèse par irradiation/chauffage aux micro-ondes, la synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes, la synthèse assistée par micro-ondes pendant le vieillissement, la synthèse ionothermale (abordée dans une section ultérieure) assistée par micro-ondes, et plusieurs autres méthodes connexes pour la synthèse des zéolites (Zeng *et al.*, 2021).

Bien que le chauffage par micro-ondes puisse réduire le temps de synthèse des zéolites et diminuer la consommation d'énergie (Azizi *et al.*, 2021; Belviso, 2018; Bukhari *et al.*, 2015), la méthode de synthèse assistée par micro-ondes n'est pas encore largement adoptée à l'échelle industrielle en raison des défis liés à la mise en place de l'infrastructure requise (Belviso, 2018; Hu *et al.*, 2017).

1.2.5.3.3 Voie de synthèse de zéolite par irradiation ultrasons

Plusieurs études ont été menées pour évaluer les effets de l'énergie ultrasonore (US) (de 20 kHz à 10 MHz) dans la cristallisation de produits pharmaceutiques et de produits chimiques fins (Jordens *et al.*, 2019), ainsi que pour la synthèse de différents types de zéolites (Askari *et al.*, 2013). Elles ont démontré que l'application de la sonocristallisation, qui consiste à utiliser les ultrasons pour la cristallisation, influence la nucléation, la période d'induction, le temps de cristallisation, la morphologie et le processus de croissance des cristaux (Askari *et al.*, 2013; Jordens *et al.*, 2019; Mendoza *et al.*, 2020; Reinoso *et al.*, 2018).

Lorsqu'un flux acoustique traverse un système liquide-solide, il génère un effet remuant. Cette agitation réduit l'épaisseur de la couche de diffusion entre les phases, ce qui augmente le transfert de masse. Cette amélioration du transfert de masse augmente à la fois les taux de nucléation et la croissance des cristaux (Askari *et al.*, 2013; Belviso, 2018). Le processus sonochimique dans les liquides implique la création, l'expansion et l'implosion des bulles, connu sous le nom de cavitation acoustique (Khan & Jung, 2015). Lorsqu'une onde ultrasonore traverse un système liquide-solide, elle crée des cycles de compression où les molécules sont comprimées ensemble, augmentant ainsi localement la pression, et de cycles d'expansion où les molécules s'éloignent les unes des autres, réduisant ainsi la pression locale. Ces variations de position et de pression entraînent l'étirement des liaisons entre les molécules, formant ainsi des espaces vides ou des bulles appelées cavités (bulles de cavitation) (Askari *et al.*, 2009). À chaque cycle de l'onde ultrasonore, ces cavités peuvent croître jusqu'à atteindre une taille critique, rendant la bulle instable et susceptible de s'effondrer (Bukhari *et al.*, 2015). Lorsque les molécules tentent de retrouver leur position initiale, elles provoquent l'effondrement de ces cavités (Askari *et al.*, 2013). Cela entraîne un chauffage local extrême et des pressions élevées. Ces points chauds localisés obtenus par cavitation atteignent des températures d'environ 5000 K et des pressions d'environ 1000 atm (Khan & Jung, 2015). En résumé, les cavités ou bulles se forment lorsque la pression dans un liquide chute en dessous de la pression de vapeur en raison de cycles rapides de compression et d'expansion causés par des ondes acoustiques. Ce processus de cavitation génère des bulles remplies de gaz et de vapeur qui peuvent croître et s'effondrer, créant des conditions locales de température et de pression extrêmes (Figure 1.6).

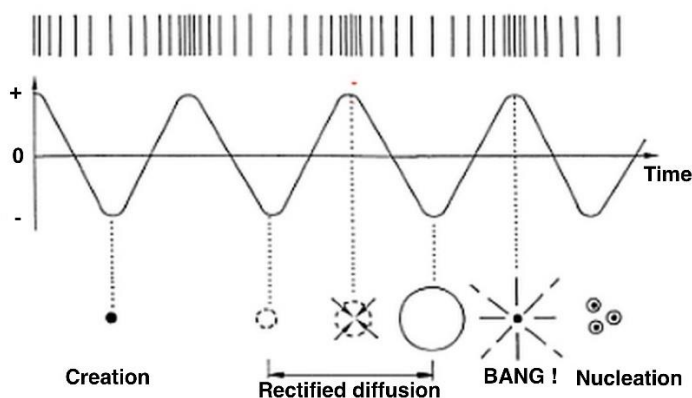


Figure 1.6 Représentation schématisée du cycle de vie d'une bulle de cavitation, de sa formation à son effondrement (Ley & Low, 2012)

Par ailleurs, la nucléation, qui correspond à la formation du premier cristal dans une solution, peut être initiée et accélérée par l'implosion des bulles de cavitation, générant ainsi une forte énergie locale (élévation de la température locale) (Mendoza *et al.*, 2020; Reinoso *et al.*, 2018). Aussi, les bulles de cavitation peuvent agir comme des noyaux, augmentant ainsi le taux de nucléation (Askari *et al.*, 2013).

Le temps d'induction, qui correspond au laps de temps entre l'atteinte de la sursaturation et la formation des cristaux, est influencé par plusieurs facteurs, dont l'état d'agitation (Bukhari *et al.*, 2015). L'irradiation ultrasonore génère des phénomènes de cavitation qui créent une agitation dans la solution, due aux micro-jets et aux micro-écoulements des bulles effondrées (Musyoka *et al.*, 2011). Cette agitation, plus importante que celle générée par l'agitation mécanique, permet de réduire le temps de cristallisation (Bukhari *et al.*, 2015; Musyoka *et al.*, 2011). En conséquence, la sonocristallisation diminue non seulement la durée de cristallisation, mais améliore également la morphologie, la taille des cristaux et la cristallinité des zéolites synthétisées (Askari *et al.*, 2013; Mendoza *et al.*, 2020; Reinoso *et al.*, 2018). Ainsi, l'irradiation par ultrasons réduit la formation d'agglomérats, ce qui entraîne des particules de taille plus petite et une augmentation de la surface externe (Li *et al.*, 2006; Mendoza *et al.*, 2020).

Plusieurs recherches ont été menées pour synthétiser des zéolites telles que NaA (Vaičiukyniene *et al.*, 2015), NaX (Mendoza *et al.*, 2020), NaY (Reinoso *et al.*, 2018), NaP (Aldahri *et al.*, 2016; Pal *et al.*, 2013) ainsi que d'autres types comme ZSM-5 (Zhuang *et al.*, 2018) à l'aide des irradiations ultrasons. L'irradiation par ultrasons est également utilisée pour accélérer la dissolution du Si et de l'Al des aluminosilicates amorphes des cendres volantes (Belviso, 2018; Belviso *et al.*, 2011).

L'utilisation des ultrasons est une méthode non conventionnelle qui s'est révélée efficace en fonctionnant à température ambiante, en étant facile à mettre en œuvre, en offrant une plus grande sélectivité des produits, en réduisant les temps de réaction (Khaleque *et al.*, 2020; Khan & Jung, 2015) et sa faible consommation d'énergie (Makgabutlane *et al.*, 2020). Malgré ces avantages, le processus assisté par ultrasons n'est pas encore largement adopté à l'échelle pilote ou industriel, tout comme le processus par micro-ondes mentionné précédemment (Belviso, 2018).

1.2.5.3.4 Voie de synthèse solvothermale et ionothermale

La synthèse solvothermale désigne une méthode qui utilise un solvant organique non aqueux et elle se déroule dans un autoclave à des températures supérieures au point d'ébullition de ce solvant (Salahudeen, 2022). Dans cette voie de synthèse, plusieurs solvants organiques tels que les alcools (comme le méthanol, l'éthanol, le pentanol), le glycol éthylénique, les hydrocarbures et la pyridine ont été efficacement employés comme agents minéralisant pour la synthèse des zéolites (Khaleque *et al.*,

2020; Salahudeen, 2022). La principale distinction entre la méthode solvothermale et la méthode hydrothermale réside dans le choix du minéralisant : tandis que la voie hydrothermale utilise l'eau, la voie solvothermale emploie des solvants non aqueux. Les solvants utilisés dans cette méthode peuvent varier de polaire, non-polaire, hydrophobes à hydrophiles (Salahudeen, 2022). Dans la méthode solvothermale, un agent structurant pour la synthèse des zéolites est souvent utilisé (Salahudeen, 2022). Cependant, le gabarit organique est onéreux et peut libérer des gaz organiques toxiques dans l'atmosphère lorsqu'il est brûlé.

La méthode ionothermale est une voie de synthèse de zéolites qui utilise des liquides ioniques comme milieu minéralisant, remplaçant les solvants classiques utilisés dans les méthodes hydrothermales et solvothermale (Khaleque *et al.*, 2020; Salahudeen, 2022). Contrairement à ces dernières, les liquides ioniques de la méthode ionothermale jouent un double rôle : ils agissent à la fois comme solvant et comme agent de structuration potentiel (Khaleque *et al.*, 2020). Ces liquides ioniques, caractérisés par une faible pression de vapeur, réduisent la pression autogène (Khaleque *et al.*, 2020; Salahudeen, 2022). Bien que les trois méthodes partagent des facteurs communs dans la synthèse des zéolites, la méthode ionothermale se distingue par cette capacité, mais son coût élevé, lié aux liquides ioniques, reste un inconvénient majeur (Salahudeen, 2022).

1.2.5.3.5 Autres

Les procédés de synthèse des zéolites, ainsi que leur pureté et leurs propriétés telles que la capacité de sorption et la cristallinité, peuvent être améliorés par l'application de prétraitements spécifiques à certains types de résidus, comme l'utilisation d'acides inorganiques ou de traitements thermiques. Par exemple, un prétraitement à l'acide chlorhydrique (HCl) peut enlever des impuretés telles que les oxydes de fer des résidus de bauxite (Ma *et al.*, 2014), afin d'assurer la pureté du produit final. De plus, la calcination, réalisée à des températures comprises entre 500 et 900°C, permet de retirer les groupes hydroxyles de kaolinite, facilitant ainsi la conversion du kaolin en métakaolin, une structure amorphe et plus réactive (Ayele *et al.*, 2015; Cecilia *et al.*, 2022; Johnson *et al.*, 2014; Youssef *et al.*, 2008). Un traitement thermique à 800°C a montré son efficacité pour enlever le carbone non brûlé et les composés volatils, favorisant ainsi la synthèse de la zéolite NaX et de la zéolite Na-P pures à partir de cendres volantes (Chen *et al.*, 2016).

Le traitement hydrothermal requiert et génère de grandes quantités d'effluents liquides. Pour remédier à ce problème, certains chercheurs ont proposé d'utiliser de sels fondus afin de produire des zéolites à partir de divers matériaux résiduels, de manière économique et sans ajout d'eau (Azizi *et al.*, 2021). Ces

matériaux ont été convertis en zéolites grâce à un simple traitement thermique (350 °C) à l'état fondu de certains sels ([Belviso, 2018](#); [Park et al., 2000a](#); [Park et al., 2000b](#)). Des zéolites ont ainsi été synthétisées en combinant différents sels (stabilisants, tels que NaNO_3 , KNO_3 ou NH_4NO_3) et bases (minéralisants, tels que NaOH , KOH ou NH_4F) ([Azizi et al., 2021](#); [Park et al., 2000a](#)).

Dans certains cas, la synthèse de zéolite est réalisée en plusieurs étapes, en utilisant des méthodes en deux phases, comprenant une première étape d'extraction du silicium et de l'aluminium, suivie d'une seconde étape de synthèse hydrothermale des zéolites. Une séparation solide-liquide est alors effectuée après la solubilisation des résidus, permettant d'extraire efficacement le silicium et l'aluminium. Ensuite, la suspension est filtrée pour enlever les résidus solides, obtenant ainsi un surnageant clair. Le rapport Si/Al dans le filtrat est ajusté afin d'obtenir le type de zéolite souhaité, ce qui conduit à la formation de zéolites plus pures ([Belviso, 2018](#); [El-Naggar et al., 2008](#); [Purkait et al., 2024](#); [Purnomo et al., 2012](#)).

En complément aux procédés déjà décrits, combiner plusieurs méthodes de synthèse pour profiter des avantages spécifiques de chacune est possible. Par exemple, un procédé hydrothermal conventionnel peut être associé à une méthode de traitement thermique (fusion alcaline ou calcination), puis combiné à un traitement par micro-ondes ou ultrasons ([Bukhari et al., 2014](#); [Bukhari et al., 2015](#); [Dere Ozdemir & Piskin, 2017](#); [Musyoka et al., 2011](#); [Youssef et al., 2008](#)). Cette approche optimise la solubilisation des résidus aluminosilicates tout en accélérant la cristallisation et en améliorant les propriétés finales de la zéolite. De plus, un traitement hydrothermal assisté par ultrasons, suivi d'une étape au micro-ondes, ou l'inverse est utilisé ([Makgabutlane et al., 2020](#)), afin d'augmenter l'efficacité globale de la synthèse et d'affiner les caractéristiques du matériau obtenu.

1.2.6 Zéolites : résidus utilisés pour la synthèse

Les aluminates et les silicates purs utilisés pour la production de zéolites sont coûteux ([Abdullahi et al., 2017](#)) en plus d'être des matériaux non durables. Par conséquent, plusieurs études ont été menées afin d'utiliser des matières premières de départ plus durables, rentables et respectueuses de l'environnement. L'utilisation des matériaux naturels économique et la valorisation des résidus industriels pour la synthèse de zéolites représentent une avancée significative vers une gestion plus durable des déchets et une économie circulaire. Plusieurs composés géologiques de silicates et d'aluminosilicates à faible coût, ainsi que des sous-produits industriels abordables, ont été suggérés comme options économiques pour la synthèse de zéolites.

1.2.6.1 Matériaux naturels et déchets solides : Sources potentielles pour la synthèse de zéolites

De nombreuses sources naturelles d'aluminosilicates existent, telles que les matériaux argileux. Les minéraux argileux sont des matériaux cristallins naturels à granulométrie fine (moins de 2 μm), principalement composés de silicates d'aluminium hydratés avec du magnésium, du fer, du calcium, du potassium ou du sodium. Ils sont organisés en couches alternées superposées (Moraes *et al.*, 2017). Grâce à leur structure en couches et leurs propriétés spécifiques (i.e., grande surface spécifique, capacité d'échange ionique), les minéraux argileux sont largement utilisés dans divers domaines industriels (Zhang *et al.*, 2010). De plus, leur composition en aluminium et en silicium en fait des précurseurs naturels potentiels pour la synthèse de zéolites. Des matériaux comme le kaolin (roche argileuse), la kaolinite (minéral argileux) (Abdullahi *et al.*, 2017; Ayalew & Aragaw, 2019; Ayele *et al.*, 2015; Cecilia *et al.*, 2022; Chandrasekhar & Pramada, 2008; El Bojaddayni *et al.*, 2023; Feng *et al.*, 2023; Ji & Zhang, 2022; Johnson & Arshad, 2014; Johnson *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014; Youssef *et al.*, 2008) ainsi que la bentonite (Chen *et al.*, 2014; El Bojaddayni *et al.*, 2023; Feng *et al.*, 2023; Ma *et al.*, 2009) et d'autres minéraux naturels comme feldspath (Su *et al.*, 2016) ont été utilisés comme matière première économique pour la synthèse de zéolites. En outre, le basalte, une roche volcanique ignée basique, est principalement composé de SiO_2 et d' Al_2O_3 , ainsi que d'autres oxydes tels que Fe_2O_3 , FeO , CaO et MgO (Esaifan *et al.*, 2017). En raison de sa teneur élevée en silice et en alumine, le basalte est utilisé comme matière première économique pour la synthèse de matériaux de type zéolite (Esaifan *et al.*, 2017). De plus, la diatomite, qui est un matériau riche en silice est utilisé pour la synthèse de zéolite en raison de sa composition et de sa disponibilité en grandes quantités à un coût abordable (Feng *et al.*, 2023; Yao *et al.*, 2018). Enfin, les cendres volcaniques ont également été explorées comme source potentielle pour la synthèse de zéolites (Muñoz *et al.*, 2023). Par ailleurs, l'industrie minière et métallurgique joue un rôle essentiel dans l'économie mondiale, fournissant les matières premières essentielles pour la fabrication de divers produits. Cependant, elle fait face à des défis environnementaux majeurs. Certaines industries génèrent des résidus dont la composition est adaptée à la synthèse de zéolites. Les résidus utilisés pour cette synthèse sont la bauxite (riche en Al) (Lei *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2014; Purkait *et al.*, 2024; Qiang *et al.*, 2019), les résidus de kaolin (Hildebrando *et al.*, 2014) ainsi que les résidus de minerais de fer (généralement riches en Si et Al) (Izidoro *et al.*, 2019; Zhang & Li, 2018). De même, dans plusieurs cas, les argiles sont souvent considérées comme des déchets dans les secteurs minier et métallurgique (Bech *et al.*, 2017).

Face à l'augmentation de la demande mondiale en énergie, d'importantes quantités de cendres de charbon sont émises chaque jour comme sous-produit des centrales électriques à charbon. Environ 600 Mt de cendres de charbon sont produites chaque année à l'échelle globale, avec près de 80 % correspondant à des cendres volantes (Lee *et al.*, 2017). Malheureusement, seulement 20 %, de cette importante quantité de cendres volantes est exploitée dans la fabrication de ciment et dans des applications connexes au béton en tant qu'additif (Azizi *et al.*, 2021). Le reste est destiné à l'enfouissement et au stockage, ce qui cause un véritable problème environnemental et économique lié, entre autres, à la nécessité de vastes espaces pour le stockage à long terme, aux coûts élevés de transport et de préparation des sites de dépôt, ainsi qu'aux risques de contamination environnementale dus à la présence de métaux lourds tels que l'arsenic, le plomb, l'étain et le cadmium (Azizi *et al.*, 2021; Purkait *et al.*, 2024). Les cendres de charbon contiennent une forte proportion de silice (60 à 65 %) et d'alumine (25 à 30 %) (Ahmaruzzaman, 2010; Kikuchi, 1999). Outre ces principaux composants, elles comprennent aussi de faibles quantités de magnétite (Fe_2O_3), de Mg, de Ca, de P et de Ti. Ces caractéristiques les définissent comme un composé de silicate d'aluminium avec certaines impuretés (Kikuchi, 1999), ce qui les rend particulièrement intéressantes comme précurseurs pour la synthèse de zéolites.

Les cendres volantes de charbon générées sont des résidus constitués de particules fines, généralement sphériques, qui peuvent être solides ou creuses et présentent principalement une nature vitreuse (amorphe) (Ahmaruzzaman, 2010). L'utilisation des cendres volantes pour la synthèse de zéolites devient de plus en plus pertinente, représentant une des voies les plus importantes et efficaces. Cette approche est favorisée par la ressemblance de composition entre les cendres volantes et certains matériaux volcaniques, ces derniers servant de précurseurs aux zéolites naturelles (Alterary & Marei, 2021; Tauanov *et al.*, 2020). Ainsi, grâce à leur rapport Si/Al faible, les cendres volantes sont particulièrement adaptées à la synthèse de zéolites à faible teneur en Si. Ces zéolites se caractérisent par une capacité d'échange ionique élevée.

L'intérêt pour la production de zéolite synthétique a fortement augmenté suite aux travaux pionniers de Holler et Wirsching en 1985, qui ont utilisé les cendres volantes de charbon (CFA) comme matière première dans la fabrication de zéolite synthétique (Belviso, 2018; Liu *et al.*, 2018; Tauanov *et al.*, 2020). Depuis, des efforts considérables ont été consacrés à la préparation de zéolites à partir des cendres volantes en utilisant la méthode hydrothermale conventionnelle alcaline en une ou deux étapes (Ameh *et al.*, 2017; Bandura *et al.*, 2017; Belviso, 2018; Cardoso *et al.*, 2015a; Cardoso *et al.*, 2015b; Chen *et al.*, 2016; Daulay *et al.*, 2024; He *et al.*, 2016; Hong *et al.*, 2017; Hu *et al.*, 2017; Izidoro *et al.*, 2013; Liu *et al.*,

2018; Liu & Cheng, 2024b; Murayama *et al.*, 2002; Musyoka *et al.*, 2012; Querol *et al.*, 2002; Rayalu *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2019b). Pour réduire le temps de conversion, des techniques telles que les radiations micro-ondes et l'énergie ultrasonore ont été expérimentées (Aldahri *et al.*, 2016; Belviso *et al.*, 2011; Bukhari & Rohani, 2017; Bukhari *et al.*, 2014; Bukhari *et al.*, 2015; Buzukashvili *et al.*, 2024; Dere Ozdemir & Piskin, 2017; Fukui *et al.*, 2007a; Inada *et al.*, 2005; Makgabutlane *et al.*, 2020).

En outre, les cendres de biomasse, telles que celles de coque de riz (Dewangan & Yenkie, 2018; Ng *et al.*, 2015a; Ng *et al.*, 2015b), les cendres volantes des moulins à huile de palme (Aman & Saputra, 2017; Davina *et al.*, 2019; Yoldi *et al.*, 2019), celles de feuille de bambou (Ng *et al.*, 2017) et les cendres volantes de bagasse (Dewangan & Yenkie, 2018; Moisés *et al.*, 2013; Oliveira *et al.*, 2019; Purnomo *et al.*, 2012; Yoldi *et al.*, 2019) ont été rapportés pour leur efficacité dans la synthèse de zéolites en raison de leur haute teneur en silice. Cependant, peu de publications existent sur l'utilisation des cendres de biomasse comme matières premières pour la synthèse de zéolites, faisant de ce domaine un champ relativement inexploré (Belviso, 2018).

En conclusion, les études effectuées et les informations disponibles montrent que tous les matériaux contenant de la silice, de l'aluminium ou les deux peuvent être utilisés pour la synthèse de zéolites. L'utilisation de ressources naturelles peu coûteuses et de diverses sources de déchets solides pour cette synthèse présente un potentiel significatif en termes de gestion des déchets, de récupération des ressources et de réduction des coûts de synthèse par rapport à l'utilisation de matières premières pures, qui sont davantage coûteuses. Cependant, cette approche présente certains défis. Parmi ces défis, la présence d'impuretés ou de contaminants, qui peut causer des variations dans les qualités des zéolites, peut limiter leur utilisation, car certaines applications nécessitent des zéolites pures, ce qui diminue leur valeur commerciale. De plus, la variabilité de la composition des matières premières peut affecter la reproductibilité et la qualité des zéolites produites, imposant ainsi des contraintes supplémentaires sur le processus de synthèse.

1.2.6.2 Résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction de lithium : Une source intéressante pour la synthèse de zéolites

Les véhicules électriques équipés de batteries lithium-ion (LIB) suscitent de plus en plus d'intérêt en tant que solution prometteuse pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, responsables des problèmes climatiques. Pour répondre à la demande croissante d'électrification des transports, le taux de croissance prévu pour les matières premières du lithium utilisées dans les LIB est estimé à 10 % pour le Li_2CO_3 et à 14,5 % pour le LiOH d'ici 2025 (Dessemond *et al.*, 2019). Les saumures sont la principale source de lithium,

représentant plus de 60 % des réserves mondiales connues (Labbé & Daw, 2012; Zhao *et al.*, 2023). La deuxième source importante du lithium provient des pegmatites, qui constituent environ 23 à 30 % des réserves mondiales identifiées (Dessemond *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2023). Malgré leur importance, les pegmatites riches en lithium sont relativement rares comparées aux pegmatites ordinaires (Dessemond *et al.*, 2019). Les minerais de pegmatite sont principalement constitués de minéraux d'aluminosilicates tels que le quartz, le feldspath et le mica. Ils contiennent également des minéraux riches en lithium, notamment le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), la pétalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), la lépidolite [$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$], l'amblygonite [$(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F},\text{OH})$], la zinnwaldite [$\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$], la triphylite (LiFePO_4) et l'eucryptite (LiAlSiO_4) (Tadesse *et al.*, 2019). Parmi ces minéraux, le spodumène revêt une importance économique majeure (Colton, 1957; Tadesse *et al.*, 2019).

La production de Li_2CO_3 et/ou de LiOH à partir de spodumène génère de grandes quantités de résidus (environ 10 et 20-40 t de résidus par t de Li_2CO_3 et de LiOH , respectivement) (Azizi *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2012). Les résidus issus de l'exploitation du Li sont généralement composés de 3,6 à 10,1 % de CaO , de 52,3 à 62 % de SiO_2 , de 17 à 20,5 % d' Al_2O_3 , de 4,5 à 7,2 % de SO_3 , de 1 à 1,6 % de Fe_2O_3 et de 0,41 à 0,51 % de MgO (Li *et al.*, 2019). Ainsi, les minéraux cristallins présents dans ces résidus comprennent le quartz (SiO_2), le spodumène lixivié ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) et le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Azizi *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2019).

La gestion des résidus provenant de l'exploitation du lithium dans les décharges ou les sites de stockage à l'air libre devient de plus en plus compliquée, surtout en raison du potentiel de ces résidus à causer des problèmes environnementaux (Azizi *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2012). Par conséquent, une alternative consistant à utiliser ces résidus semble être une solution prometteuse. L'étude de la possibilité de valoriser ces résidus dans des applications industrielles pourrait non seulement réduire leur impact environnemental, mais également offrir une voie durable pour leur gestion. Cela permettrait de diminuer l'empreinte environnementale de l'industrie du lithium tout en exploitant les propriétés bénéfiques de ces résidus. En raison de leur composition spécifique, les résidus issus de l'extraction du lithium peuvent être utilisés dans le domaine de la construction (He *et al.*, 2017; He *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2019). Cette valorisation des résidus en matériaux de construction est une des voies possibles pour réduire leur impact environnemental.

De plus, au cours des 10 dernières années, les résidus générés lors de la production du lithium à partir de spodumène ont suscité un intérêt croissant pour la production de zéolites, en raison de leur haute teneur en silice et en alumine. L'utilisation de ces résidus pour la synthèse de zéolites non seulement valorise ces

déchets, mais aussi contribue à limiter les contraintes liées à leur stockage, notamment en réduisant l'espace nécessaire.

Les principaux résultats des études portant sur la synthèse de zéolites à partir de résidus provenant de l'extraction du lithium à partir de spodumène sont présentés dans les sections suivantes. Tous les détails des procédures de synthèse sont récapitulés au Tableau 1.4, mettant en évidence les conditions spécifiques de chaque méthode, les types de zéolites produites et leurs caractéristiques principales. Cette présentation permet ainsi de comparer les différentes approches et de mieux comprendre les avantages et les défis associés à l'utilisation de ces résidus pour la production de zéolites.

Le processus hydrothermal conventionnel a été utilisé pour extraire le lithium de l' α -spodumène et synthétiser simultanément de la zéolite hydroxysodalite (Xing *et al.*, 2019). Une co-cristallisation de zéolite X/et A montrant une bonne adsorption de la vapeur d'eau par rapport à la zéolite commerciale A, a été synthétisée à partir des résidus du Li via ce procédé conventionnel (Lin *et al.*, 2015). Cependant, d'autres études se sont concentrées sur la synthèse des zéolites en utilisant le procédé hydrothermal assisté par fusion alcaline (Chen *et al.*, 2012; Outram *et al.*, 2023; Sharma & Das, 2019; Wang *et al.*, 2022). Une zéolite de type X a été synthétisée à partir de résidus générés de lixiviation du spodumène (résidus du Li) après ajustement du rapport initial Si/Al à 2/1, en utilisant un procédé hydrothermal assisté par fusion alcaline (Outram *et al.*, 2023). La zéolite NaX, présentant une capacité d'adsorption de la vapeur d'eau comparable à celle de la zéolite commerciale X, a été obtenue à partir des résidus de l'extraction du Li en utilisant une étape de fusion (4 h à 600°C) suivie d'un traitement hydrothermal (Chen *et al.*, 2012). La zéolite A, présentant une excellente cristallinité, a été synthétisée sous conditions hydrothermales (75°C, 12 h) en utilisant des résidus de lithium activés au préalable par une méthode de fusion alcaline (4 h à 200 °C). Cette activation transforme efficacement les phases cristallines des résidus en aluminosilicates hautement solubles et réactifs. Sans cette étape, un mélange de résidus de lixiviation du spodumène et de quartz est produit. De plus, cette zéolite A obtenue présente une capacité d'adsorption du Sr^{2+} supérieure à 99 % (pH de 4 à 13), avec une capacité maximale de 246,9 mg/g (Wang *et al.*, 2022). De plus, un procédé breveté a été développé pour produire de la zéolite de type A à partir des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium, en utilisant un procédé hydrothermal conventionnel assisté par fusion alcaline (à 600°C pendant 4 h) et en ajustant le rapport initial Si/Al à 1/1 (Sharma & Das, 2019). Enfin, la principale limitation de ce procédé réside dans la quantité d'énergie nécessaire pour l'étape de fusion, qui exige des températures élevées (500-600°C) (Belviso, 2018; Tauanov *et al.*, 2020). En complément de ces travaux, une thèse de doctorat a été réalisée pour développer et concevoir des

voies efficaces sur le plan environnemental afin d'extraire le lithium sous forme de sel à partir du bêta-spodumène (β -LiAlSi₂O₆), tout en explorant des méthodes technologiquement réalisables pour obtenir simultanément des zéolites comme sous-produit ([Santos, 2018](#)).

Tous ces travaux ont démontré que ces résidus peuvent servir de source efficace d'Al et de Si pour la synthèse de zéolites. Malgré ce potentiel, l'utilisation des résidus provenant de l'extraction du Li à partir de spodumène pour la production de zéolites reste peu étudiée comparée à d'autres résidus comme les cendres volantes de charbon et les minéraux argileux ([Azizi et al., 2021](#); [Khaleque et al., 2020](#); [Wang et al., 2022](#)). Cette lacune dans la littérature scientifique met en évidence l'importance de mener davantage de travaux de recherche pour exploiter pleinement les possibilités offertes par les résidus du Li.

Tableau 1.4 Synthèse de zéolites à partir des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction de lithium

Étude	Réactif/ additif	Conditions de prétraitement	Traitement hydrothermal						Zéolite produite	Explication additionnelle et remarques
			Condition solubilisation		Condition Vieillessement		Condition Cristallisation			
			Temps (h)	T (°C)	Temps (h)	T (°C)	Temps (h)	T (°C)		
Procédé hydrothermal conventionnel										
(Xing et al., 2019)	NaOH	Mélange : 80 g de α-spodumène avec solution NaOH (600 g/L), ratio S/L = 1/5 (m/v).	Traitement hydrothermal : 2 h, à 250°C (500 tr/min)						Hydroxysodalite	Production simultanée du Lithium (95%) et de zéolite.
(Pu et al., 2020)	NaOH	Prétraitement des résidus : 80°C, 12h. Mélange avec NaOH + eau (NaOH/résidus = 4).	12 h,	25 Agitation	-	-	1-20 h	60-140	Zéolite NaP	Traitement hydrothermal (condition optimale : 15 h, 100°C), Séchage à 100°C, une nuit Zéolite produite : bonne capacité d'adsorption de Cu (62,3 mg/g).
(Lin et al., 2015)	NaOH	200 mL de solution de NaOH ont été ajoutés à 50 g de résidus de lithium	2 h	-	2 h	-	9 h	-	Zéolite A/X	Ajout de 250 mL d'eau désionisée à la solution après étape de dissolution, de filtration, de rinçage, de séchage à 110°C pendant la nuit. Cristallinité zéolite : A 82 %, X 18 %. CEC _(Ca) = 324 mg CaCO ₃ /g, CEC _(Mg) = 177 mg MgCO ₃ /g Le liquide récupéré après filtration (liquide mère) est utilisé pour la synthèse de zéolite
	NaOH/ NaAlO ₂	200 mL de liquide mère et NaOH (avoir concentration requise pour synthèse) ont été ajoutés à 50 g de résidus de lithium	2 h	-	2 h	-	9 h	-	Zéolite LTA/X	Ajout de NaAlO ₂ avant et après la dissolution Avant : A 61 %, X 22 %, impuretés (NaP, sodalite) CEC _(Ca) = 251 mg CaCO ₃ /g, CEC _(Mg) = 140 mg MgCO ₃ /g

Après : A 45 %, X 50 %, impuretés (NaP)

CEC_(Ca)= 312 mg CaCO₃/g,

CEC_(Mg)=175 mg MgCO₃/g

Procédé hydrothermal conventionnel assisté par fusion alcaline (200-600°C, 4 h)

(Chen et al., 2012)	NaOH	Fusion : NaOH/résidu Li (1,5/1) à 600°C, 4 h, puis broyage du mélange, 5 g mélange fusionné/50 mL d'eau.	½ h Agitation	12 h	TB*	8 h	95	Zéolite X	Cristallinité de la zéolite X ou rendement : 94,3% ; bon potentiel d'application comme tamis moléculaire.
(Sharma & Das, 2019)	NaOH / Al(OH) ₃	Fusion : NaOH à 50 % en poids ajoutée au résidu avec : NaOH/résidu =3-4/1 à 600°C, 4 h, puis broyage, et ajout de l'eau	1-2 h, TB*	**V1=22-24h **V2=15-24h	**V1=TB* **V2=50-75°C			Zéolite LTA	Ajustement du ratio Si/Al à 1/1 par ajout de Al(OH) ₃ Le vieillissement a été effectué deux fois, un (V1) à température ambiante et un (V2) autre à température élevée. Rendement : 30 g zéolite /100g résidus Li
(Wang et al., 2022)	NaOH / AlO	Fusion : 0,72 g résidu Li + 1,46 g NaOH + 0,35 g AlO à 200°C, 4 h Puis ajout de 10 mL de l'eau				12 h	75	Zéolite LTA	Ajout de AlO et NaOH au résidu de Li pour avoir cette composition molaire : 2,2 Na ₂ O : SiO ₂ : 0,52 Al ₂ O ₃ : 67 H ₂ O La zéolite obtenue : excellente cristallinité comparée à la zéolite A commerciale) Capacité d'échange ionique de Sr ²⁺ de 246,9 mg/g

*TB : température ambiante, **V1, V2 : étape de vieillissement 1 et 2, respectivement.

1.3 Conversion des résidus d'aluminosilicate issus de l'extraction de lithium à partir de spodumène en zéolite : problématiques, hypothèses, objectifs et originalité

La revue de littérature présentée dans ce manuscrit met en lumière l'importance des zéolites dans divers domaines industriels et environnementaux, grâce à leurs caractéristiques structurales uniques, telles que la taille des pores de dimensions moléculaires. Les zéolites à faible ratio Si/Al ($< 2/1$) se distinguent par leurs capacités élevées d'échange ionique, ce qui les rend particulièrement adaptées aux applications d'échange ionique et d'adsorption. Toutefois, la synthèse de zéolites à partir de matières premières pures reste coûteuse, soulignant la nécessité de rechercher des sources alternatives de silicium et d'aluminium. Les résultats de travaux réalisés par différents chercheurs ont montré la possibilité de synthétiser des zéolites à partir de matières naturelles, comme les argiles, ou des résidus industriels produisant des zéolites aux caractéristiques intéressantes, notamment une capacité d'échange ionique élevée. L'extraction du lithium à partir du spodumène, par exemple, génère des résidus d'aluminosilicates dont la composition physico-chimique (riche en silice et en aluminium) est comparable à celle des zéolites. Ces résidus, produits en grandes quantités chaque année, posent un défi majeur pour les producteurs du lithium, car ils sont souvent stockés dans des sites d'enfouissement ou à l'air libre, présentant ainsi des risques environnementaux importants.

L'hypothèse principale est que les résidus d'aluminosilicate issus de l'extraction du Li à partir du spodumène de NLI, en raison de leur teneur en silicium et en aluminium, peuvent être utilisés pour produire des zéolites avec des propriétés adéquates pour des applications industrielles et environnementales, tout en contribuant à la gestion responsable des déchets.

L'objectif principal de cette thèse est de développer une filière de traitement permettant de convertir, efficacement et à moindres coûts, les résidus d'aluminosilicates provenant de l'exploitation du Li de NLI en zéolites à faible ratio Si/Al ayant des propriétés comparables (p.ex. capacité d'échange ionique) à celles présentes sur le marché.

Originalité : cette approche se distingue par le développement d'un procédé simplifié, techniquement et économiquement viable, pour produire des zéolites à faible ratio Si/Al aux propriétés comparables à celles des zéolites commerciales.

Problématiques, hypothèses, originalités et objectifs spécifiques

Problématique spécifique 1

Bien que des travaux antérieurs aient montré que ces résidus représentent une source d'aluminium et de silicium pour la synthèse de zéolites, l'utilisation des résidus provenant de l'extraction du lithium à partir du spodumène dans la production de zéolites demeure peu explorée, contrairement à d'autres résidus tels que les cendres volantes de charbon et les minéraux argileux. Cette lacune dans la littérature souligne l'importance de conduire des travaux de recherches approfondies pour exploiter pleinement le potentiel de ces résidus du lithium. De plus, dans certains cas, des prétraitements et des ajustements du rapport Si/Al sont appliqués pour la synthèse de zéolite à faible ratio Si/Al à partir de ces résidus. Par ailleurs, chaque type de résidu présente des caractéristiques spécifiques qui rendent difficile l'application d'un procédé standardisé. Cette variabilité souligne la nécessité de travaux supplémentaires pour mieux exploiter ces résidus du Li.

- **Hypothèse 1:** il est possible de produire des zéolites à faible ratio Si/Al à partir des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium à partir du spodumène de Whabouchi (ayant un ratio Si/Al de 2/1 pour la fraction inférieure à 53 μm des résidus) caractérisés par une grande capacité de sorption, en utilisant un procédé simple et performant et sans génération de déchets solides.
- **Originalité:** l'originalité de cette approche réside dans le développement d'un procédé simplifié pour la synthèse de zéolites, sans nécessiter de prétraitements par fusion alcaline à haute température, ni l'ajout de sources externes d'aluminium. Bien que la fusion alcaline permette d'extraire plus efficacement l'aluminium et le silicium des matériaux aluminosilicates, et facilite ainsi la formation de zéolites, cette méthode vise à obtenir des performances similaires sans ces étapes additionnelles coûteuses. Les propriétés des zéolites produites seront comparées à celles obtenues par un procédé hydrothermal assisté d'une fusion alcaline, afin de démontrer l'efficacité et la viabilité d'une approche plus directe et potentiellement plus économique.
- **Les objectifs spécifiques** liés à cette production de zéolite sont présentés et détaillés dans l'**Article 1**.

Problématique spécifique 2

De nombreuses études ont été menées sur la fabrication de zéolites à partir de déchets d'aluminosilicates à l'échelle du laboratoire. Cependant, peu de travaux de recherches ont été réalisés sur la faisabilité de la mise à l'échelle et l'analyse technico-économique des procédés de synthèse (Hong *et al.*, 2017; Wdowin *et al.*, 2014). Les quelques travaux disponibles démontrent toutefois que la production à grande échelle est faisable et que ces procédés sont rentables.

- **Hypothèse 2** : l'utilisation de résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium pour la production de zéolites à faible ratio Si/Al par un procédé hydrothermal conventionnel à grande échelle est réalisable (le procédé est robuste) et présente un potentiel de rentabilité économique.
- **Originalité** : à la connaissance des auteurs, aucun travail n'a encore exploré la performance d'un procédé hydrothermal conventionnel pour la production de zéolite à faible ratio Si/Al (zéolite Na-P1) à partir de résidus du lithium à grande échelle. De plus, la présente thèse est la première à établir un bilan massique détaillé du procédé et à évaluer les coûts d'installation et d'exploitation d'une usine dédiée, fournissant ainsi des données essentielles pour l'industrialisation de cette technologie.
- **Les objectifs spécifiques** ainsi que les essais réalisés pour les atteindre sont exposés et détaillés dans l'**Article 2**.

Problématique spécifique 3

Bien que le potentiel des résidus d'aluminosilicate issus de l'extraction du lithium à partir du spodumène pour la synthèse de zéolites soit reconnu, les applications potentielles de ces zéolites, en particulier dans les domaines de l'échange ionique et de l'adsorption pour le traitement des effluents, demeurent largement sous-explorées.

- **Hypothèse 3** : la zéolite à faible ratio Si/Al synthétisée à grande échelle à partir de résidus aluminosilicates générés par l'extraction du lithium à partir du spodumène, sur la base d'un simple procédé hydrothermal, a montré une capacité d'adsorption du calcium comparable à celle des zéolites commerciales A et 13X. Sur cette base, **la troisième hypothèse** de la présente thèse est que les zéolites produites sont efficaces pour enlever divers contaminants, tels que la dureté de l'eau, l'azote ammoniacal, les métaux lourds et certains éléments de terres rares

- **Originalité** : l'originalité réside dans l'évaluation des zéolites produites à partir des résidus de production de lithium pour diverses applications ce qui permet d'identifier de nouvelles applications potentiellement efficaces pour ces matériaux, tout en favorisant une gestion responsable des résidus industriels.
- **Les objectifs spécifiques** et les essais effectués sont détaillés dans l'**Article 3**.

1.4 Approche méthodologique

La [Figure 1.7](#) présente la démarche méthodologique adoptée dans le cadre de la présente thèse doctorale pour vérifier les hypothèses énoncées précédemment et atteindre les objectifs principaux et spécifiques définis.

La première hypothèse a été testée par la conversion des résidus d'aluminosilicates de NLI (fraction < 53 μm) en zéolites, un matériau à valeur ajoutée, à l'aide d'un procédé hydrothermal conventionnel (Procédé 1). Les étapes suivantes ont été entreprises :

- Une préparation et une caractérisation physico-chimique (p.ex., composition chimique, ratio Si/Al, granulochimie) et minéralogique [p.ex., identification des phases minérales cristallines présentes par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB)] exhaustive des résidus d'aluminosilicates ont été réalisées afin de sélectionner la fraction la plus adaptée pour la synthèse de zéolites;
- À titre de comparaison et pour assurer son efficacité (Procédé 1), une étape de fusion alcaline a été appliquée aux résidus, suivie d'un traitement hydrothermal (Procédé 2);
- Par la suite, une caractérisation physico-chimique (composition chimique, capacité de sorption) et minéralogique des zéolites produites par Procédé 1 et Procédé 2 a été réalisée, puis comparée à la zéolite commerciale 13X;
- L'effet des paramètres opératoires (p.ex., temps de cristallisation, temps et température de vieillissement, ratio solide/liquide) sur la capacité de sorption des zéolites produite a été évalué pour trouver les conditions les plus efficaces pour convertir ces résidus en zéolites à faible ratio Si/Al, caractérisées par une grande capacité de sorption en utilisant le procédé hydrothermal conventionnel (Procédé 1).

Les détails des essais réalisés, les méthodes d'analyses employées et les résultats de caractérisation de résidus d'aluminosilicates et des zéolites produites sont présentés dans l'**Article 1**.

La deuxième hypothèse qui consistait en la possibilité de la mise en échelle du procédé de synthèse de zéolite à faible ratio Si/Al à partir de résidus d'aluminosilicates, et sa robustesse ainsi que sa rentabilité est vérifiée en suivant les étapes ci-dessous :

- En raison des difficultés rencontrées lors de la récupération des zéolites, l'agitation a été intégrée pendant l'étape de vieillissement avant de procéder à la synthèse à grande échelle. Pour optimiser ce paramètre, la première étape a consisté à évaluer son effet sur les propriétés des zéolites (type et capacité de sorption). À cet effet, des synthèses en laboratoire ont été réalisées en utilisant les conditions les plus performantes identifiées dans l'**Article 1**, à différentes vitesses d'agitation (100, 200, 550 tr/min);
- La procédure de mise à l'échelle de la synthèse de zéolite s'est déroulée en deux étapes : i) traitement hydrothermal et étape de filtration, ii) lavage, séchage et récupération de la zéolite, en utilisant les conditions de fonctionnement les plus performantes obtenues à l'échelle laboratoire (**Article 2**);
- Une caractérisation physico-chimique (DRX, MEB, ICP, granulométrie) des zéolites produites à l'échelle de laboratoire et à grande échelle a été réalisée, ainsi que l'évaluation de leurs performances pour l'échange de calcium, afin de déterminer la robustesse du procédé proposé.

L'analyse technico-économique de la méthode de synthèse proposée a été réalisée en utilisant le logiciel *SuperPro Designer v.12.0*, et ce de manière à justifier et évaluer la viabilité technique et financière du processus à une grande échelle en tenant compte des coûts et des bénéfices potentiels. Plusieurs paramètres ont été pris en considération pour la réalisation de cette analyse comme :

- Paramètres techniques : scénario opératoire (capacité de traitement, période d'opération, nombre d'heures d'opération par jour), les équipements nécessaires à chaque étape de synthèse, la main-d'œuvre, etc.
- Paramètres économiques : taux d'intérêt, coût d'investissement, coût opérationnel, coûts de la matière première (i.e., NaOH, eau, électricité).

Et pour une analyse technico-économique approfondie, plusieurs étapes ont été réalisées avant :

- Un schéma global détaillé de synthèse de zéolite à partir des résidus d'aluminosilicates, incluant les conditions requises pour chaque étape du processus;
- Un bilan de masse complet du système de production de zéolite, englobant toutes les opérations incluses dans le processus de conversion. Ce bilan quantifie les entrées et sorties à chaque étape, telles que les résidus d'aluminosilicates ($< 53 \mu\text{m}$) et la solution de NaOH comme entrées, et la zéolite produite et le volume de solution récupéré après filtration comme sorties;
- Un bilan des concentrations en éléments clés (Si, Al, Na) présents dans les résidus et les zéolites produites pour assurer une évaluation complète du processus.

Toutes les informations du bilan de masse et de l'analyse technico-économique sont présentées dans l'**Article 2**.

Enfin, la **troisième hypothèse** a été vérifiée par évaluer et comparer la performance des zéolites produites pour le traitement d'effluents :

- Réduction de la dureté de l'eau (Ca^{2+} et Mg^{2+});
- Enlèvement de l'azote ammoniacal (NH_4^+);
- Adsorption des métaux toxiques (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+});
- Adsorption des éléments de terres rares (Ce^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+}).

Tous les détails sur les essais de sorption (comme le pH, le temps, les concentrations des éléments et les quantités de zéolites utilisées) sont présentés dans l'**Article 3**.

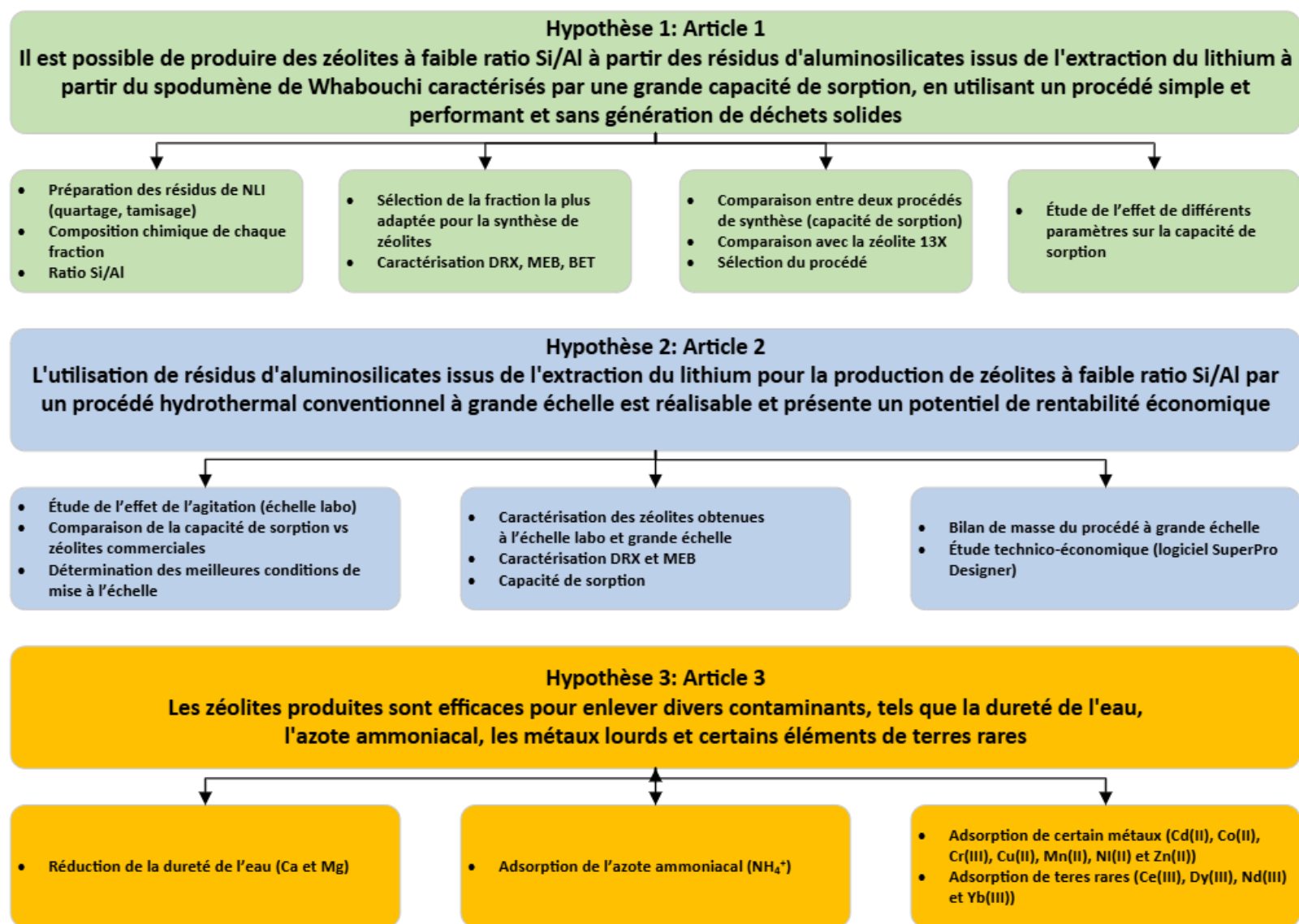


Figure 1.7 Approche méthodologique de cette étude

PARTIE II. ARTICLES

ARTICLE 1

2 CONVERSION OF ALUMINOSILICATE RESIDUE GENERATED FROM LITHIUM EXTRACTION PROCESS TO NaX ZEOLITE

CONVERSION DES RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES ISSUS DU PROCÉDÉ D'EXTRACTION DU LITHIUM EN ZÉOLITE NaX

Auteurs : Fatima Ibsaine ^a, Dariush Azizi ^b, Justine Dionne ^c, Lan Huong Tran ^d, Lucie Coudert ^e, Louis-César Pasquier^f, Jean-François Blais ^g

- ^a Étudiante au doctorat, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 Rue de la Couronne, Québec, QC, Canada G1K 9A9, Téléphone: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: fatima.ibsaine@inrs.ca
- ^b Associé de recherche, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Téléphone: (418) 654-2555, Fax: (418) 654-2600, email: dariush.azizi@inrs.ca
- ^c Associée de recherche, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Téléphone: (418) 654-2555, Fax: (418) 654-2600, email: justine.dionne@inrs.ca
- ^d Associée de recherche, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9; Téléphone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@inrs.ca
- ^e Assistant Professor, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Institut de Recherche en Mines et Environnement), 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, QC, Canada, J9X 5E4, Phone: (819) 762-0971 ext. 2572, Fax: (819) 797-4727, email: lucie.coudert@ugat.ca
- ^f Professeur, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2606, Fax: (418) 654-2600, email: louis-cesar.pasquier@inrs.ca
- ^g Professeur, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@inrs.ca

Titre de la revue ou de l'ouvrage :

Accepté le 20 novembre et publié le 22 novembre 2023 dans *Minerals*

<https://doi.org/10.3390/min13121467>

Contribution des auteurs :

L'étudiante a réalisé la recherche bibliographique, l'approche méthodologique, ainsi que les essais en laboratoire. Elle a également interprété les résultats obtenus, rédigé l'article et apporté les corrections demandées. Les associés de recherche, Lan Huong Tran, Dariush Azizi, et Justine Dionne, ont assisté l'étudiante dans l'élaboration du protocole expérimental, l'interprétation des résultats, et ont contribué à la structuration et à la révision de l'article. Jean-François Blais a soutenu l'étudiante dans le choix du protocole expérimental, a contribué à la supervision et la révision du manuscrit, et a soumis l'article tout en effectuant les corrections nécessaires. La professeure Lucie Coudert a participé à la rédaction, à la révision, et à la supervision du travail, et le professeur Louis César Pasquier a contribué à la révision et la supervision du travail.

