

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

**PIÉGAGE INDUSTRIEL DU DIOXYDE DE CARBONE VIA LE PROCESSUS DE
CARBONATATION MINÉRALE INDIRECTE EN PHASE AQUEUSE DES RÉSIDUS MINIERS
ULTRABASIQUES : CAS DE LA SERPENTINITE**

Par
Ikbel Mouedhen
Ingénieur en sciences agronomiques

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Carmen Mihaela Neculita Université du Québec en Abitibi- Témiscamingue
Examineur interne et président de jury	Mario Bergeron INRS-ETE
Directeur de recherche	Jean-François Blais INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Guy Mercier INRS-ETE

© Droits réservés d'Ikbel Mouedhen, 2015

REMERCIEMENTS

C'est aussi bien un plaisir qu'un devoir de présenter ma gratitude et mes remerciements les plus respectueux à tous ceux qui m'ont aidé à mener à bien ce travail de recherche.

Le projet a été élaboré au sein du *Centre Eau Terre Environnement* de l'*Institut National de la Recherche Scientifique* (INRS-ETE) sous la direction des professeurs-chercheurs **Jean-François Blais** et **Guy Mercier**.

Je tiens alors à remercier en premier lieu mes directeur et co-directeur de recherche Messieurs **Jean-François Blais** et **Guy Mercier** de m'avoir offert la chance d'intégrer leur équipe de recherche et d'avoir bénéficié de leur encadrement et leur haute bienveillance me permettant de progresser dans mes études supérieures dans les meilleures conditions scientifiques et sociales.

J'adresse mes remerciements les plus profonds à toute l'équipe de carbonatation minérale soient la chercheure postdoctorale **Nassima Kemache** et les associés de recherche **Louis-César Pasquier** et **Emmanuelle Cecchi**. Je les remercie de m'avoir accompagnée et conseillée tout au long de mon projet de maîtrise et de m'être ressourcée de leur savoir et de leur large expérience dans le domaine de la recherche.

Je remercie également l'étudiante au doctorat **Alia Ben Ghachem** d'avoir donné de son temps et de sa patience pour m'aider dans certaines tâches de laboratoire surtout au début du projet.

Je tiens à remercier énormément tout le **Personnel de la cimenterie « Holcim »** d'avoir accepté l'implantation du laboratoire au sein de leur usine. Un grand merci pour leur gentillesse et leur

serviabilité qui ont permis le déroulement de ce travail dans des circonstances les plus agréables et les plus sécuritaires.

Je remercie, infiniment, **Mme Myriam Chartier** d'avoir assuré la correspondance rapide des différents outils indispensables à l'avancement de cette recherche.

Je remercie l'associée de recherche **Lucie Coudert** d'avoir contribué à l'amélioration de mon rapport de maîtrise et de m'être alimentée de son énergie positive et de sa motivation scientifique.

Je remercie ma meilleure amie **Sabrina Metahni**, mes amis **Mehdi Zolfaghari, Anne Carrabin** et tous **mes collègues de travail** de l'ambiance conviviale qu'ils génèrent et de la richesse culturelle que j'ai pu avoir durant mon séjour à Québec.

Je remercie ma famille en commençant par ma chère mère **Khadija Ben Hammouda** de m'avoir donné de son amour, de son énergie et de ses encouragements pour que je puisse persévérer et avancer aux échelles sociale et professionnelle.

Je remercie mes sœurs **Ghada Mouedhen Amri, Yafa Mouedhen** et mon frère **Mohamed Chams Eddine Mouedhen** de leur solidarité, de leur présence et de leur soutien moral continu.

Finalement, un grand merci à mon père adorable **Hssen Mouedhen**, ma source spirituelle, de m'avoir appris à croire en soi-même et de ses conseils les plus précieux sur le long chemin de la vie...

RÉSUMÉ

Le dioxyde de carbone (CO_2) est le principal gaz à effet de serre impliqué dans le phénomène de réchauffement climatique. Les larges émissions de celui-ci sont dues à l'utilisation intensive des combustibles fossiles. La science s'est orientée alors vers la recherche de méthodes efficaces permettant la réduction des émissions anthropogéniques de ce gaz. La carbonatation minérale est une solution prometteuse qui permet la capture du CO_2 par des minéraux silicatés et sa stabilisation sous la forme de carbonates de magnésium ou de calcium. Ce projet de maîtrise propose aux industries une unité de traitement de leurs émissions en CO_2 . Il s'agit du pilotage d'un procédé de carbonatation minérale indirecte en phase aqueuse de résidus miniers ultrabasiques (serpentinite). Le gaz de la cheminée d'une cimenterie de composition variable sur l'échelle de temps horaire est impliqué dans la conduite des différents essais. La serpentinite composée d'oxydes de fer et de chrome subit d'abord une séparation gravimétrique pour en extraire la fraction magnétique. La fraction non magnétique broyée à un diamètre inférieur à $75 \mu\text{m}$ est traitée thermiquement pendant 30 min à 650°C pour l'activer par la déshydroxylation. La poudre est ensuite mise en contact avec de l'eau et le gaz de la cheminée préalablement refroidi et débarrassé du SO_x . La réaction de carbonatation se produit ainsi à température ambiante en mode cuvée dans un réacteur agité. Suite à celle-ci, une filtration de la pulpe permet d'obtenir le liquide contenant du Mg^{2+} et du HCO_3^- qui sont précipités dans un autre réacteur. Le $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est par la suite décanté et récupéré par filtration.