2.1 Résumé

La production de lithium à partir de minerais de spodumène génère de grandes quantités de résidus principalement composés d'aluminosilicates. L'objectif principal des présents travaux est de synthétiser des zéolites NaX avec une bonne capacité d'échange ionique à partir de ces résidus d'aluminosilicates, sans utiliser l'étape de fusion ni modifier chimiquement leur rapport initial Si/Al. Une caractérisation physico-chimique (composition chimique, capacité de sorption) et minéralogique (DRX, MEB) de la zéolite synthétisée par le procédé hydrothermal conventionnel (**Procédé 1**) a été effectuée et comparée à celle de la zéolite produite par une étape de fusion suivie d'un traitement hydrothermal (**Procédé 2**) et à celle de la zéolite commerciale 13X. Ensuite, l'effet des paramètres opératoires tels que le temps et la température de vieillissement, le temps de cristallisation et le rapport solide/liquide sur la capacité de sorption des zéolites synthétisées par le procédé hydrothermal conventionnel a été évalué. Les résidus d'aluminosilicates initiaux sont principalement composés d' Al_2O_3 (24,6 %) et de SiO_2 (74 %), tout en contenant de faibles quantités de contaminants potentiels (<1,6 %). En fonction de sa composition chimique, la fraction fine (<53 μm) a été identifiée comme la plus appropriée pour produire des zéolites, tandis que les fractions plus grossières, contenant une teneur plus élevée en Li, peuvent être utilisées pour produire du verre et de la céramique. Les résultats de la caractérisation physico-chimique et minéralogique ont montré que la zéolite produite par le procédé hydrothermal conventionnel (**Procédé 1**) a des propriétés similaires à celles des zéolites commerciales 13X. Par conséquent, le **Procédé 1** a été identifié comme le plus performant, tout en réduisant les coûts opératoires liés aux prétraitements alcalins par fusion, qui n'amélioreraient pas significativement les propriétés des zéolites. Enfin, les conditions optimales pour convertir les résidus en zéolite NaX, ayant une capacité d'échange ionique de 58 mg Ca/g, sont : 8 h de vieillissement à 75 °C et 16 h de cristallisation à 100 °C, avec un rapport solide/liquide de 1/10 (p/v).

Mots-clés

Synthèse de zéolite; résidus d'aluminosilicates ; procédé hydrothermal conventionnel; capacité d'échange ionique

Lien entre l'article et l'article suivant : l'article 1 (qui est l'article présent) explore la conversion des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium à partir de spodumène, en zéolites, un matériau à valeur ajoutée, sans modifier le ratio Si/Al ni utiliser des procédés énergivores comme la fusion alcaline. Il propose un procédé hydrothermal simple et efficace, tout en étudiant les paramètres influençant la capacité de sorption des zéolites. Le lien avec l'**article 2** réside dans l'application des conditions identifiées dans le premier article qui donne des zéolites caractérisées par une meilleure capacité de sorption pour une production à grande échelle. L'**article 2** évalue la faisabilité de l'augmentation de l'échelle de production, en examinant les performances des zéolites, le bilan de masse et les coûts d'exploitation liés à la synthèse des zéolites à partir des mêmes résidus.

2.2 Abstract

The production of lithium from spodumene ores generates huge amounts of residues mainly composed of aluminosilicates. The main objective of the present study was to synthesize NaX zeolites with good ion-exchange capacity from these aluminosilicate residues, without using the fusion step nor chemically modifying their initial Si/Al ratio. A physico-chemical (chemical composition, sorption capacity) and mineralogical (XRD, SEM) characterization of the zeolite synthesized using the conventional hydrothermal process (**Process 1**) was performed and compared with zeolite produced using a fusion step followed by a hydrothermal treatment process (**Process 2**) and commercial zeolite 13X. Then, the effect of operating parameters such as aging time and temperature, crystallization time and solid/liquid ratio on the sorption capacities of the synthesized zeolites using the conventional hydrothermal process was assessed. Initial aluminosilicate residues were mainly composed of Al_2O_3 (24.6 %) and SiO_2 (74.0 %), while containing low amounts of potential contaminants (<1.6 %). Based on its chemical composition, the fine fraction (<53 μm) was identified as the most suitable fraction to produce zeolites, while coarser fractions which contained higher Li content can be used to produce glass and ceramics. Physico-chemical and mineralogical characterization results showed that zeolite produced using the conventional hydrothermal process (**Process 1**) had similar properties compared to zeolites 13X. Therefore, **Process 1** was identified as the most performant, while reducing operating costs related to alkaline fusion pre-treatments, which did not significantly improve zeolite properties. Finally, the optimum conditions for converting the residues into zeolite NaX, which had an ion-exchange capacity of 58 mg Ca/g were: 8 h of aging at 75 °C and 16 h of crystallization at 100 °C, with a solid/liquid ratio of 1/10 (w/v).

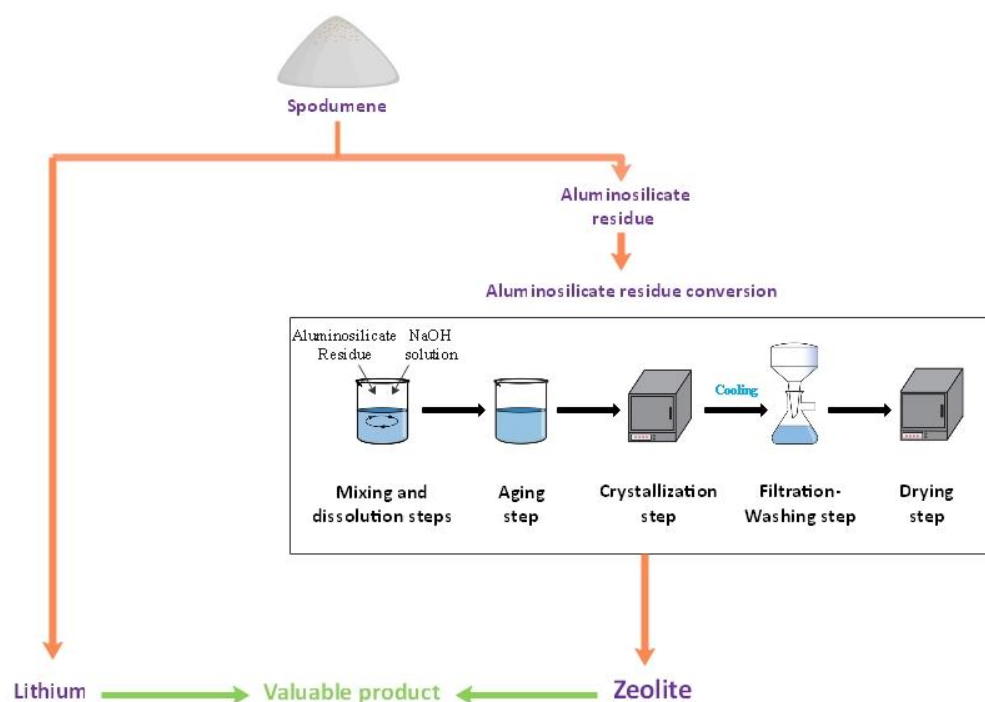
Keywords

Zeolite synthesis; aluminosilicates residue; conventional hydrothermal process; ion-exchange capacity

2.3 Highlights

- Various synthesis routes were tested to produce zeolite from aluminosilicate residues.
- Aging temperature, crystallization time and S/L ratio were the most influencing parameters.
- Conventional hydrothermal without pretreatment was the most performing method.
- A zeolite was synthesized from aluminosilicate residues with good sorption capacities.

2.4 Graphical abstract



2.5 Introduction

Electric vehicles using lithium-ion batteries (LIBs) are gaining more and more attention as a promising option to reduce greenhouse gas emissions associated with transport, which cause climate change issues. Several countries around the world, including Canada, are looking at the possibility of extracting Li from Li-rich pegmatite deposits, in which the main Li-bearing mineral is spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Dessemond *et al.*, 2019). In addition, the production of Li generates huge amounts of residues (with approximately 10 tons or 20–40 tons per ton of lithium carbonate (Li_2CO_3) and hydroxide (LiOH), respectively) (Azizi *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2012). Over time, it becomes more complicated to manage them into landfills or open-air storage sites, especially since these residues may potentially generate environmental problems (Azizi *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2012).

One avenue to reduce the environmental footprint of Li production from spodumene ore is to produce zeolites from these aluminosilicate residues, considering their high content in alumina and silica (Azizi *et al.*, 2021). Zeolites are microporous crystalline aluminosilicates with high ion-exchange and sorption properties (Auerbach *et al.*, 2003; Dewangan & Yenkie, 2018). Synthetic zeolites X, which have a low Si/Al molar ratio (1.0–1.5), are excellent ion exchangers (Auerbach *et al.*, 2003) and are characterized by high sorption capacity due to their unique crystal structure (Qiang *et al.*, 2019). Zeolite 13X, the Na-form of type X zeolite (NaX), is added in some detergents because of its higher Mg^{2+} ion-exchange capacity compared to zeolite A (Lin *et al.*, 2015). Synthetic zeolites are produced under hydrothermal conditions requiring a large quantity of water and high alkalinity (Azizi *et al.*, 2021; Cejka *et al.*, 2007). The use of pure aluminate and silicate to produce zeolites is very expensive in addition to them being unsustainable materials (Abdullahi *et al.*, 2017). Therefore, the search for less expensive and renewable materials has been the goal of several studies (Xing *et al.*, 2019).

So far, several studies have been carried out to synthesize zeolite from more sustainable, cost-effective and environmentally friendly raw material, such as kaolinite (Alkan *et al.*, 2005; Cecilia *et al.*, 2022), coal fly ash (Belviso, 2018; Dere Ozdemir & Piskin, 2017; Feng *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2019a; Yang *et al.*, 2019b), bagasse fly ash (Purnomo *et al.*, 2012), bauxite tailings (Ma *et al.*, 2014) and K-feldspar (Su *et al.*, 2016). Lithium slag, considered an emergent waste, can also be used to synthesize zeolite (Azizi *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2015; Outram *et al.*, 2023; Sharma & Das, 2019; Wang *et al.*, 2022). However, data regarding the production of zeolites from lithium residues is relatively scarce compared to other residues (Azizi *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2022).

The conventional hydrothermal process has been used for the simultaneous extraction of lithium from α -spodumene and the synthesis of hydroxysodalite zeolite (Xing *et al.*, 2019). A co-crystalline zeolite X/A (with 18% and 82% of X and A zeolite phase, respectively), with good calcium and magnesium ion-exchange capacity compared to commercial zeolite A, was synthesized by conventional hydrothermal process from Li-slag (Lin *et al.*, 2015). The incomplete dissolution of the Si and Al from the initial product and the presence of unreacted elements in the final zeolite are among the main drawbacks of this approach (Azizi *et al.*, 2021; Belviso, 2018; Tauanov *et al.*, 2020). To improve the efficiency of the process, some pre-treatments should be considered. An alkaline fusion-assisted hydrothermal (AFH) method has been used to efficiently solubilize Si and Al from Li-slag (Outram *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2022), favoring zeolite formation in the subsequent hydrothermal treatment. A patented process has been developed to produce zeolite A from aluminosilicate residues originating from Li extraction using the conventional hydrothermal process assisted by alkaline fusion with adjustment of the initial Si/Al ratio to 1/1 (Sharma & Das, 2019). In addition, zeolite X was successfully synthesized from spodumene leachate residue (Li-slag) after adjusting the initial Si/Al ratio to 2/1 using a hydrothermal process assisted by alkaline fusion (Outram *et al.*, 2023). Zeolite NaX with adsorption capacity for water vapor comparable to X commercial was obtained from lithium slag, using the fusion step (4 h at 600°C) followed by hydrothermal treatment (Chen *et al.*, 2012). Finally, the higher energy needed during the fusion step (temperature between 500 and 600°C) is the major drawback of this process (Belviso, 2018; Tauanov *et al.*, 2020).

It has been noticed that a higher synthesis temperature (>100°C) is suitable for crystal growth, while lower temperatures favor the nucleation step (Wang *et al.*, 2008). It was found that reaction temperatures of 90, 95 or 100°C were suitable for zeolite X production from Li-slag (Chen *et al.*, 2012; Outram *et al.*, 2023). However, increasing temperatures to 110 and 120°C leads to zeolite sodalite formation instead of zeolite X (Outram *et al.*, 2023). Zeolite NaX produced from fly ash was achieved after 15 h of crystallization at 90°C, while no to limited crystallization occurred after 3 and 7 h, respectively (Zhang *et al.*, 2013). Zeolite X was successfully produced from Li-slag after 8 h of crystallization (Chen *et al.*, 2012). An aging temperature of 50°C increases the dissolution of Al and Si, reaching its critical concentration for nucleation (Ayele *et al.*, 2015). In addition, longer aging time allows the production of zeolites with higher crystallinity (Nazir *et al.*, 2018). Zeolitization efficiencies are also affected by the dissolution step, where the solid/liquid (S/L) ratio plays a crucial role. Increasing the S/L ratio led to a lower degree of crystallization. For example, a S/L ratio lower than 5 g/L improves Al and Si dissolution, therefore, increasing the zeolitization efficiency. However, the large amount of chemicals used limits their application on an industrial scale (Wątek *et al.*, 2008).

According to the literature, converting Li-residues into zeolites 13X is achievable but requires a pre-activation through alkaline fusion (Chen *et al.*, 2012; Outram *et al.*, 2023). The aim of the present study was to propose an efficient but simpler approach to convert aluminosilicate residues from Li extraction into zeolite NaX without using the fusion step or chemically modifying their initial Si/Al ratio. The performance of the proposed synthesis was evaluated through the ion-exchange capacity of the produced zeolite and compared to that of commercial zeolite 13X. Finally, the effect of operating parameters on the ion-exchange capacity, such as crystallization time, aging time and temperature and solid to liquid ratio, were tested to find the most efficient conditions for converting these residues into value-added by-products.

2.6 Materials and methods

2.6.1 Preparation of the aluminosilicate residue and commercial zeolite

The Whabouchi property represents one of the largest spodumene deposits in the world. It is located in the territory of Eeyou Istchee/Baie-James in the northern of Quebec, near the Cree community of Nemaska. Owing to the global increase in demand for Li for batteries, Nemaska Lithium, NLI, has developed an acid roasting process to produce LiOH and Li₂CO₃ from a spodumene concentrate. The process consists of the conversion of α -spodumene to β -spodumene by calcination at high temperatures (at least 1000°C for 30 min), followed by a roasting step in the presence of H₂SO₄ (Dessemond *et al.*, 2019; Salakjani *et al.*, 2019). The reaction between β -spodumene and sulfuric acid is based on a substitution of the Li atom by a H atom inside the structure of spodumene, leading to the production of an aluminosilicate residue (Salakjani *et al.*, 2019).

The plant is expected to produce 205,000 t of residues per year, mainly composed of aluminosilicate. A quantity of 17 kg of these aluminosilicate residues was provided by NLI to conduct this research work. To obtain representative samples for characterization and zeolite synthesis tests, the received batch of aluminosilicate residue was spread into a circular flat cake. Afterwards, the retained circular was divided into four quarters. Two opposite quarters were discarded, and the other two quarters were combined to form a subsample, which was subsequently spread out and then divided into six quarters. The two opposite quarters were mixed to finally obtain three representative samples. These samples were dried at 60°C for 12 h and then sieved using a series of different sieves (500, 250, 160, 75 and 53 μ m). Based on its chemical characterization (Table 2.1), the small fraction (<53 μ m) was selected for the synthesis of zeolite because its Si/Al ratio is equivalent to the commercial zeolite 13X used as a reference material.

Commercial 13X zeolite powder was purchased from Sigma-Aldrich (2 μm average particle size, chemical formula: $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$). This zeolite was used as a reference material for comparison with the zeolites synthesized from aluminosilicate residues. Sodium hydroxide (NaOH) reagent with 97% purity (Fisher Scientific) was used for zeolite synthesis.

Table 2.1 Concentrations of major (expressed as oxides in%) and minor elements (mg/kg) as well as Si/Al molar ratio of aluminosilicate residue

Parameters	Aluminosilicate Residue	Granulometric Fraction (μm)					
		>500	250–500	106–250	75–106	53–75	<53
Weight (%)	100	12.3 $\pm$ 0.6	8.1 $\pm$ 0.2	11.9 $\pm$ 0.8	6.0 $\pm$ 1.0	5.6 $\pm$ 0.6	56.0 $\pm$ 1.0
Major elements (%)							
Al ₂ O ₃	24.6 $\pm$ 0.6	8.9 $\pm$ 0.6	13.0 $\pm$ 0.2	19.3 $\pm$ 0.4	24.1 $\pm$ 0.6	27.3 $\pm$ 0.1	29.0 $\pm$ 0.2
SiO ₂	74.0 $\pm$ 0.7	88.0 $\pm$ 0.6	83.7 $\pm$ 0.2	78.4 $\pm$ 0.5	74.3 $\pm$ 0.6	71.4 $\pm$ 0.1	70.4 $\pm$ 0.1
Fe ₂ O ₃	0.40 $\pm$ 0.10	0.83 $\pm$ 0.03	0.61 $\pm$ 0.02	0.42 $\pm$ 0.05	0.44 $\pm$ 0.04	0.45 $\pm$ 0.03	0.45 $\pm$ 0.02
K ₂ O	0.30 $\pm$ 0.10	0.73 $\pm$ 0.03	0.74 $\pm$ 0.03	0.39 $\pm$ 0.04	0.26 $\pm$ 0.03	0.19 $\pm$ 0.02	0.05 $\pm$ 0.01
MnO	0.01 $\pm$ 0.02	0.14 $\pm$ 0.01	0.08 $\pm$ 0.01	0.05 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.01	0.03 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01
Na ₂ O	0.70 $\pm$ 0.02	0.72 $\pm$ 0.03	1.56 $\pm$ 0.01	1.20 $\pm$ 0.10	0.70 $\pm$ 0.10	0.45 $\pm$ 0.03	0.13 $\pm$ 0.04
CaO	0.04 $\pm$ 0.01	0.40 $\pm$ 0.01	0.15 $\pm$ 0.01	0.16 $\pm$ 0.02	0.15 $\pm$ 0.01	0.10 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01
MgO	0.03 $\pm$ 0.02	0.21 $\pm$ 0.01	0.11 $\pm$ 0.01	0.10 $\pm$ 0.02	0.10 $\pm$ 0.01	0.08 $\pm$ 0.01	0.01 $\pm$ 0.01
Minor elements (mg/kg)							
Cr	15 $\pm$ 3	273 $\pm$ 26	282 $\pm$ 17	24 $\pm$ 9	24 $\pm$ 8	23 $\pm$ 3	20 $\pm$ 9
Cu	<5	<5	<5	24 $\pm$ 15	<5	36 $\pm$ 17	74 $\pm$ 50
Li	5,000	2,900	4,000	8,200	10,600	11,600	3,400
Sr	<0.2	4 $\pm$ 1	3 $\pm$ 1	0.9 $\pm$ 0.4	<0.2	<0.2	<0.2
Ti	<4	129 $\pm$ 34	15 $\pm$ 13	27 $\pm$ 38	32 $\pm$ 18	<4	<4
Zn	16 $\pm$ 5	152 $\pm$ 60	174 $\pm$ 8	169 $\pm$ 12	66 $\pm$ 28	61 $\pm$ 17	28 $\pm$ 14
Si/Al ratio	2.55	8.37	5.46	3.45	2.61	2.22	2.06

2.6.2 Zeolite synthesis testing

The conventional hydrothermal process is widely used and is considered a simple and cost-effective technique [2]. The zeolitization steps from the raw materials (aluminosilicate residue) involve the following: (i) the dissolution of Si and Al using an alkaline solution, (ii) the formation of an aluminosilicate gel, (iii) crystalline nucleation and (iv) crystal growth of zeolites (Azizi *et al.*, 2021; Belviso, 2018; Tauanov *et al.*, 2020; Yoldi *et al.*, 2019). So, the conventional hydrothermal process (**Process 1**) was applied on aluminosilicate residue from NLI to synthesize zeolite NaX. As a comparison and to ensure that it is as effective, an alkaline fusion step was applied to the residue, followed by hydrothermal treatment (**Process 2**). The steps followed for the synthesis of zeolite from aluminosilicate residues are presented in Figure 2.1. Each synthesis route was undertaken in triplicate to evaluate their reproducibility.

Process 1: Firstly, 15 g of aluminosilicate residue were mixed, at room temperature, with 150 mL of a solution of NaOH (3.3 M) and agitated vigorously for 2 h at 300 rpm, using an orbital shaker (Lab-Line adjustable speed orbital shaker, model 3540) to solubilize Al and Si. Then, the pulp was transferred into a 400 mL beaker and left to age for 17 h at ambient temperature. After aging, the pulp was kept in an electrical oven at 100°C (Isotemp oven) for crystallization during 24 h. Finally, the solid was separated from the supernatant by vacuum filtration (glass fiber filter G6, 1.6 µm particle size) and washed with distilled water (S/L ratio of 1/10, w/v) to remove excess amounts of NaOH. The recovered solids were dried for 24 h at 60°C before characterization.

Process 2: For the synthesis of zeolite using the conventional hydrothermal assisted by alkaline fusion process, 15 g of the residue were mixed with 22.5 g of solid NaOH and heated at 600°C for 3 h in the muffle furnace. Then, the fused product was manually ground using a mortar and a pestle. The same proportion of residue/water was kept from the conventional hydrothermal treatment by mixing thoroughly the fused and ground material with 150 mL of distilled water. Then, the pulp was agitated at room temperature for 2 h at 300 rpm, using the orbital shaker. Aging, crystallization, filtration, rinsing and drying steps are the same as for **Process 1**.

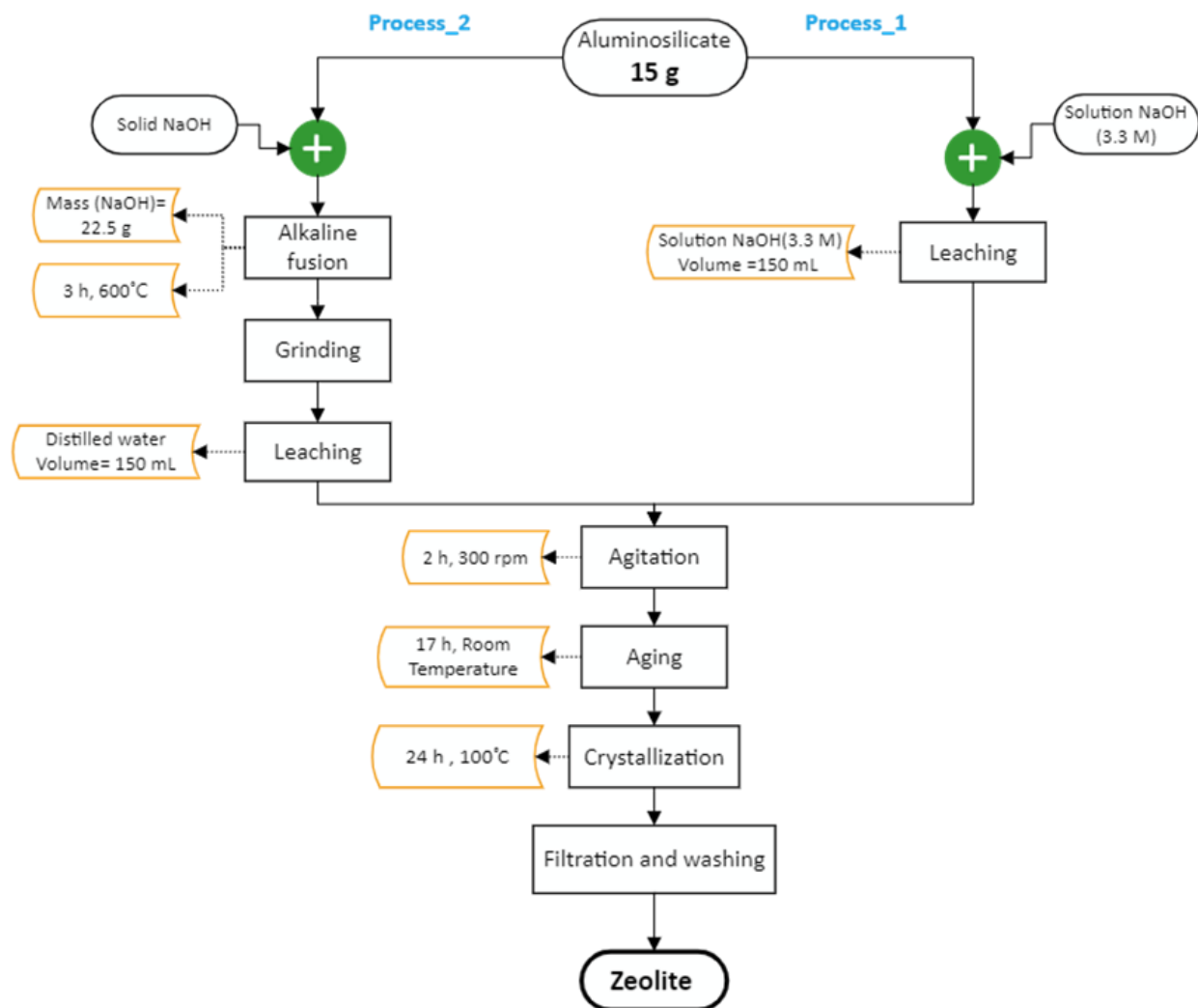


Figure 2.1 Zeolites synthesis steps using (i) conventional hydrothermal process (Process 1) and (ii) conventional hydrothermal process assisted by alkaline fusion step (Process 2)

2.6.3 Evaluation of operational parameters

Two series of tests were conducted to evaluate the effect of (i) crystallization time as well as aging time and temperature and (ii) solid/liquid ratio on the quality of the zeolite produced (i.e., ion-exchange capacity).

2.6.3.1 *Effect of crystallization time as well as aging time and temperature*

The effect of different parameters, crystallization time as well as aging time and temperature, on the performances of zeolite synthesis (i.e., ion-exchange capacity) was evaluated. For this purpose, two series of tests were realized. For both series of experiments, for the first step, 15 g of aluminosilicate residue were mixed with 150 mL of a solution of NaOH (3.3 M) at 300 rpm for 2 h at room temperature. The first series of tests ($n = 5$), performed to evaluate the robustness of the process, was carried out based on optimal conditions found in the literature for the synthesis of zeolites 13X ([Chen et al., 2012](#); [Nazir et al., 2018](#); [Outram et al., 2023](#); [Qiang et al., 2019](#); [Zhang et al., 2013](#)) and on previous tests (results not shown). After mixing, the slurry was transferred into a 400 mL beaker for aging for 16 h at 50°C. After that, the aged solution was put in an oven for crystallization during 16 h at 100°C. Finally, the solid was separated by filtration (G6, 1.6 μm pore size) and rinsed thoroughly with distilled water until having a pH of 10–11.

For the second series of tests ($n = 12$), each experiment was realized just one time because of the good reproducibility of the process (according to the results of the previous series of experiments). In the second series of tests, after mixing the slurry was transferred into a 400 mL beaker for aging. Different aging times (8, 16 and 24 h) and aging temperatures (25, 50 and 75°C) were tested to evaluate their performances on the produced zeolite ion-exchange capacity. After aging, the aged solution was put in an oven for crystallization at 100°C during 8, 16 and 24 h.

For both series of experiments, the obtained products were dried for 24 h at 60°C before characterization.

2.6.3.2 *Effect of solid/liquid ratio*

Once the selected conditions for zeolite synthesis that gave NaX zeolites with a higher ion-exchange capacity were found, the effect of the solid/liquid ratio on the performances of synthesized zeolite (i.e., ion-exchange capacity) was investigated by varying the ratio between 10 and 30% (w/v), using a one-factor response surface design. Response surface methodology (RSM) is a mathematical and statistical technique used to establish a relationship between a response (output) and operating parameters (input) ([Khuri & Mukhopadhyay, 2010](#)). The data analysis was carried out using Design Expert® software version 13 (V. 13.0.11.0 Stat-Ease Inc., Minneapolis, MN, USA), applying a one-factor methodology design.

According to this design, the total number of experiments was fixed at 7, and the ion-exchange capacity of the produced zeolite was used as the response.

In this series of experiments, the volume of NaOH solution (3.3 M) was fixed at 150 mL, and the amount of the aluminosilicate residue was changed to reach the desired S/L ratio (from 10 to 30%, w/v). The slurry was agitated for 2 h at 300 rpm at room temperature and then aged for 8 h at 75°C. After aging, the mixture was subjected to crystallization for 16 h at 100°C. Finally, the solid was recovered by filtration (G6, 1.6 µm pore size). Then, the final product was washed with distilled water (S/L ratio of 10%, w/v) to remove excess NaOH and dried for 24 h at 60°C.

2.6.4 Determination of ion-exchange capacity

Ion-exchange capacity experiments were carried out by mixing 2 g of zeolite with 100 mL of a solution of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.05 M—Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA). NaOH and HNO_3 were used to have a pH-neutral solution. The pulp was agitated at 250 rpm for 24 h to ensure that equilibrium was reached. Then, the solid was separated by filtration, and the residual Ca concentration in the solution was measured by ICP-AES. The amount of the Ca^{2+} adsorbed on the zeolite (mg Ca/g zeolite) was calculated using [Equation 2.1](#).

Equation 2.1 Ion-exchange capacity (Ca^{2+}) = $(C_o - C_e) \times V/m$

Where C_o is the initial concentration of Ca^{2+} (mg/L), C_e is the remaining concentration of Ca^{2+} after 24 h of sorption (mg/L), V is the volume of the solution (L), and m is the amount of zeolite used (g).

2.6.5 Analytical methods

The particle size distribution of the aluminosilicate residue and zeolite was determined using a Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer (model LA-950). Specific surface area of the zeolites was measured using the Sync 210 surface area and pore analyzer (Altamira Instruments, Pittsburgh, PA, USA). Prior to the nitrogen sorption isotherm at 77K, samples were degassed under vacuum for 17 h at 250°C. BET (Brunauer–Emmett–Teller) equation was used to determine the surface area.

Alkaline fusion with lithium metaborate is an efficient method to completely solubilize solid samples ([Ingamells, 1970](#)). A quantity of 0.1 g of dried and ground sample was mixed with 1 g of lithium metaborate (LiBO_2). This mixture was heated until the sample was completely dissolved in the flux and then poured

into the melting acid (0.5% HCl + 10% HNO₃) before being stirred for a few minutes to obtain a homogeneous solution. The chemical composition of the aluminosilicate residue and zeolites was then determined using an Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; Varian, Model 725-ES, Palo Alto, CA, USA).

X-ray diffraction (XRD) analyses were performed on aluminosilicate residue and zeolites, using a Malvern Panalytical Aeris instrument in an external laboratory (Mining Department at Laval University), using a Cu-anode (8 mA, 40 kV) scanning with 2 θ ranging from 5° to 85° with a 0.02° step-size scanning with 48 s scan time. Scanning Electron Microscopy (SEM—Carl ZEISS EVO® 50 Smart, Carl Zeiss Microscopy, LLC, White Plains, NY, USA), equipped with Everhart-Thornley Secondary Electron detector (SE), was employed to observe the morphology of the aluminosilicate residue and zeolites. The samples for SEM were coated with gold, using SPI™ sputter coater module, USA. The morphology of the aluminosilicate residue, zeolite produced using **Process 1** and **Process 2**, as well as commercial zeolite 13X was given by imaging in high-vacuum state at 15 kV and different magnifications (Mag) with working distance of 7 to 8 mm.

2.7 Results and discussion

2.7.1 Physico-chemical and mineralogical characterization of aluminosilicate residue

The particle size distribution of the aluminosilicate residue, presented in [Table 2.1](#), shows that more than 56 % of the residue has a particle size inferior to 53 μm , while for other fractions, the percentage is between 6 and 12 %. In addition, the median size (D_{50}) of aluminosilicate residue is 21.5 μm , whereas D_{10} = 4.9 μm and D_{90} = 264 μm .

The chemical composition of each fraction is presented in [Table 2.1](#). The major elements found are silicon (between 70 and 88 % as SiO₂) and aluminum (between 9 and 29 % as Al₂O₃), which is in accordance with the origin of the residue (extraction of Li from spodumene). The Si/Al ratio found in each fraction ranged from 2.06 (in the fraction <53 μm) up to 8.37 (in the fraction >500 μm). Iron, potassium, calcium and sodium are present in very small amounts (less than 1.6 %). As for minor elements, Li concentration in the initial product (aluminosilicate residue) and the different fractions are very low (0.30–1.16 %), indicating that aluminosilicate residues contained low amounts of potential impurities, which is beneficial for their use in the synthesis of zeolite. The composition of Li-slag described in other studies was found to be variable and dependent on the location of the deposit ([Outram et al., 2023](#)).

The small fraction (<53 μm), which represents more than 56 % of the initial residue, contained high silica and alumina content and a low concentration of other elements in comparison to the other fractions. In addition, Li concentration in this small fraction is around 0.34 %, which is quite low compared to other fractions that can be used for other applications, such as glass and ceramics production, due to their higher Li content (up to 1.16 %) (Dessemond *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2022). The Si/Al molar ratio of 2/1 measured in the <53 μm fraction is the closest, compared to other fractions, to the conventional ratio measured in commercial zeolite 13X (Si/Al molar ratio of 1.32/1). Based on these observations, the <53 μm fraction of the present aluminosilicate residues seems to be the most suitable material for the synthesis of zeolite NaX.

XRD patterns of the aluminosilicate residue are shown in Figure 2.2 and compared with the zeolites produced from the two different processes tested. The diffractogram of the aluminosilicate residue has a main peak at $2\theta = 25.7^\circ$, consisting of a HAlSi_2O_6 structure like a β -spodumene structure (Salakjani *et al.*, 2019), which is in accordance with the mechanisms involved in the extraction of Li from β -spodumene. An SEM image of the fraction inferior to 53 μm is presented in Figure 2.3 in comparison with the zeolites produced from the two different processes tested. The fine fraction of aluminosilicate residue consists of small and fractured particles with an amorphous shape, which can be due to the calcination step used to convert the refractory α -spodumene to the less refractory β -spodumene before Li extraction.

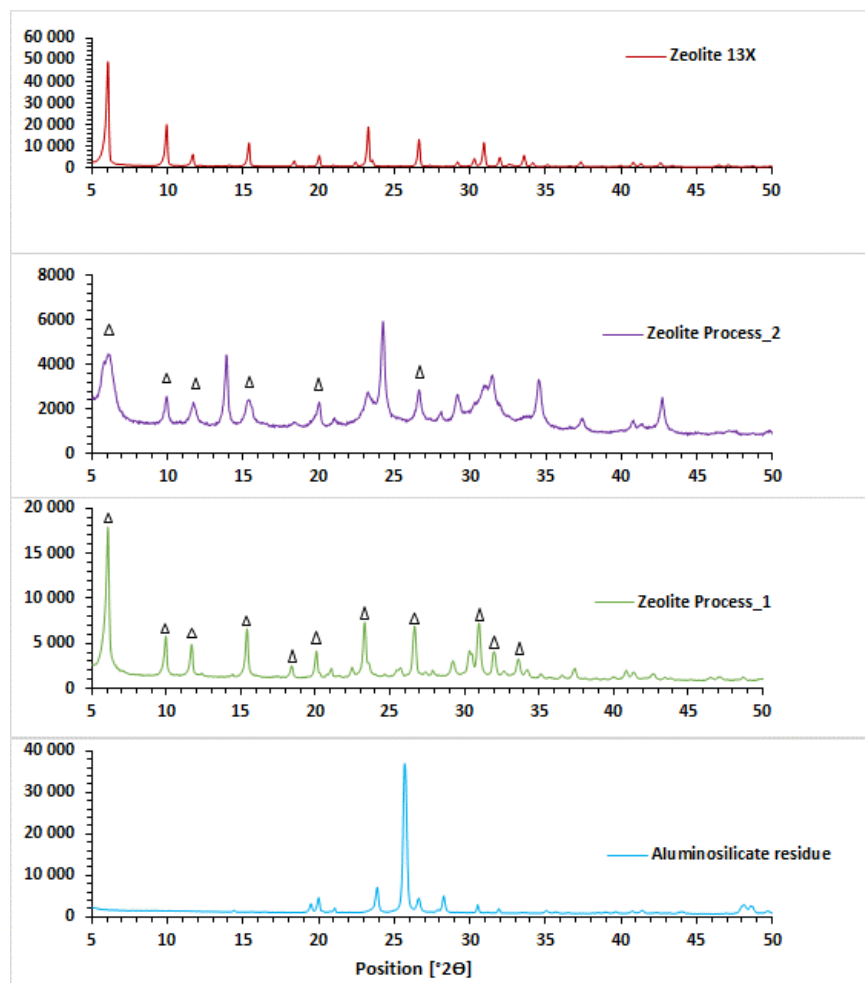


Figure 2.2 XRD patterns of the aluminosilicate residue (<53 μm), zeolite Process 1 (zeolite-without pre-treatment), zeolite Process 2 (zeolite-alkaline fusion). Δ zeolite 13X

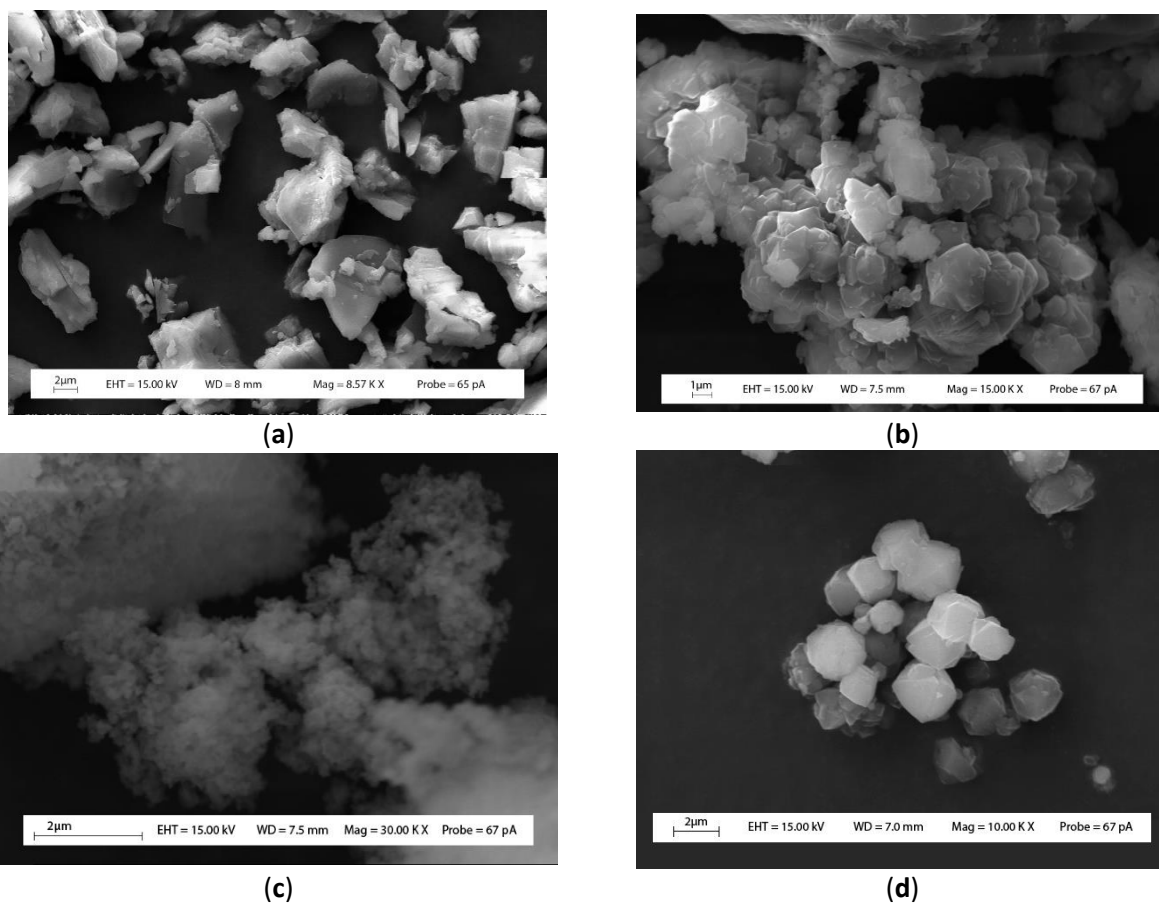


Figure 2.3 Scanning electron micrographs of (a) aluminosilicate residue (fraction inferior to 53 μm), (b) zeolite_Process 1, (c) zeolite_Process 2, (d) zeolite 13X

2.7.2 Characterization of the zeolite produced

2.7.2.1 Physico-chemical characterization of synthesized zeolite

The chemical composition of the zeolites produced by the two different synthesis routes is given in [Table 2.2](#). Alumina content (29.8–31.2 %) was found to be the same in zeolites produced via the two different routes, which is also like commercial zeolite 13X (32.8 %). For silica, the concentrations in zeolites produced (44.8–51.7 %) were lower than the initial aluminosilicate residue (70.4 %). This decrease in SiO_2 content leads to an important decrease in the Si/Al ratio from 2.06 (aluminosilicate residues) to 1.22–1.47, which is closer to commercial zeolite 13X (1.32). It can be noticed that SiO_2 contents measured in zeolite produced from **Process 1** (51 %) is higher than SiO_2 content in zeolite synthesized from **Process 2** (44.8 %), highlighting a higher dissolution of Si when adding an alkaline fusion step. Similar trends were

observed in previous studies when an alkaline fusion method was used to improve Si and Al solubilization from fly ash before producing zeolite with high purity in the subsequent hydrothermal treatment (Belviso, 2018; Rayalu *et al.*, 2000). This was explained by the conversion of fly ash into alkali silicate and aluminate, which are very soluble in aqueous solutions (Belviso, 2018; Lee *et al.*, 2017; Shigemoto *et al.*, 1993).

Table 2.2 Composition in major (expressed as percentage of oxides) and minor (expressed in mg/kg) elements as well as Si/Al molar ratio of zeolites

	Zeolite Process 1	Zeolite Process 2	Commercial Zeolite 13X
Major elements (%)			
Al ₂ O ₃	29.8 ± 0.1	31.2 ± 0.1	32.8
SiO ₂	51.7 ± 0.2	44.8 ± 0.2	47.2
Fe ₂ O ₃	0.63 ± 0.01	0.74 ± 0.01	0.01
K ₂ O	0.07 ± 0.03	0.09 ± 0.01	0.12
MnO	0.018 ± 0.001	0.019 ± 0.001	<0.002
Na ₂ O	17.8 ± 0.1	23.1 ± 0.2	19.9
CaO	<0.02	<0.02	<0.02
MgO	<0.02	<0.02	<0.02
Minor elements (mg/kg)			
Cr	18 ± 17	8 ± 4	9.7
Cu	10 ± 4	15 ± 2	<6
Sr	5.0 ± 0.1	6.1 ± 0.1	<5
Ti	<11	<11	77
Zn	11 ± 2	12 ± 3	N.D.
Si/Al ratio	1.47	1.22	1.32

A significant increase in Na₂O concentration (17.8–23.1 %) was observed in the zeolites produced, no matter the synthesis route used, compared to the initial aluminosilicate residue (0.13 % of Na₂O). This can be explained by the fact that Na contributes to zeolite nucleation and crystallization (Yang *et al.*, 2019a). However, the final Na₂O concentration measured in the zeolite produced from **Process 2** is around 23 %, which is higher than **Process 1** (17 %) and closer to commercial zeolite 13X, highlighting potential higher ion-exchange capacities. Magnesium, calcium, manganese, and minor elements are present in very low

concentrations in the zeolite produced by the two different process routes, reducing the potential risks of contamination of zeolite once used for water treatment or other applications.

2.7.2.2 Mineralogical characterization of synthesized zeolite

XRD patterns of zeolites produced from the two synthesis routes showed that several diffraction peaks appeared in comparison with the initial aluminosilicate residue, highlighting significant changes in the structure of the aluminosilicate residues, regardless of the synthesis route used (Figure 2.2). For the zeolites produced using **Process 1** and **Process 2**, the replacement of peaks specific to the presence of aluminosilicates ($2\theta = 25.7^\circ$) by some peaks specific to zeolite 13X is a good indicator of an efficient conversion of aluminosilicate residue into zeolites using the conventional hydrothermal process assisted by alkaline fusion or not.

According to the XRD diagrams of the 13X commercial zeolite, the main peaks attributed to this type of zeolite are at $2\theta = 6.1^\circ, 9.9^\circ, 11.7^\circ, 15.4^\circ, 19.9^\circ, 23.3^\circ, 26.6^\circ$ and 30.9° . The sharpness of the peaks with high diffraction intensity and the absence of background (meaning the absence of amorphous phase) are the most important features of the diffractogram of this highly crystalline zeolite 13X produced from pure chemicals.

XRD diagrams of zeolites produced from the two different processes showed that the final products have a structure quite like that of commercial zeolite 13X in terms of diffraction peaks, while a background appeared that can be explained by the presence of amorphous phases.

The diffractogram of **Process 1** zeolite showed that all the characteristic peaks of 13X zeolite are present with a good sharpness, but that the intensity of the diffraction peaks is lower. However, for **Process 2** zeolite, it was found that the peaks were not well-defined (low sharpness) and that the number of peaks characteristic of 13X zeolite decreased compared to **Process 1** zeolite. According to the literature, alkaline melting prior to subsequent hydrothermal treatment improves zeolite synthesis performance. In fact, several studies have demonstrated that when using this step, the raw material can be converted into a large quantity of soluble silicate and aluminate species, producing a high concentration of Si and Al, which participate in zeolite formation. It is, therefore, clear that NaX zeolite (characterized by a metastable structure) was produced using this method. However, after 24 h of crystallization, the NaX zeolite formed began to change its structure, which could be explained by the presence of peaks characteristic of 13X zeolite, but with less intensity and sharpness. This could also explain the lack of sharpness of the peaks and the presence of the background justifying the presence of amorphous particles.

Finally, the formation of NaX can be explained by the similar Si/Al ratio (equal to 2) of the aluminosilicate residue (fraction <53 μm) and zeolite 13X. Indeed, the Si/Al ratio plays an important role in determining the crystal structure of the zeolite produced (Cejka *et al.*, 2007; Purnomo *et al.*, 2012). In a previous study, XRD results showed that when the Si/Al ratios in the reaction mixture were lower than 2.0, between 2.0 and 2.4 or between 2.4 and 3.0, zeolites Na-A, Na-X or Na-Y were formed, respectively (Fotovat *et al.*, 2009).

SEM images of initial aluminosilicate residue (fraction inferior to 53 μm) and zeolites are presented in Figure 3.3. Octahedral crystalline shape like those observed for zeolite 13X particles (Figure 3.3d) can be seen in the SEM images of zeolites produced by **Process 1** (Figure 3.3b). The apparition of octahedral particles observed for zeolite produced from **Process 1** (Figure 3.3b) compared to initial aluminosilicate residues, where no octahedral particles were observed (Figure 3.3a), confirms that **Process 1** allowed the conversion of aluminosilicate residues to by-products with properties like zeolite 13X. However, for zeolite produced using **Process 2** (Figure 3.3c), it was difficult to identify the morphology even with high magnification (30 kx), which can be explained by the small size of the particles present, confirmed by the higher sorption capacity obtained with this route of synthesis of zeolites. In a previous study, it had been found that formation of smaller particles size leads to a higher sorption capacity of zeolite (Ayele *et al.*, 2015).

Table 2.3 Calcium ion-exchange capacity (mg/g) of the aluminosilicate residue and zeolites produced using two processes in comparison to certified zeolite 13X

Products	Aluminosilicates Residue	Zeolite Process 1	Zeolite Process 2	Zeolite 13X
Calcium-exchange capacity (mg Ca/g)	1.1 $\pm$ 0.5	60 $\pm$ 1	65 $\pm$ 1	76 $\pm$ 1

2.7.3 Ion-exchange capacity of synthesized and commercial zeolites

Ion-exchange capacities of the initial aluminosilicate residue as well as synthesized and commercial zeolites towards Ca^{2+} sorption from synthetic effluents are summarized in Table 2.3. Zeolites synthesized using **Process 1** and **Process 2** demonstrated higher sorption capacities compared to the initial aluminosilicate residue (60–65 mg Ca/g vs. 1.1 mg Ca/g). These results indicate that the conventional

hydrothermal process assisted or not by alkaline fusion significantly improved the properties of the residues to fix elements from synthetic effluents, improving the potential to valorize them (t-values = 74.7–129 vs. t-theoretical ($\alpha = 0.05$) = 2.1–2.3).

A significantly higher ion-exchange capacity was obtained for zeolite **Process 2** compared to **Process 1** (t-values of 4.99 vs. t-theoretical ($\alpha = 0.05$) = 2.35), which can be explained by the higher amount of exchangeable Na^+ found in zeolite **Process 2** (23 % of Na_2O). However, it can be noticed that Ca^{2+} sorption capacities of synthesized zeolites were slightly lower than for commercial zeolite 13X (76 mg Ca/g). These lower sorption capacities can be balanced by the fact that these zeolites were produced from residues available in large amounts instead of pure chemicals, thus reducing operating costs.

Based on the physicochemical (including Ca^{2+} sorption capacities) and mineralogical characterization of the zeolite produced, the conventional hydrothermal process was the most performant approach (i.e., Si/Al ratio of 1.47/1, presence of octahedral particles showing the presence of zeolite X, ion-exchange capacity of 60 mg Ca/g) for further testing. It is worth noting that the conventional hydrothermal process is the easiest synthesis process in terms of consequential steps for the synthesis of zeolite and is, therefore, less expensive compared to the hydrothermal process assisted by alkaline fusion.

2.7.4 Evaluation of operating parameters on the performances of the conventional hydrothermal process to produce zeolite

Additional experiments were conducted to evaluate the effect of operating parameters (i.e., aging time and temperature, crystallization time) of the conventional hydrothermal process on the properties (i.e., Ca^{2+} ion-exchange capacity) of the synthesized zeolites. The first series of tests ($n = 5$) was performed to evaluate the robustness of the process. The mean and standard deviation of the Ca^{2+} sorption capacities were 55.64 and 0.88, respectively. So, the coefficient of variation for these replicates was 1.58 %, which is very low, indicating good reproducibility of the conventional hydrothermal process to convert aluminosilicate residue into zeolites. So, for further series of experiments, tests were conducted just once.

2.7.4.1 Effect of aging time

Regarding the aging step, this period preceding the crystallization step is a crucial step to synthesize a desired zeolite. Partial dissolution or depolymerization of the silica (SiO_2) is one of the most important steps occurring during the period of aging (Byrappa & Yoshimura, 2012). The subsequent crystallization step, which is carried out at high temperatures, proceeds more quickly when applied to aged gel compared to gel without aging (Byrappa & Yoshimura, 2012). Indeed, it has been noted that nuclei can be

formed in the gel or solution during the aging period, increasing its size upon the elevated temperature used during the crystallization step (Byrappa & Yoshimura, 2012).

Table 2.4 Effect of operating conditions of the conventional hydrothermal process on the sorption capacity of synthesized zeolites

Experiments	Aging Time (h)	Aging Temperature (°C)	Crystallization Time (°C)	Sorption Capacity (mg Ca/g)
1	16	50	16	56.5
2	16	50	16	54.7
3	16	50	16	56.6
4	16	50	16	55.5
5	16	50	16	54.9
6	16	25	8	27.0
7	8	50	8	29.3
8	24	50	8	42.7
9	16	75	8	56.0
10	24	25	16	56.0
11	8	25	16	57.4
12	24	75	16	57.4
13	8	75	16	56.2
14	16	25	24	55.7
15	8	50	24	56.2
16	24	50	24	56.7
17	16	75	24	56.2

The effect of aging time on the sorption capacities of synthesized zeolites was evaluated between 8 and 24 h (Table 2.4). The results show that increasing aging time from 8 to 24 h seemed to have a negligible effect on Ca²⁺ sorption capacities of synthesized zeolites. For example, for a crystallization time of 16 h, sorption capacities are quite similar (56–57 mg Ca/g) when increasing aging time from 8 to 24 h for aging experiments performed at both 25 and 75°C. These results show that an aging time of 8 h was sufficient to effectively dissolve Al and Si from aluminosilicate residue and form nuclei when the crystallization time is quite long (16 h or more).

However, for lower crystallization time (8 h), increasing the aging time from 8 to 24 h (at 50°C) improved sorption capacities by 1.45-fold (experiments 7 and 8, respectively), which can be due to improvements in zeolite crystallinity occurring with higher aging time (Nazir *et al.*, 2018; Oyinade *et al.*, 2016) and allowing the formation of smaller particles with higher ion-exchange capacity (Ayele *et al.*, 2015). These results are consistent with previous studies highlighting that aging is an important step in the zeolitization process since it reduces crystallization time and crystals size while increasing the nucleation rate (Cejka *et al.*, 2007; Nazir *et al.*, 2018).

2.7.4.2 Effect of aging temperature

The effect of aging temperature (from 25 to 75°C) on the sorption capacities of synthesized zeolites was also evaluated (Table 2.4). As can be observed, increasing the aging temperature from 25 to 75°C led to an important increase in sorption capacities from 27 (experiment 6) to 56 mg Ca/g (experiment 9) after 8 h of crystallization at 100°C. Similar improvements in sorption capacities while increasing aging temperature were observed after 16 or 24 h of crystallization. This can be due to a better solubilization of Al and Si, leading to higher crystallinity of the produced zeolites. Based on these results, increasing aging temperature from 25 to 75°C will allow a significant decrease in crystallization time (from 24 to 8 h) without affecting the final properties of the synthesized zeolites. These results are consistent with previous studies explaining that a complete dissolution of metakaolin occurring at a higher aging temperature (50°C vs. room temperature) led to the formation of gel containing more crystalline particles (Ayele *et al.*, 2015).

2.7.4.3 Effect of crystallization time

According to our results, crystallization time is the main parameter affecting the sorption capacity of the synthesized zeolite. It can be noticed that zeolites with very low sorption capacities (around 27 mg Ca/g) were synthesized at low crystallization time (8 h), while higher sorption capacities were reached (around 55-57 mg Ca/g) when increasing crystallization time to 16 or 24 h, irrespective of aging time or temperature (Table 2.4). Moreover, the sorption capacities of zeolite reached a plateau after 16 h of crystallization time compared to 24 h. These results suggest that zeolite crystallization was complete within 16 h, which is consistent with a previous study (Qiang *et al.*, 2019). Indeed, Zhang *et al.* (2013) found that at 90°C, longer crystallization time (15 h) allowed the production of well-crystallized Faujasite, while no crystalline structure of zeolite was observed after 3 h of crystallization (Zhang *et al.*, 2013).

2.7.4.4 Effect of solid/liquid ratio on zeolite properties

The effect of the solid/liquid (S/L) ratio (from 10 to 30 %) on the sorption capacities of the synthesized zeolite was evaluated using a one-factor design approach (Table 2.5). ANOVA was used for testing the statistical significance of the established mathematical model. According to the ANOVA, the high F-value of 378 and Prob > F (p-value) lower than 0.05 indicate that the cubic model established is significant. In addition, the p-value of the lack of fit > 0.05 and the correlation coefficients ($R^2 = 0.997$, adjusted $R^2 = 0.994$ and predicted $R^2 = 0.987$) imply that the proposed cubic model fit very well with the experimental data. The cubic model, expressed in terms of coded factors, is represented by Equation 2.2.

Equation 2.2 $Y = +33.77 - 10.37 X + 6.43 X^2 - 7.47 X^3$

Where Y is the sorption capacity and X is the S/L ratio.

As expected, an increase in the S/L ratio led to an important decrease in the sorption capacities of synthesized zeolite. It can be noticed that zeolite with two times lower sorption capacities were synthesized when increasing the S/L ratio from 10 to 30 %. This loss of efficiency to produce zeolite with satisfactory properties can be due to a lower volume of NaOH used, which might not be sufficient to adequately solubilize Si and Al from aluminosilicate residue, thus decreasing zeolite crystallinity and, therefore, sorption capacities. The best sorption capacity for produced zeolite was obtained with a S/L ratio of 10 %.

Table 2.5 **Effect of the S/L ratio (%) on sorption capacity (mg Ca/g) of zeolite using one-factor design**

Experiments	S/L Ratio (%— <i>w/v</i>)	Sorption Capacity (mg Ca/g)
3	10	58.1
5	10	58.1
7	15	41.2
2	20	34.3
4	25	28.9
1	30	21.1
6	30	23.7

Finally, the most efficient conditions to produce zeolite NaX from aluminosilicate residue were found to be a S/L ratio of 10 %, 8 h of aging at 75°C and 16 h of crystallization at 100°C. The physico-chemical characteristics of the zeolite produced under the most performant conditions, initial aluminosilicate residue (<53 µm) and commercial zeolite 13X are summarized in [Table 2.6](#). The Si/Al ratio of zeolite produced (1.48/1) was found to be lower than the initial residue (2.06/1) and closer to commercial zeolite 13X (1.32/1). Regarding sorption capacity, it was found that the zeolite produced (58.4 mg Ca/g) had a higher ion-exchange capacity compared to the initial residue (1.1 mg Ca/g) and was closer to zeolite 13X. The medium particle size of the zeolite produced (10.2 µm) was lower than that of aluminosilicate residue (21.5 µm) while being higher than commercial zeolite 13X (3.8 µm). However, the specific surface area of the synthesized zeolite (371 m²/g) was higher than initial aluminosilicate residue (5.6 m²/g) but was found to be lower than commercial zeolite 13X (962 m²/g). The crystallization process began on the surface of undissolved particles' residue ([Wątek et al., 2008](#)), allowing the production of larger particles. It has been noted that larger particle size leads to having a lower specific surface area ([Purnomo et al., 2012](#)), while using pure aluminate and silicate chemicals to produce commercial 13X zeolite gives a zeolite with smaller particle size and higher specific surface area.

Table 2.6 Characterization of zeolite-efficient conditions, aluminosilicate residue (<53 μm) and commercial zeolite 13X

Sample	Si/Al ratio	Sorption capacity (mg Ca/g)	Medium particle size (μm)	S_{BET} (m^2/g)
Zeolite-efficient conditions	1.48 ± 0.01	58.4 ± 0.4	10.2 ± 0.3	371
Aluminosilicate residue (<53 μm)	2.06	1.1 ± 0.5	21.5	5.6
Commercial zeolite 13X	1.32	76 ± 1	3.8	962

2.8 Conclusions

Zeolite NaX with a high ion-exchange capacity (60 mg Ca/g) was synthesized from aluminosilicate residues originating from lithium extraction from spodumene using the conventional hydrothermal process. Crystallization time was identified as the main parameter influencing the zeolite sorption capacity. Indeed, a significant increase in the sorption capacity from 29 to 56 mg Ca/g was observed when increasing crystallization time from 8 to 16 h, while a plateau was observed between 16 and 24 h. These results show that 16 h of crystallization was enough to produce zeolite with a good sorption capacity. It was noticed that aging time did not influence zeolite properties, while increasing the aging temperature from 25 to 75°C for 8 h of crystallization significantly improved the sorption capacity of the zeolite produced. Finally, the most performant conditions to synthesize zeolite from aluminosilicate residue were identified as follows: S/L ratio of 1/10 (w/v), aging time of 8 h, aging temperature of 75°C and crystallization time of 16 h. The maximum sorption capacity of zeolite produced was around 58 mg Ca/g, which is close to commercial zeolites 13X (76 mg Ca/g). These results demonstrate the high potential to use aluminosilicate residue (low-cost material) generated from Li extraction from spodumene to synthesize zeolite NaX, which can be used as an ion exchange for water treatment. Finally, the synthesis of zeolite using aluminosilicate residues instead of pure sodium silicate and aluminate products (expensive and not sustainable materials) has two important advantages, which are that it reduces both the environmental footprint of these residues generated from the Li production process and the cost of the preparation of synthetic zeolite.

Author contributions

Conceptualization, methodology, investigation, formal analysis and writing—original draft: F.I.; Funding acquisition and project administration: J.-F.B.; Supervision and writing—review and editing: D.A., J.D., L.H.T., L.C., L.-C.P. and J.-F.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding

This research was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada via the Collaborative Research and Development Grants program (CRDPJ/533857-2018), Nemaska Lithium and the Canada Research Chairs Program.

Data Availability Statement

The relevant datasets analyzed in this study are all presented in the manuscript.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

ARTICLE 2

3 SCALING UP, MASS BALANCE AND TECHNO-ECONOMIC STUDY OF A HYDROTHERMAL PROCESS USED TO SYNTHESIZE ZEOLITE FROM ALUMINOSILICATE RESIDUES OBTAINED FROM LITHIUM PRODUCTION

MISE À L'ÉCHELLE, BILAN MASSIQUE ET ÉTUDE TECHNO-ÉCONOMIQUE D'UN PROCÉDÉ HYDROTHERMAL
UTILISÉ POUR SYNTHÉTISER DES ZÉOLITES À PARTIR DE RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES PROVENANT DE
LA PRODUCTION DU LITHIUM

Auteurs : Fatima Ibsaine^a, Justine Dionne^b, Lan Huong Tran^c, Lucie Coudert^d, Louis-César Pasquier^e, Jean-François Blais^{f*}

- ^a Étudiante au doctorat, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 Rue de la Couronne, Québec, QC, Canada G1K 9A9, Téléphone: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: fatima.ibsaine@inrs.ca
- ^b Associée de recherche, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Téléphone: (418) 654-2555, Fax: (418) 654-2600, email: justine.dionne@inrs.ca
- ^c Associée de recherche, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9; Téléphone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@inrs.ca
- ^d Assistant Professor, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Institut de Recherche en Mines et Environnement), 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, QC, Canada, J9X 5E4, Phone: (819) 762-0971 ext. 2572, Fax: (819) 797-4727, email: lucie.coudert@ugat.ca
- ^e Professeur, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2606, Fax: (418) 654-2600, email: louis-cesar.pasquier@inrs.ca
- ^f Professeur, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@inrs.ca

Titre de la revue ou de l'ouvrage :

Accepté le 15 juillet et publié le 21 juillet 2024 dans *Minerals Engineering*

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108841>

Contribution des auteurs :

L'étudiante a réalisé la recherche bibliographique, l'approche méthodologique, les essais en laboratoire, ainsi que l'interprétation des résultats obtenus. Elle a également rédigé l'article et apporté les corrections demandées. Les associés de recherche, Lan Huong Tran et Justine Dionne, ont assisté l'étudiante dans l'élaboration du protocole expérimental, l'interprétation des résultats, et ont contribué à la structuration et à la révision de l'article. Le directeur de recherche Jean-François Blais a soutenu l'étudiante dans le choix du protocole expérimental et a participé à la structuration, la rédaction, la révision et la supervision tout en prenant en charge la soumission de l'article et les corrections nécessaires. La professeure Lucie Coudert a contribué à la rédaction, la révision et la supervision du travail, et le professeur Louis César Pasquier a participé à la révision et supervision du travail.

3.1 Résumé

Le traitement du minerai de spodumène pour l'extraction du lithium génère de grandes quantités de résidus d'aluminosilicates qui doivent être correctement gérés. Ces présents travaux ont pour but d'étudier la faisabilité de l'augmentation d'échelle et l'évaluation des performances (c'est-à-dire les propriétés de la zéolite, le bilan de masse, les coûts d'exploitation) d'un procédé hydrothermal développé pour synthétiser des zéolites à partir de ces résidus d'aluminosilicates. La composition chimique, la capacité d'échange ionique et l'analyse minéralogique [microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (DRX)] du produit synthétisé ont été réalisées. Les résultats obtenus à l'échelle de laboratoire ont montré que l'ajout d'agitation pendant la phase de vieillissement augmente la capacité d'échange ionique du produit final d'environ 36 % et entraîne une modification de la structure de la zéolite produite, tout en facilitant sa récupération. De plus, une zéolite de structure similaire à la zéolite NaP a été produite, avec une bonne capacité d'échange ionique (80 mg Ca/g). Sur la base des conditions les plus performantes obtenues à l'échelle du laboratoire, une production de zéolite à grande échelle a été réalisée. Les résultats obtenus ont montré que les caractéristiques de la zéolite produite en laboratoire et à grande échelle étaient assez similaires, soulignant la robustesse du procédé de synthèse proposé. En outre, les résultats de l'analyse du bilan de masse ont montré que le rendement de production de la zéolite était d'environ 94,8 % de la masse initiale des résidus d'aluminosilicates. De plus, le pourcentage d'Al provenant des résidus d'aluminosilicates récupéré dans la zéolite finale est de 84 %, tandis que seulement 56 % du Si est récupéré dans la zéolite. Enfin, une analyse technico-économique du processus de synthèse de zéolites a été réalisée à l'aide du logiciel *SuperPro Designer v.12* pour une capacité d'usine de 5 t de résidus d'aluminosilicates par heure et une valeur de vente de la zéolite produite de 1,00 \$US/kg. Le coût de production de la zéolite a été estimé à 0,62 \$US/kg. La production de zéolite à partir de ces résidus s'avère économiquement rentable avec une période de retour sur investissement de 4,5 ans et une valeur actuelle nette (VAN) (à 7 % d'intérêt) de 48 108 k\$US.

Mots-clés: zéolite; résidus d'aluminosilicate; grande échelle; agitation; capacité d'échange ionique; bilan de masse; analyse technico-économique

Lien entre cet article (article 2), l'article précédent (article 1) et le suivant (article 3) : les meilleures conditions de synthèse identifiées dans l'article 1 sont ensuite appliquées dans l'article 2, qui vise à évaluer la faisabilité de la production de zéolites à plus grande échelle. L'article 2 analyse les performances des zéolites synthétisées, le bilan de masse, ainsi que les coûts associés à la mise à échelle du procédé. De plus, il se concentre sur la caractérisation complète physico-chimique et minéralogique des zéolites produites. Enfin, l'article 3 se penche sur l'utilisation des zéolites produites à grande échelle pour des applications dans le traitement des eaux, en cherchant à identifier leur meilleure utilisation dans ce domaine.

3.2 Abstract

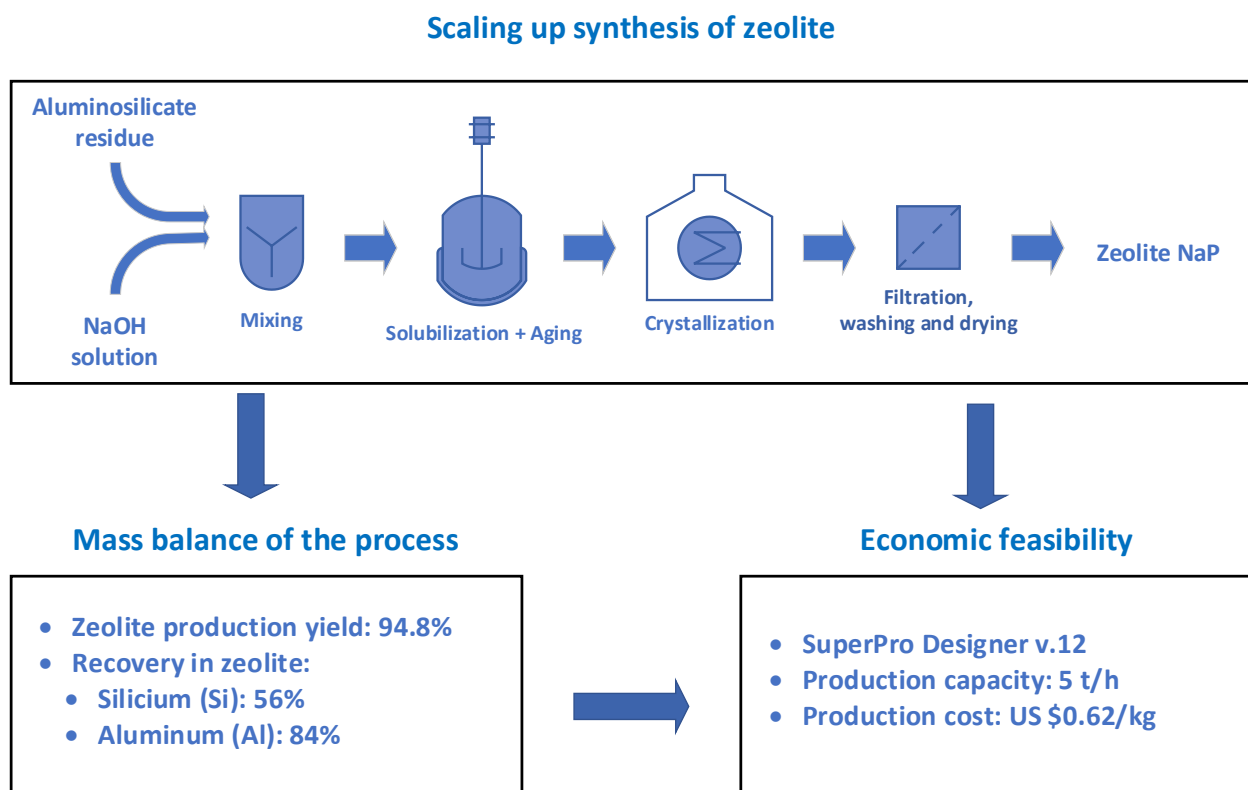
The processing of spodumene ore for lithium extraction produces large quantities of aluminosilicate residues that need to be properly managed. This paper focuses on the scale-up feasibility and performance evaluation (i.e. zeolite properties, mass balance, operating costs) of a hydrothermal process developed to synthesize zeolite from these aluminosilicate residues. The chemical composition, ion exchange capacity and mineralogical analysis (scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD)) of the synthesized product were carried out. Laboratory-scale experimental results showed that the addition of stirring during the aging phase increases the ion-exchange capacity of the final product by around 36 %, and leads to a modification of the zeolite structure, while facilitating its recovery. In addition, a zeolite with a structure like NaP zeolite was produced with a very good ion exchange capacity (80 mg Ca/g). Based on the most performant conditions obtained at laboratory scale, a large-scale production process was performed. It was found that the characteristics of the zeolite produced at laboratory and scale up were quite similar, which highlighted the robustness of the proposed process. Besides, the mass balance analysis results showed that the zeolite production yield was around 94.8 % of the initial mass of aluminosilicate residues. In addition, the percentage of Al originating from the aluminosilicate residues recovered in the final zeolite is 84 %, however only 56 % of Si is recovered in zeolite. Finally, a techno-economic analysis of the zeolite synthesis process was performed using SuperPro Designer v.12 software for a plant capacity of 5 tons of aluminosilicate residues per hour and a sale value of the zeolite produced of US\$ 1.00/kg. The production cost for zeolite was determined at US\$ 0.62/kg. It was found that the production of zeolite from these residues proves to be economically profitable with a payback period of 4.5 years and net present value (NPV) (at 7% interest) of US k\$ 48,108.

Keywords: zeolite; aluminosilicate residue; scaling up; stirring; ion-exchange capacity; mass balance; techno-economic analysis

3.3 Highlights

- Efficient zeolite synthesis from lithium extraction residue (aluminosilicate)
- Exceptional sorption capacity of zeolite Na-P1 from aluminosilicate residues
- Successful scale-up of synthesis of zeolite Na-P1
- Techno-economic viability of zeolite synthesis
- Highly profitable hydrothermal synthesis of zeolite Na-P1

3.4 Graphical abstract



3.5 Introduction

The production of lithium compounds from spodumene ores produces large amounts of tailings, mainly composed of aluminosilicates, with approximatively 10 tons of residues per ton of lithium carbonate or hydroxide produced (Azizi *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2012). These residues are usually disposed of in landfills or open air-storage and may be considered as a potential source of environmental issues (Azizi *et al.*, 2021; Chen *et al.*, 2012). However, aluminosilicates residues represent a promising added-value material for the synthesis of zeolite due to their physicochemical composition (high concentrations of silica and alumina) (Azizi *et al.*, 2021). Indeed, several studies have been carried out to produce zeolites from various materials, which contain aluminum and silica, including fly ash (Ameh *et al.*, 2017; Belviso, 2018; Cardoso *et al.*, 2015b; Chen *et al.*, 2016; Dere Ozdemir & Piskin, 2017; Feng *et al.*, 2018; Mainganye *et al.*, 2013; Makgabutlane *et al.*, 2020; Rayalu *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2019b), kaolin (Abdullahi *et al.*, 2017; Ayele *et al.*, 2015; Cecilia *et al.*, 2022; Johnson *et al.*, 2014), bauxite residues (Lei *et al.*, 2016; Ma *et al.*, 2014; Qiang *et al.*, 2019) and lithium-residue (Chen *et al.*, 2012; Lin *et al.*, 2015; Outram *et al.*, 2023; Pu *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2022). Although there are few studies that have investigated the feasibility of producing zeolites from the residues generated during lithium production, our prior research demonstrated the potential for converting aluminosilicates into NaX zeolite characterized by a good ion-exchange capacity (Ibsaine *et al.*, 2023).

Synthetic zeolites are more commonly used than natural zeolites because of their higher purity and consistently uniform particle sizes (Abdullahi *et al.*, 2017). For example, synthetic zeolites A and 13X, which are zeolite with a low Si/Al molar ratio (1-1.5), are characterised by a high ion-exchange capacity (Auerbach *et al.*, 2003). While, Zeolite NaP1, which are also characterised by a very good ion-exchange capacity (0.72–3.9 meq/g) are widely used for environmental and industrial applications (Cardoso *et al.*, 2015b). Besides, synthetic zeolite NaP can be used in detergents, wastewater treatment to remove NH_4^+ , metals and radioactive elements (Cs^+ , Sr^{2+}) (Ali *et al.*, 2015), to remove contaminants from acid mine drainage (Cardoso *et al.*, 2015b) or for gases treatment to sorb NH_3 selectively over N_2 and H_2 (Lucero *et al.*, 2021). In 2019, the annual synthetic zeolite market accounted for a revenue of US\$ 2,715 M and mass of $1,484 \times 10^3$ t (Fortune Business Insights, 2019). It is expected that this market will reach US\$ 3,328 M or a mass of $1,720 \times 10^3$ t by 2024, with an annual growth rate of 4.2 % in value and 3 % in mass (Fortune Business Insights, 2019). Growing environmental concern, rising demand for zeolites for detergents, increasing demand for adsorption applications are among the reasons for this growth (El Bojaddayni *et al.*, 2023).

Hydrothermal process is a simple and cost-effective chemical method which consists of the dissolution of Al and Si from raw materials using an alkaline solution, followed by the formation of aluminosilicates gel, crystalline nucleation, and crystal growth ([Azizi et al., 2021](#); [Belviso, 2018](#); [Ibsaine et al., 2023](#); [Yoldi et al., 2019](#)). Several factors affect the formation of a specific zeolite phase such as the composition of the reaction mixture, the alkalinity, the Si/Al ratio, the solid/liquid ratio, the stirring, the aging time, the temperature and the crystallization time ([Abdullahi et al., 2017](#); [Auerbach et al., 2003](#); [Cejka et al., 2007](#)). There is a lot of research carried out to make zeolites from waste at laboratory scale. While only few research has been conducted regarding the scale-up feasibility ([Hong et al., 2017](#); [Wdowin et al., 2014](#)). High purity NaP1 zeolite (with 81% of yield) synthesis process has been developed at pilot scale by mixing 20 kg of fly ash with 12 kg of NaOH and 90 L of water ([Wdowin et al., 2014](#)). A simulation model (120 t/d or 5,000 kg/h) was developed to model a NaA zeolitization process from coal fly ash using the Aspen Plus V9 Program ([Hong et al., 2017](#)). The results of techno-economic study demonstrated that the process had a high profitability with an NPV of k\$ 126,338 for a 20-year plant operating life and a payback period of 7.1 years ([Hong et al., 2017](#)).

The hypothesis of the present research is that it is possible to produce zeolites with good commercial potential from the aluminosilicate residues generated during lithium production, economically and without further addition of aluminum- or silicon-based residues. It's important to understand that aluminosilicate residues are a problem for lithium producers, as they represent tens of thousands of metric tons of by-products to be managed every year. The aim of this study is therefore to react the residues with only caustic soda to easily produce zeolites that can be sold to reduce the costs related to their long-term disposal, while improving the exploitation of our mineral resources. The idea is not to produce a particular type of zeolite, but to transform the residues into a marketable product, while avoiding the production of another solid by-product.

To the best of the authors' knowledge, there are no studies evaluating the performance of a conventional hydrothermal process for producing NaP zeolite from Li tailings on a large scale, determining the process mass balance and calculating the costs of setting up and running a plant to produce zeolite from these tailings.

3.6 Materials and methods

3.6.1 Materials

Aluminosilicate residues used in the present study, that were produced during the extraction of lithium from spodumene ores, were obtained from Nemaska Lithium Inc. (NLI) (Québec, QC, Canada). The aluminosilicate residues are a byproduct obtained following extraction of lithium by the conventional H_2SO_4 roasting of β -spodumene concentrate process (Lajoie-Leroux *et al.*, 2018). The process involves converting α -spodumene to β -spodumene through calcination at high temperatures (at least $1,000^\circ\text{C}$ for 30 min), followed by roasting in the presence of H_2SO_4 (Dessemond *et al.*, 2019; Salakjani *et al.*, 2019). The reaction between β -spodumene and sulfuric acid results in the substitution of the Li atom with a H atom within the spodumene structure, producing an aluminosilicate residue (Salakjani *et al.*, 2019). After treatment of the spodumene, the aluminosilicate residues were washed several times with water to remove residual sulfates.

The aluminosilicate residue obtained from NLI displays a distinct particle size distribution, characterized by over 56 % of particles measuring less than $53\ \mu\text{m}$ and exhibiting a lower Si/Al ratio (2.01). However, larger fractions ($> 500\ \mu\text{m}$, $250\text{-}500\ \mu\text{m}$, $106\text{-}250\ \mu\text{m}$, $75\text{-}106\ \mu\text{m}$, $53\text{-}75\ \mu\text{m}$) constitute percentages ranging from 5.6 % ($53\text{-}75\ \mu\text{m}$) to 12.3 % (>500). Consequently, the fraction $< 53\ \mu\text{m}$ of the aluminosilicate residue was utilized for the zeolite synthesis (Ibsaine *et al.*, 2023). The chemical composition including Si/Al molar ratio of the fine fraction ($< 53\ \mu\text{m}$) of aluminosilicate residues and the produced zeolites are summarized in Table 3.1. Sodium hydroxide (NaOH – 97 % purity) was purchased from Fisher Scientific. Certified zeolite A was provided by the National Institute of Standards and Technology (NIST, USA), while commercial 13X zeolite was supplied from Sigma-Aldrich (chemical formula $(\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]\cdot x\text{H}_2\text{O})$, $2\ \mu\text{m}$ average particle size). Both certified and commercial zeolites were used for the ion-exchange capacity study for comparison with the produced zeolites. Calcium chloride ($\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) used for adsorption tests (ion-exchange capacity) was purchased from Sigma-Aldrich.

Table 3.1 Composition in major (expressed as percentage of oxides) and minor (mg/kg) elements as well as Si/Al molar ratio of aluminosilicate residues (fraction <53 μm) and produced zeolites

	Aluminosilicate residues	Zeolite Laboratory scale	Zeolite Scale up	Certified zeolite A	Commercial zeolite 13X
Major elements (%)					
Al ₂ O ₃	29.0 $\pm$ 0.2	31.8 $\pm$ 0.1	31.13 $\pm$ 0.07	35.9	32.8
SiO ₂	70.4 $\pm$ 0.1	49.3 $\pm$ 0.2	50.0 $\pm$ 0.1	41.5	47.2
Fe ₂ O ₃	0.45 $\pm$ 0.02	0.78 $\pm$ 0.00	0.78 $\pm$ 0.01	0.01	0.01
K ₂ O	0.05 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.01	0.005	0.12
MnO	0.01 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.00	0.02 $\pm$ 0.00	< 0.0002	< 0.0002
Na ₂ O	0.13 $\pm$ 0.04	18.0 $\pm$ 0.1	18.0 $\pm$ 0.1	22.5	19.9
CaO	0.01 $\pm$ 0.01	0.034 $\pm$ 0.001	0.031 $\pm$ 0.002	< 0.0002	< 0.0002
MgO	0.01 $\pm$ 0.01	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Minor elements (mg/kg)					
Cd	<6	9 $\pm$ 2	9.8 $\pm$ 0.5	9	8
Co	<21	<21	<21	<21	<21
Cr	20 $\pm$ 9	12 $\pm$ 1	14 $\pm$ 3	12	10
Cu	74 $\pm$ 50	10 $\pm$ 7	8 $\pm$ 1	<5	<5
La	<5	<5	<5	<5	<5
Ni	<26	<26	<26	<26	<26
Sr	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Zn	28 $\pm$ 14	63 $\pm$ 9	50 $\pm$ 12	50	37
Si/Al Ratio	2.06	1.32	1.36	1.06	1.32

3.6.2 Scaling up of the synthesis of zeolite from aluminosilicate residue

Scaling-up of the synthesis of zeolite from the <53 μm aluminosilicate residues generated from lithium production was carried out:(i) to obtain a large amount of zeolite to perform the mass balance of the process, (ii) to evaluate the robustness of the proposed process train and (iii) to better characterise the properties of the zeolites (i.e., chemical and mineralogical composition, ion-exchange capacity). In addition, this larger amount of zeolite produced will be used for further applications.

Agitation during the large-scale zeolite synthesis process appears necessary (Casci, 2005) because it allows to maintain proper homogenization and ensure a uniform temperature of the mixture (Mainganye *et al.*, 2013). So, this first part aimed to investigate the effect of stirring during the aging step on zeolite

properties (type and ion-exchange capacity) at laboratory scale. To do so, the conventional hydrothermal process described by (Ibsaine *et al.*, 2023) was used to synthesize zeolite from aluminosilicate residues (Figure 3.1). Tests were carried out using different stirring speeds (100, 200 and 550 rpm) during the aging step. The agitation speed was limited to 550 rpm to prevent the mixture from overflowing. To this end, 15 g of the aluminosilicate residues were mixed in 400 mL Pyrex beakers with 150 mL of 3.3 M NaOH solution. The mixtures were stirred at 550 rpm, using a magnetic bar, for 2 h at 75°C to favor the solubilization of Si and Al. Then, the samples were aged for 8 h at 75°C and stirred at 100, 200 and 550 rpm. The beakers were placed in a water bath on a hot plate (Corning Digital Staging Hot Plate) to maintain the temperature at 75°C. Then, the aged solutions were put in an electric oven for crystallization, without stirring, for 16 h at 100°C. Finally, the solids were separated from the resulting solution by filtration using a glass fiber filter G6 (1.6 µm particle size) and then rinsed abundantly with distilled water until a pH of 10-11 was obtained. The products obtained were dried for 24 h at 60°C in an electric oven. The ion-exchange capacity results obtained from the zeolites produced were compared to zeolite NaX produced in a previous study, obtained without stirring during aging step (Ibsaine *et al.*, 2023), using the same aluminosilicate residue.

The scale-up synthesis procedure was done in two stages: i) hydrothermal treatment+ filtration step, ii) washing, drying and zeolite recovery, using the most performant operating conditions obtained at laboratory scale.

Hydrothermal treatment + filtration step: 1.25 kg of aluminosilicate residues (5 different batches of 250 g each) were used to synthesize zeolite at scale up. Each one consists of mixing 250 g of aluminosilicate residues with 2.5 L of NaOH (3.3 M) in a 4-L Pyrex beaker placed in a water bath. A hot plate was used to maintain the water bath at 75°C. After that, the mixture was agitated at 550 rpm using an overhead stirrer (Heidolph stirrer RZR 2020) for 2 h at 75°C. Then, the mixtures were aged for 8 h at 75°C under agitation at 200 rpm. A thermometer was placed in the mixture for the entire duration of the agitation step. Then, the slurry was put in an electrical oven for crystallization without stirring for 16 h at 100°C. Finally, the solid was separated from the residual solution by vacuum filtration on Whatman G6 filter (glass fiber filter G6, 1.6 µm particle size).

Washing, drying + zeolite recovery: 5 L of distilled water were used to wash the produced zeolite (2 x volume of NaOH used for the synthesis of zeolite) and therefore remove the excess of NaOH. To do so, the solid obtained after the filtration step was mixed with 1.66 L (1/3 of total volume) of distilled water (70-80°C) for 20 min, using a magnetic bar. The slurry was placed on a hot plate to maintain the heat.

Then, the solid was separated from the liquid by vacuum filtration (glass fiber filter G6, 1.6 µm particle size). This step was repeated three times. As a result, the final pH of the washing water obtained was between 10 and 11. Finally, the recovered solid was dried for 24 h at 60°C using an electrical oven.

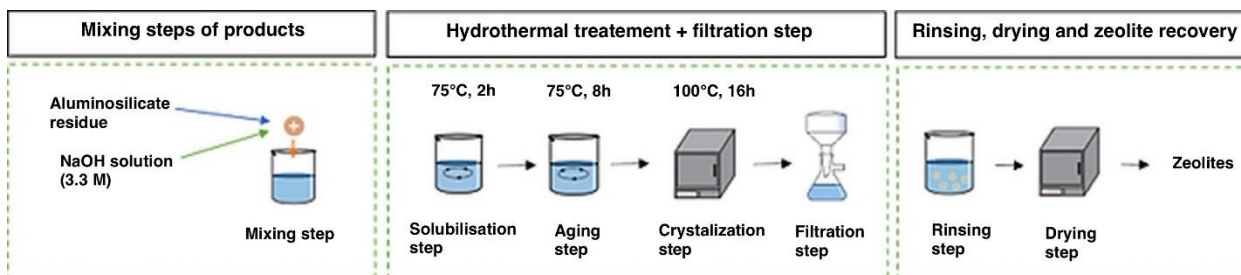


Figure 3.1 Synthesis steps of zeolites from aluminosilicate residue at laboratory scale and scale up

3.6.3 Ion-exchange capacity

In our study, ion-exchange experiments were carried out by mixing, at 250 rpm, 2 g of the synthesized zeolite with 100 mL of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.05 M) for 24 h to ensure that the equilibrium was reached. NaOH and HNO_3 were used to have a pH-neutral solution. Then, the solid was separated by filtration and a liquid sample was collected to determine the residual Ca^{2+} concentration by ICP-AES. The amount of the Ca^{2+} adsorbed on the zeolite (mg/g) was calculated using the [Equation 3.1](#).

Equation 3.1 Ion-exchange capacity (Ca^{2+}) = $(C_o - C_e) \times V/m$

Where: C_o is the initial concentration of Ca^{2+} (mg/L), C_e is the concentration at equilibrium (residual concentration of Ca^{2+} after 24h-adsorption) (mg/L), V is the volume of the solution (L) and m is the mass of zeolite used (g).

3.6.4 Analytical techniques

The chemical composition of the aluminosilicate residues and zeolites ([Table 3.1](#)) was determined using an Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; Varian, model 725-ES) after fusion using lithium metaborate (LiBO_2) ([Ibsaine et al., 2023](#)). Besides, X-ray diffraction analyzes of the initial

aluminosilicate residue and produced zeolites were performed using a Malvern PanAlytical Aeris instrument equipped with a Cu anode (8 mA, 40 kV) scanning with 2θ ranging from 5° to 85° with 0.02° of step size. The morphology of the residue and zeolites were obtained using Scanning Electron Microscopy (SEM—Carl ZEISS EVO® 50 Smart, Carl Zeiss Microscopy, LLC, White Plains, NY, USA), equipped with Everhart-Thornley Secondary Electron detector (SE). The samples for SEM imaging were coated with gold using SPI™ sputter coater module (USA). The crystallite size of the produced zeolites was determined using the Scherrer equation, based on the five main peaks characteristic of NaP zeolite obtained from the XRD analysis of the synthesized zeolite. The particle size distribution of the aluminosilicate residue and produced zeolite was obtained using a Horiba Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer (model LA-950). Additionally, ImageJ software, in conjunction with SEM images of zeolites produced, facilitated further determination of particle size distribution. Specific surface area of zeolites was measured using the Sync 210 surface area and pore analyzer (Altamira Instruments, Pittsburgh, PA, USA). Prior to conducting the nitrogen adsorption isotherm at 77 K, the samples were subjected to a vacuum degassing procedure for 17 hours at 250°C . BET (Brunauer–Emmett–Teller) equation was used to determine the surface area.

3.6.5 Techno-economic analysis

The techno-economic feasibility of the process developed to produce zeolite from aluminosilicate residues was evaluated using SuperPro Designer v.12.0. The initial capital cost model is based on land, building, and equipment expenditures required to satisfy the items listed in the process flow diagram. The assumptions used to estimate the total capital investment (TCI) required to set up a plant processing 5 tons of aluminosilicate residues per hour are listed in Table 3.2.

The value of TCI is divided into three parts: direct fixed capital cost (DFC), working capital (W), and start-up costs (S) (Equation 3.2), where working capital is the currency invested for getting a plant into productive operation and start-up costs are those required to make the transition from construction to operation. In this study, the construction time was set to 30 months, and the assumed start-up time was fixed at 4 months.

Equation 3.2 $\text{TCI} = \text{DFC} + \text{W} + \text{S}$

The DFC was estimated from total plant cost (TPC) and Contractor's Fee et Contingency (CFC) using [Equation 3.3](#).

Equation 3.3 $DFC = TPC + CFC$

The TPC is the sum of the total plant direct cost (TPDC) and the total plant indirect cost (TPIC) as presented in [Equation 3.4](#).

Equation 3.4 $TPC = TPDC + TPIC$

The TPDC includes equipment purchases cost (EPC) and other costs including, equipment installation, piping, electrical, instrumentation, building, yard improvement and auxiliary facilities, within their cost calculated based on EPC with the defined factors. The TPIC associated with the engineering and construction that the cost calculated based on TPDC.

Table 3.2 Capital investment estimate summary of the zeolite production scenario

Items	Description	Cost (k\$)
Total plant direct cost (TPDC)		
Equipment purchase cost (EPC)		18,546
Installation	0.40 x EPC	6,721
Piping	0.35 x EPC	6,491
Instrumentation	0.40 x EPC	7,419
Insulation	0.03 x EPC	556
Electrical	0.10 x EPC	1,855
<i>TPDC</i>		41,588
Total plant indirect cost (TPIC)		
Engineering	0.25 x TPDC	10,397
Construction	0.35 x TPDC	14,556
<i>TPIC</i>		24,953
Total plant cost (TPC = TPDC + TPIC)		
<i>TPC</i>		66,541
Contractor's Fee & Contingency (CFC)		
Contractor's Fee	0.05 x TPC	3,327
Contingency	0.10 x TPC	6,654
<i>CFC</i>		9,981
Direct fixed capital cost (DFC = TPC + CFC)		
<i>DFC</i>		76,523
Total capital investment (TCI = DFC + working capital + start-up)		
Working capital (W)	Cover 30 days expense	712
Start-up cost (S)	0.05 x DFC	3,826
<i>TCI</i>		81,061

All input data for economic evaluation was selected based on different parameters such as plant capacity, and operating time. The scenario production was based on an annual operation of 7,920 h/yr (24 h per day and 330 days per year) with a capacity of 5 tons of aluminosilicate residues treated per hour. The residue processing capacity is determined based on the projected production of synthetic zeolite in 2024 (Detergents and adsorption applications), which amounts to $1,316 \times 10^3$ t globally and 168×10^3 t in North America, respectively (Fortune Business Insights, 2019). Moreover, Nemaska Lithium Inc. can generate 0.205×10^6 tons of residues per year, and 56 % of the residue has a particle size inferior to 53 μ m, which is used in the synthesis of zeolite (Ibsaine et al., 2023).

Many assumptions were made to ensure that the financial analysis was accurate. The up-front R&D and royalties' costs were considered. The period of loan was fixed at 10 years with an interest rate of 9%, while the period for working capital was fixed at 6 years with an interest rate of 12 %. The depreciation method chosen for this study was the straight-line method and the depreciation period for zeolite production was fixed at 10 years. The salvage value was also estimated at 5% of the direct fixed capital costs. The details of the plant properties and operating parameters are presented in Table 3.3.

The operating costs consist of: (1) raw materials used for zeolite production; (2) utility costs such as labor and power unitary costs, and (3) other costs including waste disposal unit, equipment maintenance (calculated by 10 % of EPC), insurance, local taxes, factory expense (calculation based on DFC) and laboratory costs. The equipment maintenance cost was calculated as 10 % of the EPC.

The operating conditions specific to each processing steps that were used for the sizing of the equipment and the calculations of the operating and investment costs are presented in [Table 3.4](#).

Table 3.3 Plant properties, operating parameters and product unit cost data used for the techno-economic evaluation of the production of zeolite from aluminosilicate residues

Items	Values	Units
Operating days per year	330	days/yr
Operating hours per day	24	h/d
Plant capacity (aluminosilicate residues)	5.0	t/h
Project lifetime	15	years
Construction period	30	months
Start-up period	4	months
Up-front R&D	0	\$
Up-front royalties	0	\$
Loan - interest rate	9	%
Loan – period	10	years
Working capital - interest rate	12	%
Working capital – period	6	years
Inflation (to update equipment cost)	4	%
Income tax	25	%
Depreciation period	10	years
Salvage value	5	% DFC
Raw materials		
NaOH	0.50	\$/kg
Water	0.50	\$/t
Labor unitary cost ¹	69	\$/h
Electricity unitary cost	0.10	\$/kW-h
Steam unitary cost	12.0	\$/t
Chilled water unitary cost	0.40	\$/t
Natural gas	100	\$/t
Equipment maintenance cost	10	% EPC
Insurance	1	% DFC
Local taxes	2	% DFC
Factory expense	5	% DFC
Laboratory/QC/QA cost	15	% total labor
Endproduct		
Zeolite	1.00	\$/kg

¹ Basic rate: 30 \$/h; benefit factor: 0.40; operating supplies factor: 0.10; supervision factor: 0.20; administration factor: 0.60.

Table 3.4 **Operating process parameters used for the techno-economic evaluation of the zeolite production scenario from aluminosilicate residues**

Items	Values	Units
Leaching		
Pulp density	10	kg/m ³
Temperature	75	°C
Retention time	2	h
Working volume	80	%
Heating transfer agent	Chilled water	
Energy consumption (for agitation)	0.05	kW/m ³
Aging		
Pulp density	10	kg/m ³
Temperature	75	°C
Retention time	8	h
Working volume	80	%
Heating transfer agent	Natural gas	
Energy consumption (for agitation)	0.05	kW/m ³
Crystallization		
Temperature	95	°C
Retention time	16	h
Working volume	80	%
Heating transfer agent	Natural gas	
Energy consumption (for agitation)	0.10	kW/m ³
Centrifugation		
Exit temperature	90	°C
Particulate concentration	700	g/L
Energy consumption	51.84	kW
Washing		
Water consumption	9.0	L/kg
Drum drying		
Specific evaporation rate	40	Kg/m ² .h
Heating transfer agent	Steam	
Power consumption	0.06	kW/m ²
Storage		
Retention time	1	h
Working volume	90	%
Power consumption (for agitation)	0	kW/m ³

3.7 Results and discussion

3.7.1 Characterization of aluminosilicate residue

Table 3.1 provides an overview of the chemical analysis of both the initial aluminosilicate residues and the zeolites produced at both laboratory scale and scale up. The initial aluminosilicate residues contained high Al_2O_3 (29.0 %) and SiO_2 (70.4 %) concentrations, corresponding to a Si/Al molar ratio of 2.06. In contrast, other oxide contents (Fe_2O_3 , K_2O , MnO , Na_2O , CaO and MgO) were less than 0.45 %. The minor elements (Cd, Co, Cr, Cu, La, Ni, Sr, Zn) had very low concentrations (<80 mg/kg), suggesting that these aluminosilicate residues are well-suited for zeolite synthesis.

The study carried out by (Outram *et al.*, 2023), indicates that the lithium residue supplied by Neometals Ltd (Australia), contains lower quantities of SiO_2 (61.7 %) and Al_2O_3 (23.5 %) in comparison to our residue, with Si/Al molar ratio of 2.23. This material was employed to synthesis zeolite NaX by adjusting Si/Al molar ratio to 2/1. Besides, the composition of the lithium residue generated by an enterprise manufacturing lithium carbonate in Sichuan Province (China), was: Si (22.3 %), Al (9.50 %), Ca (3.6 %), S (3.6 %), Fe (0.7 %), K (0.3 %) and Li (0.4 %) (Pu *et al.*, 2020). A zeolite NaP with good Cu^{2+} uptakes has been successfully synthesized from this raw material even it contained more other oxides compared to our product.

The XRD patterns of aluminosilicate residues alongside to zeolite produced are displayed in Figure 3.2. From this data, the main peak ($2\theta = 25.7^\circ$) of the aluminosilicate residues correspond to HAlSi_2O_6 structure like β -spodumene structure (Salakjani *et al.*, 2019). SEM image of aluminosilicate residues is presented in Figure 3.3a, which depicts amorphous-shaped fractured particles. The particle sizes determined using laser particle size analysis for both the aluminosilicate residue (fraction <53 μm) and zeolites are depicted in Figure 3.4. Median size (D_{50}) of aluminosilicate residues (fraction <53 μm) is around 10.4 μm , whereas D_{10} = 3.5 μm and D_{90} = 43.9 μm , incorporating a specific surface area of 5.6 m^2/g . The particle size obtained using SEM images is between 2-18 μm (Figure 3.4).

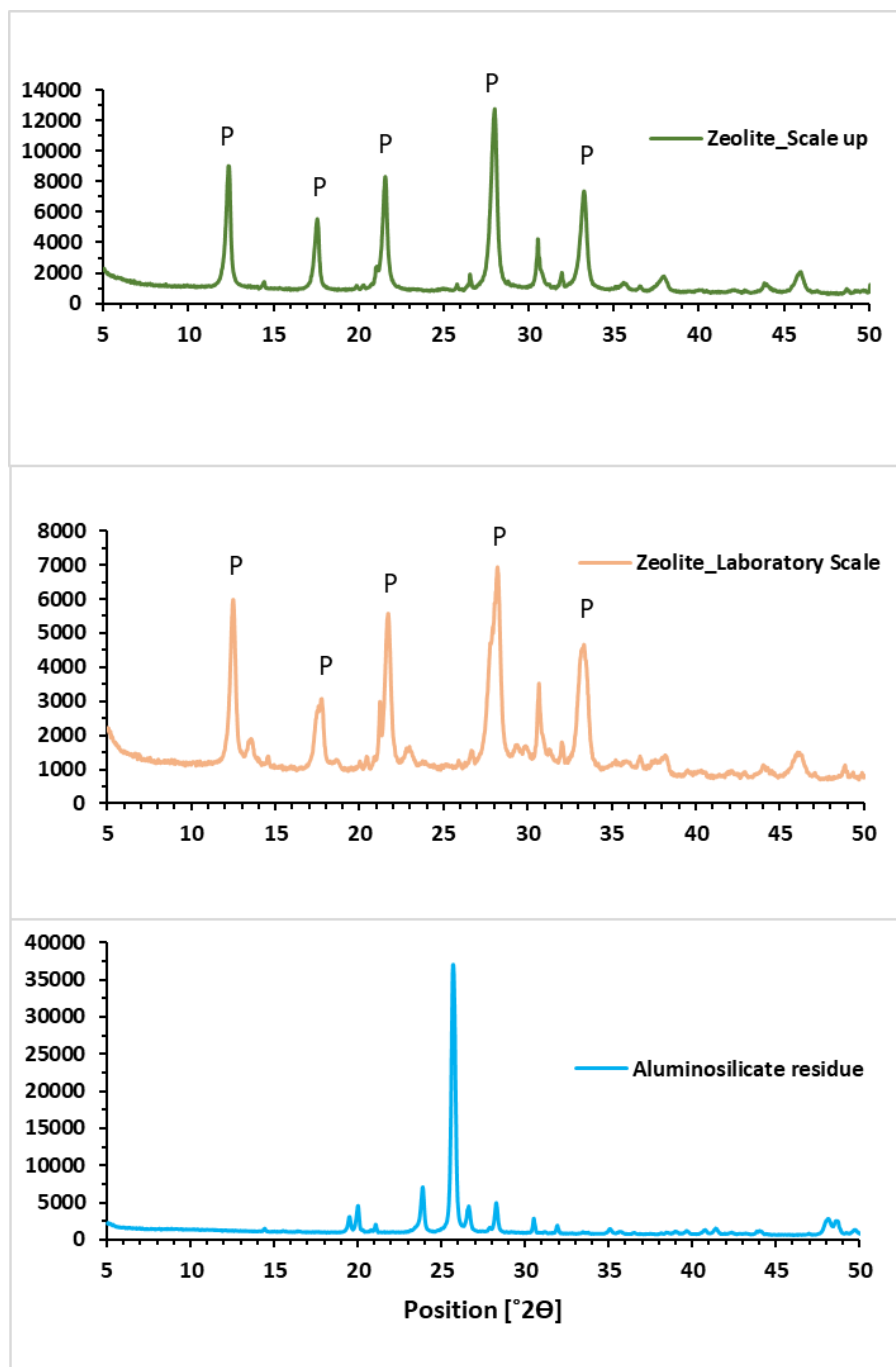


Figure 3.2 XRD patterns of aluminosilicate residues, zeolite_ Laboratory scale, and zeolite_ Scale up

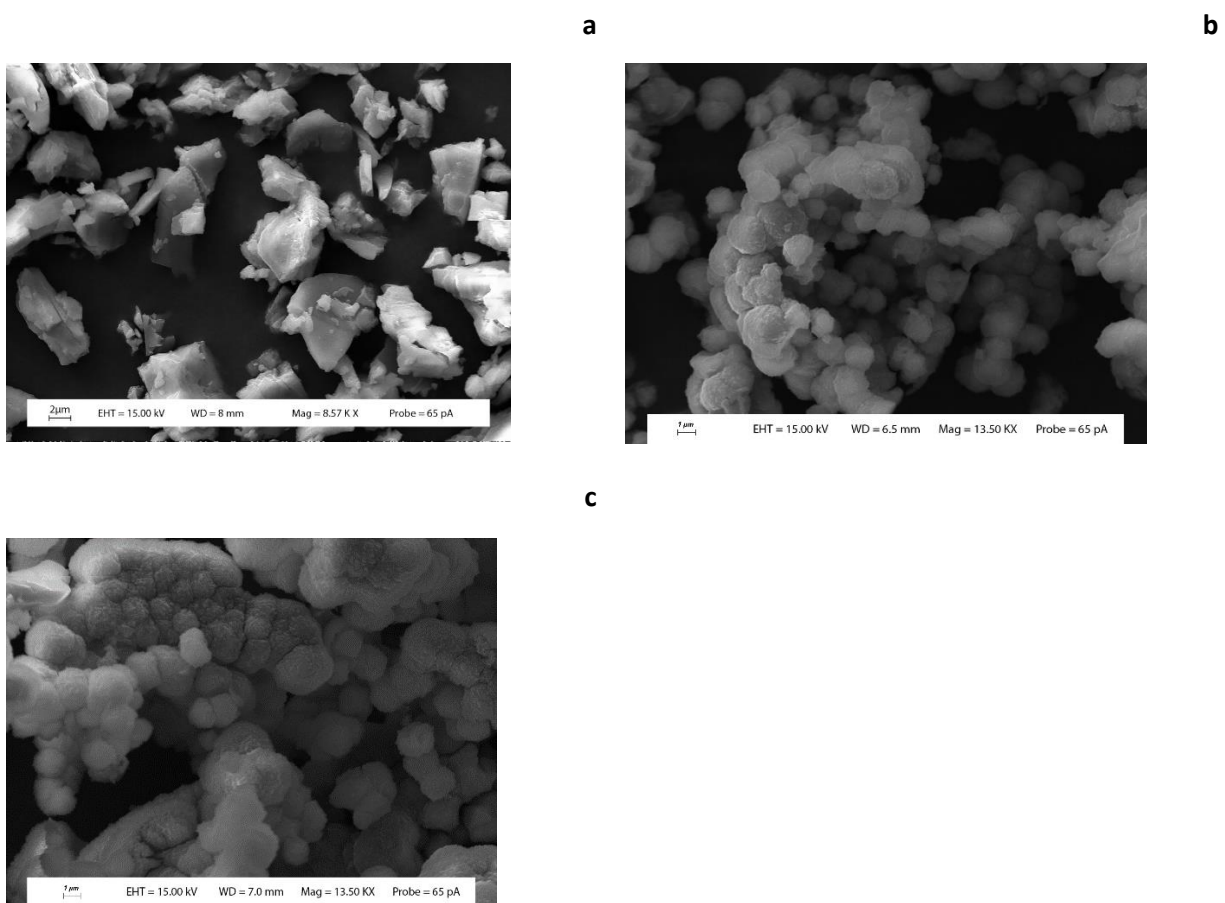


Figure 3.3 Scanning electron micrographs of: a) Aluminosilicate residues (Fraction <53 μm), b) Zeolite_ Laboratory scale, c) Zeolite_ Scale up

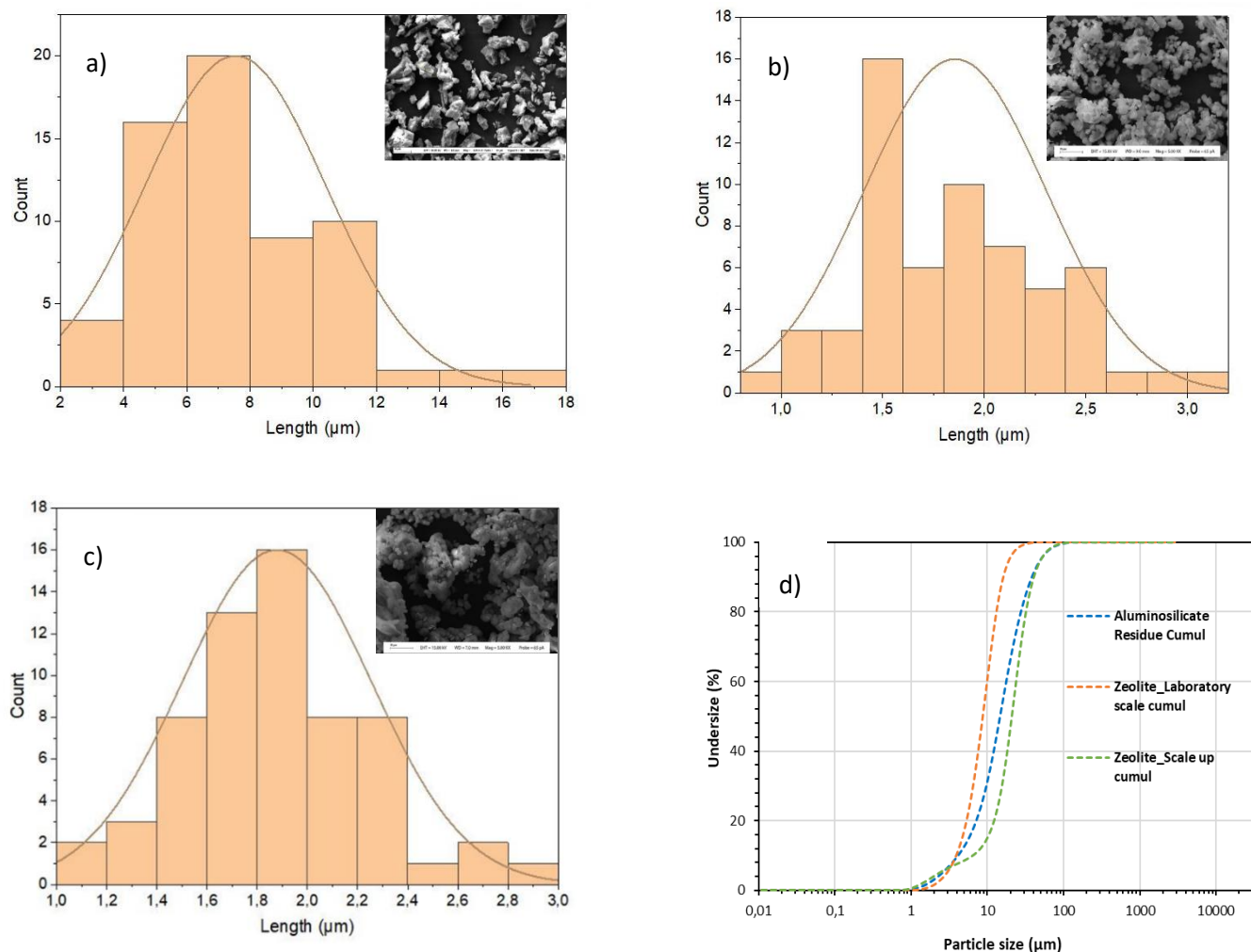


Figure 3.4 Particle size distribution using SEM images of a) aluminosilicate residues (Fraction <53 μm), b) zeolite_Laboratory scale, c) zeolite_Scale up and d) using laser particle size analysis.

3.7.2 Effect of stirring on zeolite properties

During the aging step, additional tests were carried out with stirring to assess its effect on the properties of zeolite (Ion-exchange capacity and type of zeolite) as well as to evaluate the ease of recovering and reusing the zeolite for contaminated water treatment. Ion-exchange capacities determined for produced and commercial zeolites along with aluminosilicate residues are detailed in Table 3.5. The ion-exchange of the aluminosilicate residues is strikingly deficient (1.1 mg Ca/g), highlighting the need to convert them

into zeolite for further industrial applications. The zeolite NaX produced in a previous study without stirring during the aging phase is estimated at 58.4 mg Ca/g ([Ibsaine et al., 2023](#)) that is approximately 32 % lower than commercial zeolites A and 13X (76-77 mg Ca/g). A noteworthy increase (+36 %) in ion-exchange capacity was recognised with the addition of sufficient stirring (200 or 550 rpm) during aging. It can be noticeable that the ion-exchange capacities of the zeolite produced with stirring during the aging phase were slightly above than the commercial ones (80-81 mg Ca/g vs. 76-77 mg Ca/g). Moreover, it is worth mentioning that stirring speed affected the ion-exchange capacity of the zeolite produced. Thus, based on the acquired results, ion-exchange has been improved from 76 mg Ca/g (for 100 rpm) to 80-81 mg Ca/g for stirring speed of 200 rpm and higher. However, at stirring speed higher than 200 rpm, there is no improvement in the properties of the zeolite produced. So, stirring speed of 200 rpm was selected as an optimal condition for the next series of experiments. Regarding the type of zeolite, without stirring, the zeolite synthesized has an analogous structure to zeolite NaX ([Ibsaine et al., 2023](#)), while a modification in the zeolite produced structure with the addition of stirring during the aging step was observed. The structural changes of zeolite, influenced by stirring during the aging step, was reported in previous study ([Cejka et al., 2007](#)). Indeed, the structure and the cactus/cabbage forms of the zeolite produced with the stirring correspond to NaP1 zeolite. Moreover, the final zeolite produced without stirring formed a precipitate which is difficult to recover from the beakers and deagglomerate for further application such as water treatment. Furthermore, considering the intriguing characteristics of the zeolites obtained with stirring, this agitation significantly simplifies the recovery of the produced zeolite material, that will be more interesting at pilot and industrial scale.

Table 3.5 Ion-exchange capacity (mg Ca/g) by the aluminosilicate residues, zeolites produced without and with agitation during aging step (100, 200, 550 rpm) at laboratory scale and zeolite produced at scale up in comparison to certified zeolite A and zeolite 13X

Products	Ion-exchange capacity (mg Ca/g)
Aluminosilicate residues	1.1 ± 0.5
Zeolite (without agitation) _Laboratory scale	58.4 ± 0.4
Zeolite (100 rpm) _Laboratory scale	76
Zeolite (200 rpm) _Laboratory scale	81 ± 1
Zeolite (550 rpm) _Laboratory scale	80
Zeolite_ Scale up	71 ± 1
Zeolite A	77 ± 2
Zeolite 13X	76 ± 1

3.7.3 Characteristics of the zeolite produced at laboratory and large scale

The chemical characterization of the zeolites produced at laboratory and large scale (scale up) is summarized in [Table 3.1](#). Silica oxide (49-50 %), aluminum oxide (31-32 %) and sodium oxide (18 %) are the main components identified in the zeolites produced in the current study, while other oxides represent less than 1 % of the mass of the zeolites. Contents of Na₂O (18 %) was higher in the zeolite produced compared to the initial residue (0.13 % of Na₂O), which confirms the formation of zeolite, because Na plays an important role in the nucleation and crystallization mechanism of zeolites ([Cejka et al., 2007](#); [Yang et al., 2019a](#)). As in the initial residues, the concentrations of minor elements in the zeolites are at a minimum level (<80 mg/kg). Comparing both zeolites produced using aluminosilicate residue to commercial zeolites A and 13X, a similar composition for both major elements (expressed as percentage) and minor elements (expressed in mg/kg) was observed. While the percentage of Fe₂O₃ in both zeolites produced at laboratory scale and scale up (0.78 %) exceeds that of the commercial zeolite (0.01 %). However, the percentage remains very low (less than <1 %). This suggests that it is feasible to utilize the zeolites produced in this study in applications where commercial zeolite are used when high purity is not essential. The XRD patterns of the produced zeolites compared to the aluminosilicate residue are shown in [Figure 3.2](#). Zeolite produced at the laboratory and large scale presents several diffraction peaks, which are different from those exhibited in the initial aluminosilicate residues. Principal reflections peaks of the synthesized zeolite located at 2θ= 12.4, 17.6, 21.6, 28.1, 33.3, characterized by a good sharpness and high intensities, are usually encountered for NaP1 zeolite ([Treacy & Higgins, 2007](#); [Zhang et al., 2020c](#)).

However, the intensity of the diffraction peaks of zeolite produced at laboratory scale is lower than zeolite produced at scale up which can be explained by the presence of small crystallite size in zeolite synthesized at laboratory scale (with $0.015 \pm 0.003 \mu\text{m}$) vs $0.02 \pm 0.002 \mu\text{m}$ for crystallite size of zeolite produced at scale up. SEM images of aluminosilicate residues and zeolites are presented in [Figure 3.3](#) in comparison to the aluminosilicate residue ([Figure 3.3a](#)), the zeolite produced had cactus/cabbage forms, that are characteristic of zeolite NaP1 ([Ali et al., 2015](#); [Lucero et al., 2021](#)). This is consistent with the findings from XRD results. In addition, these results prove that zeolite is effectively manufactured using aluminosilicate residues. The particle size obtained with SEM images and laser particle size analysis of the aluminosilicate residue and zeolite are presented in [Figure 3.4](#). Smaller particles were obtained for the zeolite synthesized at laboratory scale compared to the scale up ($D_{50} = 8.74 \mu\text{m}$, $D_{10} = 3.93 \mu\text{m}$ and $D_{90} = 16.4 \mu\text{m}$ at laboratory scale vs. $D_{50} = 21.1 \mu\text{m}$, $D_{10} = 6.42 \mu\text{m}$ and $D_{90} = 41.6 \mu\text{m}$ at scale up). The larger particle sizes observed in the scale-up zeolite compared to the laboratory-scale zeolite are attributed to the use of different mixing methods. SEM images showed particle sizes ranging from 0.8 to 3 μm for laboratory-scale zeolite and 1 to 3 μm for scale-up zeolite, which are practically the same. However, the higher value of the particle size for both zeolites obtained by laser analysis compared to the particle size obtained by SEM images indicates that laser analysis measures the size of agglomerates rather than individual particles. The specific surface area of the initial aluminosilicate residue ($5.6 \text{ m}^2/\text{g}$) was lower than the zeolite synthesized at laboratory scale ($15.4 \text{ m}^2/\text{g}$) and scale up ($13.4 \text{ m}^2/\text{g}$), that were quite similar than zeolite NaP ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) produced from industrial waste lithium-silicon-powder ([Pu et al., 2020](#)). From Table 3.5, it can be noticed that the ion-exchange capacity of the zeolites produced at scale up was estimated at 71 mg Ca/g, that is quite like the commercial zeolites A and 13X (76-77 mg Ca/g). But it appeared that ion-exchange capacity of the zeolite produced at scale up was slightly lower than those produced at laboratory scale. The different mixing conditions between laboratory and scale up can probably explain this variation in zeolite properties (ion-exchange capacity, particles size). Indeed, previous studies showed that stirring favor the formation of crystals with smaller size ([Cejka et al., 2007](#)), leading to a higher ion-exchange capacity ([Ayele et al., 2015](#)).

Alternatively, the chemical composition and mineralogical (XRD and SEM) properties of the zeolite produced at laboratory and scale up exhibited a high degree of similarity, which proves that the scaling-up of the synthesis procedure was carried out successfully, while highlighting its robustness.

3.7.4 Mass balance of zeolite synthesis process at scale up

The various inputs and outputs of the scaling up zeolite synthesis process are shown in [Figure 3.5](#). The aluminosilicate residues (g) and the NaOH solution (L) are the process inputs, while the zeolite produced (g) and the volume recovered after the filtration step in the zeolite synthesis process are the outputs. From 250 g of the initial residue, 237 g of zeolite were recovered. A low mass loss was observed (5 %), which can be due to the loss of material during the recovery of zeolite after filtration and during the three washing steps. The filtrate volume was found to be 1.85 L from an initial volume of 2.5 L. A loss of 26 % in volume was observed, which can be due to some evaporation during the crystallization step (100°C) for 16 h and the volume of water bound to the zeolite.

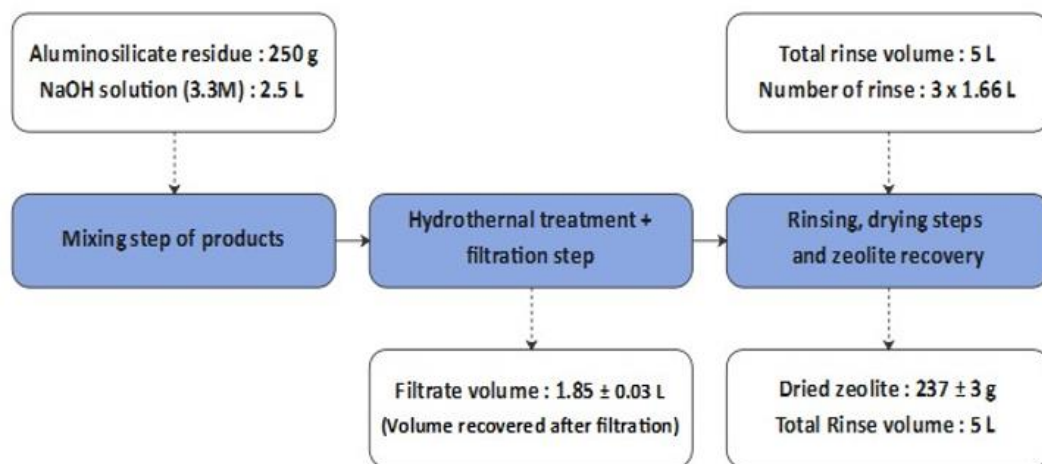


Figure 3.5 Input and output of products during zeolites synthesis process at scale up

The mass balance of the major elements (Si, Al, Na) constituting the aluminosilicate residues and the zeolites is shown in [Table 3.6](#). From the results expressed as recovery (%), it is deduced that 84 % of Al originating from the aluminosilicate residues is found in the final zeolite. However, the percentage of Si recovered in the zeolite is only 56 %. This indicates that the availability of Al is a limiting factor in the production of zeolite from aluminosilicate residues originating from the extraction of Li from spodumene. It was found that Al control the synthesis process, because there is no production of additional zeolite once all the Al initially present in the residue is consumed ([Belviso, 2018](#)).

Table 3.6 Elements content in aluminosilicate residues, zeolite, filtrate, and rinsing water

Elements	Al	Si	Na
Content (g/kg)			
Aluminosilicate residues *	164.8 ± 0.7	353.9 ± 1.5	1.06 ± 0.32
Zeolite produced **	139.8 ± 2.5	198.4 ± 4.0	113.1 ± 1.7
Concentration (g/L)			
NaOH solution *			75.90
Filtrate **	0.31 ± 0.01	15.21 ± 0.34	74.2 ± 1.5
Rinsing water **	0.04 ± 0.004	1.91 ± 0.09	10.2 ± 0.5
Total (Filtrate + rinsing water) **	0.35 ± 0.01	17.13 ± 0.37	84.38 ± 1.83
Weight (g)			
Aluminosilicate residues *	41.20	88.49	0.27
NaOH solution *			189.75
Zeolite produced **	33.20 ± 0.31	47.10 ± 0.52	26.84 ± 0.27
Total (Filtrate + rinsing water) **	0.64 ± 0.02	31.30 ± 0.34	154.05 ± 0.98
Output (**) / Input (*)	0.82	0.89	0.95
Recovery in zeolite (%)	84	56	

* Input.

** Output.

3.7.5 Financial and sensitivity analysis

To conduct a thorough techno-economic analysis of the proposed synthesis method, it is essential to first outline the overall synthesis process of zeolite from aluminosilicate residues, detailing the conditions required for each step. Additionally, establishing a comprehensive mass balance for the proposed zeolite production system is crucial. The [Figure 3.6](#) below illustrates the detailed process diagram established using *SuperPro Designer* software for the synthesis of zeolite from aluminosilicate residues from lithium production.

The process inputs for the synthesis of zeolite from aluminosilicate residues, as depicted in [Figure 3.6](#), include aluminosilicate residues, NaOH solution, and process water. The outputs of the process are the produced zeolite, and the volume recovered after the solid/liquid separation step. The process is expected to yield 4.74 tons per day (t/d) of zeolite from 5.0 t/d of aluminosilicate residues. Additionally, the process simulation indicates that for every 5 tons of aluminosilicate residue processed, 0.75 tons of NaOH and a total of 102 tons of process water will be consumed.

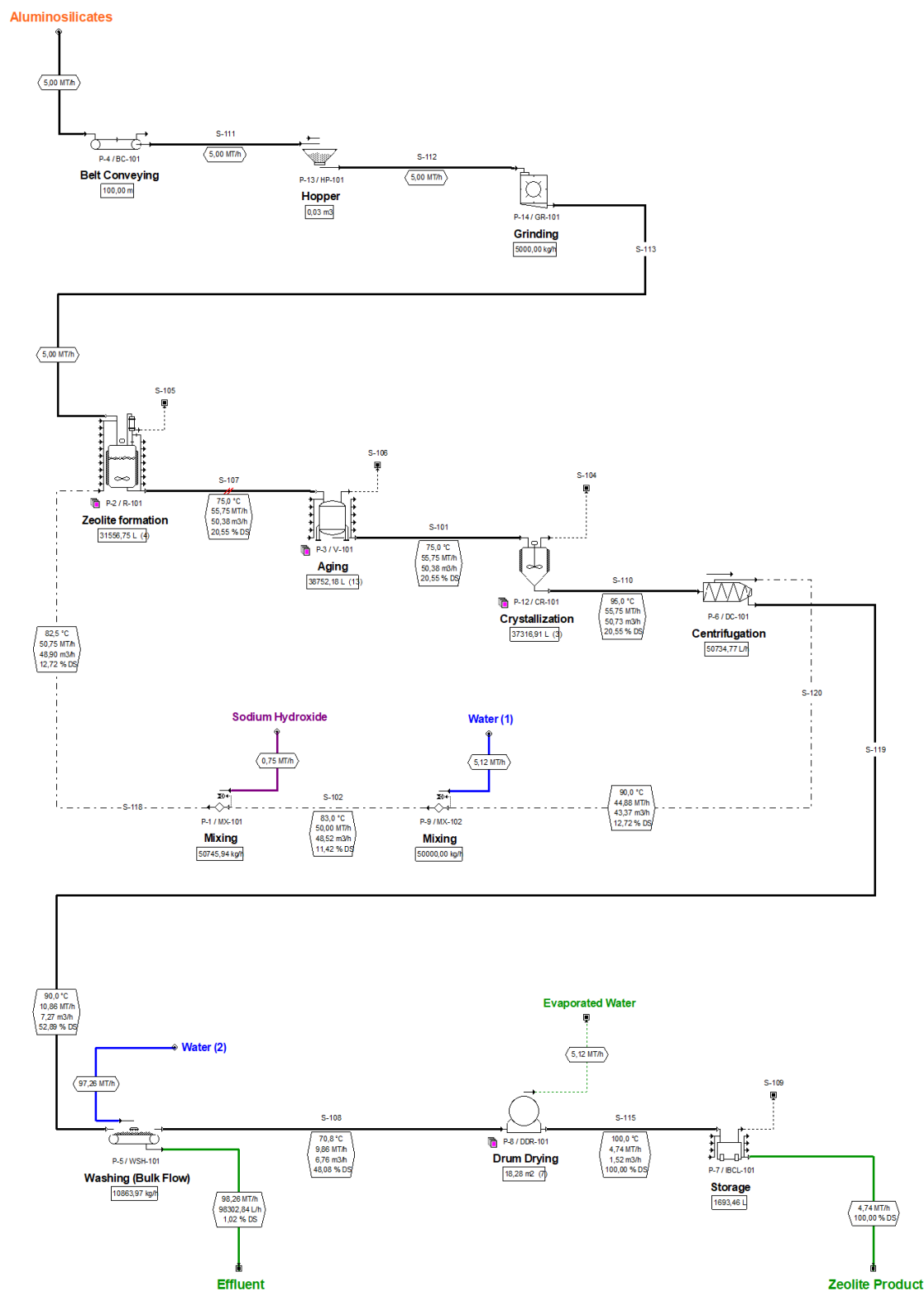


Figure 3.6 Process diagram for the synthesis of zeolite from aluminosilicate residues from lithium production

Table 3.2 shows that the estimated costs for the acquisition of the equipment required to operate the process developed to produce zeolite at a processing capacity of 5 tons per hour of aluminosilicate residues is US k\$18,546, while the total cost in capital is valued at US k\$81,061.

The sum of all annual operating costs (US k\$23,145) includes raw materials, labor, facilities, and laboratory fees, as well as utilities are presented in Table 3.7. The costs for NaOH consumption represented 12.8 % of the total costs. Equipment maintenance cost, depreciation of the fixed capital cost, and miscellaneous costs such as insurance, local (property) taxes and other overhead-type of factory expenses (Facilities) represented 64.3 % of the total costs, whereas labor cost represents 12.5 % of the operating costs.

Table 3.8 provides a summary of the economic analysis of the zeolite production scenario including the total capital investment (see Table 3.2) and the operating costs (see Table 3.7). Revenues are estimated at US k\$37,541/year based on an annual production of 37,541 t of zeolite (production of 0.948 t zeolite per ton of aluminosilicate residue treated), which has a selling price set at US \$1.00/kg. This very conservative selling price is based on the expected global turnover in 2024 for synthetic zeolite used for the manufacture of detergents according to market research by Fortune Business Insights (2019). The selling price drawn from this study is US \$2.09/kg.

The unitary zeolite production cost has been evaluated at US \$0.62/kg for a capacity of treatment of 5 t/h of aluminosilicate residues. The overall process to produce zeolite from aluminosilicate residues can be run profitably with a net present value estimated at US k\$48,108 (at 7% interest) and an internal rate of return valued at 15.7%. The calculated investment payback period for this scenario is 4.5 years. Obviously, the scenario does not include the costs associated with commercialization (sale and distribution of the zeolite). Sensitivity analysis complements and improves the feasibility appraised by the uncertain factors. Labor, NaOH and electricity costs, as well as zeolite price were considered as variables for this analysis.

Figure 3.7 shows the evolution of the unit production cost of zeolite depending on the processing capacity of the factory. Thus, the unit cost decreases from US \$2.49/kg for a capacity of 1 t/h to a value of US \$0.28/kg for a capacity of 20 t/h.

Figure 3.8 shows the results of this analysis and indicated the greatest impacts on net present value (NPV) and internal rate of return (IRR). The evolution of NPV with the modification of variable inputs is presented in Figure 3.8a. The process is most sensitive to the change in zeolite price. A $\pm 20\%$ variance in the zeolite price leads to a NPV ranging from US k\$7,950 (-20% price) to US k\$88,267 (+20% price). The IRR also varies from 8.6% to 21.7% with the variance of $\pm 20\%$ (Figure 3.8b). The other parameters studied (unit cost of

electricity, cost of sodium hydroxide, unit cost of labor) have only a small effect on the profitability of the process.

Table 3.7 **Estimated summary of the annual operating costs of the zeolite production scenario from aluminosilicate residues**

Items	Quantity/year	Cost (k\$/yr)	Proportion (%)
Raw materials			
Aluminosilicate residues	39,600 t	0	0.00
NaOH	5,908 t	2,954	12.76
Water	810,818 t	405	1.75
Total (raw materials)		3,359	
Labor ¹	41,863 h	2,889	12.48
Facilities ²	-	14,875	64.27
Laboratory/QC/QA	-	433	1.87
Consumables	-	0	0.00
Waste treatment/disposal	-	0	0.00
Utilities (Electricity)	6,401,002 kWh	640	2.77
Utilities (Steam)	46,498 t	558	2.41
Utilities (Chilled water)	976,561 t	390	1.69
Transportation	-	0	0.00
Miscellaneous	-	0	0.00
Total annual operating cost		23,145	100

¹ *Direct time utilization: 70%.*

² *Includes equipment maintenance, depreciation of the fixed capital cost, and miscellaneous costs such as insurance, local (property) taxes and other overhead-type of factory expenses.*

Table 3.8 **Executive summary of techno-economic analysis of the zeolite production scenario from aluminosilicate residues**

Items	Values	Units
Total capital investment (TCI)	81,061	k\$
Operating costs	23,145	k\$/yr
Total revenues	37,541	k\$/yr
Gross margin	38.35	%
Return on investment (ROI)	22.29	%
Unitary production cost	0.62	US\$/kg
Payback time	4.49	years
Internal rate of return (IRR)	15.66	%
Net present value (NPV) (at 7% Interest)	48,108	k\$

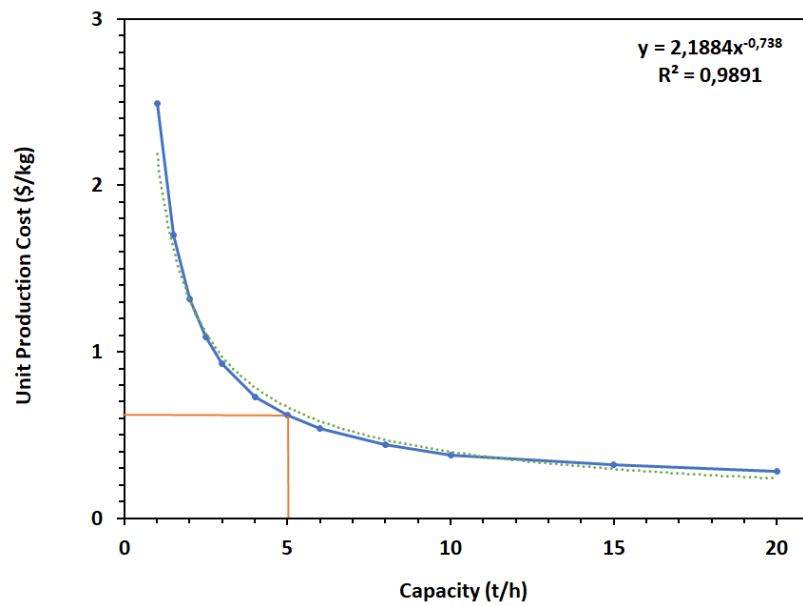


Figure 3.7 **Unit cost of zeolite production depending on the plant's aluminosilicate residue processing capacity**

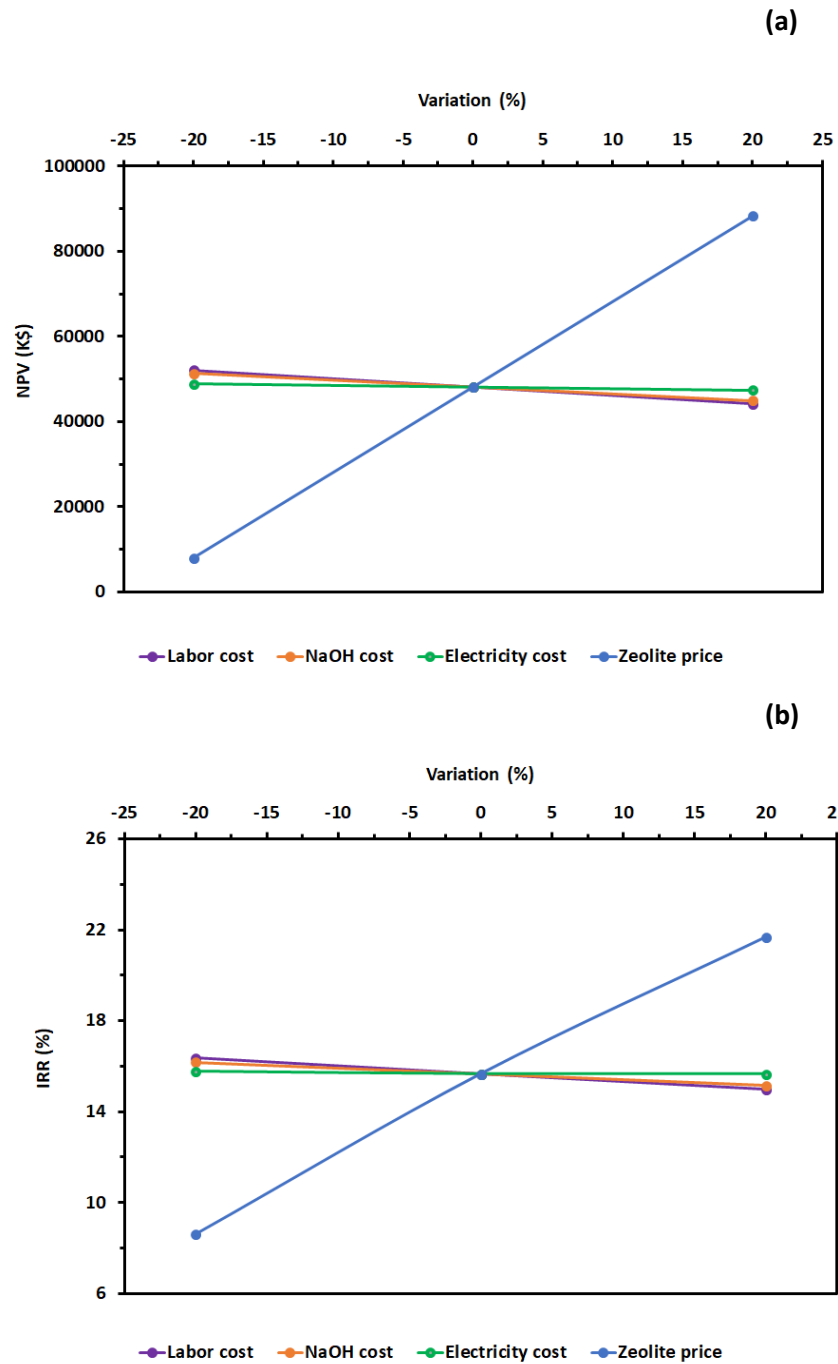


Figure 3.8 Sensitivity analysis of the zeolite production scenario based on (a) NPV and (b) IRR

3.8 Conclusions

The scale-up, mass balance and economic feasibility of a zeolite synthesis process, using aluminosilicate residues produced during the processing of spodumene ore for lithium extraction, were evaluated. The results indicated that the addition of stirring during the aging step of laboratory-scale zeolite synthesis improves the ion exchange capacity (from 59 mg Ca/g without stirring to 80 mg Ca/g with agitation). This step also leads to a change in the structure of the zeolite (from zeolite NaX to zeolite NaP1), while facilitating its recovery at the end of the zeolite synthesis process.

The scale-up study revealed that the chemical composition, ion exchange capacity and mineralogical characterization (XRD and SEM) of the produced zeolite exhibit quite similar characteristics to those of the zeolite produced at laboratory scale, which proves that the scale-up was successfully achieved. The mass balance results of the process showed that 948 kg of zeolite was produced per ton of aluminosilicate residue. It also turns out that 84 % and 56 % of the Al and Si respectively, coming from the aluminosilicate residues, are found in the final zeolite.

The results of the economic analysis showed that the production of zeolite from this type of residue could be economically viable and achieve excellent profitability with a net present value (NPV) (at 7% interest) of US k\$ 48,108 and a payback period of 4.5 years. Additionally, the production cost of zeolite decreases as processing capacity increases and for a production scenario of 5 tons per hour, the unit production cost was US\$ 0.62/kg of zeolite. Ultimately, this study showed the possibility of reducing the environmental footprint of lithium production by converting aluminosilicate residue into zeolite as a value-added by-product.

CRediT authorship contribution statement

F. Ibsaine: Conceptualization, Methodology, Investigation, Formal analysis, Writing – original draft. **J. Dionne:** Methodology, Investigation, Writing – review et editing. **L.H. Tran:** Supervision, Writing – review et editing. **L. Coudert:** Supervision, Writing – review et editing. **L.C. Pasquier:** Supervision, Writing – review et editing. **J.F. Blais:** Funding acquisition, Project administration, Supervision, Writing – review et editing.

Funding

This research was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada via the Collaborative Research and Development Grants program (CRDPJ/533857-2018), and the Canada Research Chairs Program (Grant 950-232194).

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest.

ARTICLE 3

4 APPLICATION OF ALUMINOSILICATE RESIDUE-BASED ZEOLITE FROM LITHIUM EXTRACTION IN WATER TREATMENT

APPLICATION DE ZÉOLITES À BASE DE RÉSIDUS D'ALUMINOSILICATES PROVENANT DE L'EXTRACTION DU LITHIUM DANS LE TRAITEMENT DE L'EAU

Auteurs : Fatima Ibsaine^a, Justine Dionne^b, Lan Huong Tran^c, Lucie Coudert^d, Louis-César Pasquier^e, Jean-François Blais^{f*}

- ^a Étudiante au doctorat, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 Rue de la Couronne, Québec, QC, Canada G1K 9A9, Téléphone: (418) 654-4677, Fax: (418) 654-2600, email: fatima.ibsaine@inrs.ca
- ^b Associée de recherche, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Téléphone: (418) 654-2555, Fax: (418) 654-2600, email: justine.dionne@inrs.ca
- ^c Associée de recherche, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9; Téléphone: (418) 654-2550, Fax: (418) 654-2600, email: lan.huong.tran@inrs.ca
- ^d Assistant Professor, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Institut de Recherche en Mines et Environnement), 445 boulevard de l'Université, Rouyn-Noranda, QC, Canada, J9X 5E4, Phone: (819) 762-0971 ext. 2572, Fax: (819) 797-4727, email: lucie.coudert@ugat.ca
- ^e Professeur, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2606, Fax: (418) 654-2600, email: louis-cesar.pasquier@inrs.ca
- ^f Professeur, Institut National de la Recherche Scientifique (Centre Eau Terre Environnement), Université du Québec, 490 rue de la Couronne, Québec, QC, Canada, G1K 9A9, Phone: (418) 654-2541, Fax: (418) 654-2600, email: blaisjf@inrs.ca

Titre de la revue ou de l'ouvrage :

Accepté le 11 octobre et publié le 13 octobre 2024 dans Microporous and Mesoporous Materials

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2024.113370>

Contribution des auteurs : l'étudiante a mené la recherche bibliographique, défini l'approche méthodologique, réalisé les tests en laboratoire, et interprété les résultats. Elle a également rédigé l'article et apporté les corrections demandées. L'associée de recherche, Lan Huong Tran, a aidé à l'élaboration du protocole expérimental, à l'interprétation des résultats, et a contribué à la structuration et à la révision de l'article. Justine Dionne a soutenu l'étudiante dans les tests en laboratoire, l'élaboration du protocole expérimental, ainsi que dans l'interprétation des résultats. Le directeur de recherche, Jean-François Blais, a guidé l'étudiante dans le choix du protocole expérimental, et a participé à la structuration, la supervision, et la révision du manuscrit, tout en assurant la soumission de l'article et les corrections nécessaires. La professeure Lucie Coudert a contribué à la rédaction, la révision, et à la supervision du travail, et le professeur Louis César Pasquier a pris part à la révision et supervision du travail.

4.1 Résumé

Lors de travaux précédents (Ibsaine *et al.*, 2024), des zéolites de type Na-P1 ont été synthétisées à partir de résidus aluminosilicates en utilisant un procédé efficace et économique, montrant une excellente capacité d'adsorption du Ca^{2+} par rapport aux zéolites commerciales 13X et A. Sur cette base, les présents travaux se concentrent sur l'évaluation de leurs performances pour l'adsorption de divers éléments, y compris Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , des métaux et des terres rares, en mettant l'accent sur les cinétiques d'adsorption et l'élimination de la dureté de l'eau comparée à la zéolite commerciale A. Les résultats ont montré que la zéolite Na-P1 présente une capacité de sorption satisfaisante pour les ions Ca^{2+} et NH_4^+ (66 mg/g), mais moins efficace pour l'adsorption des ions Mg^{2+} (5,6 mg/g). Le modèle de Langmuir s'adapte bien à l'adsorption du Ca^{2+} , tandis que le modèle de Freundlich est plus approprié pour le Mg^{2+} . Les deux modèles ont bien représenté l'adsorption de NH_4^+ . En outre, le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit bien la sorption des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} , tandis que les deux modèles ont efficacement décrit les cinétiques d'adsorption de NH_4^+ . De plus, la zéolite Na-P1 a efficacement réduit la dureté de l'eau de 322 à 63 mg CaCO_3/L à des températures de 10, 20 et 38°C, et à 18 mg/L à 58°C, démontrant un bon potentiel en tant qu'agent adoucisseur d'eau. Concernant les métaux et les terres rares, la zéolite Na-P1 a montré des efficacités d'adsorption notables pour le Cd^{2+} (138 mg/g), Ce^{3+} (209 mg/g), Cr^{3+} (56,2 mg/g) et Cu^{2+} (60,5 mg/g). Cependant, elle a montré des efficacités d'adsorption plus faibles pour le Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} et Dy^{3+} (moins de 16 mg/g). Les résultats montrent que les zéolites Na-P1 sont efficaces pour l'adsorption de divers éléments, offrant une solution prometteuse pour la transformation des déchets industriels en matériaux de valeur pour des applications environnementales.

Mots-clés : zéolite ; adsorption; résidus d'aluminosilicate; dureté de l'eau; ammonium; métaux et éléments des terres rares (ETR)

4.2 Abstract

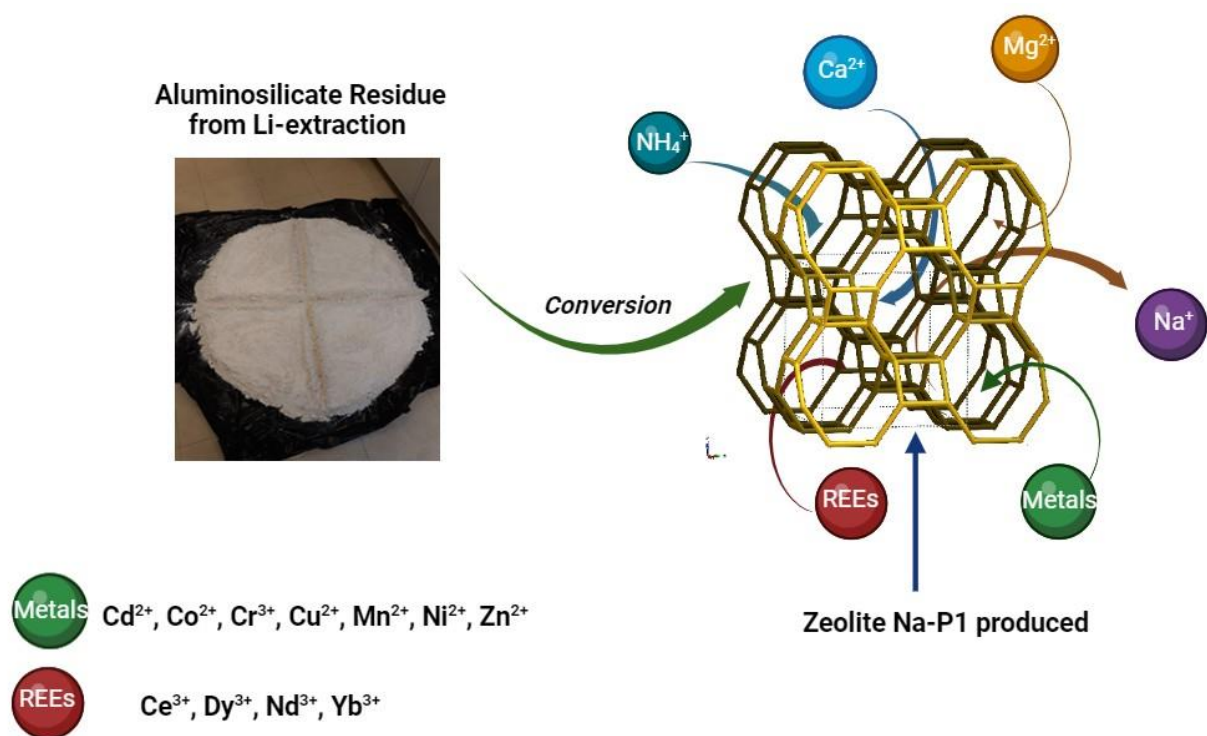
In a previous study, the Na-P1 type zeolites were synthesized from aluminosilicate residues using an efficient and cost-effective process, showing excellent adsorption capacity of Ca^{2+} compared to commercial zeolites 13X and A. Building upon this, this current study evaluates their performance for the adsorption of various elements, including Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , metals, and rare earth elements, with a particular emphasis on the adsorption kinetics and water hardness removal compared to commercial zeolite A. The results demonstrated that Na-P1 zeolite exhibited satisfactory sorption capacity for Ca^{2+} and NH_4^+ ions (66 mg/g), while displaying a relatively lower effectiveness for the sorption of Mg^{2+} ions (5.6 mg/g). The Langmuir model is well suited to Ca^{2+} sorption, while the Freundlich model is more appropriate for Mg^{2+} . Both models demonstrated satisfactory representation of NH_4^+ sorption. Moreover, the pseudo-second order kinetic model provides an excellent description of the Ca^{2+} and Mg^{2+} sorption processes, while both models effectively described NH_4^+ adsorption kinetics. Additionally, Na-P1 zeolite was observed to effectively reduce water hardness from 322 to 63 mg CaCO_3/L at temperatures of 10, 20 and 38°C and to 18 mg/L at 58°C , demonstrating good potential for applications as a water softening agent. Regarding metals and rare earths, the Na-P1 zeolite demonstrated noteworthy sorption efficiencies for Cd^{2+} (138 mg/g), Ce^{3+} (209 mg/g), Cr^{3+} (56.2 mg/g) and Cu^{2+} (60.5 mg/g). However, it demonstrated lower sorption efficiencies for Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Dy^{3+} (below 16 mg/g). The findings illustrate that Na-P1 zeolites are effective for the adsorption of diverse elements, offering a promising avenue for the sustainable transformation of industrial waste into valuable materials for environmental applications.

Keywords: Zeolite; adsorption; aluminosilicate residue; water hardness; ammonium; metals and rare earth elements (REE)

4.3 Highlights

- Zeolite Na-P1 synthesized from aluminosilicate residue was used for water treatment.
- Zeolite Na-P1 demonstrated a high affinity for Ca^{2+} and NH_4^+ sorption.
- Zeolite Na-P1 shows promising potential for effective applications as a water softening agent.
- Zeolite Na-P1 showed notable sorption for: Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} and Ce^{3+} .

4.4 Graphical abstract



4.5 Introduction

Water is a vital resource for sustaining life and supporting a multitude of domestic, agricultural, and industrial activities. However, its utilization often introduces detrimental contaminants into the environment (Ayalew & Aragaw, 2019). Only 2.5% of the Earth's water is freshwater, and over 85% of this is classified as hard water due to its high calcium (Ca) and magnesium (Mg) content (Ahn *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2024). The presence of these minerals can impact the efficiency of water-related appliances, leading to increased energy consumption. Additionally, hard water can cause issues such as clogged pipes and corrosion, which may result in expensive maintenance (Zhu *et al.*, 2024). Sodium tripolyphosphate (STPP) is a common ingredient in detergent and soap, utilized to reduce water hardness (Dewangan & Yenkie, 2018; Koohsaryan *et al.*, 2020). However, its use has been linked to environmental concerns, including eutrophication (Cardoso *et al.*, 2015a; Wujcicki & Kluczka, 2023). Furthermore, the presence of excess ammoniacal nitrogen (NH_4^+) contributes to the phenomenon of eutrophication, which in turn gives rise to the proliferation of algae, thereby endangering the safety of drinking water and the biodiversity of aquatic ecosystems (Zhang *et al.*, 2020a). The increasing demand for rare earth elements (REEs) and the limited deposits of these materials make wastewater recovery a necessity. Wastewater treatment plants (WWTPs) (Al Momani *et al.*, 2023) and industrial wastewaters (Mosai & Tutu, 2021; Wang *et al.*, 2010) contain notable concentrations of rare earth elements (REEs), and cost-effective recovery methods can diminish the necessity for mining (Al Momani *et al.*, 2023; Mosai & Tutu, 2021) and prevent their accumulation in water bodies. There is a significant gap in knowledge regarding the health effects of REEs. Some studies have indicated that they have the potential to disrupt ecosystems and harm organisms (Malhotra *et al.*, 2020; Pagano *et al.*, 2015). Furthermore, metals represent a growing concern because of the increasing number of industrial activities that discharge them into wastewater (Velarde *et al.*, 2023). This discharge has the potential to significantly impact water quality and the environment (Choi *et al.*, 2016). Metals are persistent contaminants that are non-biodegradable, toxic, and can be easily accumulated by living organisms, even at low concentrations. This can lead to detrimental effects on human health, as they can cause serious illnesses and diseases (Davydova, 2005; Mudgal *et al.*, 2010).

In conclusion, the protection of water resources and the maintenance of a reliable supply for human consumption and industrial use necessitates the efficient removal of organic and inorganic contaminants from wastewater. This approach prevents environmental harm and mitigates the health risks associated with persistent pollutants, including metals, rare earth elements, and excess nutrients. Currently, the available techniques employed for water treatment are biological, physical, and chemical methods

(Ayalew & Aragaw, 2019; Choi *et al.*, 2016; Mosai & Tutu, 2021; Yin *et al.*, 2018). Sorption, using natural, synthetic or residual materials, is increasingly recognized as an effective method for wastewater treatment, offering numerous advantages including ease of operation, low energy consumption, and cost-effectiveness (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). Among these materials, zeolites are one of the most popular adsorbents (Chen *et al.*, 2021). Zeolites are microporous crystalline aluminosilicates (Auerbach *et al.*, 2003; Choi *et al.*, 2016) which are characterized by the presence of channels, cavities and cages of molecular dimensions (Lee *et al.*, 2022), giving them interesting ion exchange and sorption properties. The distinctive internal structure of zeolites endows them with considerable potential for a multitude of environmental and industrial applications (Cardoso *et al.*, 2015b). Their ability to readily exchange cations, including Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} , with hazardous elements makes them highly effective for the removal of contaminants (Chen *et al.*, 2021; Nezamzadeh-Ejhieh & Kabiri-Samani, 2013; Zhang *et al.*, 2020b). Synthetic zeolites are widely used in detergents as a replacement for sodium tripolyphosphate (STPP) (Weckhuysen & Yu, 2015), for the removal of hardness (i.e., Ca, Mg) (Ayalew & Aragaw, 2019; Xue *et al.*, 2014), metals (i.e., Cd, Cu) and some inorganic contaminants of emerging concerns (i.e., NH_4^+ , rare earth elements – REE) from contaminated water (i.e., potable, industrial wastewater, contaminated mine water) (Chen *et al.*, 2021; Cheng *et al.*, 2024; Daulay *et al.*, 2024; He *et al.*, 2016; Ji & Zhang, 2022; Kucuk *et al.*, 2023; Liu & Cheng, 2024b; Sljivic *et al.*, 2009; Velarde *et al.*, 2024; Yao *et al.*, 2024). While zeolites A and X are commercially significant (Auerbach *et al.*, 2003), Na-P1 zeolite, with its notable ion exchange capacity (0.72–3.9 meq/g) (Cardoso *et al.*, 2015b) and a Si/Al ratio of 1.66 (Cardoso *et al.*, 2015b; Novembre *et al.*, 2021; Treacy & Higgins, 2007), offers a multitude of potential applications. Na-P1 zeolite has a variety of applications, including use in detergents (Pal *et al.*, 2013), the treatment of contaminated water to remove NH_4^+ (Cardoso *et al.*, 2015a; Liu *et al.*, 2018), the removal of metals and radioactive elements (Cs^+ , Sr^{2+}) (Ali *et al.*, 2015), the treatment of acid mine drainage (Cardoso *et al.*, 2015b) and gas treatment (Lucero *et al.*, 2021). Synthetic zeolites are more commonly utilized than their natural counterparts due to their elevated purity and uniform particle sizes, which are more consistent across the entire distribution (Abdullahi *et al.*, 2017). Nevertheless, the use of pure aluminate and silicate to produce zeolites is both costly and unsustainable (Abdullahi *et al.*, 2017), prompting researchers to explore more affordable and renewable alternatives (Xing *et al.*, 2019). The aluminosilicate residues generated during lithium extraction from spodumene have been identified as a valuable resource for zeolite synthesis, given their high silica and alumina content (Azizi *et al.*, 2021; Ibsaine *et al.*, 2024). It has been demonstrated that these residues can be converted into zeolites such as A (Lin *et al.*, 2015; Sharma & Das, 2019; Wang *et al.*, 2022), X (Chen *et al.*, 2012; Ibsaine *et al.*, 2023; Lin *et al.*, 2015; Outram *et al.*, 2023; Wang *et al.*, 2024), and Na-P1 (Ibsaine

et al., 2024; Pu *et al.*, 2020). The use of low-cost zeolite synthesized from residues is beneficial for the removal of contaminants from wastewater, as it helps reduce both wastewater treatment costs and mining waste.

In a previous study, zeolite type Na-P1 was synthesized using aluminosilicate residue generated from lithium extraction from spodumene via a simple hydrothermal process without further addition of aluminum (i.e., without adjusting the Si/Al ratio of the residue). This synthesis demonstrated comparable sorption capacity for calcium to that of commercial zeolites A and 13X. Based on these findings, the hypothesis of this study is that Na-P1 will also be effective in adsorbing other elements, given its enhanced sorption characteristics compared to commercial zeolites. Therefore, the objective of this study was to evaluate the performance of Na-P1 zeolite produced from residue in removing some contaminants (i.e., water hardness, metals, REE and NH_4^+) from contaminated water.

4.6 Materials and methods

The sorption efficiencies of the produced zeolite have been evaluated for the removal of several (in)organic contaminants. The performance of Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ removal from synthetic effluents was assessed due to the extensive application of zeolites for treating water hardness and their great potential for ammonium fixation (de Magalhães *et al.*, 2022) for agricultural purposes (Hedström, 2001). The removal of metals (Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+}) was also considered, given their prevalence in several contaminated water sources. Rare earth elements (REE), divided into light and heavy groups, were represented in this study by four selected elements: cerium (Ce) and neodymium (Nd) for light lanthanides, and dysprosium (Dy) and ytterbium (Yb) for heavy lanthanides, to evaluate their adsorption on the zeolite.

4.6.1 Zeolite used as adsorbent

The Na-P1-type zeolite used in this study was synthesized from aluminosilicate residues. The aluminosilicate residues were obtained as a by-product following the extraction of lithium through the conventional H_2SO_4 roasting of β -spodumene concentrate process (Lajoie-Leroux *et al.*, 2018). The synthesis process of these zeolites is detailed in previous works (Ibsaine *et al.*, 2023; Ibsaine *et al.*, 2024).

The points of zero charge (pH_{PZC}) of the zeolite was obtained using the salt addition technique, which involved adding identical amounts of substrate to a series of solutions with the same concentrations but varying pH levels (Bakatula *et al.*, 2018). Adequate amount of NaNO_3 was added to distilled water to have a concentration of 0.1 M de NaNO_3 . Then, 0.2 g of the zeolite was mixed with 40.0 mL of 0.1 M NaNO_3

solution. The pH of the solution was then adjusted using HNO₃ or NaOH to achieve pH values from 2.0 to 10. The initial pH values (pH_i) were noted before agitation. The samples were shaken for 24 h at 200 rpm. After settling, the final pH values (pH_f) of the supernatant in each tube were measured. The point of zero charge (PZC) was determined by plotting the change in pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$) against the initial pH (pH_i). The point at which $\Delta\text{pH} = 0$ is the pH_{pzc}.

4.6.2 Synthetic effluents preparation

The chemicals and compounds used in this study were obtained from various suppliers, including Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, Acro organics, LaboratoireMat and Alfa Aesar. Solutions of 1,000 mg/L for each element were prepared using the following compounds: Ca(NO₃)₂·4H₂O and MgSO₄ for hardness, (NH₄)₂SO₄ for NH₄⁺, CuSO₄·5H₂O, NiSO₄·6H₂O, MnSO₄·H₂O, ZnSO₄·7H₂O, CdSO₄ and Cr₂(SO₄)₃ for metals and CeO₂, Nd₂O₃, Dy₂O₃, and Yb₂O₃ for REEs. To do so, adequate amounts of solid chemicals were dissolved in deionized water. Then, adequate amounts of deionized water were added to the stock solution (1000 mg/L) to prepare the synthetic effluents at the desired concentrations of 10, 20, 40, 80, 120, and 200 mg/L.

The concentration of Ca²⁺, Mg²⁺, metals and REEs in synthetic effluents were measured using an inductively coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES; Varian, model 725-ES). While NH₄⁺ concentration was measured using Lachat QuikChem FIA+, 8000 series and Lachat instruments XYZ Autosampler ASX – 260 series.

4.6.3 Sorption isotherm

The sorption experiments were conducted in 500 mL Erlenmeyer flasks using the synthesized zeolite in batch mode. The procedure involved the mixing of 0.2 g of zeolite with 100 mL of solutions with varying concentrations (10, 20, 40, 80, 120, and 200 mg/L) of different elements for 24 h at 250 rpm. Tests were conducted in single-ion solutions for each element. All experiments were conducted in triplicate to measure the repeatability, wherein maximum error was no more than 5%.

The first phase aimed to evaluate the effect of initial concentration of different elements on the zeolite's removal percentage (%) and adsorption capacity (mg/g), including Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ at neutral pH, as well as metals (Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺) and REEs (Ce³⁺, Dy³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺), where the pH of the solution was adjusted to 4 for the sorption experiments. The pH of 4 was selected to prevent precipitation and to ensure that selective sorption was the main mechanism responsible for the retention of the elements of interest.

An isotherm describes the relationship between the equilibrium concentrations of sorbate in the solution (C_e) and the amount of sorbate in the sorbent (q_e) with a constant temperature. The removal efficiencies (%) and the amount of element sorbed on the zeolite (mg/g) were calculated using Equation (4.1) and (4.2), respectively.

Équation 4.1 $R (\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} * 100$

Équation 4.2 *Ion exchange capacity (mg/g)* $= \frac{(C_o - C_e) * V}{m}$

Where: C_o is the initial concentration of each element (mg/L), C_e is the concentration at equilibrium (mg/L), V is the volume of the solution (L), and m is the mass of zeolite used (g).

By modeling equilibrium sorption data using isotherms, we can delve into various aspects of sorption, including the mechanisms involved, the maximum sorption capacity, and the properties of the sorbents which is important for the design of sorption system (Wang & Guo, 2020). Various equilibrium isotherm models were used to fit experimental data on sorption and to determine and analyze different parameters. Two commonly used models are the Langmuir and Freundlich isotherms (Table 4.1) (Gulzar *et al.*, 2019; Wang & Guo, 2020). The Langmuir model assumes single-molecule adsorption on homogeneous surfaces, where adsorption sites are uniformly distributed over the entire surface. In contrast, the Freundlich model is an empirical equation for describing the equilibrium of adsorption on heterogeneous layers (Cheng *et al.*, 2024).

The dimensionless constant separation factor of Langmuir isotherm is calculated using Equation (4.3):

Équation 4.3 $R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o}$

Where C_o (mg/L) represents the initial concentration of the adsorbate, and K_L is the Langmuir constant. R_L value indicates the nature of adsorption and can be categorized into four possibilities: i) $0 < R_L < 1$ indicate

favorable adsorption, ii) $R_L > 1$ indicates unfavorable adsorption, iii) $R_L = 1$ suggests linear adsorption, and iv) $R_L = 0$ indicates irreversible adsorption (Zheng *et al.*, 2008).

Giles's classification has been used to identify the adsorption mechanisms of Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ within the produced zeolite. This classification helps in determining the nature of adsorption by analyzing the shape of adsorption isotherms (Giles *et al.*, 1960).

q_{max} and K_L are Langmuir constants linked to the maximum adsorption capacity and adsorption energy, respectively. These values, expressed in units of mg/g and L/mg, are obtained by fitting adsorption data directly to the Langmuir isotherm equation.

$K_f [(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}]$ indicates the adsorption capacity of zeolites and n shows the favourability of the adsorption process. Through fitting the data to the Freundlich model, the parameters K_f and n can be determined, offering insights into the adsorption characteristics (Ji & Zhang, 2022; Liu & Cheng, 2024b).

Table 4.1 Isotherm model (Langmuir, Freundlich) and kinetic model (pseudo first order, pseudo second order) equations

	Nonlinear	Plot	Linear	Plot	Reference
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	q_e Vs. C_e	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max}K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e}$ Vs. $\frac{1}{C_e}$	(Bonilla-Petriciolet <i>et al.</i> , 2017; Buzukashvili <i>et al.</i> , 2024)
Freundlich	$q_e = K_f C_e^{1/n}$	q_e Vs. C_e	$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log (q_e)$ Vs. $\log (C_e)$	
Pseudo first order	$q_t = q_e(1 - e^{-Kp1*t})$	q_t Vs. t	-	-	(Bonilla-Petriciolet <i>et al.</i> , 2017)
Pseudo second order	$q_t = \frac{q_e^2 * k_{p2} * t}{1 + k_{p2} * q_e * t}$	q_t Vs. t	-	-	

4.6.4 Adsorption kinetics

The decision to explore the kinetics of calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), and ammonium (NH_4^+) is motivated by the extensive application of low-ratio zeolites for adsorbing these elements. The study examined the impact of exposure time on samples with concentrations of 10, 20, 40, 80, 120, and 200 mg/L of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and NH_4^+ solutions. The adsorbent dose was 0.1 g/50 mL of zeolite Na-P1 produced using aluminosilicate residue at the pH neutral at different contact time (15, 30, 60, 120, 360 and 1440 min). All experiments were conducted in triplicate to measure the repeatability, wherein maximum error was no more than 5%.

Several models were reported in the literature. In the current study, the adsorption kinetics were analyzed with two models, pseudo-first order and pseudo-second order (Table 4.1) where q_t (mg/g) and q_e (mg/g) represent the adsorption capacities of the adsorbent at time (min) and at equilibrium, respectively. The parameter K_{p1} (min^{-1}) and K_{p2} (min^{-1}), expressed are the rate constant for the pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, respectively.

4.6.5 Removal of hardness of tap water

Three samples of tap water in different sectors of the Quebec City and the surrounding area, including Limoilou, Sainte-Foy, and Beaupré, have been analyzed to determine the water hardness (mg CaCO_3 /L) (calcium and magnesium concentrations). For calcium, the concentrations were approximately 31, 16, and 9 mg/L, and for magnesium, they were 7, 2, and 1 mg/L in Sainte-Foy, Limoilou and Beaupré, respectively. So, the water used for the adsorption test was sourced from a residence in Sainte-Foy (103 mg CaCO_3 /L), which is recognized as an area with the highest water hardness in three survey samples.

Spike of tap water: The water supplied from the Sainte-Foy area was analyzed then the acquired water underwent analysis and was supplemented with Ca^{2+} and Mg^{2+} to increase its hardness. To enhance the tap water in the Sainte-Foy area, quantities of calcium chloride dihydrate ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and magnesium chloride hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were added, maintaining the same Ca/Mg ratio. So, the concentration of calcium (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}) after spiking were ($\text{Ca}^{2+} = 100$ mg/L and $\text{Mg}^{2+} = 20$ mg/L) equivalent to water hardness of 322 mg CaCO_3 /L. This calculation is based on the following formula ($[\text{Ca}^{2+}] * 2.4 + [\text{Mg}^{2+}] * 4.1$) which estimates water hardness in term of CaCO_3 .

The experiments involve determining the removal of water hardness (adsorption of calcium and magnesium) present in the spiked tap water of Sainte-Foy. To do this, 0.5 g of the sample is placed in an Erlenmeyer flask, followed by the addition of 50 mL of Saint-Foy tap water. The mixture's pH is adjusted

to pH = 7.5 using 1 M, 0.1 M, and 0.05 M HNO₃ solutions. Subsequently, the Erlenmeyer flasks are set to agitate at 250 rpm for 1 h at various temperatures (10 ± 2, 20 ± 2, 38 ± 2 and 58 ± 2 °C). Finally, the solids were separated from the supernatant by vacuum filtration (glass fiber filter G6, 1.6 µm particle size). Each test was conducted in triplicate to assess its reproducibility.

4.7 Results

4.7.1 Physico-chemical and mineralogical characteristics of the produced zeolite

The zeolite Na-P1, produced from Li-depleted aluminosilicate residues, is primarily composed of SiO₂ (50 %), Al₂O₃ (31 %) and Na₂O (18 %), with other oxides present in lesser amounts (less than 1 %). The Si/Al ratio of the produced zeolite is around 1.36, which is near the conventional Si/Al ratio of zeolite Na-P1 (1.66) as evidenced in previous studies ([Cardoso *et al.*, 2015b](#); [Novembre *et al.*, 2021](#); [Treacy & Higgins, 2007](#)). The considerable increase in the proportion of Na₂O (18 %) in the resulting zeolite relative to that in the initial residue (0.13 %) serves to corroborate the formation of zeolite. This is because sodium plays a pivotal role in the nucleation and crystallization processes that are intrinsic to zeolite formation ([Cejka *et al.*, 2007](#); [Yang *et al.*, 2019a](#)).

The sorption capacity of the synthesized zeolite is 71 mg Ca/g, a notable enhancement in comparison to the initial aluminosilicate residue, which exhibited a capacity of merely 1.1 mg Ca/g. This value is also analogous to that of commercial zeolites A and 13X (76-77 mg Ca/g) (see Table 4.6 in the [Supplementary Material section](#)).

The zeolite produced from aluminosilicate residue (Fraction <53 µm) exhibited a specific surface area of approximately 13.4 m²/g, with particle sizes ranging from 1 to 3 µm, as determined from SEM images. This contrasts with the aluminosilicate residue, which exhibited a lower surface area of 5.6 m²/g and particle sizes ranging from 2 to 18 µm. The principal reflection peaks of the synthesized zeolite, located at 2θ = 12.4, 17.6, 21.6, 28.1, and 33.3, are sharp and intense, which is characteristic of NaP1 zeolite ([Treacy & Higgins, 2007](#); [Zhang *et al.*, 2020c](#)). These peaks differ from those observed in the initial aluminosilicate residues (2θ = 25.7°) ([Figure 4.6 \(a, b\)](#)). Moreover, scanning electron microscope (SEM) images (see [Figure 4.6 \(c, d\)](#)) provide a comparative analysis of the aluminosilicate residue and the synthesized zeolite. The resulting zeolite displays a morphology that is characteristic of the Na-P1 zeolite structure, exhibiting a cactus- or cabbage-like appearance ([Ali *et al.*, 2015](#); [Lucero *et al.*, 2021](#)). This contrasts with the aluminosilicate residue, which is composed of fractured particles. These results, which include the specific surface area, XRD, and SEM data, demonstrate the successful conversion of the aluminosilicate residue

into zeolite, which is characterized by a very good sorption capacity. For further details on the zeolite's characteristics, including mineralogical analysis (XRD and SEM images), chemical composition, and sorption capacity, please refer to Table 4.6 and Figure 4.6 in the [Supplementary Material section](#), as well as the detailed findings in [Ibsaine et al. \(2024\)](#).

The zero-charge point (pH_{PZC}) of this produced zeolite is 7.5, as illustrated in Figure 4.1. Therefore, below pH_{PZC} , the sorbent surface exhibits a positive charge, while above pH_{PZC} , it assumes a negative charged ([Sljivic et al., 2009](#)).

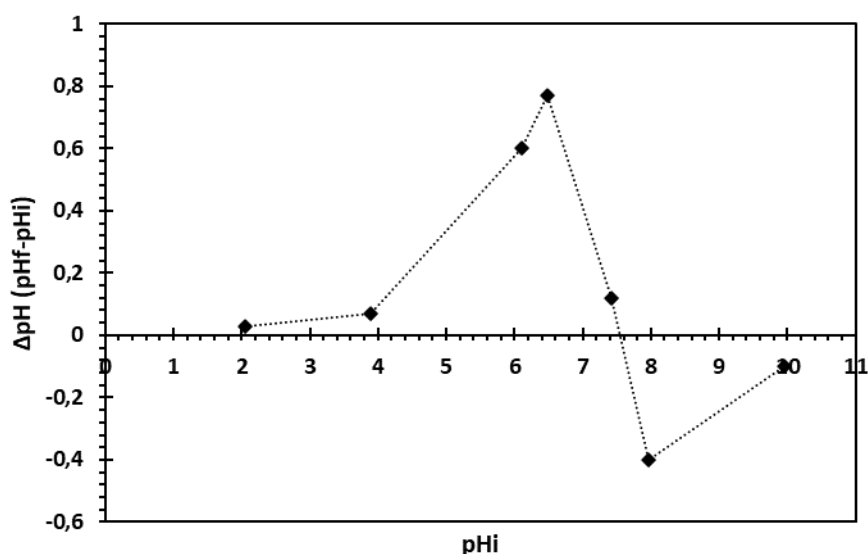


Figure 4.1 Determination of the pH_{pzc} of the Na-P1 zeolite produced from Li-depleted aluminosilicate residues

4.7.2 Water hardness and ammonium removal

The effect of initial concentration of Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ on the removal efficiencies and sorption capacity using the produced zeolite has been evaluated at near-neutral pH (Figure 4.2). The removal efficiency achieved 100 % for Ca^{2+} when the initial concentration ranged from 10 to 120 mg/L (Figure 4.2A). However, this performance decreased to 77 % at higher concentrations (200 mg/L). Similarly, for NH_4^+ , removal was around 90 % at lower initial concentrations but declined to 60 % at 200 mg/L. However, for Mg^{2+} , even at low concentrations (10 mg/L), the removal efficiency was approximately 53 % and decreased

as the initial concentration increased, reaching less than 10 % at 200 mg/L. Several sites of the zeolite produced (Na-P1 type) are available for ion exchange or sorption and with increasing initial concentration, more exchange sites are occupied by the cation of interest, so it becomes increasingly difficult for other cation in the solution to find and substitute exchangeable counterions. Consequently, the sorption process for desired ions onto the zeolite surface becomes less efficient, resulting in a decrease in the efficiency of sorption as the initial concentration increases.

The sorption capacity of Ca^{2+} and NH_4^+ strongly increases from 5 and 3 mg/g to 72 and 40 mg/g, respectively, when increasing the initial concentration of both contaminants from 10 to 200 mg/L (Figure 4.2B). This phenomenon could be attributed to the higher concentration of these elements in solution, suggesting an increased driving force for the mass transfer of Ca^{2+} and NH_4^+ to the zeolite surface (Velarde et al., 2024). This indicates that the concentration gradient significantly affects mass transfer in the sorption process, with the sorption capacity of Ca^{2+} and NH_4^+ increasing as the initial concentration increases. However, for Mg^{2+} , sorption showed only a slight increase, not exceeding 6 mg/g even at high concentrations (200 mg/L).

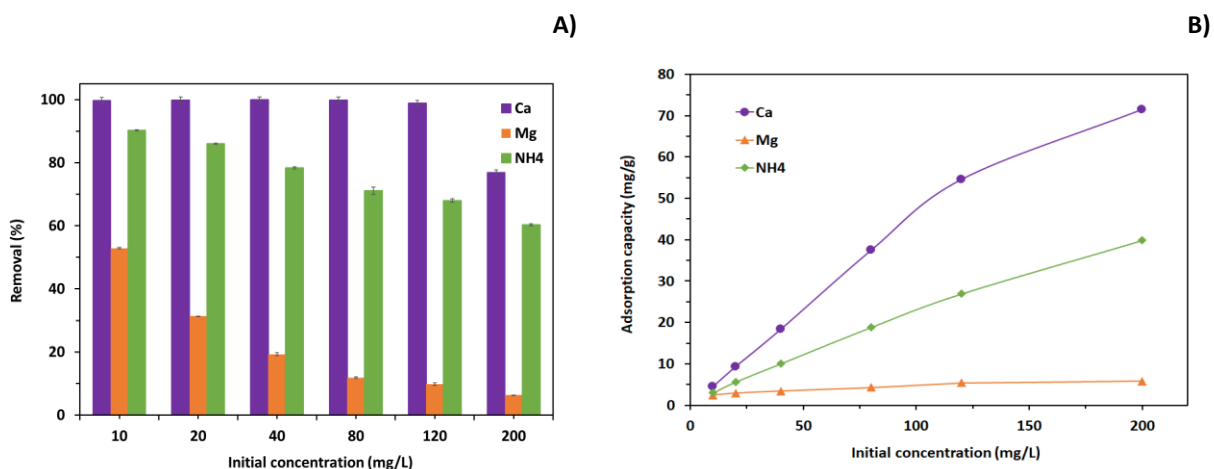


Figure 4.2 Effect of the initial concentration on the sorption of Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ on produced Na-P1 zeolite (conditions: zeolite concentration = 2.0 g/L, $T = 20^\circ\text{C}$, neutral pH, agitation = 250 rpm, time = 24 h)

Figure 4.3 illustrates the shape of sorption isotherm of Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ . Giles's classification system divides all isotherms into four primary classes based on their initial slope. These four main classes are denoted as the S, L (normal type), H (high affinity), and C (constant partition) isotherms, with further variations within each class organized into subgroups (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). Subgroups within each class are then delineated according to the shapes observed in the upper sections of the curves. The isothermal curve was L-shaped for NH_4^+ and Mg^{2+} , while Ca^{2+} sorption curve belongs to H-shape. Previous studies showed that the L-shape is an indicator of the increased difficulty for a solute molecule to find an available vacant site as the number of occupied substrate sites increased, which was observed for NH_4^+ and Mg^{2+} . However, the configuration of the upper sections of the NH_4^+ curves indicated that the curve belongs to subgroup 1, i.e. L1, which occurs when the sorption sites are not fully occupied (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). However, Mg^{2+} belong to L2, a subclass 2 means there is no intermolecular interaction between the solute, with a long plateau indicating a saturation of the adsorbent monolayer. This suggests that the solute has a high affinity for the solvent but a low affinity for the already adsorbed solute molecules (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017). In the shape of the H curve, the solute has a high affinity for the sorbent, indicating that in dilute solutions it undergoes complete adsorption, leaving little or no measurable amount in solution. As a result, the initial segment of the isotherm appears vertical (Giles *et al.*, 1960).

To better understand the sorption mechanism involved in the removal of Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ from synthetic effluents, two different adsorption isotherm models, namely the Langmuir and Freundlich models, have been used (Figure 4.3 and Table 4.2). The correlation coefficient R^2 values from the non-linear plots of the Langmuir model were found to be 0.959, 0.809, and 0.987 for Ca^{2+} , Mg^{2+} , and NH_4^+ , respectively. While the Freundlich model yielded R^2 values of 0.805, 0.973 and 0.998 for Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ , respectively.

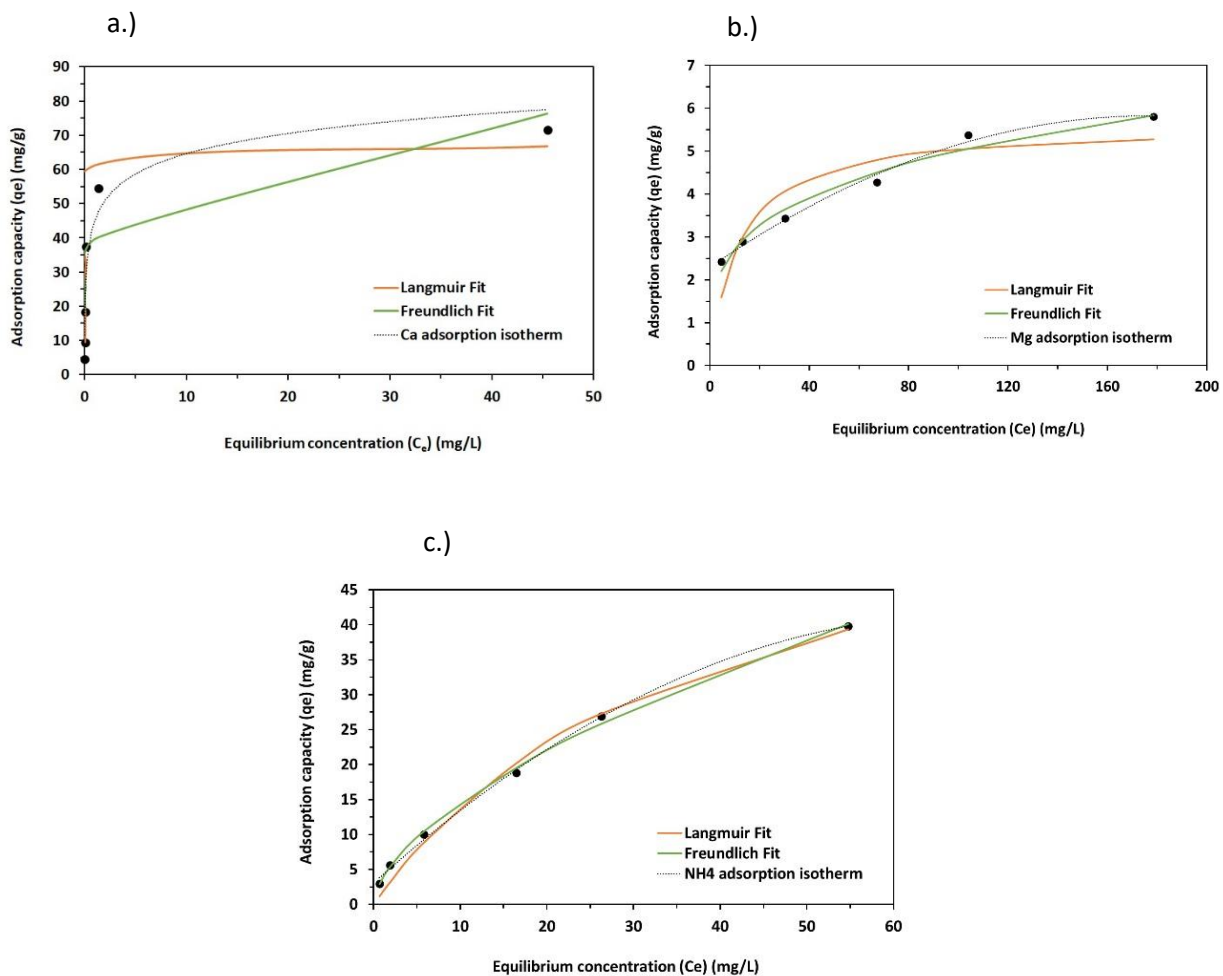


Figure 4.3 Adsorption isotherms of Ca^{2+} (a.), Mg^{2+} (b.) and NH_4^+ (c.) (sorption conditions: zeolite concentration = 2.0 g/L, $T = 20^\circ\text{C}$, neutral pH, agitation = 250 rpm, time = 24 h)

Based on these results, the two models well described the adsorption phenomenon for NH_4^+ . However, the Freundlich model was more suitable for NH_4^+ , while also fitting quite well for Mg^{2+} . Besides, the Langmuir model fits well for Ca^{2+} , suggesting that Ca^{2+} undergoes monolayer adsorption on individual binding sites of the zeolites, while Freundlich isotherm assumes that adsorption takes place on a heterogeneous surface. The results obtained through linear regression were generally comparable to those obtained through non-linear regression, suggesting consistency in the modeling approach. However, in the case of Mg^{2+} using the Langmuir model, the linear regression reached slightly higher ($R^2 = 0.954$) values compared to non-linear regression ($R^2 = 0.809$). Maximum adsorption capacities were 66.9 mg Ca^{2+} /g, 5.63 mg Mg^{2+} /g, and 66.4 mg NH_4^+ /g, which are quite similar to those observed for the sorption of NH_4^+ onto a zeolite A synthesized from REE tailing (36.7 mg/g) (Cheng *et al.*, 2024). For all three elements, the R_L values were comprised between 0 and 1, indicating favorable adsorption under the conditions tested (Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017; Foo & Hameed, 2010; Seyhi *et al.*, 2011; Wang & Guo, 2020; Zheng *et al.*, 2008).

The Freundlich constant (K_f) and the heterogeneity factor (n) calculated from the non-linear and linear regressions showed quite similar slopes (n) and intercept (K_f) of the linear plot. The Freundlich equation assumes the presence of multiple types of sorption sites operating simultaneously, with each site featuring a distinct sorption free energy (Khajvand *et al.*, 2023; Seyhi *et al.*, 2011). A Freundlich constant n value greater than 1 suggests that the sorbates are bound with weaker free energies, while a n value lower than 1 indicates that the free energy can be enhanced, indicating that a higher amount of element of interest can be sorbed on the sorbent (Khajvand *et al.*, 2023; Seyhi *et al.*, 2011). In our case, for Ca^{2+} , Mg^{2+} , and NH_4^+ , n values were greater than 1, indicating that these elements were bound to the produced zeolite with weaker free energies.

Table 4.2 Langmuir and Freundlich parameter for Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ removal from synthetic effluents using the produced Na-P1 zeolite

Elements	Langmuir				Freundlich		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_f	n	R^2
Non-linear							
Ca^{2+}	66.9	8.25	0.001	0.959	37.8	5.56	0.805
Mg^{2+}	5.63	0.08	0.06	0.809	1.47	3.85	0.973
NH_4^+	66.4	0.03	0.14	0.987	3.64	1.69	0.998
Linear							
Ca^{2+}	95.2	3.38	0.001	0.963	33.3	3.88	0.845
Mg^{2+}	6.67	0.03	0.14	0.954	1.57	4.00	0.972
NH_4^+	51.0	0.04	0.11	0.989	3.73	1.69	0.998

Even though the parameters obtained from non-linear and linear regressions for both the Langmuir and Freundlich models may appear nearly identical, opting for non-linear regression which is still recommended for more precise calculations of model parameters ([Wang & Guo, 2020](#)). Linearization is a useful tool for visually assessing the range of data where a model aligns well with experimental results (e.g., equilibrium curves involving multilayer adsorption). However, it should not be solely relied upon to conclude about the adjustment of or obtaining the model parameters ([Bonilla-Petriciolet *et al.*, 2017](#)). Most published papers have traditionally relied on the linear regression method for estimating model parameters ([Foo & Hameed, 2010](#)). While this method is straightforward and easy to use, it comes with limitations. Linearizing the adsorption models can alter the independent and dependent variables and introduce errors. Consequently, the estimation of model parameters may become inaccurate and biased ([Foo & Hameed, 2010](#); [Wang & Guo, 2020](#)).

The effect of retention time on the removal efficiencies of each element (Ca^{2+} , Mg^{2+} , and NH_4^+) using produced zeolite has been evaluated to determine their sorption kinetics (Figure 4.4). Results indicated that Ca^{2+} removal reached 100 % for low initial concentrations of 10, 20, and 40 mg/L within just a few minutes of contact, suggesting a fast initial sorption rate likely due to the abundance of free surface sites

on the zeolite. This result confirms the finding that Ca^{2+} adsorption aligns with the H curve, which indicates that at lower concentrations, the remaining amount of the element is non-measurable, and the zeolite has a high affinity to Ca^{2+} at low concentrations. However, for higher concentrations such as 80 mg/L, complete removal was achieved after 370 min, and for 120 mg/L, it took 24 h. Yet, for concentrations exceeding 120 mg/L, such as 200 mg/L, even after 24 h, the removal percentage did not reach 100 %. Even though the adsorption equilibrium for higher concentration (200 mg/L) had not been achieved, we opted not to extend the experiments beyond 24 h due to practical considerations. At an industrial scale, where the efficiency of adsorption processes is crucial, striking a balance between efficiency and time is imperative.

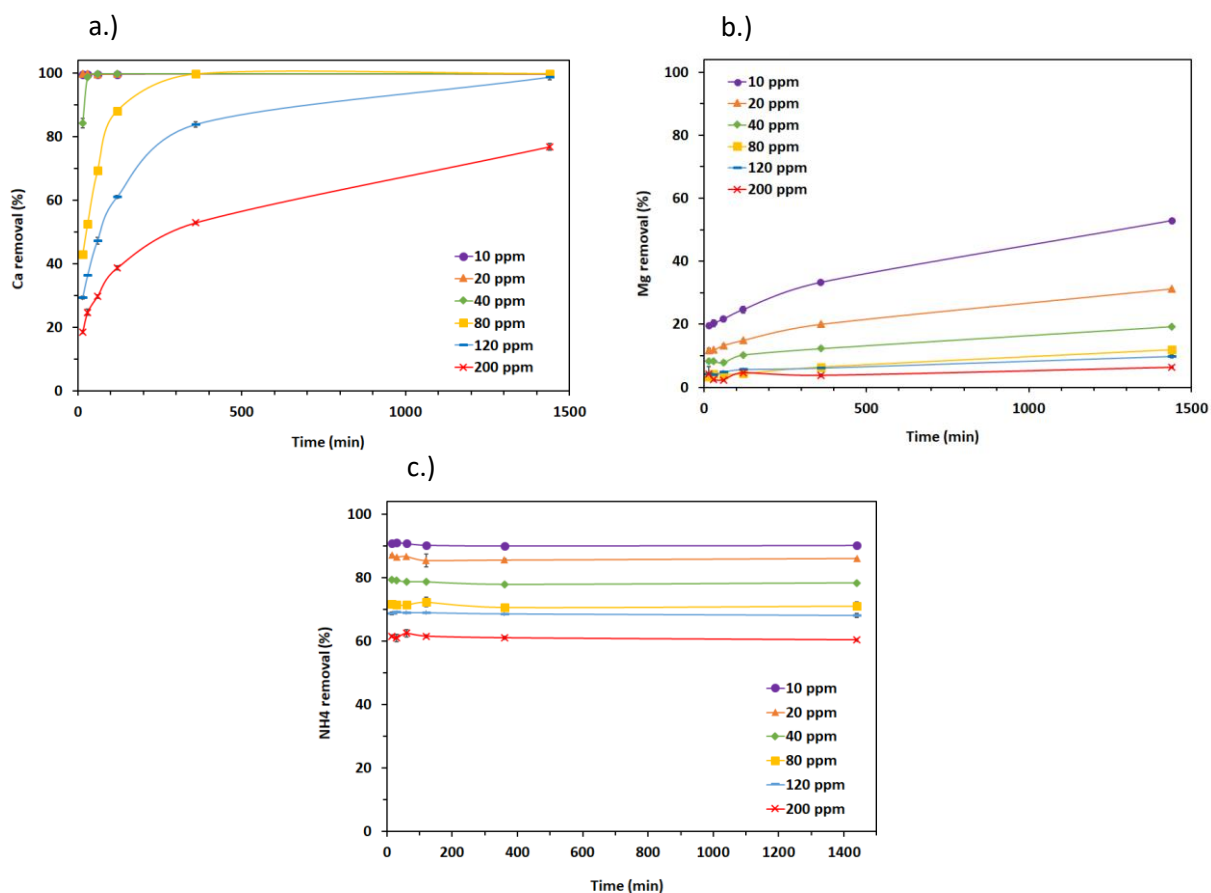


Figure 4.4 Adsorption kinetics of Ca^{2+} (a.), Mg^{2+} (b.) and NH_4^+ (c.) on produced NaP zeolite (sorption conditions: zeolite concentration = 2.0 g/L, $T = 20^\circ\text{C}$, neutral pH, agitation = 250 rpm)

For NH_4^+ , the removal percentage reached 80-90 % for lower concentrations (40 mg/L and below) within just a few minutes (15 min) (Figure 4.4c), indicating that the equilibrium was quickly attained. Similarly, for concentrations of 80, 120, and 200 mg/L, equilibrium was achieved within the first 15 min, but with removal efficiencies ranging from 60 to 70 %. This finding is particularly intriguing as it suggests that NH_4^+ reaches equilibrium rapidly, even at higher concentrations, unlike Ca^{2+} , which takes longer to reach equilibrium, especially at higher concentrations. This can be explained by the fact that the Ca^{2+} are larger compounds and have a higher charge compared to NH_4^+ . The larger size and higher charge of Ca^{2+} may result in slower diffusion to the sorbent surface, particularly at higher concentrations where the competition for available sites is more important.

At concentrations exceeding 80 mg/L, the efficiency of Mg^{2+} removal using zeolite was notably deficient, remaining below 10 % even after several minutes, and this inefficiency persisted despite prolonged contact times of up to 24 h. This suggests that the zeolite failed to efficiently remove magnesium, even with extended exposure periods. However, at very low initial concentrations of Mg^{2+} , a removal efficiency of 53 % was observed after 24 h of contact. In contrast to the trend observed at higher concentrations, the removal efficiency increased over time at lower concentrations. For instance, at 10 mg/L, the removal efficiency was initially of 20 %, but it exceeded 50 % after 24 h of contact time.

Adsorption kinetics offer valuable insights into the sorption process mechanism for the removal of the elements of interest. Evaluating the sorption rate entails modeling the kinetic data using the pseudo-first order and pseudo-second order equations. The kinetic adsorption data for Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ are summarized in [Table 4.3](#).

Table 4.3 Pseudo-first order and pseudo second order model parameters for the removal of Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ using the produced Na-P1 zeolite

Ions	Initial conc. (mg/L)	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
		q_{ecal} (mg/g)	$K_{p1}(\text{min}^{-1})$	R^2	q_{ecal} (mg/g)	$K_{p2}(\text{min}^{-1})$	R^2
Ca^{2+}	10	4.475	1.596	0.999	4.492	1.251	0.999
	20	9.242	1.566	0.999	9.242	129.7	0.999
	40	18.34	0.121	0.999	18.71	0.020	0.994
	80	36.00	0.027	0.971	38.73	0.001	0.993
	120	49.54	0.013	0.936	54.46	0.0003	0.979
	200	61.31	0.009	0.877	69.22	0.0002	0.943
Mg^{2+}	10	1.888	0.014	0.705	2.10	0.009	0.802
	20	2.271	0.014	0.725	2.52	0.008	0.834
	40	2.549	0.022	0.683	2.83	0.001	0.802
	80	3.846	0.005	0.694	4.00	0.002	0.792
	120	3.966	0.026	0.730	4.44	0.007	0.827
	200	4.710	0.016	0.825	5.25	0.004	0.881
NH_4^+	10	3.013	10.81	0.999	3.013	2,590	0.999
	20	5.650	10.62	0.999	5.650	6,401	0.999
	40	10.13	4.57	0.999	10.13	10,260	0.999
	80	19.09	19.41	0.999	19.09	7,072	0.999
	120	26.99	4.75	0.999	26.99	5,171	0.999
	200	40.48	5.06	0.999	40.48	6,522	0.999

For low concentrations of 10, 20 and 40 mg Ca^{2+} /L, the R^2 values for the pseudo-first order and pseudo-second order models are 0.99, indicating a good fit for both kinetic models. In addition, equilibrium sorption capacities are 4.5, 9.2 and 18.3 mg/g for 10, 20 and 40 mg/L, respectively. However, a high correlation was obtained for the pseudo-second order ($R^2 > 0.942$) for higher concentrations of 80, 120 and 200 mg Ca^{2+} /L. The results indicated that the pseudo-second-order model is more appropriate for describing Ca^{2+} sorption at concentrations above 80 mg/L, suggesting that Ca^{2+} sorption on zeolite is primarily chemisorption (Liu et al., 2022). The pseudo-second order showed a better match to Mg^{2+} sorption processes ($R^2 > 0.8$). However, the equilibrium adsorption capacity at higher initial concentrations remained very low, not exceeding 5 mg/g. For the NH_4^+ ion, a R^2 value of 0.999 was observed for both models for all initial concentrations, indicating a good fit for both the pseudo-first order and pseudo-second order models.

4.7.3 Removal of hardness of tap water

Based on previous results showing promising efficiencies of produced zeolite to remove Ca^{2+} , additional experiments have been conducted to evaluate their performances to remove hardness from Ca- and Mg-spiked tap water. Depending on the concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} expressed in calcium carbonate (CaCO_3), drinking water can be classified into soft water, $x < 60$ mg/L; moderately hard water, $60 < x < 120$ mg/L; hard water, $120 < x < 180$ mg/L; very hard water $x > 180$ mg/L (Gouvernement du Canada, 2009; USGS, 2018). Water hardness removal tests were conducted based on Ca^{2+} sorption kinetics results ($t = 60$ min), as previous results showed that Mg^{2+} sorption on the produced zeolite was ineffective. The application of this zeolite considerably attenuated the water's hardness, reducing it to 63 mg CaCO_3 /L at cold and ambient temperature, transforming very hard water into soft water (Table 4.4). Furthermore, at higher temperatures, water hardness was reduced to less than 18 mg CaCO_3 /L.

Table 4.4 Water hardness removal after 1 h of contact at different temperatures using the produced Na-P1 zeolite (sorption conditions: zeolite concentration = 10 g/L, pH = 7.5, agitation = 250 rpm)

	Initial conc. (mg/L)	Final concentration (mg/L)			
		10 ± 2 °C	20 ± 2 °C	38 ± 2 °C	58 ± 2 °C
Ca	100	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Mg	20	15.6 ± 0.1	15.4 ± 0.2	12.0 ± 0.4	3.95 ± 0.11
CaCO ₃	322	63.8 ± 0.2	63.1 ± 0.7	49.0 ± 2.0	16.2 ± 0.5
CaCO ₃ (Zeolite A)	322	< 0.06	< 0.06	< 0.06	< 0.06

These results demonstrated that Na-P1 zeolite derived from aluminosilicate residues can be used as an effective insoluble ion exchange agent for water hardness removal, showing similar performances for the sorption of Ca²⁺ than commercial Zeolite A, which is widely recognized as the most zeolite used for water softening (Table 4.4). However, the produced zeolite was poorly effective for the removal of Mg²⁺, as previously observed, even if the increase of temperature increased the sorption of this element. The performance of zeolite Na-P1 for Ca²⁺ sorption was comparable to that of zeolite A, regardless of the temperature fluctuations. This indicated that temperature variations have no discernible impact on Ca²⁺ removal efficiency, highlighting the potential of using zeolite Na-P1 produced from Li-depleted aluminosilicates as a suitable alternative for various industries requiring water softening solutions. In contrast to commercial zeolite A, which achieves complete removal of Mg²⁺, low Mg removal efficiencies were obtained for the produced zeolite. This disparity could be attributed to the small size of the Na-P1 zeolite and the larger size of hydrated metal ions, especially Mg²⁺, relative to the pore dimensions of Na-P1 zeolite, limiting their penetration into the zeolite's pores (Kucuk *et al.*, 2023). Consequently, the affinity of Mg²⁺ for exchange sites in zeolites is reduced, leading to a limitation of Mg²⁺ diffusion into the pore of produced zeolite (Xue *et al.*, 2014). However, the temperature played a crucial role in Mg²⁺ removal (23 % at 10-20°C vs 80 % at 60°C). This temperature-dependent enhancement in Mg²⁺ removal efficiency can be attributed to the higher kinetic energy at elevated temperatures, which decreased the hydration sphere of Mg²⁺ molecules therefore increasing their mobility, while improving the diffusion of adsorbate

molecules onto the zeolite surface and their penetration into the pores, resulting in improved Mg^{2+} sorption capacity (Xue *et al.*, 2014).

4.7.4 Adsorption of metals and REE

The removal efficiencies and sorption capacities for Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and REEs were determined at different initial concentrations (10, 20, 40, 80, 120, and 200 mg/L), while maintaining the following conditions constant: adsorbent concentration = 2.0 g/L, solution pH = 4.0 and contact time = 24 h (Figure 4.5). The zeolite demonstrated a strong affinity for Cu^{2+} and Cr^{3+} , achieving up to 70 % removal efficiency at low concentrations of 10 mg/L (Figure 4.5a). However, as the concentration of these ions increased, the removal efficiencies declined to less than 40 % (37 % for Cu^{2+} and 40 % for Cr^{3+}) at 200 mg/L. A similar trend was observed for Ce^{3+} (REE), where high removal efficiencies of over 90 % at lower concentrations decreased to 64 % at concentrations above 80 mg/L (Figure 4.5c).

For Mn^{2+} and Zn^{2+} , the removal efficiencies were relatively low, ranging from 34-40 % at low concentrations and further decreasing to 10-17 % at higher concentrations. In the cases of Ni^{2+} , Co^{2+} , and other REEs such as Nd^{3+} , Dy^{3+} , and Yb^{3+} , removal efficiencies were consistently low, not exceeding 20 % for metals and 10 % for REEs, across all tested concentrations, except for Ce^{3+} . This indicates that the zeolite does not exhibit a strong affinity for Ni^{2+} , Co^{2+} and RREs, except for Ce^{3+} .

The efficiencies of removing Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} and REE decreased as the initial concentration of elements increased. This suggests that the availability of adsorption sites on the zeolite decreases as the concentration of ions in the solution increases (Chen *et al.*, 2021).

Control experiments, performed without zeolite (results not showed), indicated that the diminution of metal ion and REE concentration can be attributed to ion exchange by zeolite rather than precipitation.

As illustrated in the Figure 4.5b and Figure 4.5d, the sorption capacity of each element increased as the initial concentration of the targeted element increased. This trend is explained by the fact that when the initial concentration of the ions to be adsorbed is higher, there are more ions in the solution that can interact with the surface of the zeolite. This creates a stronger driving force for mass transfer (Chen *et al.*, 2021; Mosai & Tutu, 2021; Velarde *et al.*, 2024), leading to an increase in the amount of the element adsorbed onto the adsorbent surface. Therefore, higher adsorption capacities can be achieved when the initial concentration is elevated (Pu *et al.*, 2020).

For instance, the adsorption capacity of Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} and Ce^{3+} increased from 2 to 44 for metals, while for Ce^{3+} , it increased from 4 to 55 mg/g as its initial concentration increased from 10 to 200 mg/L (Figure

4.5d). In the case of other metals (Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}), the sorption capacity increased from 0.3 to 17.6 mg/g. In contrast, for other rare earth elements (REEs) such as Nd^{3+} , Dy^{3+} , and Yb^{3+} , the sorption capacities were notably lower, generally remaining below 7.5 mg/g.

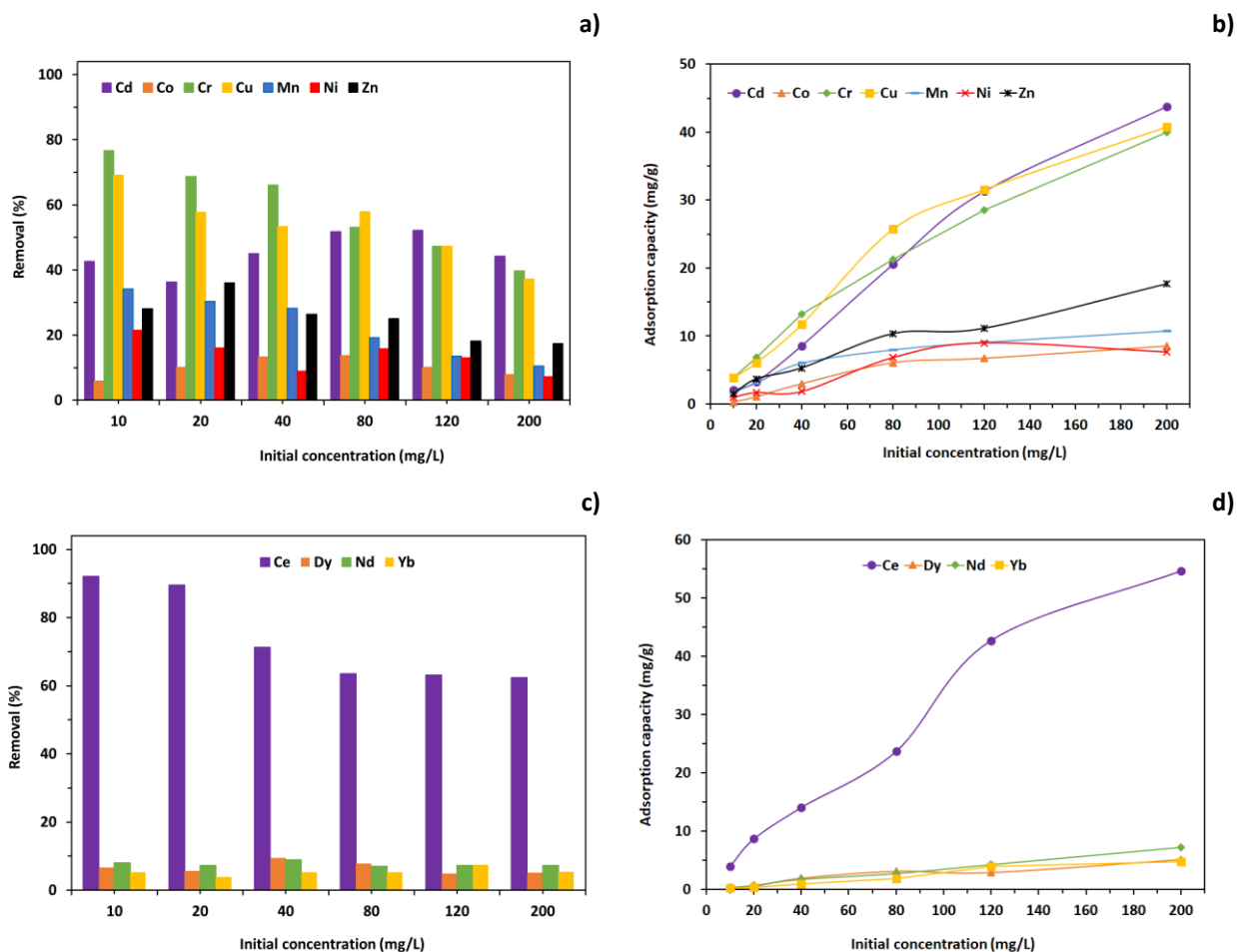


Figure 4.5 Effect of the initial concentration on the sorption of metals (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni and Zn) (a. and b.) and REE (c. and d.) on produced Na-P1 (sorption conditions: zeolite concentration = 2.0 g/L, T = 20°C, pH = 4.0, agitation = 250 rpm, time = 24 h)

Models fitting and parameters results are presented in the Figure 4.7 (form metals), Figure 4.8 (For REE) (Supplementary Material [section](#)) and Table 4.5, respectively.

Coefficient of determination (R^2) higher than 0.93 was observed for both metals and REEs in the Langmuir and Freundlich models, except for Ni^{2+} , where R^2 was 0.85 for the Langmuir model and 0.79 for the Freundlich model. Moreover, for most elements such as Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and RREs (Dy^{3+} and Yb^{3+}), the results align more closely with the Langmuir model. This suggests that the sorption behavior of these metallic ions follows a monolayer adsorption mechanism. This model assumes that adsorption occurs at specific sites on the surface of the sorbent and that each site can only accommodate one sorbate molecule. Besides, at lower initial concentrations, numerous adsorption sites on the adsorbent material remain unoccupied. As the concentration of the adsorbate increases, these sites gradually become occupied until reaching adsorption saturation (Liu & Cheng, 2024b). However, for Cr^{3+} , Zn^{2+} and REEs (Ce^{3+}), the Freundlich model provided the best fit to the experimental data, indicating that the sorption of these elements occurs on a heterogeneous surface with adsorption sites of varying affinities. However, for Nd^{3+} , the adsorption results were well-described by both the Langmuir and Freundlich isotherm models.

Table 4.5 Langmuir and Freundlich parameters for the removal of heavy metals and rare earth elements using the produced Na-P1 zeolite

Elements	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_f	n	R^2
Metals							
Cd^{2+}	138	0.004	0.56	0.973	0.873	1.184	0.961
Co^{2+}	15.4	0.006	0.45	0.968	0.255	1.479	0.935
Cr^{3+}	56.2	0.018	0.22	0.984	2.885	1.818	0.997
Cu^{2+}	60.5	0.015	0.25	0.979	2.627	1.760	0.950
Mn^{2+}	12.7	0.027	0.16	0.991	1.176	2.309	0.955
Ni^{2+}	13.2	0.010	0.33	0.850	0.457	1.760	0.790
Zn^{2+}	31.1	0.007	0.42	0.968	0.602	1.519	0.976
REE							
Ce^{3+}	209	0.005	0.50	0.968	2.232	1.317	0.979
Dy^{3+}	10.3	0.005	0.50	0.941	0.116	1.385	0.939
Nd^{3+}	32.0	0.0001	0.98	0.996	0.045	1.027	0.996
Yb^{3+}	28.1	0.001	0.83	0.952	0.041	1.062	0.948

The dimensionless separation factor (R_L) obtained from the Langmuir model signifies that the adsorption process is favorable for all elements ($R_L < 1$). A Freundlich constant n values are greater than 1 indicates that the sorbates are bound with relatively weaker free energies. However, the maximum adsorption capacities ($q_{\max}$) obtained for the different elements varied considerably. Indeed, $q_{\max}$ values of 138, 15.4, 56.2, 60.5, 12.7, 13.2, and 31.1 mg/g were obtained for Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} , respectively. While, for REE, $q_{\max}$ values reached 209, 10.3, 32.0, and 28.1 mg/g for Ce^{3+} , Dy^{3+} , Nd^{3+} and Yb^{3+} , respectively. These results indicated a sorption affinity following the order $\text{Ce}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Nd}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Yb}^{3+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Dy}^{3+}$. Similar sorption capacities have been previously reported in the literature for different types of zeolite for Cu^{2+} [56.1-248 mg/g at pH = 5-6; (Buzukashvili *et al.*, 2024; He *et al.*, 2016; Pu *et al.*, 2020)], Cd^{2+} [52.1-206 mg/g at pH = 5; (Chen *et al.*, 2021; He *et al.*, 2016; Yao *et al.*, 2024)], Cr^{3+} [49.6 mg/g; (Liu & Cheng, 2024b)], Ni^{2+} [22.2-130 mg/g at pH=5.5-6; (Buzukashvili *et al.*, 2024; He *et al.*, 2016; Liu & Cheng, 2024b)], Mn^{2+} [30.9 mg/g at pH=5; (He *et al.*, 2016)], Co^{2+} [27.3 mg/g; (Liu & Cheng, 2024b)], Zn^{2+} [177 mg/g at pH=5.5-6); (Buzukashvili *et al.*, 2024)] and Ce^{3+} [53.3-176 mg/g at pH=6; (Daulay *et al.*, 2024; Ji & Zhang, 2022)].

According to the findings, the zeolite produced using aluminosilicate residues in this study exhibited a higher adsorption capacity for Ce^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} compared to Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} and other REEs. The difference in sorption capacity with those obtained in literature can be attributed to the pH used during the experiments. The decreased removal efficiency of metal ions at lower pH levels may result from the competition between H_3O^+ ions and metal ions for sorption sites, as well as the increase in positive charge of the zeolite under acidic conditions (Chen *et al.*, 2021; He *et al.*, 2016; Yao *et al.*, 2024). Besides, the zero-charge point (pH_{pzc}) of this produced zeolite is 7.5, as shown in Figure 4.1. Thus, when the solution pH is below pH_{pzc} (pH of experiment is 4), the zeolite particles become positively charged (Sljivic *et al.*, 2009), as do the metal ions, leading to electrostatic repulsion that negatively impacts the adsorption process. Additionally, at lower pH levels, the surface functional groups of the zeolite are more likely to be protonated, leading to repulsive electrostatic interactions between the charged metal ions and the zeolite surface (Chen *et al.*, 2021; He *et al.*, 2016; Liu & Cheng, 2024a; Pu *et al.*, 2020; Yao *et al.*, 2024). Moreover, the results of Al concentration (results not presented) in the solution analyzed after the sorption tests indicated an increase in dissolved Al, highlighting a partial destruction of zeolite structure, and therefore leading to a decrease in sorption capacity (Chen *et al.*, 2021). Moreover, the observed differences might be due to the differences of the adsorbent properties and the techniques used in the experiments.

4.8 Conclusion

Zeolites produced from aluminosilicate residues resulting from lithium extraction have demonstrated their effectiveness in removing water hardness, offering a promising alternative to commercial zeolites for use in detergents. The capacity of these zeolites to reduce hardness is comparable to that of commercial zeolites, while the levels of impurities present are low. Although their magnesium adsorption capacity is inferior, the combination of these zeolites with commercial zeolites could result in a reduction in the quantity of the latter required, thereby lowering costs. Furthermore, this zeolite could be employed in industries that necessitate the use of soft water.

Furthermore, Na-P1 zeolite has demonstrated potential for utilization in a variety of environmental applications. It has the potential to contribute to sustainable waste management in mining operations and to reduce water treatment costs. Notably, its efficiency in removing ammonium within minutes is particularly beneficial for wastewater treatment. For other elements, such as metals and rare earth elements (REEs), Na-P1 has demonstrated promising adsorption capacities, especially for Ce^{3+} among the REEs, and for Cd^{2+} , Cr^{3+} and Cu^{2+} among the metals, suggesting its potential as a selective adsorbent for contaminated water treatment.

Funding

This research was funded by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada via the Collaborative Research and Development Grants program (CRDPJ/533857-2018), and the Canada Research Chairs Program (Grant 950-232194).

Credit authorship contribution statement

Fatima Ibsaine: Writing – original draft, Methodology, Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Justine Dionne:** Methodology, Investigation. **Lan Huong Tran:** Writing – review and editing, Supervision. **Lucie Coudert:** Writing – review and editing, Supervision. **Louis-César Pasquier:** Writing – review and editing, Supervision. **Jean-François Blais:** Writing – review and editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

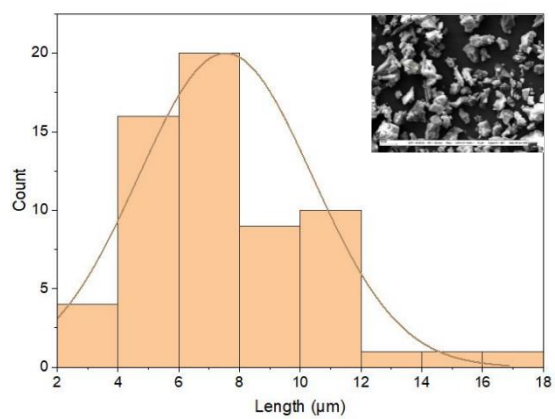
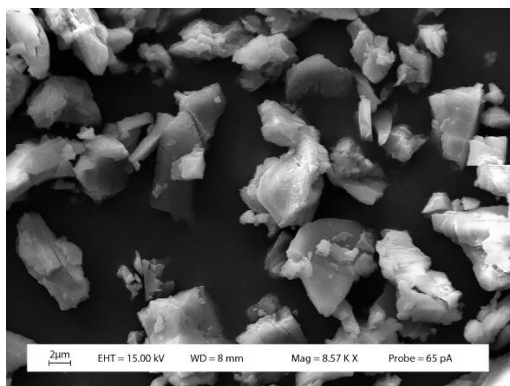
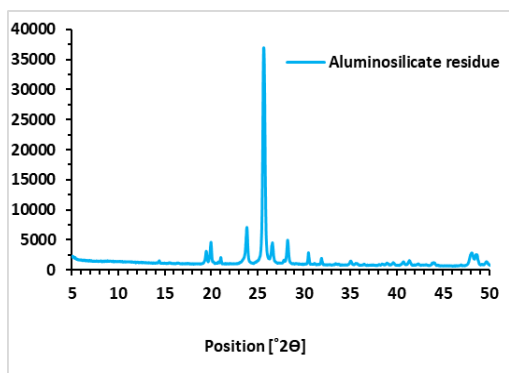
Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial.

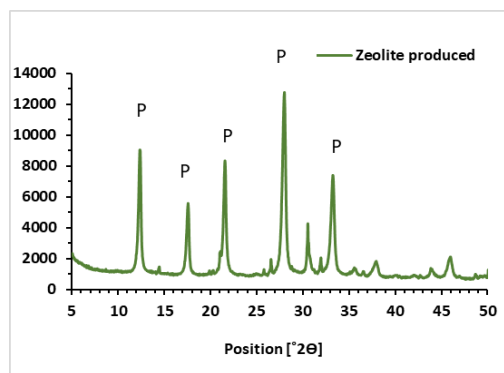
4.9 Supplementary Material

Table 4.6 Composition in major (expressed as percentage of oxides) and minor (mg/kg) element, Si/Al molar ratio and sorption capacity of aluminosilicate residues (fraction <53 μm), zeolite Na-P1 produced and commercial zeolite (A and 13X)

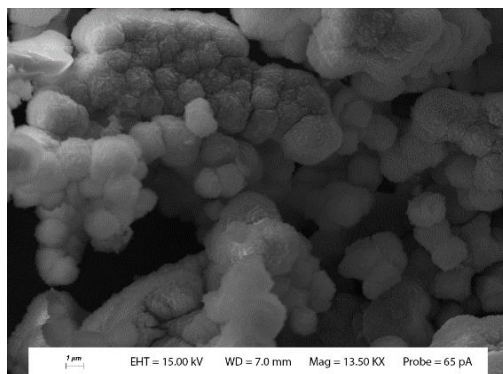
	Aluminosilicate residues	Zeolite Na-P1 produced	Certified zeolite A	Commercial zeolite 13X
Major elements (%)				
Al ₂ O ₃	29.0 $\pm$ 0.2	31.13 $\pm$ 0.07	35.9	32.8
SiO ₂	70.4 $\pm$ 0.1	50.0 $\pm$ 0.1	41.5	47.2
Fe ₂ O ₃	0.45 $\pm$ 0.02	0.78 $\pm$ 0.01	0.01	0.01
K ₂ O	0.05 $\pm$ 0.01	0.06 $\pm$ 0.01	0.005	0.12
MnO	0.01 $\pm$ 0.01	0.02 $\pm$ 0.00	< 0.0002	< 0.0002
Na ₂ O	0.13 $\pm$ 0.04	18.0 $\pm$ 0.1	22.5	19.9
CaO	0.01 $\pm$ 0.01	0.031 $\pm$ 0.002	< 0.0002	< 0.0002
MgO	0.01 $\pm$ 0.01	< 0.0001	< 0.0001	< 0.0001
Minor elements (mg/Kg)				
Cd	<6	9.8 $\pm$ 0.5	9	8
Co	<21	<21	<21	<21
Cr	20 $\pm$ 9	14 $\pm$ 3	12	10
Cu	74 $\pm$ 50	8 $\pm$ 1	<5	<5
La	<5	<5	<5	<5
Ni	<26	<26	<26	<26
Sr	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
Zn	28 $\pm$ 14	50 $\pm$ 12	50	37
Si/Al Ratio	2.06	1.36	1.06	1.32
Sorption capacity (mg Ca/g)	1.1 $\pm$ 0.5	71 $\pm$ 1	77 $\pm$ 2	76 $\pm$ 1



a

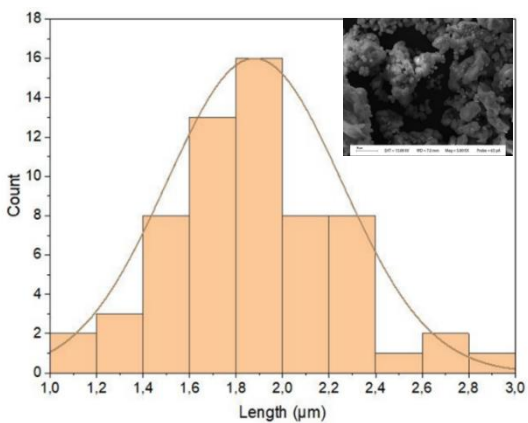


b



d

e



f

Figure 4.6 XRD patterns, scanning electron micrographs (SEM) and Particle size distribution using SEM images of: a, c, e) Aluminosilicate residues (Fraction <53 μm), b, d, f) Zeolite produced from aluminosilicate residue (Na-P1 type), respectively

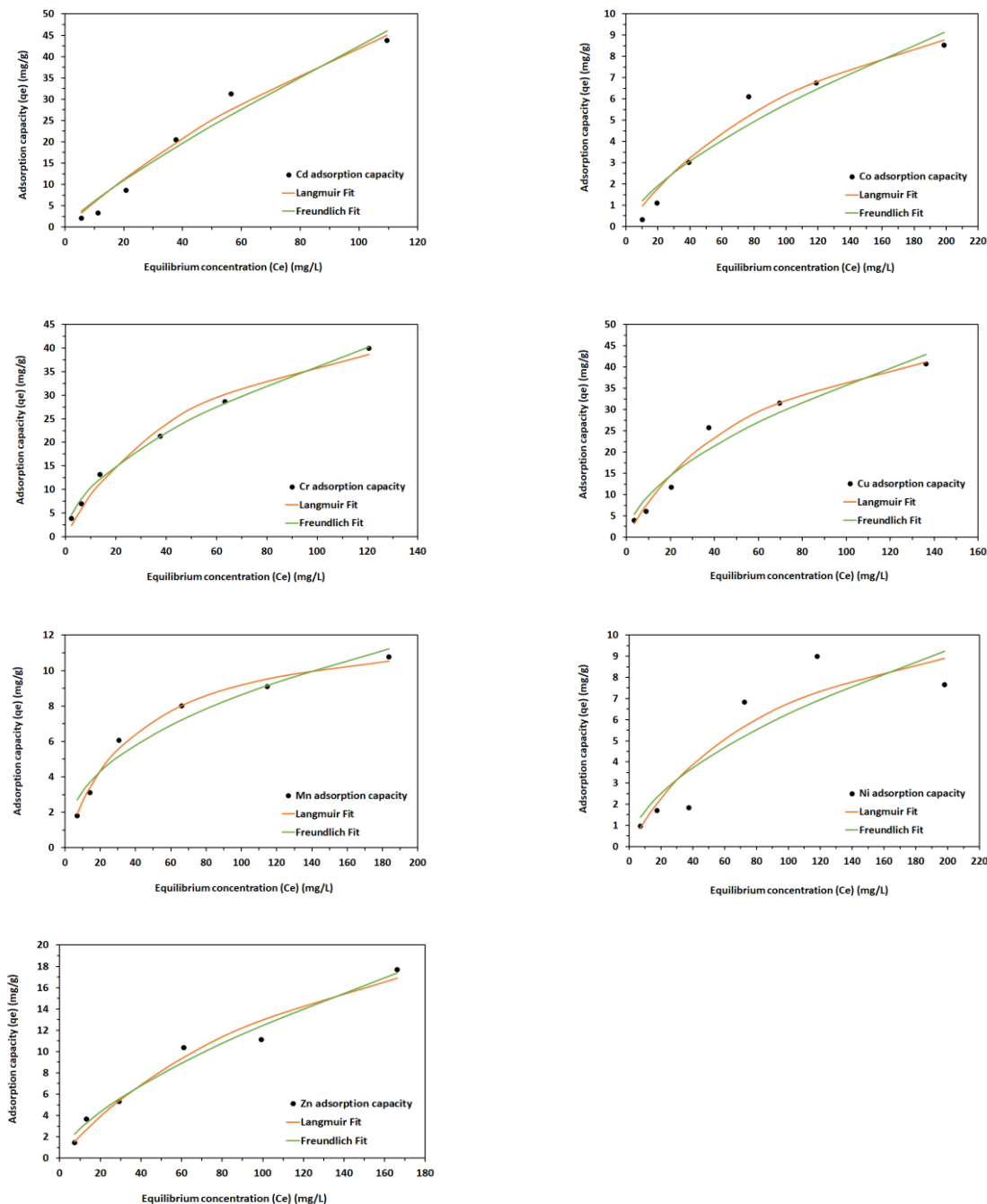


Figure 4.7 Adsorption isotherms of heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni and Zn) on the produced Na-P1 zeolite (Conditions: zeolite concentration = 2.0 g/L, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4.0$, agitation = 250 rpm, time = 24 h).

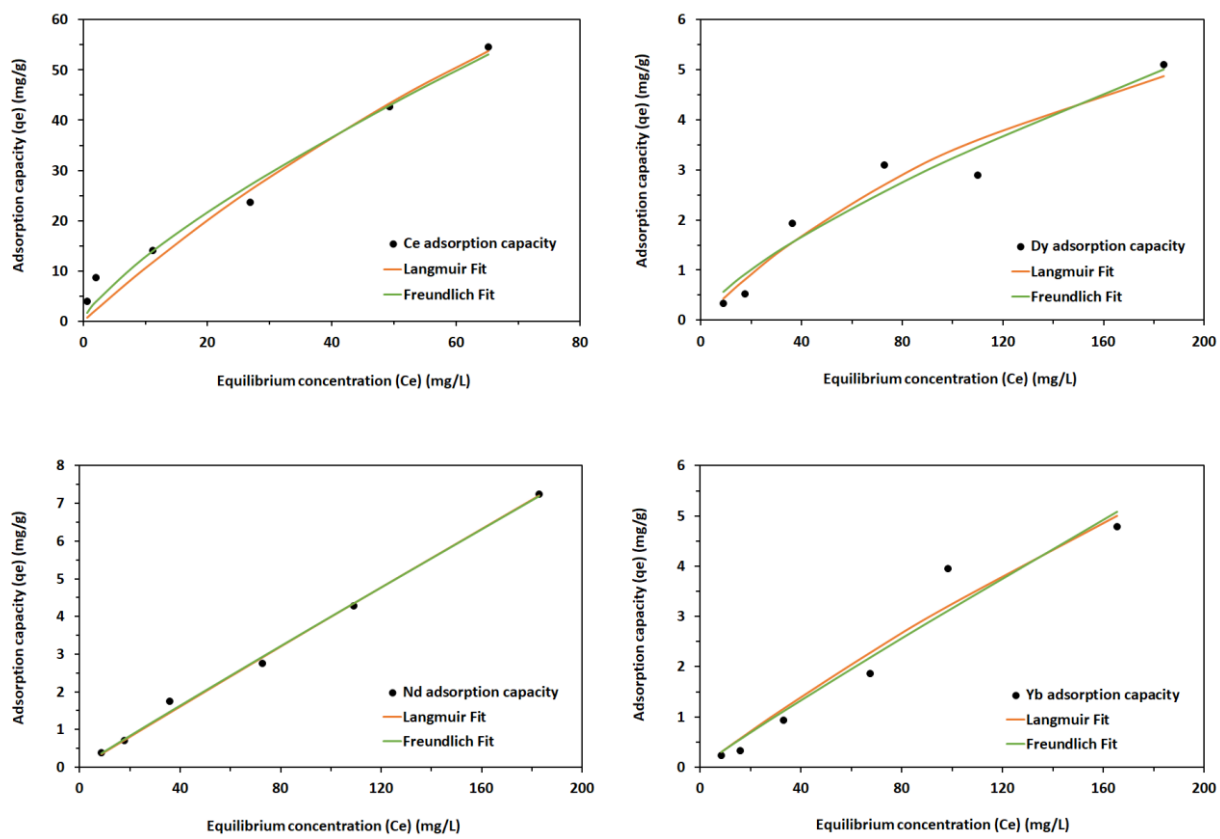


Figure 4.8 Adsorption isotherms of rare earth elements (Ce, Dy, Nd and Yb) on the produced Na-P1 zeolite (Conditions: zeolite concentration = 2.0 g/L , T = 20°C, pH = 4.0, agitation = 250 rpm, time = 24 h).

PARTIE III. DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION

5 RÉSULTATS ET DISCUSSION GÉNÉRALE

Cette section présente les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse ainsi que leur analyse critique. Dans un premier temps, les résultats relatifs aux méthodes de synthèse des zéolites à faible ratio Si/Al, produites à partir des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium sont discutés. Une analyse est également menée sur l'effet de différents paramètres sur la capacité de sorption des zéolites. Ensuite, la deuxième partie porte sur la mise à l'échelle du procédé de synthèse des zéolites, avec une étude de l'effet de l'agitation pendant l'étape de vieillissement sur les propriétés des zéolites. Les caractéristiques des zéolites obtenues à grande échelle sont comparées à celles produites en laboratoire, afin d'évaluer la robustesse du procédé. Par la suite, un bilan massique détaillé du procédé de synthèse est présenté, suivi de l'étude technico-économique, permettant d'évaluer la faisabilité industrielle du procédé. Enfin, la dernière partie expose les résultats des tests d'application, en évaluant la capacité de sorption des zéolites pour différentes applications, notamment : la réduction de la dureté de l'eau (Ca^{2+} et Mg^{2+}), l'enlèvement de NH_4^+ , certains métaux et éléments terres rares des eaux contaminées.

5.1 Méthode de synthèse de zéolite à partir des résidus d'aluminosilicates provenant de NLI issus de l'extraction de lithium à partir de spodumène

Cette première sous-partie synthétise les résultats du premier article qui présente le procédé proposé de synthèse de zéolite ainsi que la caractérisation des résidus d'aluminosilicate et les zéolites produites.

5.1.1 Caractérisation physico-chimique et minéralogique des résidus d'aluminosilicates

Les résidus d'aluminosilicates provenant de NLI issus de l'extraction de lithium à partir de spodumène et utilisés dans le cadre des présents travaux, se distinguent par leur répartition granulométrique, avec une prédominance de plus de 56 % des particules ayant une taille inférieure à 53 μm . Cependant, pour les fractions supérieures (> 500 μm , 250-500 μm , 106-250 μm , 75-106 μm , 53-75 μm), les pourcentages sont entre 5,6 % (53-75 μm) et 12,3 % (> 500 μm) (Tableau 5.1). De plus, la taille médiane (D_{50}) des résidus d'aluminosilicates est de 21,5 μm , tandis que D_{10} = 4,9 μm et D_{90} = 264 μm .

Tableau 5.1 Concentrations en éléments majeurs (exprimés sous forme d'oxydes en %) et mineurs (mg/kg) ainsi que rapport molaire Si/Al des résidus d'aluminosilicates

Paramètres	Résidus d'aluminosilicates	Fraction granulométrique					
		> 500 µm	250-500 µm	106-250 µm	75-106 µm	53-75 µm	< 53 µm
Poids (%)	100	12,3 ± 0,6	8,1 ± 0,2	11,9 ± 0,8	6,0 ± 1,0	5,6 ± 0,6	56,0 ± 1,0
Éléments majeurs (%)							
Al ₂ O ₃	24,6 ± 0,6	8,9 ± 0,6	13,0 ± 0,2	19,3 ± 0,4	24,1 ± 0,6	27,3 ± 0,1	29,0 ± 0,2
SiO ₂	74,0 ± 0,7	88,0 ± 0,6	83,7 ± 0,2	78,4 ± 0,5	74,3 ± 0,6	71,4 ± 0,1	70,4 ± 0,1
Fe ₂ O ₃	0,40 ± 0,10	0,83 ± 0,03	0,61 ± 0,02	0,42 ± 0,05	0,44 ± 0,04	0,45 ± 0,03	0,45 ± 0,02
K ₂ O	0,30 ± 0,10	0,73 ± 0,03	0,74 ± 0,03	0,39 ± 0,04	0,26 ± 0,03	0,19 ± 0,02	0,05 ± 0,01
MnO	0,01 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,01
Na ₂ O	0,70 ± 0,02	0,72 ± 0,03	1,56 ± 0,01	1,20 ± 0,10	0,70 ± 0,10	0,45 ± 0,03	0,13 ± 0,04
CaO	0,04 ± 0,01	0,40 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,10 ± 0,01	0,01 ± 0,01
MgO	0,03 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,01 ± 0,01
Éléments mineurs (mg/kg)							
Cr	15 ± 3	273 ± 26	282 ± 17	24 ± 9	24 ± 8	23 ± 3	20 ± 9
Cu	< 5	< 5	< 5	24 ± 15	< 5	36 ± 17	74 ± 50
Li	5 000	2 900	4 000	8 200	10 600	11 600	3 400
Sr	< 0,2	4 ± 1	3 ± 1	0,9 ± 0,4	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Ti	< 4	129 ± 34	15 ± 13	27 ± 38	32 ± 18	< 4	< 4
Zn	16 ± 5	152 ± 60	174 ± 8	169 ± 12	66 ± 28	61 ± 17	28 ± 14
Ratio Si/Al	2,55	8,37	5,46	3,45	2,61	2,22	2,06

Le Tableau 5.1 présente également les proportions de SiO_2 , Al_2O_3 et autres oxydes pour les différentes fractions, ainsi que les éléments mineurs et le ratio Si/Al correspondant. Les résidus d'aluminosilicates bruts (non tamisés) se composent principalement des éléments suivants, exprimés sous forme d'oxydes : l'oxyde de silicium (SiO_2 – 74,0 %) et l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3 – 24,6 %) avec un ratio Si/Al de 2,55. Cependant, le fer (Fe_2O_3), le potassium (K_2O), le manganèse (MnO), le sodium (Na_2O), le calcium (CaO) et le magnésium (MgO) se trouvent en quantités faibles comprise entre 0,01 et 0,7 %. Les éléments mineurs, exprimés en mg/kg, comme le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le strontium (Sr), le titane (Ti) et le zinc (Zn) sont présents également en très faibles concentrations, inférieures à 16 mg/kg.

Dans les fractions $> 53 \mu\text{m}$, le pourcentage en SiO_2 varie de 71,4 (53-75 μm) à 88,0 % ($> 500 \mu\text{m}$), dépassant ainsi celui mesuré (70,4 %) dans la fraction $< 53 \mu\text{m}$. De plus, le pourcentage de SiO_2 augmente à mesure que la taille des particules diminue. En revanche, Le pourcentage en Al_2O_3 (29 %) dans la fraction $< 53 \mu\text{m}$ est plus élevé par rapport aux autres fractions supérieures à 53 μm , avec seulement 8,9 % (pour la fraction $> 500 \mu\text{m}$). Ainsi, ces résultats ont permis de déterminer le ratio Si/Al dans chaque fraction, allant de 2,06 (dans la fraction $< 53 \mu\text{m}$) jusqu'à 8,37 (dans la fraction $> 500 \mu\text{m}$). Les autres éléments (Fe_2O_3 , K_2O , MnO , Na_2O , CaO et MgO) et les éléments mineurs sont présents en faibles teneurs. Cela suggère que les résidus d'aluminosilicates contiennent des quantités peu significatives d'impuretés potentielles, ce qui est avantageux pour leur utilisation dans la synthèse de zéolites. Ainsi, en conclusion, la fraction $< 53 \mu\text{m}$ se distingue par sa plus faible teneur en contaminants par rapport aux autres fractions. Ainsi, 56 % des particules ont une taille inférieure à 53 μm . De plus, son rapport molaire Si/Al de 2/1 se rapproche le plus, par rapport aux autres fractions, de celui mesuré dans les zéolites à faible ratio Si/Al, telles que la zéolite commerciale 13X (1,32/1), utilisé comme référence dans cette étude pour ses propriétés d'adsorption remarquables (comme mentionné dans la revue de littérature). Ces caractéristiques font de la fraction fine ($< 53 \mu\text{m}$) le choix le mieux adapté pour la synthèse de zéolite à faible ratio Si/Al (comme le type NaX ou Na-P1).

Plusieurs travaux ont démontré que les résidus issus de l'extraction du lithium provenant de différentes sources peuvent être efficacement convertis en zéolites (comme mentionnée dans la [section 1.2.6.2](#)). Par exemple, [Outram et al. \(2023\)](#) ont analysé les résidus du lithium fournis par Neometals Ltd (Australie), qui contenait des teneurs inférieures de SiO_2 (61,7 %) et de Al_2O_3 (23,5 %) par rapport aux résidus NLI, avec un rapport molaire Si/Al de 2,23/1. Ces résidus ont été utilisés avec succès pour synthétiser la zéolite NaX, après ajustement du rapport Si/Al à 2/1 ([Outram et al., 2023](#)). Notamment, le ratio Si/Al de résidus de NLI, sans ajustement, est déjà similaire à ce ratio, soulignant leur potentiel pour la synthèse de zéolites à

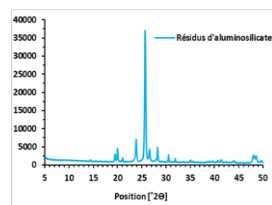
faible ratio Si/Al ($<2/1$). De plus, [Pu et al. \(2020\)](#) ont étudié des résidus du lithium provenant d'une entreprise de production de carbonate de lithium dans la province du Sichuan (Chine), composés de Si (22 %), Al (9,5 %), Ca (3,6 %), S (3,6 %), Fe (0,7 %), K (0,3 %) et Li (0,4 %). Bien que ces résidus contiennent davantage d'autres oxydes que le sous-produit de NLI, ils ont été utilisés pour synthétiser avec succès une zéolite NaP, démontrant une excellente capacité d'adsorption du cuivre ([Pu et al., 2020](#)). Ces travaux soulignent le potentiel des résidus du lithium comme source pour la production des zéolites à faible ratio Si/Al.

Le diffractogramme des résidus d'aluminosilicates (Figure 5.1) présente un pic principal à $2\theta = 25,7^\circ$, correspondant à une structure de HAlSi_2O_6 similaire à β -spodumène ([Salakjani et al., 2019](#)). Cette observation concorde avec le processus d'extraction du lithium à partir du spodumène, qui implique la substitution des atomes du lithium par des atomes d'hydrogène lors de l'étape de cuisson acide. La fraction fine ($< 53 \mu\text{m}$) des résidus d'aluminosilicates est composée de particules fracturées ayant une forme amorphe (Figure 5.1). Cette forme fracturée de la fraction fine est probablement attribuable à l'étape de calcination utilisée pour convertir le α -spodumène réfractaire en une forme moins réfractaire, le β -spodumène, avant l'extraction du lithium. De plus, l'analyse granulométrique effectuée sur la fraction $< 53 \mu\text{m}$ des résidus d'aluminosilicates a montré que la taille médiane (D_{50}) des particules est d'environ $10,4 \mu\text{m}$, avec $D_{10} = 3,5 \mu\text{m}$ et $D_{90} = 43,9 \mu\text{m}$, ce qui correspond à une surface spécifique de $5,6 \text{ m}^2/\text{g}$. Par ailleurs, d'après les images obtenues par MEB, la taille des particules (fraction $< 53 \mu\text{m}$) varie entre 2 et $18 \mu\text{m}$. La différence de taille observée entre les valeurs obtenues par analyse laser et celles obtenues par MEB indique que l'analyse laser mesure principalement la taille des agglomérats plutôt que celle des particules individuelles.

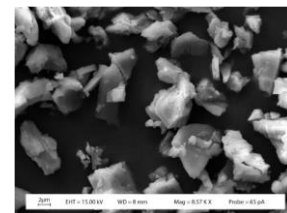
Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX)

Micrographies électroniques à balayage (MEB)

Avant synthèse : Résidus d'aluminosilicates

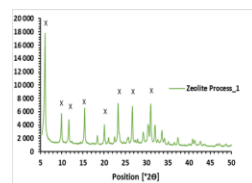


Conversion
des résidus
en zéolite

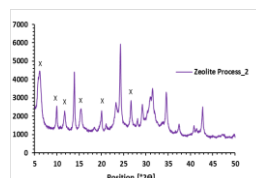


Conversion
des résidus
en zéolite

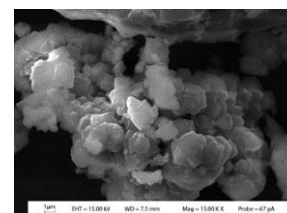
Après synthèse : Article 1 : Comparaison entre deux procédés (Procédés 1 et 2)



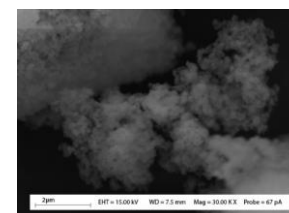
Zéolite Procédé 1



Zéolite Procédé 2



Zéolite Procédé 1



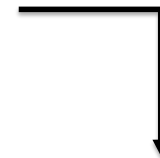
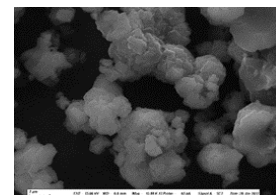
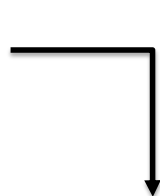
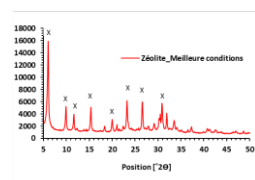
Zéolite Procédé 2

Procédé 1 choisi pour la synthèse de
zéolite

Procédé 1 choisi pour la synthèse de
zéolite

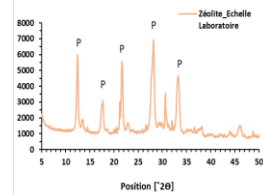
Figure 5.1

Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) et micrographies électroniques à balayage (MEB) des résidus d'aluminosilicates et des zéolites obtenues (P : zéolite Na-P1, X : zéolite NaX) (Début)

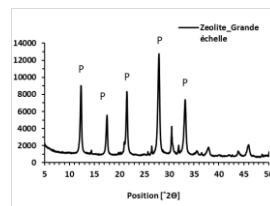


Article 2 : Mise en échelle de synthèse de zéolite

***Zéolite_échelle laboratoire** : Meilleures conditions de l'article 1 + agitation pendant le vieillissement (# vitesse)

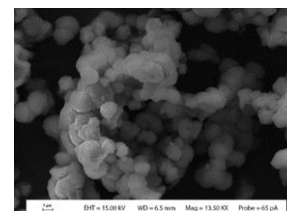


Zéolite_échelle laboratoire

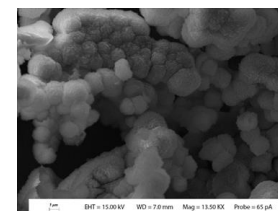


Zéolite_grande échelle

***Zéolite_grande échelle** : meilleure condition à l'échelle_laboratoire (vitesse optimale)



Zéolite_échelle laboratoire



Zéolite_grande échelle

Figure 5.1 Diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) et micrographies électroniques à balayage (MEB) des résidus d'aluminosilicates et des zéolites obtenues (P : zéolite Na-P1, X : zéolite NaX) (suite)

Le [Tableau 5.2](#) et la [Figure 5.1](#) récapitulent les caractéristiques chimiques (en % d'oxydes, éléments mineurs, et ratio Si/Al) et minéralogiques (analyses DRX et MEB) des zéolites étudiées dans les **articles 1** et **2**, incluant :

Article 1 : Caractérisation des zéolites suivantes :

- les zéolites produites par le procédé hydrothermal conventionnel (**Procédé 1**);
- les zéolites obtenues par le procédé hydrothermal assisté par fusion alcaline (**Procédé 2**);

Après étude de l'effet des différents paramètres sur leur capacités de sorption.

- la zéolite NaX obtenue dans les meilleures conditions par le **Procédé 1**, est également analysée.

En outre, Le [Tableau 5.2](#) et la [Figure 5.1](#) présentent les zéolites produites dans l'**article 2**, soit :

- la zéolite produite en laboratoire selon les meilleures conditions identifiées dans l'article 1, avec ajout d'agitation lors de l'étape de vieillissement;
- la zéolite produite à grande échelle en appliquant les meilleures conditions établies en laboratoire, incluant la vitesse d'agitation optimale.

Enfin, le [Tableau 5.2](#) inclut également la composition chimique des zéolites de référence utilisées dans les présents travaux, à savoir la zéolite A certifiée et la zéolite commerciale 13X.

Tableau 5.2 Récapitulatif des concentrations en éléments majeurs (en % d'oxydes), en éléments mineurs (mg/kg), et du ratio Si/Al des zéolites obtenues dans les articles 1 et 2 ainsi que les zéolites commerciales (A et 13X)

Fraction utilisée pour la synthèse de zéolite		Article 1 : *Procédé 1 et Procédé 2 pour synthèse de zéolite *Étudier l'effet de différents paramètres *Meilleures conditions : Zéolite NaX obtenue			Article 2 : Zéolite petite échelle : meilleures conditions de l'article 1 + agitation pendant vieillissement (# vitesse) Zéolite grande échelle : meilleure condition petite échelle (vitesse optimale)		Zéolites commerciales à faible ratio Si/Al pour comparaison	
	Résidus aluminosilicates (Fraction < 53 µm)	Zéolite Procédé 1	Zéolite Procédé 2	Zéolite NaX (meilleures conditions)	Zéolite Échelle laboratoire	Zéolite Grande échelle	Zéolite commerciale 13X	Zéolite A certifiée
Éléments majeurs (%)								
Al ₂ O ₃	29,0 ± 0,2	29,8 ± 0,1	31,2 ± 0,1	31,4 ± 0,1	31,8 ± 0,1	31,13 ± 0,07	32,8	35,9
SiO ₂	70,4 ± 0,1	51,7 ± 0,2	44,8 ± 0,2	50,4 ± 0,3	49,3 ± 0,2	50,0 ± 0,1	47,2	41,5
Fe ₂ O ₃	0,45 ± 0,02	0,63 ± 0,01	0,74 ± 0,01	0,71 ± 0,01	0,78 ± 0,00	0,78 ± 0,01	0,01	0,01
K ₂ O	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,03	0,098 ± 0,003	0,062 ± 0,002	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,12	0,005
MnO	0,01 ± 0,01	0,018 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,018 ± 0,000	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	< 0,002	< 0,0002
Na ₂ O	0,13 ± 0,04	17,8 ± 0,1	23,1 ± 0,2	17,4 ± 0,2	18,0 ± 0,1	18,0 ± 0,1	19,9	22,5
CaO	0,01 ± 0,01	< 0,0002	< 0,0002	0,035 ± 0,002	0,034 ± 0,001	0,031 ± 0,002	< 0,0002	< 0,0002
MgO	0,01 ± 0,01	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Éléments mineurs (mg/kg)								
Cr	20 ± 9	18 ± 17	8 ± 4	13 ± 1	12 ± 1	14 ± 3	10	12
Cu	74 ± 50	10 ± 4	15 ± 2	8 ± 5	10 ± 7	8 ± 1	< 5	< 5
Sr	< 0,2	5,0 ± 0,1	6,1 ± 0,1	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Ti	< 4	< 4	< 4	81 ± 2	94 ± 1	92 ± 4	77	61
Zn	28 ± 14	11 ± 2	12 ± 3	71 ± 16	63 ± 9	50 ± 12	37	50
Ratio Si/Al	2,06	1,47	1,22	1,48	1,32	1,36	1,32	1,06

5.1.2 Comparaison entre les zéolites synthétisées par les deux procédés

Le procédé hydrothermal conventionnel (**Procédé 1**) a été utilisé pour convertir les résidus d'aluminosilicates en zéolite à faible ratio Si/Al caractérisée par une bonne capacité de sorption. Selon la littérature, l'étape de fusion alcaline préalable au traitement hydrothermal est souvent employée pour améliorer les performances de synthèse des zéolites. Ainsi, des zéolites ont également été synthétisées en utilisant un procédé impliquant une fusion suivie d'un traitement hydrothermal (**Procédé 2**) afin d'évaluer l'impact de cette étape sur les propriétés des zéolites obtenues. Les détails de ces deux méthodes sont présentés dans la [section 2.6.2](#) et illustrés à la Figure 2.1. Cette section présente une caractérisation physico-chimique approfondie (composition chimique, capacité de sorption) et minéralogique (DRX, MEB) des zéolites synthétisées par ces deux procédés, en les comparant à la zéolite commerciale 13X.

5.1.2.1 Caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques

Les zéolites à faible ratio Si/Al synthétisées par le procédé hydrothermal conventionnel (**Procédé 1**) et par le procédé assisté par fusion alcaline (**Procédé 2**) présentent des similitudes en termes de composition chimique, notamment une concentration en alumine (Al_2O_3) variant entre 29,8 et 31,2 %. Cependant, des différences ont été observées dans leur concentration en silice (SiO_2). La zéolite obtenue par le procédé de fusion alcaline présente une teneur en SiO_2 plus faible (44,8 %) par rapport à celle produite par le procédé hydrothermal conventionnel (51,7 %). Cette différence est attribuée à l'étape de fusion alcaline qui favorise la solubilisation du silicium, réduisant ainsi la concentration en silice dans la zéolite finale. De plus, la diminution de la concentration en SiO_2 dans les zéolites par rapport aux résidus d'aluminosilicates initiaux (70,4 %) a abouti à un ratio Si/Al plus faible, passant de 2,06 à 1,22-1,47. Finalement, le magnésium, le calcium, le manganèse, le fer et les éléments mineurs sont présents à des faibles concentrations dans les zéolites produites à partir des résidus d'aluminosilicates par les deux méthodes, ce qui augmente leur utilisation potentielle pour le traitement de l'eau et d'autres applications en raison de leur faible concentration en contaminants (Tableau 5.2).

L'analyse DRX (Figure 5.1) révèle la présence de pics caractéristiques de la zéolite 13X (à $2\theta = 6,1, 9,9, 11,7, 15,4, 19,9, 23,3, 26,6$ et $30,9^\circ$) dans les zéolites synthétisées par les deux procédés. Cependant, les zéolites issues du procédé assisté par fusion alcaline présentent des pics moins définis et en nombre réduit par rapport à ceux obtenus avec le procédé hydrothermal conventionnel. La morphologie cristalline observée par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 5.1) montre que les zéolites synthétisées par le procédé conventionnel à une forme octaédrique bien définie. Toutefois, pour la zéolite produite

par le **Procédé 2**, la morphologie a été difficile à distinguer, même à un fort grossissement (30 kx). Cette difficulté s'explique probablement par la petite taille des particules.

5.1.2.2 Capacité de sorption et teneur en sodium

La capacité de sorption obtenue pour les zéolites produites par les deux méthodes de synthèse (conventionnelle et assistée par fusion alcaline) est nettement supérieure à celle du produit initial (60-65 mg Ca/g vs 1,1 mg Ca/g). Les deux procédés de synthèse ont significativement amélioré la capacité de sorption par rapport au produit initial [t -student = 74,7-129, vs valeur t -théorique (pour α (0,05) = 2,1-2,3]. Cependant, la capacité de sorption de la zéolite produite par le procédé assisté par fusion alcaline (65 mg Ca/g) est significativement élevée par rapport à celle du **Procédé 1** (60 mg Ca/g) avec une valeur de t -calculée de 4,99 qui est supérieure à la valeur t -théorique = 2,35 (pour α = 0,05). Cette différence peut être attribuée à la concentration plus élevée de sodium présente dans les zéolites produites par le **Procédé 2** (23 % Na₂O). Selon la littérature, le sodium joue un rôle essentiel dans le processus de nucléation et de cristallisation des zéolites (Yang et al., 2019a). Dans le cadre des présents travaux, les zéolites produites, qu'elles soient synthétisées par le procédé hydrothermal ou assisté par fusion alcaline, montrent une teneur en Na₂O variant de 17,8 à 23,1 %, ce qui est nettement supérieur à celle des résidus d'aluminosilicates initiaux (< 53 μ m - 0,13 % de Na₂O). Cette augmentation indique clairement la formation de zéolites dans les deux cas, mais souligne également que la teneur plus élevée en sodium dans le **Procédé 2** contribue à des propriétés d'échange ionique plus élevées.

5.1.2.3 Comparaison des zéolites produites avec la zéolite commerciale 13X

Lorsque les zéolites synthétisées par les deux procédés sont comparées à la zéolite commerciale 13X, plusieurs observations peuvent être faites. Tout d'abord, en termes de composition chimique (Tableau 5.2), la zéolite commerciale 13X présente un ratio Si/Al proche de 1,32/1, comparable à celui obtenu pour les zéolites produites par les deux procédés (1,22/1 – 1,47/1). L'analyse DRX (Figure 5.1) des zéolites synthétisées montre la présence des pics caractéristiques de la zéolite commerciale 13X (2θ = 6,1°, 9,9°, 11,7°, 15,4°, 19,9°, 23,3°, 26,6° et 30,9°). Cependant, les zéolites issues du procédé hydrothermal conventionnel (**Procédé 1**) présentent des pics légèrement moins intenses que ceux de la zéolite commerciale 13X, indiquant une cristallinité un peu plus faible. Pour les zéolites produites par fusion alcaline (**Procédé 2**), les pics sont moins définis et moins nombreux. Cela suggère que l'étape de fusion alcaline, bien qu'initialement efficace pour convertir les résidus en zéolite NaX, peut entraîner des modifications structurales lors d'une cristallisation prolongée (24 h), se traduisant par une présence de phase amorphe et une faible intensité des phases minérales.

En termes de morphologie cristalline (Figure 5.1), les zéolites synthétisées par le procédé hydrothermal conventionnel (**Procédé 1**) présentent une forme octaédrique similaire à celle de la zéolite commerciale 13X, avec des propriétés de sorption comparables (60 mg Ca/g contre 76 mg Ca/g pour la 13X). En revanche, la morphologie des zéolites obtenues par le procédé assisté par fusion alcaline (**Procédé 2**) n'est pas clairement identifiable, et aucune forme octaédrique caractéristique de la zéolite 13X n'a été observée. Malgré cela, les zéolites synthétisées par fusion alcaline présentent une capacité de sorption du calcium légèrement supérieure (65 mg Ca/g) à celles obtenues par le procédé hydrothermal conventionnel, bien que toujours un peu inférieure à celle de la zéolite commerciale 13X (76 mg Ca/g).

Ce résultat peut probablement être expliqué par la petite taille des particules des zéolites produites par fusion alcaline, qui favorise une meilleure capacité de sorption. Une étude antérieure a indiqué que des particules de plus petite taille sont généralement associées à une plus grande capacité de sorption des zéolites (Nazir *et al.*, 2018). La légère différence entre la capacité de sorption des zéolites synthétisées à partir des résidus d'aluminosilicates et celle de la zéolite commerciale 13X (60-65 mg Ca/g contre 76 mg Ca/g) est largement compensée par l'utilisation de résidus abondants comme matière première, au lieu de produits chimiques purs, ce qui contribue à une diminution significative des coûts de production.

5.1.3 Implication économique et choix de procédé

Le procédé hydrothermal conventionnel présente des avantages économiques intéressants pour la production de zéolites à faible ratio Si/Al (comme de type NaX) à partir des résidus d'aluminosilicates. En évitant l'étape de fusion alcaline, ce procédé permet de réduire les coûts énergétiques, tout en maintenant des propriétés de sorption satisfaisantes. Bien que le procédé assisté par fusion alcaline améliore la capacité de sorption des zéolites, il implique des coûts supplémentaires.

Ainsi, le procédé hydrothermal conventionnel se révèle être une méthode efficace et économiquement viable pour la conversion des résidus d'aluminosilicates en zéolites. De plus, la comparaison avec la zéolite commerciale 13X souligne le potentiel des zéolites synthétisées pour des applications telles que le traitement de l'eau, tout en bénéficiant de l'utilisation de résidus, ce qui réduit à la fois les coûts mais aussi de limiter les contraintes liées à leur stockage, notamment en réduisant l'espace nécessaire.

5.1.4 Évaluation de l'effet des différents paramètres sur les caractéristiques des zéolites

Une fois le procédé de synthèse des zéolites sélectionné, en l'occurrence le procédé hydrothermal conventionnel, l'étude de l'impact des différents paramètres (temps et température de vieillissement, temps de cristallisation, le rapport solide/liquide) sur les caractéristiques des zéolites, notamment leur capacité de sorption (Tableau 5.3), devenait essentielle. Cette investigation a révélé plusieurs observations significatives.

Tout d'abord, la durée de cristallisation s'est révélée être un facteur déterminant. Une augmentation notable de la capacité de sorption a été observée avec une cristallisation prolongée, passant de 29 mg Ca/g après 8 h à 56 mg Ca/g après 16 h. Cependant, au-delà de 16 h, la capacité a atteint un plateau, suggérant qu'une durée de 16 h est suffisante pour obtenir des zéolites à haute capacité de sorption. Ensuite, en ce qui concerne la durée de vieillissement (8, 16 et 24 h), ce facteur n'a pas contribué à améliorer la capacité de sorption des zéolites pour des périodes de cristallisation de 16 h et plus. De plus, pour une période de cristallisation de 16 h, des capacités de sorption similaires (variant de 56 à 57 mg Ca/g) ont été observées avec des temps de vieillissement prolongés de 8 à 24 h dans des expériences menées à la fois à 25 et 75°C. Ces résultats suggèrent qu'une période de vieillissement de 8 h s'est avérée suffisante. En revanche, en prolongeant le temps de vieillissement de 8 à 24 h (à 50°C) pour une durée de cristallisation de 8 h, la capacité de sorption des zéolites a été améliorée (évoluant de 29 à 42 mg Ca/g).

De plus, l'influence de la température de vieillissement a été examinée. Des températures de vieillissement élevées, de 25°C à 75°C, ont entraîné une augmentation notable de la capacité de sorption, variant de 27 à 56 mg Ca/g après 8 h de cristallisation. Des tendances similaires ont été observées pour des durées de cristallisation de 16 et 24 h.

Enfin, l'étude de l'effet du rapport solide/liquide (S/L) de 10 à 30 % (p/v) sur la capacité de sorption des zéolites a révélé qu'une diminution de ce rapport entraînait une amélioration de cette capacité. Notamment, la capacité de sorption de la zéolite obtenue avec un faible rapport (environ 58 mg Ca/g à 10 %) était environ deux fois supérieure à celle obtenue avec un rapport S/L élevé (environ 22,4 mg Ca/g à 30 %). Cette différence s'explique probablement par l'augmentation du volume de résidus à traiter (associée à un rapport S/L plus élevé) et par une quantité insuffisante de NaOH, ce qui entraîne une solubilisation réduite de Si et Al, réduisant ainsi la cristallinité et, par conséquent, la capacité de sorption.

Tableau 5.3 Effet des conditions opératoires du procédé hydrothermal conventionnel sur la capacité de sorption des zéolites synthétisées

Expérience	Temps de vieillissement (h)	Température de vieillissement (°C)	Temps de cristallisation (h)	Capacité de sorption (mg Ca/g)
1	16	50	16	56,5
2	16	50	16	54,7
3	16	50	16	56,6
4	16	50	16	55,5
5	16	50	16	54,9
6	16	25	8	27,0
7	8	50	8	29,3
8	24	50	8	42,7
9	16	75	8	56,0
10	24	25	16	56,0
11	8	25	16	57,4
12	24	75	16	57,4
13	8	75	16	56,2
14	16	25	24	55,7
15	8	50	24	56,2
16	24	50	24	56,7
17	16	75	24	56,2

5.1.5 Caractérisation de la zéolite offrant une meilleure capacité de sorption dans des conditions de synthèse avantageuses

5.1.5.1 Caractéristiques physico-chimiques

Les résultats de l'analyse chimique de la zéolite synthétisée dans les conditions offrant la meilleure capacité de sorption (8 h de vieillissement à 75°C, 16 h de cristallisation à 100°C, et un rapport solide/liquide de 1/10) sont présentés au Tableau 5.2. Cette analyse montre une composition principalement dominée par le silicium (50 % sous forme de SiO₂), l'aluminium (31 % sous forme de Al₂O₃) et le sodium (17,4 % sous forme de Na₂O). La forte concentration en sodium, comparée à celle des résidus initiaux (0,13 % de Na₂O), confirme la formation d'une zéolite. De plus, le ratio Si/Al de 1,48/1 est proche de celui de la zéolite commerciale 13X (1,32/1), mais inférieur à celui des résidus initiaux (2,06/1). La

présence d'éléments traces tels que le fer, le potassium et le calcium à des niveaux inférieurs à 1 % indique une faible contamination de la zéolite, ce qui est favorable pour les applications de traitement de l'eau.

5.1.5.2 Caractéristiques minéralogiques

La Figure 5.1 présente le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la zéolite produite, qui montre tous les pics caractéristiques de la zéolite commerciale 13X, suggérant une structure cristalline similaire. La disparition des pics spécifiques aux aluminosilicates ($2\theta = 25,7^\circ$) et leur remplacement par les pics typiques de la zéolite 13X confirment cette transformation. De plus, les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 5.1) révèlent une morphologie différente du matériau initial d'aluminosilicate. Bien que le MEB montre des formes géométriques, leur nature exacte (comme octaédrique par exemple) reste difficile à déterminer en raison de l'agglomération des particules. Cependant, le DRX confirme sans ambiguïté qu'il s'agit bien de la zéolite 13X, malgré l'apparence moins définie observée au MEB. Contrairement aux résidus d'aluminosilicates initiaux où aucune particule octaédrique n'a été observée.

5.1.5.3 Capacité de sorption et surface spécifique

La zéolite synthétisée affiche une capacité de sorption de 58 mg Ca/g, se rapprochant de celle de la zéolite commerciale 13X (76 mg Ca/g) et surpassant largement celle des résidus d'aluminosilicates initiaux (1,1 mg Ca/g). La surface spécifique de la zéolite produite (371 m²/g) est également nettement plus élevée que celle des résidus initiaux (5,6 m²/g), bien qu'elle reste inférieure à celle de la zéolite commerciale 13X (962 m²/g). Cette différence de surface spécifique peut s'expliquer par le fait que le processus de cristallisation a commencé à la surface des particules résiduelles non dissoutes ([Wałek et al., 2008](#)), ce qui a favorisé la formation de particules de plus grande taille. Il a été constaté que des particules de plus grande taille entraînent une surface spécifique moins élevée ([Purnomo et al., 2012](#)).

5.1.6 Conclusion critique

En conclusion, la zéolite produite dans les conditions les plus performantes (8 h de vieillissement à 75°C, 16 h de cristallisation à 100°C, et un rapport solide/liquide de 1/10) correspond bien au type NaX. Les analyses physico-chimiques et minéralogiques révèlent des caractéristiques remarquables, surpassant celles des résidus d'aluminosilicates initiaux et se comparant favorablement à la zéolite commerciale 13X.

Sa forte capacité de sorption et sa structure cristalline proche de celle de la zéolite 13X démontrent le potentiel de conversion des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium en zéolites de type NaX de qualité. Par ailleurs, des travaux antérieurs ont également montré qu'une cristallisation de 16 h

permet d'obtenir des zéolites de type X optimales à partir des résidus de bauxite (Qiang *et al.*, 2019). La synthèse de zéolite NaX à partir de cendres volantes a été jugée complète après 15 h de cristallisation à 90°C, tandis qu'aucune cristallisation, ou seulement une cristallisation limitée, n'a été observée après 3 et 7 h, respectivement (Zhang *et al.*, 2013). Néanmoins, les travaux de Chen *et al.* (2012) ont suggéré qu'une durée de cristallisation de 8 h pouvait suffire pour la synthèse de zéolite de type NaX à partir des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium (Chen *et al.*, 2012), probablement en raison de l'étape de fusion alcaline préalable appliquée, qui accélère le processus de formation.

Au final, le fait que ces zéolites soient produites à partir de résidus abondants plutôt que de produits chimiques purs suggère un potentiel de réduction des coûts d'opération et des impacts environnementaux. Ces résultats appuient donc la viabilité de ce procédé de conversion pour une utilisation future dans diverses applications industrielles et environnementales.

5.2 Mise à l'échelle de procédé de synthèse de zéolite

Après avoir démontré la possibilité de convertir les résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium en zéolite à faible ratio Si/Al (1,32/1) avec une capacité de sorption (58 mg Ca/g) comparable à celle des zéolites commerciales, ces présents travaux ont également mis en avant des défis pratiques, notamment lors de la récupération des zéolites. À l'échelle du laboratoire, l'extraction du produit final s'est avérée difficile, suggérant que ce problème pourrait s'aggraver à grande échelle. L'agitation lors de l'étape de vieillissement a ainsi été envisagée pour palier à ce problème.

Plusieurs études ont déjà souligné la nécessité de l'agitation pendant la synthèse des zéolites à grande échelle (Casci, 2005). L'agitation permet de maintenir l'homogénéité du mélange et d'assurer une température uniforme (Mainganye *et al.*, 2013), des conditions essentielles pour une production réussie. Pour cette raison, l'effet de l'agitation a été étudié lors de l'étape de vieillissement, afin d'évaluer son influence sur les propriétés des zéolites produites, telles que le type et la capacité de sorption.

Ainsi, cette deuxième partie s'est concentrée sur l'évaluation de la faisabilité du passage à grande échelle, en examinant la performance du procédé hydrothermal, le bilan de masse, et les coûts associés à la production des zéolites à partir de ces résidus. Selon les connaissances actuelles, aucune recherche n'a encore exploré la mise à l'échelle d'un procédé hydrothermal pour la production de zéolite à faible ratio Si/Al à partir de résidus du lithium, ni établi un bilan de masse ou une estimation des coûts associés.

Le passage à l'échelle de la synthèse des zéolites à partir de résidus d'aluminosilicates, de granulométrie inférieure à 53 µm, issus de l'extraction du lithium à partir du spodumène a donc été entrepris avec trois

objectifs : (i) produire suffisamment de zéolite pour réaliser le bilan de masse du procédé, (ii) évaluer la robustesse du processus proposé, en particulier avec l'intégration de l'agitation, et (iii) caractériser en détails les propriétés des zéolites obtenues (composition chimique, minéralogique, et capacité de sorption). Enfin, cette production à grande échelle ouvre la voie à l'exploration de futures applications pour la zéolite synthétisée.

5.2.1 Effet de l'agitation sur les propriétés des zéolites

Les résultats des expériences sur l'effet de l'agitation pendant l'étape de vieillissement sur les propriétés des zéolites, menée à l'échelle du laboratoire, ont démontré que l'ajout de l'agitation a conduit à une amélioration de la capacité de sorption des zéolites produites par le procédé hydrothermal conventionnel, ainsi que des modifications dans leur structure. De plus, cette étape a permis de maintenir une homogénéité de température dans le mélange, facilitant ainsi grandement la récupération de la zéolite à partir du bécher après l'étape de cristallisation, ce qui est particulièrement pertinent pour des applications de passage à l'échelle. Les sections suivantes présentent de manière détaillée l'effet de l'agitation sur la capacité de sorption et la structure des zéolites produites.

5.2.1.1 Capacités de sorption des zéolites

Les résultats présentés au Tableau 5.4 montrent l'impact de la vitesse d'agitation sur la capacité de sorption des zéolites synthétisées. À une vitesse d'agitation de 100 tr/min, la capacité de sorption a atteint 76 mg Ca/g. Lors de l'augmentation de la vitesse à 200 tr/min, une amélioration a été observée, avec une capacité de sorption atteignant 81 ± 1 mg Ca/g. Cependant, lorsque la vitesse d'agitation a été accélérée à 550 tr/min, aucun gain supplémentaire de performance n'a été observé, indiquant qu'une vitesse d'agitation au-delà de 200 tr/min n'apporte pas d'amélioration supplémentaire. En comparaison, les zéolites synthétisées sans agitation pendant l'étape de vieillissement ont montré une capacité de sorption relativement faible, atteignant seulement 58 mg Ca/g ([section 5.1.5.3](#)) ([Ibsaine et al., 2023](#)). L'introduction de l'agitation pendant l'étape de vieillissement, à des vitesses de 200 ou 550 tr/min, a permis une augmentation de 36 %, avec des capacités atteignant 80 ± 1 mg Ca/g. Cela démontre clairement que l'agitation joue un rôle important dans l'amélioration des performances des zéolites, permettant d'atteindre des propriétés similaires aux zéolites commerciales (A et 13X).

Ainsi, la vitesse d'agitation de 200 tr/min a été retenue pour la production à grande échelle. Elle permet d'atteindre des performances similaires à celles des zéolites commerciales, tout en assurant un bon équilibre entre optimisation des performances et consommation énergétique.

5.2.1.2 Caractéristique minéralogique des zéolites

L'agitation pendant l'étape de vieillissement a eu un impact significatif sur le type de zéolite synthétisée. Sans agitation, les zéolites produites présentaient une structure cristalline typique de la zéolite 13X (Ibsaine *et al.*, 2023). Cependant, l'introduction de l'agitation pendant l'étape de vieillissement (à 200 tr/min) a favorisé la formation de la zéolite NaP1, identifiable par sa morphologie caractéristique en forme de cactus ou chou (Figure 5.1) (Ali *et al.*, 2015; Lucero *et al.*, 2021), ainsi que par ses pics distincts dans les analyses de DRX (Figure 5.1) (Treacy & Higgins, 2007; Zhang *et al.*, 2020c). Ce résultat montre que l'agitation ne se limite pas à améliorer les performances de sorption, mais peut aussi modifier le type de zéolite produite (Cejka *et al.*, 2007).

Tableau 5.4 Capacité de sorption (mg Ca/g) des résidus d'aluminosilicates (Fraction < 53 µm), des zéolites produites sans et avec agitation lors de l'étape de vieillissement (100, 200, 550 tr/min) à l'échelle du laboratoire et des zéolites produites à grande échelle comparativement à la zéolite A certifiée et à la zéolite commerciale 13X

Produit	Capacité de sorption (mg Ca/g)
Résidus d'aluminosilicates	1,1 ± 0,5
Zéolite NaX (conditions efficaces) (sans agitation)	58,4 ± 0,4
Zéolite (100 rpm) _ Échelle laboratoire	76
Zéolite (200 rpm) _ Échelle laboratoire	81 ± 1
Zéolite (550 rpm) _ Échelle laboratoire	80
Zéolite_ Grande échelle	71 ± 1
Zéolite A	77 ± 2
Zéolite 13X	76 ± 1

5.2.2 Caractéristiques des zéolites obtenues à l'échelle laboratoire et à grande échelle

La mise à l'échelle de la production de zéolite à partir des résidus d'aluminosilicates a été entreprise pour évaluer la fiabilité du processus de production de zéolite proposé, en se basant sur les meilleures conditions obtenues à l'échelle laboratoire, en incluant l'agitation pendant l'étape de vieillissement. Les meilleures conditions de synthèse de zéolite à partir des résidus d'aluminosilicates de NLI à grande échelle, soit 2 h d'agitation à 75°C et 550 tr/min, suivies de 8 h de vieillissement à 75°C et 200 tr/min, puis de 16 h de cristallisation (sans agitation) à 100°C.

5.2.2.1 Analyse chimique

Les résultats de caractérisation chimique (Tableau 5.2) montrent que les zéolites produites à l'échelle du laboratoire et à grande échelle ont des compositions chimiques comparables. Les principaux éléments retrouvés dans les deux échantillons incluent environ 49-50 % de SiO_2 , 31-32 % d' Al_2O_3 , avec un ratio Si/Al compris entre 1,32 et 1,36, et environ 18 % de Na_2O . Les autres oxydes, comme ceux de fer, de potassium et de calcium, sont présents en faibles concentrations ($< 1\%$), ce qui reflète une faible contamination. Les éléments mineurs restent également à des valeurs faibles ($< 80\text{ mg/kg}$), ce qui est favorable pour des applications dans le traitement des eaux. Cette similitude dans les compositions chimiques entre les deux échelles démontre que le procédé de mise à l'échelle n'a pas compromis la qualité chimique du produit final.

5.2.2.2 Analyse minéralogique

Les données de DRX (Figure 5.1) révèlent que les zéolites produites à l'échelle laboratoire et à grande échelle partagent les mêmes principaux pics caractéristiques, situés à des angles de $2\theta = 12,4^\circ, 17,6^\circ, 21,6^\circ, 28,1^\circ$ et $33,3^\circ$, typiques de la zéolite NaP1 (Treacy & Higgins, 2007; Zhang *et al.*, 2020c). Cependant, l'intensité des pics de diffraction est légèrement inférieure pour la zéolite produite à l'échelle du laboratoire, probablement en raison de la présence de cristallite de plus petite taille ($0,015 \pm 0,003\text{ }\mu\text{m}$ contre $0,020 \pm 0,002\text{ }\mu\text{m}$ à grande échelle). Les images MEB des zéolites produites à l'échelle du laboratoire et à grande échelle (Figure 5.1) présentent des formes caractéristiques de la zéolite NaP1, telles que des formes en cactus/chou (Ali *et al.*, 2015; Lucero *et al.*, 2021). Ces observations sont cohérentes avec les résultats de DRX. De plus, elles confirment que la production de la zéolite à partir des résidus d'aluminosilicates est efficace.

En outre, la zéolite synthétisée à l'échelle du laboratoire présente des particules de tailles plus petites que celles produites à grande échelle ($D_{50} = 8,74\text{ }\mu\text{m}$, $D_{10} = 3,93\text{ }\mu\text{m}$ et $D_{90} = 16,4\text{ }\mu\text{m}$ à l'échelle du laboratoire contre $D_{50} = 21,1\text{ }\mu\text{m}$, $D_{10} = 6,42\text{ }\mu\text{m}$ et $D_{90} = 41,6\text{ }\mu\text{m}$ à grande échelle), obtenues par granulométrie laser. La différence de taille des particules entre les deux échelles est probablement due aux méthodes de mélange distinctes utilisées. Les images MEB révèlent des tailles de particules allant de $0,8$ à $3,0\text{ }\mu\text{m}$ pour la zéolite obtenue à l'échelle de laboratoire et de $1,0$ à $3,0\text{ }\mu\text{m}$ pour la zéolite produite à grande échelle, ce qui est pratiquement similaire. Toutefois, les tailles plus élevées obtenues par analyse laser, comparées aux mesures obtenues par MEB, suggèrent que l'analyse laser mesure davantage la taille des agglomérats que celle des particules individuelles. Finalement, la zéolite synthétisée à l'échelle du laboratoire présente une surface spécifique plus élevée ($15,4\text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à celle produite à grande échelle ($13,4\text{ m}^2/\text{g}$).

Les valeurs obtenues pour les deux échelles sont cependant comparable à la zéolite Na-P1 (20 m²/g) produite à partir de déchets industriels de lithium-silicium ([Pu et al., 2020](#)).

5.2.2.3 Capacité de sorption

L'étude de la capacité de sorption des zéolites produites à l'échelle de laboratoire et à grande échelle montre que la mise à l'échelle de la production de zéolite a conduit à des matériaux présentant une capacité de sorption satisfaisante, évaluée à 71 mg Ca/g, ce qui est comparable à celle des zéolites commerciales (76-77 mg Ca/g). Cependant, la capacité de sorption à grande échelle (71 mg Ca/g) est légèrement inférieure à celle observée à l'échelle laboratoire (80 mg Ca/g). Cette différence pourrait être attribuée aux variations dans les conditions de mélange entre les deux échelles de production, influençant la taille des particules et la capacité de sorption.

5.2.2.4 Conclusion

Les analyses physico-chimiques, les caractéristiques minéralogiques (DRX, MEB) ainsi que les résultats de la capacité de sorption des zéolites produites à l'échelle laboratoire et à grande échelle ont révélé une grande similitude, démontrant que l'adaptation du procédé de synthèse à grande échelle a été réussie et a confirmé la robustesse du processus.

5.3 Bilan de masse du procédé de synthèse à grande échelle

Les principales étapes de la synthèse de zéolite à partir des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium, en utilisant le procédé hydrothermal conventionnel, consistent en : 1) l'étape de mélange des résidus d'aluminosilicates et la solution de NaOH, 2) l'étape de lixiviation, 3) l'étape de vieillissement, 4) l'étape de cristallisation, 5) la filtration, 6) le rinçage, et 7) l'étape de séchage.

Dans le processus de mise à l'échelle de la synthèse de zéolite, les résidus d'aluminosilicates (en g) et la solution de NaOH (en L) utilisés sont les principaux intrants (Intrant), tandis que la zéolite produite (en g) et le volume récupéré (en L) après l'étape de filtration dans le processus de synthèse de la zéolite sont les extrants (Extrant). De plus, les résidus initiaux et la zéolite sont principalement composés de Si et d'Al, tandis que la solution de NaOH contient principalement du Na. Par conséquent, les éléments clés à prendre en compte dans l'étude du bilan de masse sont le silicium, l'aluminium et le sodium.

La Figure 5.2 illustre les flux d'intrants et d'extrants lors du processus de synthèse des zéolites à grande échelle. À partir de 250 g de résidus initiaux, 237 g de zéolite ont été récupérées, ce qui représente une perte de masse relativement faible de 5%. Cette perte peut être attribuée à la dispersion de matériau lors

de la récupération de la zéolite après la filtration et pendant les trois étapes de lavage subséquentes. En ce qui concerne le volume, le filtrat obtenu après l'étape de filtration dans le processus de synthèse a été mesuré à 1,85 L. Sachant que le volume initial de la solution NaOH utilisé pour la production de zéolite est de 2,5 L, cela représente donc une perte de 26 %. Cette perte pourrait être attribuée en partie à l'évaporation pendant l'étape de cristallisation effectuée à une température élevée (100°C) ainsi qu'au volume d'eau liée à la zéolite produite.

Le bilan massique des principaux éléments (Si, Al, Na) contenus dans les résidus d'aluminosilicates et les zéolites produites montre que 84 % (Figure 5.2) de l'Al des résidus se retrouve dans la zéolite finale, contre seulement 56 % pour le Si (Figure 5.2). Cela suggère que la disponibilité en aluminium limite le processus de production de zéolite à partir des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium à partir du spodumène. L'aluminium joue donc un rôle essentiel dans le contrôle du processus de synthèse, car une fois que tout l'aluminium initial est consommé, aucune production supplémentaire de zéolite n'est constatée (Belviso, 2018).

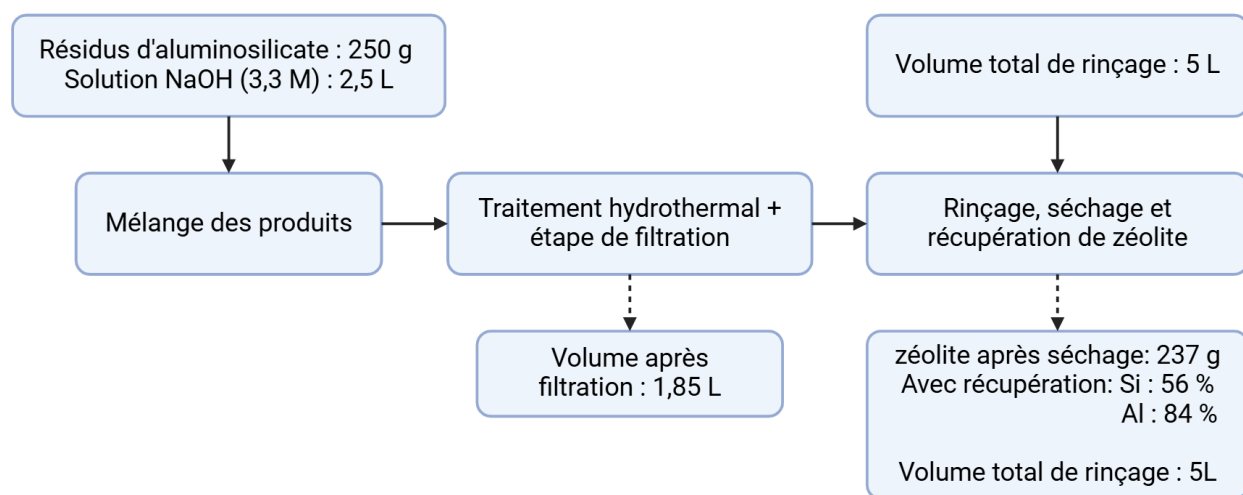


Figure 5.2 Intrants et extrants de produits lors du processus de synthèse des zéolites à grande échelle

L'écart entre les quantités mesurées en entrée (intrant) et en sortie (extrant) pour les trois principaux éléments (Al, Si et Na) varie de 5 à 18 %. Cette variation peut être attribuée à deux facteurs principaux : la perte de masse lors de l'étape de filtration (séparation solide/liquide) et de rinçage, ainsi que les interférences lors des mesures réalisées à l'ICP. L'erreur est particulièrement prononcée pour l'Al, car la

concentration en Al est faible dans la phase liquide par rapport au sodium, surtout dans les eaux de rinçage. Par conséquent, les échantillons ont dû être fortement dilués pour obtenir des concentrations en Na adéquates. Une concentration élevée en Na rend l'échantillon visqueux, ce qui affecte principalement le transport de l'échantillon, la performance de la nébulisation, le déplacement de l'aérosol et/ou l'ionisation des éléments dans le plasma, ce qui peut entraîner une augmentation ou une diminution du signal.

5.4 Étude technico-économique

L'analyse technico-économique du procédé de synthèse de zéolites à partir des résidus d'aluminosilicates repose sur le bilan de masse présenté à la [section 5.3](#), ainsi que sur le schéma global de synthèse de zéolite présenté à la Figure 5.3. Cette figure illustre le schéma détaillé du procédé, établi à l'aide du logiciel *SuperPro Designer*. Les intrants de ce processus incluent les résidus d'aluminosilicates, la solution de NaOH et l'eau de rinçage, tandis que les extrants sont la zéolite produite et le volume récupéré après la séparation solide/liquide.

La conversion des résidus d'aluminosilicates en zéolite s'avère être une solution économiquement viable, ce qui pourrait être intéressant pour réduire l'utilisation de matières premières pures et coûteuses. La discussion des résultats de la viabilité de ce procédé est présentée dans les paragraphes qui suivent. Le coût unitaire de production de la zéolite est estimé à 0,62 \$ US/kg, bien inférieur au prix de vente conservateur de 1,00 \$ US/kg, et encore plus faible que les prévisions du marché, qui anticipent un prix de 2,09 \$ US/kg pour les zéolites synthétiques destinées aux détergents en 2024 ([Fortune Business Insights, 2019](#)) (voir Tableau 1.3). Ce résultat souligne le potentiel de ce procédé de synthèse de zéolites pour les détergents, où un degré de pureté élevé n'est pas toujours nécessaire, compte tenu de la faible teneur en impuretés des résidus utilisés.

Les zéolites produites à partir de ces résidus pourraient également être utilisées dans des systèmes nécessitant de l'eau douce, en raison de leurs capacités d'adsorption du calcium, comparables à celles des zéolites commerciales. Toutefois, dans les applications exigeant un niveau d'adsorption plus élevé, elles pourraient être mélangées avec des zéolites commerciales. Cela permettrait de réduire la quantité de zéolites commerciales requises, tout en garantissant une performance optimale pour la diminution de la dureté de l'eau, et en minimisant les coûts liés à l'utilisation exclusive de matières premières pures.

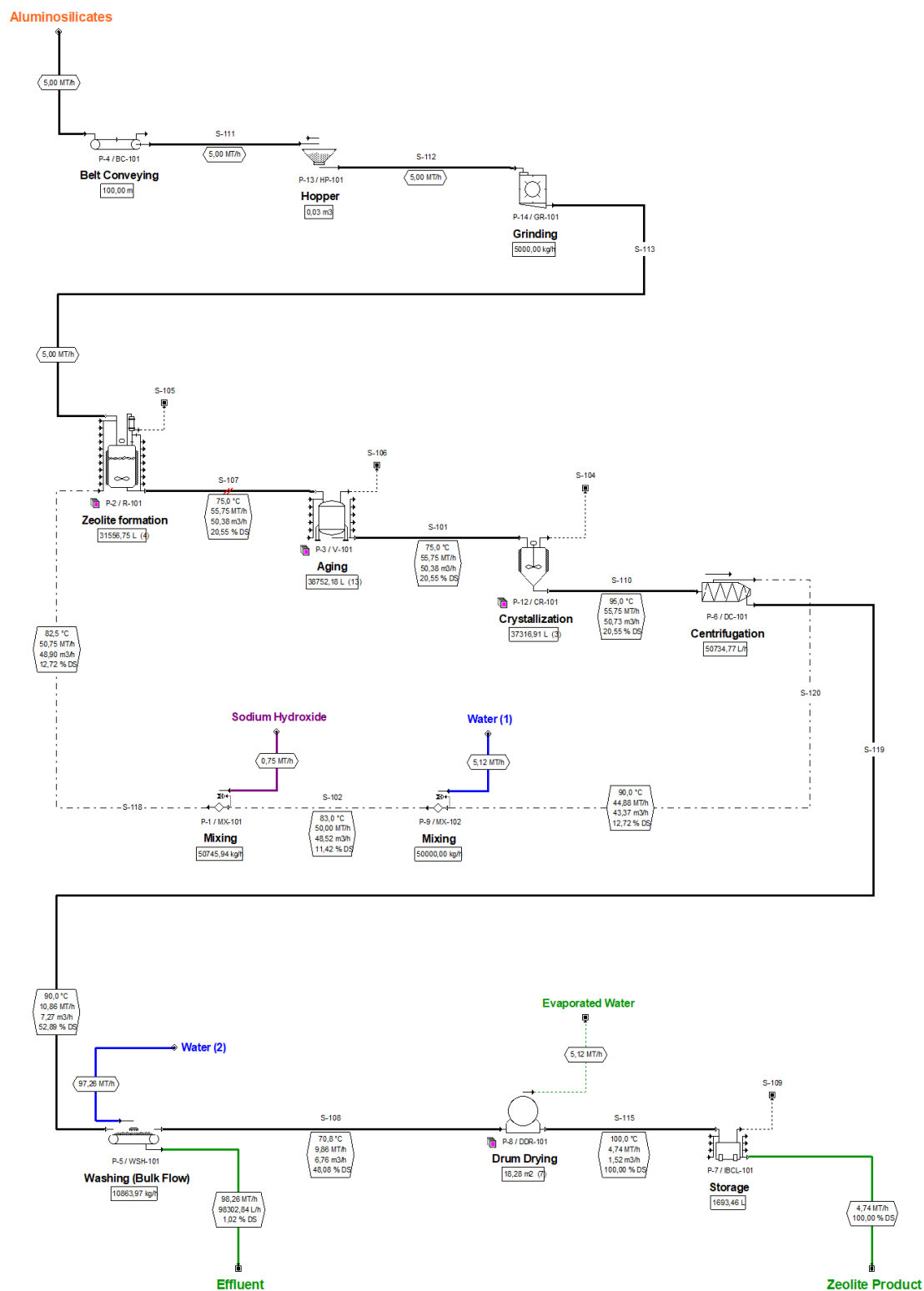


Figure 5.3 Schéma global du procédé de synthèse de zéolite à partir des résidus d'aluminosilicates issus de la production de lithium

Le scénario de production modélisé repose sur une capacité de traitement de 5 t de résidus par heure, avec un fonctionnement annuel de 7 920 h (24 h/jour et 330 jours/an). La production mondiale de zéolites synthétiques prévue pour 2024 est estimée à $1,720 \times 10^6$ t (Tableau 1.2), dont $0,283 \times 10^6$ t pour l'Amérique du Nord (Fortune Business Insights, 2019). NLI génère environ $0,205 \times 10^6$ t de résidus d'aluminosilicates par an, dont 56 % sous forme de particules de moins de 53 μm , représentant environ $0,114 \times 10^6$ t de matières premières utilisables pour la synthèse de zéolites. Le coût de revient de production est directement influencé par la capacité de traitement, comme illustré à la Figure 5.4. Plus la quantité de résidus traités augmente, plus le coût unitaire diminue. Cependant, la capacité a été limitée à 5 t/h afin de maintenir un coût de production raisonnable tout en répondant à la demande prévue de zéolites synthétiques en Amérique du Nord.

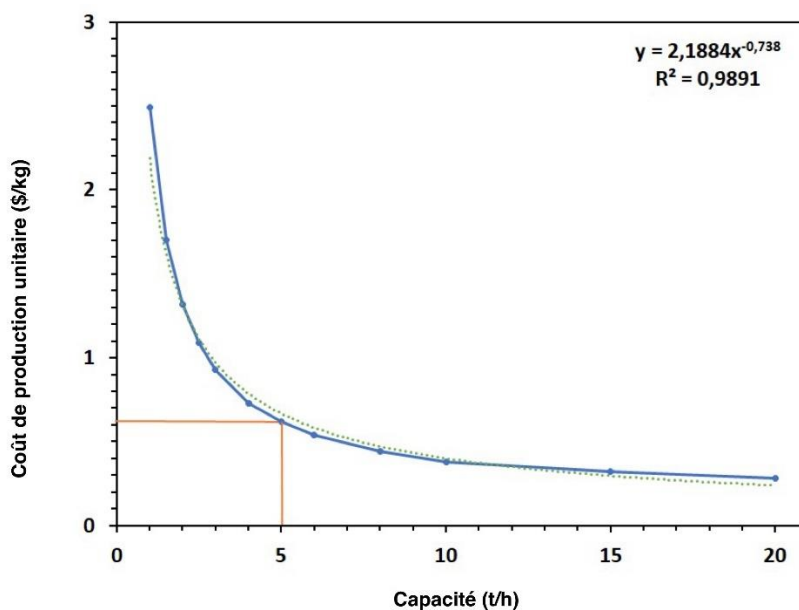


Figure 5.4 Coût unitaire de production de zéolite en fonction de la capacité de traitement des résidus d'aluminosilicates de l'usine

L'analyse de sensibilité révèle que la rentabilité du procédé dépend fortement du prix de vente de la zéolite. Toute variation de ce prix affectait directement la valeur actuelle nette (VAN) et le taux de rentabilité interne (TRI), ce qui constitue un risque pour la viabilité à long terme du projet. Toutefois, avec une VAN estimée à 48 108 k\$ US et un TRI de 15,7 %, le procédé présente une rentabilité intéressante,

avec une période de récupération des investissements estimée à 4,5 années, constituant ainsi une option économiquement viable pour la conversion des rejets d'aluminosilicates (Tableau 5.5).

Concernant les coûts d'exploitation, la consommation de NaOH représente 12,8 % des coûts totaux. Dans cette analyse économique, le liquide récupéré après filtration et l'eau utilisée pour le rinçage du produit final ont été recyclés dans la simulation du procédé, ce qui a permis de réduire les volumes d'effluents générés et de diminuer la quantité de NaOH nécessaire, car l'eau recyclée reste fortement basique. Sans ce recyclage, les coûts liés à l'utilisation de NaOH auraient été plus élevés. Cependant l'étude de l'impact du recyclage de l'eau sur les caractéristiques des zéolites produites est essentielle, afin de s'assurer que cette approche n'altère pas la qualité du produit final.

Tableau 5.5 Synthèse de l'analyse technico-économique du scénario de production de zéolite à partir de résidus d'aluminosilicate

Items	Valeurs	Unité
Investissement total en capital (ITC)	81 061	k\$
Coûts d'exploitation	23 145	k\$/an
Revenus totaux	37 541	k\$/an
Marge brute	38,35	%
Retour sur investissement (RSI)	22,29	%
Coût de production unitaire	0,62	US\$/kg
Durée du remboursement	4,49	année
Taux de rendement interne (TRI)	15,66	%
Valeur actuelle nette (VAN) (à 7% d'intérêt)	48 108	k\$

Enfin, la maintenance des équipements, ainsi que les frais divers (assurances, taxes locales, dépréciation du capital fixe) et autres frais généraux représentent 64,3 % des dépenses totales. En revanche, les coûts de main-d'œuvre, représentant 12,5 % des dépenses d'exploitation, restent relativement faibles, ce qui contribuait à maintenir un coût de production global raisonnable. De plus, l'analyse économique réalisée a démontré que ce paramètre n'a pas d'effet significatif sur la VAN et le TRI.

La conclusion tirée de cette analyse économique met en évidence la viabilité économique du procédé de synthèse de zéolites à partir des résidus d'aluminosilicates de NLI. Ainsi, la conversion des résidus d'aluminosilicates en zéolites représente une opportunité économique prometteuse, offrant la possibilité

de limiter les contraintes liées à leur stockage, notamment en réduisant l'espace nécessaire tout en générant des bénéfices économiques non-négligeables.

5.5 Applications potentielles des zéolites synthétisées : évaluation de leur capacité de sorption

Les zéolites à faible ratio Si/Al, produites à partir des résidus d'aluminosilicates ont démontré des propriétés comparables à celles des zéolites commerciales, notamment en termes de capacité de sorption, une des caractéristiques les plus recherchées pour ce type de matériau. Dans la première partie des présents travaux de thèse, des zéolites de type NaX ont été synthétisées avec une capacité de sorption de 58 mg Ca/g. Afin d'améliorer ces performances et de faciliter la mise à l'échelle, une étape d'agitation a été introduite lors du vieillissement, permettant d'augmenter la capacité de sorption à 71 mg Ca/g (zéolite Na-P1), une valeur proche des performances des zéolites commerciales A et 13X (76-77 mg Ca/g).

Sur la base de ces résultats prometteurs, les travaux ont été élargis à la sorption d'autres éléments pour évaluer pleinement le potentiel des zéolites produites. Les zéolites Na-P1 ont montré une affinité marquée non seulement pour l'ion calcium (Ca^{2+}) mais aussi pour l'ion ammonium (NH_4^+), avec des capacités maximales de 66,9 mg Ca^{2+} /g et 66,4 mg NH_4^+ /g, tandis que la capacité de sorption de l'ion magnésium (Mg^{2+}) s'est avérée faible (5,63 mg Mg^{2+} /g). Ces résultats sont cohérents avec la littérature, notamment pour la sorption de NH_4^+ , dont les valeurs atteignent 36,7 mg NH_4^+ /g pour des zéolites synthétisées à partir de résidus issus de l'extraction des éléments terres rares (ETR) ([Cheng et al., 2024](#)).

L'adsorption de NH_4^+ a atteint rapidement l'équilibre, même à des concentrations élevées (200 mg NH_4^+ /L), contrairement à celle du Ca^{2+} , dont l'équilibre est plus lent à des concentrations élevées, probablement à cause de la taille et de la charge plus élevées des ions Ca^{2+} . L'efficacité d'enlèvement du Mg^{2+} est cependant restée faible (< 10 % à des concentrations élevées > 80 mg Mg^{2+} /L), même après 24 h de contact. La zéolite Na-P1 a également prouvé son efficacité pour la diminution de la dureté de l'eau, abaissant la dureté de 322 à 63 mg CaCO_3 /L à température ambiante, et jusqu'à 18 mg CaCO_3 /L à 58°C, prouvant ainsi son potentiel en tant qu'agent d'adoucissement de l'eau, avec des performances comparables à celles de la zéolite commerciale A, largement reconnue pour cet usage. De plus, la zéolite Na-P1 a montré une efficacité de sorption du Ca^{2+} comparable à celle de la zéolite A, quelles que soient les variations de température. Cela suggère que les changements de température n'ont pas d'influence significative sur l'efficacité d'enlèvement du Ca^{2+} . Toutefois, contrairement à la zéolite commerciale A, qui parvient à enlever pratiquement tout le Mg^{2+} , les zéolites produites (Na-P1) ont montré une faible

efficacité pour cet ion. Cette différence pourrait être liée à la taille relativement petite des pores des zéolites Na-P1 par rapport à celle de la zéolite A (Kucuk *et al.*, 2023), empêchant ainsi l'infiltration des ions métalliques hydratés de plus grande taille, comme le Mg^{2+} , et restreignant leur diffusion dans la structure des zéolites produites. Par ailleurs, la forte affinité des ions Mg^{2+} pour la solvatation, plus prononcée que celle des ions Ca^{2+} limite davantage leur pénétration dans les pores de zéolites (Xue *et al.*, 2014). Cependant, l'efficacité d'enlèvement du Mg^{2+} pourrait être améliorée à des températures plus élevées, car l'augmentation de la température réduit le degré d'hydratation des ions Mg^{2+} , facilitant ainsi leur diffusion dans les pores des zéolites, ce qui améliore leur sorption (Xue *et al.*, 2014).

Concernant les métaux et les ETR, les essais ont révélé des capacités de sorption élevées pour certains éléments tels que le Ce^{3+} , le Cd^{2+} , le Cu^{2+} et le Cr^{3+} , avec des capacités de sorption maximales de 209 mg Ce^{3+} /g, 138 mg Cd^{2+} /g, 60,5 mg Cu^{2+} /g et 56,2 mg Cr^{3+} /g. À l'inverse, des ions métalliques comme le Co^{2+} , le Mn^{2+} , le Ni^{2+} , et le Dy^{3+} (ETR) ont montré des capacités plus faibles, inférieures à 16 mg/g. D'autres éléments tels que le Zn^{2+} , le Nd^{3+} et le Yb^{3+} ont affiché des capacités maximales de sorption intermédiaires, comprises entre 28 et 32 mg/g. L'ordre d'affinité des ions métalliques observé suit la séquence suivante : $Ce^{3+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+} > Nd^{3+} > Zn^{2+} > Yb^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Dy^{3+}$. Des capacités de sorption comparables ont été rapportées dans la littérature pour divers types de zéolites, avec des valeurs d'adsorption pour le Ce^{3+} [53,3-176 mg/g at pH=6; (Daulay *et al.*, 2024; Ji & Zhang, 2022)], le Cd^{2+} [52,1-206 mg/g at pH = 5; (Chen *et al.*, 2021; He *et al.*, 2016; Yao *et al.*, 2024)], le Cu^{2+} [56,1-248 mg/g at pH = 5-6; (Buzukashvili *et al.*, 2024; He *et al.*, 2016; Pu *et al.*, 2020)], le Cr^{3+} [49,6 mg/g; (Liu & Cheng, 2024b)], le Zn^{2+} [177 mg/g at pH=5,5-6; (Buzukashvili *et al.*, 2024)], le Co^{2+} [27,3 mg/g; (Liu & Cheng, 2024b)], le Ni^{2+} [22,2-130 mg/g at pH=5,5-6; (Buzukashvili *et al.*, 2024; He *et al.*, 2016; Liu & Cheng, 2024b)] et le Mn^{2+} [30,9 mg/g at pH=5; (He *et al.*, 2016)]. Cependant, les différences observées dans la capacité de sorption des ions métalliques par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature peuvent s'expliquer par la taille des pores des zéolites produites dans le cadre des présents travaux. En effet, la zéolite Na-P1 synthétisée présente une taille de pores inférieure à celles des zéolites de type A et X. De plus, le pH fixé à 4 dans les présents travaux pourrait contribuer à une efficacité d'enlèvement réduite des ions métalliques, probablement en raison de la compétition entre les ions H_3O^+ et les ions métalliques pour les sites d'adsorption, ainsi qu'à l'augmentation de la charge positive de la zéolite en milieu acide (Chen *et al.*, 2021; He *et al.*, 2016; Pu *et al.*, 2020) provoquant des interactions électrostatiques répulsives entre les ions métalliques chargés positivement et la surface de la zéolite (Pu *et al.*, 2020).

De plus, une augmentation de la concentration d'aluminium dissous après les tests d'adsorption suggère une dégradation partielle de la structure des zéolites en milieu acide, contribuant ainsi à la réduction des performances d'adsorption ([Chen et al., 2021](#)). Ces résultats montrent le potentiel des zéolites produites pour la sorption d'une large gamme d'éléments, mais ils soulignent également l'importance des conditions expérimentales, notamment le pH, dans l'optimisation des performances des zéolites pour des applications industrielles telles que le traitement de l'eau et l'extraction sélective de métaux et des ETR. Étant donné leur efficacité limitée en milieu acide, ces zéolites pourraient montrer une meilleure performance dans des environnements neutres, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour leur utilisation dans le traitement de drainages neutres contaminés.

Ces observations soulignent l'importance de comprendre les interactions ioniques spécifiques et les limitations du matériau pour optimiser les conditions d'utilisation de la zéolite en fonction des contaminants cibles. L'efficacité de la zéolite peut être maximisée en ajustant les conditions de traitement pour répondre aux caractéristiques des ions à enlever/récupérer, ce qui est essentiel pour les applications ciblées de purification de l'eau.

6 CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

L'extraction du lithium à partir du spodumène par voie hydrométallurgique génère d'importantes quantités de résidus d'aluminosilicates, dont la gestion constitue un défi environnemental majeur à long terme en raison des contraintes liées à leur stockage et à l'occupation de vastes surfaces. Par ailleurs, les zéolites, reconnues pour leurs propriétés d'échange ionique et d'adsorption, sont largement utilisées dans divers domaines industriels et environnementaux. Toutefois, leur synthèse à partir de matières premières pures demeure coûteuse, ce qui motive la recherche de sources alternatives de silicium et d'aluminium. Les travaux réalisés dans cette thèse de doctorat ont pour but d'évaluer la possibilité de convertir des résidus d'aluminosilicates provenant de l'extraction du Li à partir du spodumène en zéolite à faible ratio Si/Al, présentant une capacité de sorption comparable à celle des zéolites commerciales, à l'aide d'un procédé simple et efficace, sans modification du ratio Si/Al du produit initial, ni recours à un prétraitement.

Une première phase de travaux a permis de caractériser ces résidus et d'identifier la fraction la plus adaptée pour la synthèse des zéolites. Les résultats ont montré que la fraction fine ($< 53 \mu\text{m}$) des résidus est la plus appropriée, car elle contient moins d'impuretés et présente un ratio Si/Al de 2/1, proche de celui des zéolites à faible ratio Si/Al ($< 2/1$). Par ailleurs, les résultats obtenus ont révélé que les zéolites de type NaX, synthétisées par le procédé hydrothermal conventionnel, possèdent des propriétés similaires à celles des zéolites commerciales 13X, ainsi qu'à celles obtenues par le procédé hydrothermal assisté par fusion alcaline. Toutefois, le procédé hydrothermal conventionnel s'est révélé être une méthode efficace et économiquement viable pour la conversion des résidus d'aluminosilicates en zéolites, permettant ainsi de réduire les coûts de production en évitant le prétraitement alcalin par fusion, qui n'apportait pas d'amélioration significative aux propriétés des zéolites obtenues.

L'étude des paramètres opératoires (temps de cristallisation, temps et température de vieillissement, ratio Si/Al) a mis en évidence leur influence sur les performances des zéolites synthétisées, notamment sur leur capacité de sorption. Les résultats ont montré que 8 h de vieillissement à 75°C , 16 h de cristallisation à 100°C et un rapport solide/liquide de 1/10 (p/v) constituent les conditions les plus performantes, permettant d'obtenir une zéolite de type NaX avec une capacité de sorption de 58 mg Ca/g, proche de celle des zéolites commerciales 13X (76 mg Ca/g).

Par ailleurs, l'ajout d'agitation durant l'étape de vieillissement a entraîné une augmentation de 36 % de la capacité de sorption, ainsi qu'une modification de la structure cristalline, facilitant la récupération du

produit final. Cette optimisation des conditions de synthèse a également permis d'obtenir une zéolite de type Na-P1, affichant une capacité de sorption particulièrement élevée (80 mg Ca/g).

La mise à l'échelle du procédé de synthèse de zéolites a confirmé la reproductibilité des résultats, avec des caractéristiques similaires entre les zéolites synthétisées en laboratoire et celles produites à plus grande échelle. Le bilan de masse a révélé un rendement de production de 94,8 %, avec 84 % de l'aluminium et 56 % du silicium des résidus incorporés dans la zéolite finale.

De plus, l'analyse technico-économique, réalisée à l'aide du logiciel SuperPro Designer v.12, a démontré que la production de zéolites à partir de ces résidus est économiquement viable pour un scénario de traitement de 5 t/h et un prix de vente de 1 \$ US/kg. Le coût de production est estimé à 0,62 \$US/kg, avec une période de retour sur investissement de 4,5 ans, une valeur actuelle nette (VAN) de 48 108 k\$ US (à un taux d'intérêt de 7 %) et un TRI de 15,7 %.

Sur la base des résultats précédents prometteurs, notamment une capacité de sorption de 71 mg Ca/g (zéolites obtenues à grande échelle), l'étude a été élargie à la sorption d'autres éléments afin d'évaluer pleinement le potentiel des zéolites produites. Ces zéolites ont démontré un fort potentiel pour l'adoucissement de l'eau, réduisant efficacement la dureté de 322 à 63 mg CaCO₃/L (à 10-38°C) et à 18 mg CaCO₃/L à 58°C. Ces performances, comparables à celles des zéolites commerciales de type A, confirment leur efficacité en tant qu'agent adoucissant. Toutefois, leur capacité de sorption plus limitée pour le magnésium suggère qu'une combinaison avec des zéolites commerciales pourrait permettre une réduction de la quantité de zéolites synthétiques utilisées, offrant ainsi une solution plus économique.

Concernant la sorption des contaminants, les zéolites synthétisées ont démontré une bonne capacité d'enlèvement pour Cr³⁺, Cu²⁺ et Ce³⁺, une capacité modérée pour Zn²⁺, Mn²⁺ et Cd²⁺, mais une efficacité limitée pour Co²⁺, Ni²⁺ et certains terres rares (Nd³⁺, Dy³⁺ et Yb³⁺). Ces résultats suggèrent que ces zéolites pourraient être utilisés comme adsorbants sélectifs pour le traitement des eaux contaminées, bien que des tests supplémentaires soient nécessaires pour confirmer leur efficacité.

Cependant, certains aspects pourraient être améliorés ou développés pour obtenir de meilleurs résultats:

- Bien qu'une étude préalable ait montré une faible variabilité des roches d'origine, des travaux devraient menés sur la variabilité des résidus et son impact sur la synthèse des zéolites.
- Lors de la mise à l'échelle, une étape d'agitation pendant la période de vieillissement a été nécessaire. Sans cette agitation, la récupération du produit final s'avérait difficile à l'échelle du laboratoire. Cette agitation permettait également de garantir un mélange homogène durant le

vieillissement et a montré qu'elle améliorerait la capacité de sorption des zéolites. Cette variable devrait donc être introduite dans les essais d'optimisation des paramètres (temps et température de vieillissement, durée de cristallisation). Des conditions améliorées pourraient être identifiées, permettant potentiellement de réduire le temps de vieillissement et de cristallisation.

- La réutilisation des eaux de filtration pour la synthèse de zéolites devait être évaluée. De même que l'optimisation de l'étape de rinçage des zéolites.
- De même, une analyse approfondie du cycle de vie devrait être réalisée afin d'évaluer l'impact environnemental du procédé proposé pour la synthèse de zéolites. Cette démarche permettrait d'obtenir des informations sur les impacts environnementaux de la méthode de synthèse des zéolites à partir des résidus miniers, notamment les résidus provenant de l'extraction du lithium à partir du spodumène.
- Les zéolites à faible ratio Si/Al subissent une déalumination en milieu acide. L'utilisation des fractions de résidus d'aluminosilicates présentant un ratio Si/Al élevé est recommandée, afin de synthétiser des zéolites, à teneur intermédiaire en silice, plus stables en milieu acide. L'étude de leur capacité de sorption d'éléments à des pH acides serait également pertinente.
- Pour les essais d'application, la réalisation des analyses plus approfondies est recommandée, telles que :
 - étudier la sélectivité des zéolites et leur cinétique d'adsorption des métaux et des ETR;
 - explorer leur capacité à traiter des effluents réels, comme le drainage minier neutre et acide, ainsi que la récupération du cérium (Ce), car les résultats ont montré une capacité intéressante pour cet élément;
 - réaliser des tests de désorption pour déterminer le type de sorption des métaux et des ETR sur les zéolites, et effectuer une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) afin d'identifier les groupements fonctionnels des zéolites impliqués dans les processus de sorption;
 - déterminer le nombre de cycles d'adsorption pour évaluer la performance et la régénérabilité des zéolites.
 - étudier l'efficacité de ces zéolites pour l'adsorption des gaz (CO₂, H₂S, etc).

En conclusion, la synthèse des zéolites à partir des résidus d'aluminosilicates issus de l'extraction du lithium à partir du spodumène devrait connaître des progrès significatifs, tant au niveau des procédés

que des applications, contribuant à une industrie plus durable et économe en ressources. Face à l'augmentation des préoccupations environnementales et à la demande croissante de pratiques durables, l'utilisation de rejets ou de déchets comme les résidus d'aluminosilicates pour produire des zéolites de valeur est appelée à se développer davantage.

RÉFÉRENCES

- Abdullahi T, Harun Z, Othman MHD (2017) A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process. *Advanced Powder Technology* 28(8):1827-1840. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.04.028>
- Ahmaruzzaman M (2010) A review on the utilization of fly ash. *Progress in Energy and Combustion Science* 36(3):327-363. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.003>
- Ahn M, Chilakala R, Han C, Thenepalli T (2018) Removal of Hardness from Water Samples by a Carbonation Process with a Closed Pressure Reactor. *Water* 10(1). <https://doi.org/10.3390/w10010054>
- Al Momani DE, Al Ansari Z, Ouda M, Abujayyab M, Kareem M, Agbaje T, Sizirici B (2023) Occurrence, treatment, and potential recovery of rare earth elements from wastewater in the context of a circular economy. *Journal of Water Process Engineering* 55. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104223>
- Aldahri T, Behin J, Kazemian H, Rohani S (2016) Synthesis of zeolite Na-P from coal fly ash by thermo-sonochemical treatment. *Fuel* 182:494-501. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.019>
- Ali IO, El-Sheikh SM, Salama TM, Bakr MF, Fodial MH (2015) Controllable synthesis of NaP zeolite and its application in calcium adsorption. *Science China Materials* 58:621-633. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0075-9>
- Alkan M, Hopa Ç, Yilmaz Z, Güler H (2005) The effect of alkali concentration and solid/liquid ratio on the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from natural kaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* 86(1-3):176-184. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.07.008>
- Alterary SS, Marei NH (2021) Fly ash properties, characterization, and applications: A review. *Journal of King Saud University - Science* 33(6). <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2021.101536>
- Aman PSU, Saputra DE (2017) High purity silica from palm oil mill fly ash for catalyst ZSM-5 zeolite synthesis. *Journal Of Applied Science And Technology* 1(1):267-272.
- Ameh AE, Fatoba OO, Musyoka NM, Petrik LF (2017) Influence of aluminium source on the crystal structure and framework coordination of Al and Si in fly ash-based zeolite NaA. *Powder Technology* 306:17-25. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.11.003>
- Ansari M, Aroujalian A, Raisi A, Dabir B, Fathizadeh M (2014) Preparation and characterization of nano-NaX zeolite by microwave assisted hydrothermal method. *Advanced Powder Technology* 25(2):722-727. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.10.021>
- Askari S, Halladj R, Nasernejad B (2009) Characterization and preparation of sonochemically synthesized silver-silica nanocomposites. *Mater. Sci. Pol* 2(009):27.
- Askari S, Miar Alipour S, Halladj R, Davood Abadi Farahani MH (2013) Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. *Journal of Porous Materials* 20:285-302.
- Auerbach SM, Carrado KA, Dutta PK (2003) *Handbook of zeolite science and technology*. Marcel Dekker, Inc. New York. 1204 p. <https://books.google.ca/books?id=ili08k1iF4gC>.
- Ayalew AA, Aragaw TA (2019) Removal of water hardness using zeolite synthesized from Ethiopian kaolin by hydrothermal method. *Water Practice and Technology* 14(1):145-159. <https://doi.org/10.2166/wpt.2018.116>

- Ayele L, Pérez-Pariente J, Chebude Y, Díaz I (2015) Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials* 215:29-36. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.05.022>
- Azizi D, Ibsaine F, Dionne J, Pasquier L-C, Coudert L, Blais J-F (2021) Microporous and macroporous materials state-of-the-art of the technologies in zeolitization of aluminosilicate bearing residues from mining and metallurgical industries: A comprehensive review. *Microporous and Mesoporous Materials* 318. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111029>
- Baerlocher C, McCusker LB, Olson DH (2007) *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier,
- Bai S-x, Zhou L-m, Chang Z-b, Zhang C, Chu M (2018) Synthesis of Na-X zeolite from Longkou oil shale ash by alkaline fusion hydrothermal method. *Carbon Resources Conversion* 1(3):245-250. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.08.005>
- Bakatula EN, Richard D, Neculita CM, Zagury GJ (2018) Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environ Sci Pollut Res Int* 25(8):7823-7833. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>
- Bandura L, Kołodyńska D, Franus W (2017) Adsorption of BTX from aqueous solutions by Na-P1 zeolite obtained from fly ash. *Process Safety and Environmental Protection* 109:214-223. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.036>
- Bech J, Bini C, Pashkevich MA (2017) *Assessment, restoration and reclamation of mining influenced soils*. Academic Press,
- Belviso C (2018) State-of-the-art applications of fly ash from coal and biomass: A focus on zeolite synthesis processes and issues. *Progress in Energy and Combustion Science* 65:109-135. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.10.004>
- Belviso C, Cavalcante F, Lettino A, Fiore S (2011) Effects of ultrasonic treatment on zeolite synthesized from coal fly ash. *Ultrason Sonochem* 18(2):661-668. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.08.011>
- Bonilla-Petriciolet A, Didilia I, Hilda E (2017) *Adsorption processes for water treatment and purification*. Springer Cham, Switzerland. 256 p. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-58136-1>. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
- Bukhari S, Rohani S (2017) Continuous Flow Synthesis of Zeolite-A from Coal Fly Ash Utilizing Microwave Irradiation with Recycled Liquid Stream. *American Journal of Environmental Sciences* 13(3):233-244. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2017.233.244>
- Bukhari SS, Behin J, Kazemian H, Rohani S (2014) A comparative study using direct hydrothermal and indirect fusion methods to produce zeolites from coal fly ash utilizing single-mode microwave energy. *Journal of Materials Science* 49(24):8261-8271. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8535-2>
- Bukhari SS, Behin J, Kazemian H, Rohani S (2015) Conversion of coal fly ash to zeolite utilizing microwave and ultrasound energies: A review. *Fuel* 140:250-266. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.077>
- Buzukashvili S, Sommerville R, Hu W, Brooks O, Kökkiliç O, Ouzilleau P, Rowson NA, Waters KE (2024) Zeolite synthesis from coal fly ash and its application to heavy metals remediation from water contaminated with Pb, Cu, Zn and Ni ions. *Minerals Engineering* 209. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108619>

- Byrappa K, Yoshimura M (2012) *Handbook of hydrothermal technology*. William Andrew,
- Cardoso AM, Horn MB, Ferret LS, Azevedo CM, Pires M (2015a) Integrated synthesis of zeolites 4A and Na-P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment. *J Hazard Mater* 287:69-77. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.042>
- Cardoso AM, Paprocki A, Ferret LS, Azevedo CMN, Pires M (2015b) Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater treatment. *Fuel* 139:59-67. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.016>
- Casci JL (2005) Zeolite molecular sieves: preparation and scale-up. *Microporous and Mesoporous Materials* 82(3):217-226. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.01.035>
- Cecilia JA, Vilarrosa-García E, Morales-Ospino R, Finocchio E, Busca G, Sapag K, Villarroel-Rocha J, Bastos-Neto M, Azevedo DCS, Rodríguez-Castellón E (2022) Kaolinite-based zeolites synthesis and their application in CO₂ capture processes. *Fuel* 320. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123953>
- Cejka J, van Bekkum H, Corma A, Schueth F (2007) *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 3. 1058 p. <https://www.sciencedirect.com/bookseries/studies-in-surface-science-and-catalysis/vol/168/suppl/C>.
- Chandrasekhar S, Pramada PN (2008) Microwave assisted synthesis of zeolite A from metakaolin. *Microporous and Mesoporous Materials* 108(1-3):152-161. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.04.003>
- Chen C, Park D-W, Ahn W-S (2014) CO₂ capture using zeolite 13X prepared from bentonite. *Applied Surface Science* 292:63-67. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.064>
- Chen D, Hu X, Shi L, Cui Q, Wang H, Yao H (2012) Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. *Applied Clay Science* 59-60:148-151. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.02.017>
- Chen J, Huang R, Ouyang H, Yu G, Liang Y, Zheng Q (2021) Utilization of dredged river sediments to synthesize zeolite for Cd(II) removal from wastewater. *Journal of Cleaner Production* 320. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128861>
- Chen Y, Xu T, Xie C, Han H, Zhao F, Zhang J, Song H, Wang B (2016) Pure zeolite Na-P and Na-X prepared from coal fly ash under the effect of steric hindrance. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 91(7):2018-2025. <https://doi.org/10.1002/jctb.4794>
- Cheng J, Hua X, Zhang G, Yu M, Wang Z, Zhang Y, Liu W, Chen Y, Wang H, Luo Y, Hou X, Xie X (2024) Synthesis of high-crystallinity Zeolite A from rare earth tailings: Investigating adsorption performance on typical pollutants in rare earth mines. *J Hazard Mater* 468:133730. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133730>
- Choi H-J, Yu S-W, Kim KH (2016) Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 63:482-489. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.03.005>
- Collins F, Rozhkovskaya A, Outram JG, Millar GJ (2020) A critical review of waste resources, synthesis, and applications for Zeolite LTA. *Microporous and Mesoporous Materials* 291. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109667>
- Colton JW (1957) Recovery of lithium from complex silicates. ACS Publications.

- Cundy CS, Cox PA (2003) The hydrothermal synthesis of zeolites history and development from the earliest days to the present time. *American Chemical Society* <https://doi.org/10.1021/cr020060i>
- Daulay A, Astuti W, Sumardi S, Mufakhir FR, Supriyatna YI, Haryono T, Samada LH (2024) Synthesis and characteristics of Na-A zeolite from coal fly ash and application for adsorption of cerium(III). *Journal of Rare Earths* 10.1016/j.jre.2024.01.007. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2024.01.007>
- Davina V, Utama P, Saputra E, Bahri S (2019) Zeolite Na-P1 derived from palm oil mill fly ash: synthesis and characterization. *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, p 012103.
- Davydova S (2005) Heavy metals as toxicants in big cities. *Microchemical Journal* 79(1-2):133-136. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.06.010>
- de Magalhães LF, da Silva GR, Peres AEC (2022) Zeolite application in wastewater treatment. *Adsorption Science & Technology* 2022:4544104. <https://doi.org/doi.org/10.1155/2022/4544104>
- Delkash M, Ebrazi Bakhshayesh B, Kazemian H (2015) Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* 214:224-241. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.039>
- Dere Ozdemir O, Piskin S (2017) A Novel Synthesis Method of Zeolite X From Coal Fly Ash: Alkaline Fusion Followed by Ultrasonic-Assisted Synthesis Method. *Waste and Biomass Valorization* 10(1):143-154. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0050-7>
- Dessemond C, Lajoie-Leroux F, Soucy G, Laroche N, Magnan J-F (2019) Spodumene: The lithium market, resources and processes. *Minerals* 9(6):334.
- Dewangan BJP, Yenkie MN (2018) *Novel applications in polymers and waste management*. Apple Academic Press, New York, USA. 364 p
- El-Naggar MR, El-Kamash AM, El-Dessouky MI, Ghonaim AK (2008) Two-step method for preparation of NaA-X zeolite blend from fly ash for removal of cesium ions. *J Hazard Mater* 154(1-3):963-972. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.115>
- El Bojaddayni I, Emin Küçük M, El Ouardi Y, Jilal I, El Barkany S, Moradi K, Repo E, Laatikainen K, Ouammou A (2023) A review on synthesis of zeolites from natural clay resources and waste ash: Recent approaches and progress. *Minerals Engineering* 198. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108086>
- Esaifan M, Hourani M, Khoury H, Rahier H, Wastiels J (2017) Synthesis of hydroxysodalite zeolite by alkali-activation of basalt powder rich in calc-plagioclase. *Advanced Powder Technology* 28(2):473-480. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.11.002>
- Feng M, Kou Z, Tang C, Shi Z, Tong Y, Zhang K (2023) Recent progress in synthesis of zeolite from natural clay. *Applied Clay Science* 243. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107087>
- Feng W, Wan Z, Daniels J, Li Z, Xiao G, Yu J, Xu D, Guo H, Zhang D, May EF, Li G (2018) Synthesis of high quality zeolites from coal fly ash: Mobility of hazardous elements and environmental applications. *Journal of Cleaner Production* 202:390-400. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.140>
- Foo KY, Hameed BH (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal* 156(1):2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Fortune Business Insights (2019) *Global zeolite market analysis, insights and forecast, 2019-2024*. p. <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/zeolite-market-101921>

- Fotovat F, Kazemian H, Kazemeini M (2009) Synthesis of Na-A and faujasitic zeolites from high silicon fly ash. *Materials Research Bulletin* 44(4):913-917. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2008.08.008>
- Fukui K, Kanayama K, Yamamoto T, Yoshida H (2007a) Effects of microwave irradiation on the crystalline phase of zeolite synthesized from fly ash by hydrothermal treatment. *Advanced Powder Technology* 18(4):381-393.
- Fukui K, KANAYAMA K, YAMAMOTO T, YOSHIDA H (2007b) Effects of microwave irradiation on the crystalline phase of zeolite synthesized from fly ash by hydrothermal treatment.pdf. *Advanced Powder Technology*.
- Giles CH, MacEwan TH, Nakhwa SN, Smith D (1960) 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 10.1039/jr9600003973. <https://doi.org/10.1039/jr9600003973>
- Gouvernement du Canada (2009) *Guidelines for Canadian drinking water quality: guideline technical document – hardness*. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-hardness.html>
- Gulzar T, Farooq T, Kiran S, Ahmad I, Hameed A (2019) *The impact and prospects of green chemistry for textile technology*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102491-1.00001-0>.
- He K, Chen Y, Tang Z, Hu Y (2016) Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash. *Environ Sci Pollut Res Int* 23(3):2778-2788. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5422-6>
- He Z-h, Li L-y, Du S-g (2017) Mechanical properties, drying shrinkage, and creep of concrete containing lithium slag. *Construction and Building Materials* 147:296-304. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.166>
- He ZH, Du SG, Chen D (2018) Microstructure of ultra high performance concrete containing lithium slag. *J Hazard Mater* 353:35-43. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.063>
- Hedström A (2001) Ion exchange of ammonium in zeolites: a literature review. *Journal of environmental engineering* 127(8):673-681. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2001\)127:8\(673\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2001)127:8(673))
- Hildebrando EA, Andrade CGB, Rocha Junior CAFd, Angélica RS, Valenzuela-Diaz FR, Neves RdF (2014) Synthesis and characterization of zeolite NaP using kaolin waste as a source of silicon and aluminum. *Materials Research* 17:174-179.
- Hong JLX, Maneerung T, Koh SN, Kawi S, Wang C-H (2017) Conversion of coal fly ash into zeolite materials: synthesis and characterizations, process design, and its cost-benefit analysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56(40):11565-11574.
- Hu T, Gao W, Liu X, Zhang Y, Meng C (2017) Synthesis of zeolites Na-A and Na-X from tablet compressed and calcinated coal fly ash. *R Soc Open Sci* 4(10):170921. <https://doi.org/10.1098/rsos.170921>
- Ibsaine F, Azizi D, Dionne J, Tran LH, Coudert L, Pasquier L-C, Blais J-F (2023) Synthesis of zeolites using aluminosilicate residues from the lithium extraction. *Minerals* 13(12):1467. <https://doi.org/10.3390/min13121467>
- Ibsaine F, Dionne J, Huong Tran L, Coudert L, Pasquier L-C, Blais J-F (2024) Scaling up, mass balance and techno-economic study of a hydrothermal process used to synthesize zeolite from aluminosilicate

- residues obtained from lithium production. *Minerals Engineering* 216. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108841>
- Inada M, Tsujimoto H, Eguchi Y, Enomoto N, Hojo J (2005) Microwave-assisted zeolite synthesis from coal fly ash in hydrothermal process. *Fuel* 10.1016/j.fuel.2005.02.002. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.02.002>
- Ingamells C (1970) Lithium metaborate flux in silicate analysis. *Analytica Chimica Acta* 52(2):323-334.
- Inglezakis VJ (2005) The concept of "capacity" in zeolite ion-exchange systems. *J Colloid Interface Sci* 281(1):68-79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.082>
- Inglezakis VJ, Zorpas AA (2012) *Handbook of natural zeolites*. Bentham Science Publishers,
- Izidoro JC, Kim MC, Bellelli VF, Pane MC, Botelho Junior AB, Espinosa DCR, Tenório JAS (2019) Synthesis of zeolite A using the waste of iron mine tailings dam and its application for industrial effluent treatment. *Journal of Sustainable Mining* 10.1016/j.jsm.2019.11.001. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2019.11.001>
- Izidoro JdC, Fungaro DA, Abbott JE, Wang S (2013) Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems. *Fuel* 103:827-834. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.060>
- Jacobs P, Flanigen EM, Jansen J, van Bekkum H (2001) *Introduction to zeolite science and practice*. Elsevier,
- Ji B, Zhang W (2022) Adsorption of cerium (III) by zeolites synthesized from kaolinite after rare earth elements (REEs) recovery. *Chemosphere* 303(Pt 1):134941. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134941>
- Jiang N, Shang R, Heijman SGJ, Rietveld LC (2018) High-silica zeolites for adsorption of organic micro-pollutants in water treatment: A review. *Water Res* 144:145-161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.017>
- Johnson EBG, Arshad SE (2014) Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science* 97-98:215-221. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.005>
- Johnson EBG, Arshad SE, Asik J (2014) Hydrothermal Synthesis of Zeolite A Using Natural Kaolin from KG. Gading Bongawan Sabah. *Journal of Applied Sciences* 14(23):3282-3287. <https://doi.org/10.3923/jas.2014.3282.3287>
- Jordens J, Gielen B, Xiouras C, Hussain MN, Stefanidis GD, Thomassen LC, Braeken L, Van Gerven T (2019) Sonocrystallisation: Observations, theories and guidelines. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* 139:130-154.
- Khajvand M, Drogui P, Pichon L, El Khakani MA, Tyagi RD, Brien E (2023) Removal of nonylphenol ethoxylate from laundry wastewater using modified and functionalized activated carbon. *Environmental Science: Water Research & Technology* 9(9):2338-2354. <https://doi.org/10.1039/d3ew00329a>
- Khaleque A, Alam MM, Hoque M, Mondal S, Haider JB, Xu B, Johir MAH, Karmakar AK, Zhou JL, Ahmed MB, Moni MA (2020) Zeolite synthesis from low-cost materials and environmental applications: A review. *Environmental Advances* 2. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2020.100019>
- Khan NA, Jung SH (2015) Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coordination Chemistry Reviews* 285:11-23. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.008>

- Khuri AI, Mukhopadhyay S (2010) Response surface methodology. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 2(2):128-149. <https://doi.org/10.1002/wics.73>
- Kikuchi R (1999) Application of coal ash to environmental improvement: transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent. *Resources, Conservation and Recycling* 27(4):333-346.
- Konduru N, Lindner P, Assaf-Anid NM (2007) Curbing the greenhouse effect by carbon dioxide adsorption with Zeolite 13X. *AIChE Journal* 53(12):3137-3143. <https://doi.org/10.1002/aic.11318>
- Koohsaryan E, Anbia M, Maghsoudlu M (2020) Application of zeolites as non-phosphate detergent builders: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104287>
- Kovo A, Edoga M (2005) Production and characterisation of zeolite from Ahako clay in Kogi State, Nigeria. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies* 7:31-40.
- Kucuk ME, Makarava I, Kinnarinen T, Hakkinen A (2023) Simultaneous adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) from synthetic wastewater using NaP and LTA zeolites prepared from biomass fly ash. *Heliyon* 9(10):e20253. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e20253>
- Labbé J-F, Daw G (2012) Panorama 2011 du marché du lithium.
- Lajoie-Leroux F, Dessemond C, Soucy G, Laroche N, Magnan J-F (2018) Impact of the impurities on lithium extraction from β -spodumene in the sulfuric acid process. *Minerals Engineering* 129:1-8. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.09.011>
- Lee W-H, Lin Y-W, Lin K-L (2022) Parameter optimization, characterization, and crystallization mechanisms underlying the synthesis of zeolite A using liquid crystal display waste glass and sandblasting waste as alternative raw materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108506>
- Lee Y-R, Soe JT, Zhang S, Ahn J-W, Park MB, Ahn W-S (2017) Synthesis of nanoporous materials via recycling coal fly ash and other solid wastes: A mini review. *Chemical engineering journal* 317:821-843. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.124>
- Lei P-c, Shen X-j, Li Y, Guo M, Zhang M (2016) An improved implementable process for the synthesis of zeolite 4A from bauxite tailings and its Cr³⁺ removal capacity. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 23(7):850-857. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1300-6>
- Ley SV, Low CMR (2012) *Ultrasound in Synthesis*. Springer Berlin Heidelberg. <https://books.google.ca/books?id=SRzrCAAQBAJ>.
- Li B, Cao R, You N, Chen C, Zhang Y (2019) Products and properties of steam cured cement mortar containing lithium slag under partial immersion in sulfate solution. *Construction and Building Materials* 220:596-606. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.062>
- Li H, Li H, Guo Z, Liu Y (2006) The application of power ultrasound to reaction crystallization. *Ultrasonics Sonochemistry* 13(4):359-363.
- Li Y, Li L, Yu J (2017) Applications of zeolites in sustainable chemistry. *Chem* 3(6):928-949.
- Lin G, Zhuang Q, Cui Q, Wang H, Yao H (2015) Synthesis and adsorption property of zeolite FAU/LTA from lithium slag with utilization of mother liquid. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 23(11):1768-1773. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.10.001>
- Lin S, Jiang X, Zhao Y, Yan J (2022) Zeolite greenly synthesized from fly ash and its resource utilization: A review. *Sci Total Environ* 851(Pt 1):158182. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158182>

- Liu Y, Yan C, Zhao J, Zhang Z, Wang H, Zhou S, Wu L (2018) Synthesis of zeolite P1 from fly ash under solvent-free conditions for ammonium removal from water. *Journal of Cleaner Production* 202:11-22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.128>
- Liu Z, Cheng X (2024a) Preparation and characterization of P-type zeolite for adsorption of Cr³⁺, Ni²⁺, and Co²⁺. *Environmental Science and Pollution Research* :1-16.
- Liu Z, Cheng X (2024b) Preparation and characterization of P-type zeolite for adsorption of Cr(3+), Ni(2+), and Co(2). *Environ Sci Pollut Res Int* 31(16):23664-23679. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32623-4>
- Lucero JM, Crawford JM, Wolden CA, Carreon MA (2021) Tunability of ammonia adsorption over NaP zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 324:111288. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111288>
- Ma D, Wang Z, Guo M, Zhang M, Liu J (2014) Feasible conversion of solid waste bauxite tailings into highly crystalline 4A zeolite with valuable application. *Waste Manag* 34(11):2365-2372. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.07.012>
- Ma H, Yao Q, Fu Y, Ma C, Dong X (2009) Synthesis of zeolite of type a from bentonite by alkali fusion activation using Na₂CO₃. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 49 (2):454–458. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ie901205y>
- Maia DA, Azevedo TM, Pereira DS, Castro RA, Nascimento BO, Rodríguez-Castellón E, Bastos-Neto M, Azevedo DC (2024) Water vapor adsorption on small pore ion-exchanged zeolites. *Adsorption* :1-11.
- Mainganye D, Ojumu TV, Petrik L (2013) Synthesis of Zeolites Na-P1 from South African Coal Fly Ash: Effect of Impeller Design and Agitation. *Materials (Basel)* 6(5):2074-2089. <https://doi.org/10.3390/ma6052074>
- Makgabutlane B, Nthunya LN, Musyoka N, Dladla BS, Nxumalo EN, Mhlanga SD (2020) Microwave-assisted synthesis of coal fly ash-based zeolites for removal of ammonium from urine. *RSC Adv* 10(4):2416-2427. <https://doi.org/10.1039/c9ra10114d>
- Malhotra N, Hsu HS, Liang ST, Roldan MJM, Lee JS, Ger TR, Hsiao CD (2020) An Updated Review of Toxicity Effect of the Rare Earth Elements (REEs) on Aquatic Organisms. *Animals (Basel)* 10(9). <https://doi.org/10.3390/ani10091663>
- Mendoza HR, Jordens J, Pereira MVL, Lutz C, Van Gerven T (2020) Effects of ultrasonic irradiation on crystallization kinetics, morphological and structural properties of zeolite FAU. *Ultrasonics Sonochemistry* 64:105010.
- Misaelides P (2011) Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials* 144(1-3):15-18. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>
- Moisés MP, da Silva CTP, Meneguín JG, Girotto EM, Radovanovic E (2013) Synthesis of zeolite NaA from sugarcane bagasse ash. *Materials Letters* 108:243-246. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.06.086>
- Moraes JDD, Bertolino SRA, Cuffini SL, Ducart DF, Bretzke PE, Leonardi GR (2017) Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes-A review. *Int J Pharm* 534(1-2):213-219. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.10.031>

- Mosai AK, Tutu H (2021) Simultaneous sorption of rare earth elements (including scandium and yttrium) from aqueous solutions using zeolite clinoptilolite: A column and speciation study. *Minerals Engineering* 161. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106740>
- Mudgal V, Madaan N, Mudgal A, Singh R, Mishra S (2010) Effect of toxic metals on human health. *The open Nutraceuticals journal* 3(1). <https://doi.org/10.2174/18763960010030100094>
- Muñoz M, Pereyra AM, Gonzalez MR, Monzón JD, Romanelli GP, Cabello C, Basaldella EI (2023) Zeolitized volcanic ashes as supports for Anderson heteropolycompound catalysts. Application in the oxidation of diphenyl sulfide. *Materials Today Communications* 34. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105459>
- Murayama N, Yamamoto H, Shibata J (2002) Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction. *International Journal of mineral processing* 64(1):1-17.
- Musyoka N, Petrik L, Hums E (2011) Ultrasonic assisted synthesis of zeolite A from coal fly ash using mine waters (acid mine drainage and circumneutral mine water) as a substitute for ultra pure water. *Proceedings of International Mineral Water Association, Aachen, Germany* :423-428.
- Musyoka NM, Petrik L, Hums E (2012) Synthesis of Zeolite A, X and P from a South African Coal Fly Ash. *Advanced Materials Research* 512-515:1757-1762. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.512-515.1757>
- Nazir LSM, Yeong YF, Sabdin S (2018) Formation of pure NaX zeolite: Effect of ageing and hydrothermal synthesis parameters. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, p 012002.
- Nezamzadeh-Ejhieh A, Kabiri-Samani M (2013) Effective removal of Ni (II) from aqueous solutions by modification of nano particles of clinoptilolite with dimethylglyoxime. *Journal of hazardous materials* 260:339-349. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.014>
- Ng E-P, Awala H, Tan K-H, Adam F, Retoux R, Mintova S (2015a) EMT-type zeolite nanocrystals synthesized from rice husk. *Microporous and Mesoporous Materials* 204:204-209. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.11.017>
- Ng E-P, Chow J-H, Mukti RR, Muraza O, Ling TC, Wong K-L (2017) Hydrothermal synthesis of zeolite a from bamboo leaf biomass and its catalytic activity in cyanoethylation of methanol under autogenic pressure and air conditions. *Materials Chemistry and Physics* 201:78-85. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.044>
- Ng E-P, Lim GK, Khoo G-L, Tan K-H, Ooi BS, Adam F, Ling TC, Wong K-L (2015b) Synthesis of colloidal stable Linde Type J (LTJ) zeolite nanocrystals from rice husk silica and their catalytic performance in Knoevenagel reaction. *Materials Chemistry and Physics* 155:30-35. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.061>
- Novembre D, Gimeno D, Del Vecchio A (2021) Synthesis and characterization of Na-P(1) (GIS) zeolite using a kaolinitic rock. *Sci Rep* 11(1):4872. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84383-7>
- Oliveira JA, Cunha FA, Ruotolo LAM (2019) Synthesis of zeolite from sugarcane bagasse fly ash and its application as a low-cost adsorbent to remove heavy metals. *Journal of Cleaner Production* 229:956-963. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.069>
- Outram JG, Collins FJ, Millar GJ, Couperthwaite SJ, Beer G (2023) Process optimisation of low silica zeolite synthesis from spodumene leachate residue. *Chemical Engineering Research and Design* 189:358-370. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.11.015>

- Oyinade A, Kovo AS, Hill P (2016) Synthesis, characterization and ion exchange isotherm of zeolite Y using Box–Behnken design. *Advanced Powder Technology* 27(2):750-755. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.03.002>
- Pagano G, Guida M, Tommasi F, Oral R (2015) Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements-Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicol Environ Saf* 115:40-48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>
- Pal P, Das JK, Das N, Bandyopadhyay S (2013) Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. *Ultrason Sonochem* 20(1):314-321. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.07.012>
- Park M, Choi CL, Lim WT, Kim MC, Choi J, Heo NH (2000a) Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Microporous and Mesoporous Materials* 37(1-2):81-89.
- Park M, Choi CL, Lim WT, Kim MC, Choi J, Heo NH (2000b) Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials: II. Characterization of zeolitic materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 37(1-2):91-98.
- Pu X, Yao L, Yang L, Jiang W, Jiang X (2020) Utilization of industrial waste lithium-silicon-powder for the fabrication of novel nap zeolite for aqueous Cu(II) removal. *Journal of Cleaner Production* 265. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121822>
- Purkait MK, Mondal P, Samanta NS, Das PP (2024) *Waste based zeolite* Elsevier,
- Purnomo CW, Salim C, Hinode H (2012) Synthesis of pure Na–X and Na–A zeolite from bagasse fly ash. *Microporous and Mesoporous Materials* 162:6-13. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.06.007>
- Qiang Z, Shen X, Guo M, Cheng F, Zhang M (2019) A simple hydrothermal synthesis of zeolite X from bauxite tailings for highly efficient adsorbing CO₂ at room temperature. *Microporous and Mesoporous Materials* 287:77-84. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.062>
- Querol X, Moreno N, Umaña Jt, Alastuey A, Hernández E, Lopez-Soler A, Plana F (2002) Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of coal geology* 50(1-4):413-423.
- Rayalu S, Meshram S, Hasan M (2000) Highly crystalline faujasitic zeolites from flyash. *Journal of hazardous materials* 77(1-3):123-131.
- Reinoso D, Adrover M, Pedernera M (2018) Green synthesis of nanocrystalline faujasite zeolite. *Ultrasonics Sonochemistry* 42:303-309.
- Salahudeen N (2022) A Review on Zeolite: Application, Synthesis and Effect of Synthesis Parameters on Product Properties. *Chemistry Africa* 5(6):1889-1906. <https://doi.org/10.1007/s42250-022-00471-9>
- Salakjani NK, Singh P, Nikoloski AN (2019) Production of Lithium –A Literature Review. Part 2. Extraction from Spodumene. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 42(4):268-283. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1700984>
- Samanta NS, Das PP, Mondal P, Changmai M, Purkait MK (2022) Critical review on the synthesis and advancement of industrial and biomass waste-based zeolites and their applications in gas adsorption and biomedical studies. *Journal of the Indian Chemical Society* 99(11). <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100761>

- Santos LLd (2018) *Extraction du lithium à partir du bêta-spodumène par des voies avec acquisition simultanée de structures zéolitiques*. (Université fédérale de Rio Grande do Norte). <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/26932>
- Seyhi B, Drogui P, Buelna G, Blais JF (2011) Modeling of sorption of bisphenol A in sludge obtained from a membrane bioreactor process. *Chemical engineering journal* 172(1):61-67. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.065>
- Sharma P, Song JS, Han MH, Cho CH (2016) GIS-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties. *Sci Rep* 6:22734. <https://doi.org/10.1038/srep22734>
- Sharma Y, Das GK (2019) *Synthesis of zeolites*. (Australia) Attribué.
- Shigemoto N, Hayashi H, Miyaura K (1993) Selective formation of Na-X zeolite from coal fly ash by fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction. *Journal of Materials Science* 28(17):4781-4786.
- Shrestha R, Ban S, Devkota S, Sharma S, Joshi R, Tiwari AP, Kim HY, Joshi MK (2021) Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105688>
- Sljivic M, Smiciklas I, Pejanovic S, Plecas I (2009) Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science* 43(1):33-40. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.009>
- Su S, Ma H, Chuan X (2016) Hydrothermal synthesis of zeolite A from K-feldspar and its crystallization mechanism. *Advanced Powder Technology* 27(1):139-144. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.11.011>
- Tadesse B, Makuei F, Albijan B, Dyer L (2019) The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering* 131:170-184. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
- Tanaka H, Fujimoto S, Fujii A, Hino R, Kawazoe T (2008) Microwave assisted two-step process for rapid synthesis of Na- A zeolite from coal fly ash. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47(1):226-230.
- Tauanov Z, Azat S, Baibatyrova A (2020) A mini-review on coal fly ash properties, utilization and synthesis of zeolites. *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 42(7):1968-1990. <https://doi.org/10.1080/19392699.2020.1788545>
- Treacy MM, Higgins JB (2007) *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*. Elsevier. 485 pages p. <https://books.google.ca/books?id=9mI94F2mH0wC>.
- USGS (2018) *Hardness of Water*. USGS, <https://www.usgs.gov/special-topics/water-science-school/science/hardness-water>
- Vaiciukyniene D, Kantautas A, Vaitkevicius V, Jakevicius L, Rudzionis Z, Paskevicius M (2015) Effects of ultrasonic treatment on zeolite NaA synthesized from by-product silica. *Ultrason Sonochem* 27:515-521. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.06.001>
- Van Speybroeck V, Hemelsoet K, Joos L, Waroquier M, Bell RG, Catlow CR (2015) Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry. *Chem Soc Rev* 44(20):7044-7111. <https://doi.org/10.1039/c5cs00029g>

- Velarde L, Nabavi MS, Escalera E, Antti ML, Akhtar F (2023) Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere* 328:138508. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138508>
- Velarde L, Nikjoo D, Escalera E, Akhtar F (2024) Bolivian natural zeolite as a low-cost adsorbent for the adsorption of cadmium: Isotherms and kinetics. *Heliyon* 10(1):e24006. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24006>
- Wałek TT, Saito F, Zhang Q (2008) The effect of low solid/liquid ratio on hydrothermal synthesis of zeolites from fly ash. *Fuel* 87(15-16):3194-3199. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.06.006>
- Wang B, Li J, Zhou X, Hao W, Zhang S, Lan C, Wang X, Wang Z, Xu J, Zhang J-N, Li X, Yan W (2022) Facile activation of lithium slag for the hydrothermal synthesis of zeolite A with commercial quality and high removal efficiency for the isotope of radioactive ^{90}Sr . *Inorganic Chemistry Frontiers* 9(3):468-477. <https://doi.org/10.1039/d1qi01492g>
- Wang CF, Li JS, Wang LJ, Sun XY (2008) Influence of NaOH concentrations on synthesis of pure-form zeolite A from fly ash using two-stage method. *J Hazard Mater* 155(1-2):58-64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.028>
- Wang J-Q, Huang Y-X, Pan Y, Mi J-X (2014) Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination. *Microporous and Mesoporous Materials* 199:50-56. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.002>
- Wang J, Guo X (2020) Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* 258:127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang L, Long Z, Huang X, Yu Y, Cui D, Zhang G (2010) Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. *Hydrometallurgy* 101(1-2):41-47. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.017>
- Wang Y, Deng L, Zhang L, Cui Q, Wang H (2024) Synthesis of Low-Silicon X-Type Zeolite from Lithium Slag and Its Fast Exchange Performance of Calcium and Magnesium Ions. *Materials* 17(13). <https://doi.org/10.3390/ma17133181>
- Wdowin M, Franus M, Panek R, Badura L, Franus W (2014) The conversion technology of fly ash into zeolites. *Clean Technologies and Environmental Policy* 16(6):1217-1223. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0719-6>
- Weckhuysen BM, Yu J (2015) Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chem Soc Rev* 44(20):7022-7024. <https://doi.org/10.1039/c5cs90100f>
- Wujcicki L, Kluczka J (2023) Recovery of Phosphate(V) Ions from Water and Wastewater Using Chitosan-Based Sorbents Modified-A Literature Review. *Int J Mol Sci* 24(15). <https://doi.org/10.3390/ijms241512060>
- Xing P, Wang C, Zeng L, Ma B, Wang L, Chen Y, Yang C (2019) Lithium Extraction and Hydroxysodalite Zeolite Synthesis by Hydrothermal Conversion of α -Spodumene. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 7(10):9498-9505. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00923>
- Xue Z, Li Z, Ma J, Bai X, Kang Y, Hao W, Li R (2014) Effective removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} ions by mesoporous LTA zeolite. *Desalination* 341:10-18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.025>
- Yang G, Park S-J (2019a) Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: A review. *Materials* 12(7):1177.

- Yang G, Park SJ (2019b) Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. *Materials (Basel)* 12(7). <https://doi.org/10.3390/ma12071177>
- Yang L, Qian X, Yuan P, Bai H, Miki T, Men F, Li H, Nagasaka T (2019a) Green synthesis of zeolite 4A using fly ash fused with synergism of NaOH and Na₂CO₃. *Journal of Cleaner Production* 212:250-260. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.259>
- Yang T, Han C, Liu H, Yang L, Liu D, Tang J, Luo Y (2019b) Synthesis of Na-X zeolite from low aluminum coal fly ash: Characterization and high efficient As(V) removal. *Advanced Powder Technology* 30(1):199-206. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.10.023>
- Yao G, Lei J, Zhang X, Sun Z, Zheng S (2018) One-Step Hydrothermal Synthesis of Zeolite X Powder from Natural Low-Grade Diatomite. *Materials (Basel)* 11(6). <https://doi.org/10.3390/ma11060906>
- Yao Q, Peng Y, Chen M, Wang Y, Ding J, Ma B, Wang Q, Lu S (2024) One-step high efficiency synthesis of zeolite from fly ash by mechanochemical method as a low-cost adsorbent for cadmium removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111877>
- Yin Q, Wang R, Zhao Z (2018) Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Journal of Cleaner Production* 176:230-240. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.117>
- Yoldi M, Fuentes-Ordoñez EG, Korili SA, Gil A (2019) Zeolite synthesis from industrial wastes. *Microporous and Mesoporous Materials* 287:183-191. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.06.009>
- Youssef H, Ibrahim D, Komarneni S (2008) Microwave-assisted versus conventional synthesis of zeolite A from metakaolinite. *Microporous and Mesoporous Materials* 115(3):527-534. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.02.030>
- Zeng X, Hu X, Song H, Xia G, Shen Z-Y, Yu R, Moskovits M (2021) Microwave synthesis of zeolites and their related applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 323. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111262>
- Zhang C, Li S (2018) Utilization of iron ore tailing for the synthesis of zeolite A by hydrothermal method. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 20(3):1605-1614. <https://doi.org/10.1007/s10163-018-0724-7>
- Zhang D, Zhou C-H, Lin C-X, Tong D-S, Yu W-H (2010) Synthesis of clay minerals. *Applied Clay Science* 50(1):1-11. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.019>
- Zhang M, Song G, Gelardi DL, Huang L, Khan E, Masek O, Parikh SJ, Ok YS (2020a) Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water. *Water Res* 186:116303. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116303>
- Zhang S, Lv T, Mu Y, Zheng J, Meng C (2020b) High adsorption of Cd (II) by modification of synthetic zeolites Y, A and mordenite with thiourea. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 28(12):3117-3125. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.07.046>
- Zhang X, Tang D, Zhang M, Yang R (2013) Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technology* 235:322-328. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.046>
- Zhang Y, Chen Y, Kang W, Han H, Song H, Zhang C, Wang H, Yang X, Gong X, Zhai C, Deng J, Ai L (2020c) Excellent adsorption of Zn(II) using NaP zeolite adsorbent synthesized from coal fly ash via stage treatment. *Journal of Cleaner Production* 258. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120736>

- Zhao H, Wang Y, Cheng H (2023) Recent advances in lithium extraction from lithium-bearing clay minerals. *Hydrometallurgy* 217. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106025>
- Zhao Z, Cui X, Ma J, Li R (2007) Adsorption of carbon dioxide on alkali-modified zeolite 13X adsorbents. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 1(3):355-359. [https://doi.org/10.1016/s1750-5836\(07\)00072-2](https://doi.org/10.1016/s1750-5836(07)00072-2)
- Zheng H, Han L, Ma H, Zheng Y, Zhang H, Liu D, Liang S (2008) Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. *J Hazard Mater* 158(2-3):577-584. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.115>
- Zhou Q, Jiang X, Qiu Q, Zhao Y, Long L (2023) Synthesis of high-quality NaP1 zeolite from municipal solid waste incineration fly ash by microwave-assisted hydrothermal method and its adsorption capacity. *Sci Total Environ* 855:158741. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158741>
- Zhu Z, He C, Sha J, Xiao K, Zhu L (2024) Cation-exchange fibers and silver nanoparticles-modified carbon electrodes for selective removal of hardness ions and simultaneous deactivation of microorganisms in capacitive deionization. *Sci Total Environ* 923:171318. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171318>
- Zhuang S, Hu Z, Huang L, Qin F, Huang Z, Sun C, Shen W, Xu H (2018) Synthesis of ZSM-5 catalysts with tunable mesoporosity by ultrasound-assisted method: A highly stable catalyst for methanol to propylene. *Catalysis Communications* 114:28-32. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2018.06.001>