Les premières expériences ont permis de vérifier la réactivité du matériel solide traité en fonction de différentes pressions partielles du CO_2 (p_{CO_2}). Pour une série de six cuvées de gaz, la

meilleure efficacité d'enlèvement du CO₂ est obtenue à une p_{CO2} de 1 bar et égale à 0,1 g.g⁻¹ (g de CO₂ traité * g de résidu⁻¹). Le taux d'enlèvement du CO₂ présent dans le gaz est de 92,7%. Le taux de lixiviation du magnésium (Mg) est de 18,6% (0.054 g de Mg lixivié * g de résidu⁻¹). Les essais effectués avec des faibles p_{CO2} ont montré qu'il est possible de réduire celle-ci de 0,6 à 0,3 bar tout en gardant des rendements similaires d'enlèvement du CO₂ et de lixiviation du Mg. Ceci est obtenu par l'augmentation de la fréquence de renouvellement de la phase gazeuse.

La combinaison des traitements mécanique et thermique du résidu solide généré à la fin de la réaction engendre le regain quasi-total de la réactivité et favorise sa recirculation. Notamment, la phase liquide est valorisée à travers un schéma de précipitation-filtration sans diminuer le rendement du procédé. Entre autre, la magnétite générée par l'étape de séparation gravimétrique du matériel brut et les carbonates de magnésium ultra-purs produits présentent un potentiel de revente et permettent de contrebalancer le coût énergétique du procédé.

Mots-clés : CO₂, gaz de la cheminée, serpentinite, carbonatation minérale, échelle pilote, carbonate de magnésium, oxyde de fer.

ABSTRACT

The increase of the atmospheric concentration of CO₂ is highly contributing to global warming due to the intensive use of fossil fuels. Currently, researchers are interested in finding efficient way to reduce these anthropogenic emissions. Mineral carbonation process is one of the investigated methods for CO₂ capturing. This gas can react through a series of chemical reactions with magnesium/calcium silicate rocks. This study presents a procedure to directly reduce CO₂ emissions at the chimney of large emitters by indirect aqueous mineral carbonation. The reaction feasibility was tested at the pilot scale conditions. The feedstock used is rich Mg mining residues (serpentinite). Firstly, physical separation was involved for magnetic fraction removal. Then, the rock was grinded to mean size inferior than 75 μm and heated to 650°C to activate the material through deshydroxilation. Carbonation reaction experiments were carried out under batch mode at room temperature using real cement plant flue gas and open pit drainage water. After reaction, a solid liquid separation permitted to obtain a liquid containing Mg²⁺ and HCO₃⁻ and a partly reacted solid. This liquid phase was then lightly heated and settled to precipitate MgCO₃.3H₂O. The partly reacted solid and the liquid phase were returned to the reactor of carbonation.

Material reactivity in an aqueous reactor was tested in different partial pressures of CO₂. In one stage of the process, the highest capture efficiency is 0.1 g.g⁻¹ (g CO₂ captured per g of used residue) obtained at 1 bar. Furthermore, the relative capturing rate of CO₂ is 92.7%, while the rate of Mg leaching is 18.6% (0.054 g of Mg leached per g of used residue). In lower operating partial pressures it is possible to get the same reaction efficiency at 0.6 and 0.3 bar by increasing the batch assays. The reactivity of solid generated at the end of carbonation process

is greatly enhanced by mechanical and thermal treatments. In addition a treatment of filtration-precipitation is used for the water valorization. Produced magnetite and highly pure magnesium carbonate potentially has a commercial value which can improve the cost efficiency of aqueous mineral carbonation process.

Keywords: CO₂, real cement plant flue gas, serpentinite, mineral carbonation, pilot scale, magnesium carbonate, iron oxide.

AVANT-PROPOS

Cette recherche présente une application à l'échelle pilote d'un procédé de traitement du CO₂ émis à partir de la cheminée d'une cimenterie lors du processus de la fabrication du clinker. La technologie innovante utilisée implique le mécanisme de carbonatation minérale en phase aqueuse. Celle-ci a été développée et fait l'objet d'une demande de brevet (WO2013/131193 A1) dans le cadre d'une thèse élaborée au sein du Centre ETE de l'INRS.

La première section présente une étude théorique des différents aspects scientifiques du processus de carbonatation minérale. Cette partie met le projet dans son contexte à travers l'explication de la réaction chimique en question, ses limites et les différents travaux de recherche qui s'y sont intéressés.

La deuxième section consiste en l'explication de la méthodologie expérimentale suivie soient la préparation de la matière première et les différentes expériences réalisées. Ces dernières ont porté essentiellement sur l'étude de la réactivité de la matière première et sur l'optimisation de la rentabilité du procédé.

La troisième section, quant à elle, a été consacrée à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus.

À la fin de ce mémoire de maîtrise, la conclusion permet de mettre en évidence les meilleurs résultats obtenus, d'expliquer les principales limites du projet et de proposer certaines recommandations qui pourraient être utiles pour de prochaines recherches et applications du procédé adopté.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
RÉSUMÉ	V
ABSTRACT.....	VII
AVANT-PROPOS.....	IX
TABLE DES MATIÈRES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XV
LISTE DES FIGURES.....	XIX
LISTE DES ÉQUATIONS	XXI
LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES.....	XXIII
INTRODUCTION	1
OBJECTIFS, ORIGINALITÉS ET DÉFITS DU PROJET.....	3
1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1 GAZ À EFFET DE SERRE : GÉNÉRALITÉS ET SITUATION AU CANADA	5
1.2 TECHNOLOGIES DE LUTTE CONTRE LES ÉMISSIONS DU DIOXYDE DE CARBONE	7
1.2.1 <i>Séquestration géologique</i>	7
1.2.2 <i>Séquestration océanique</i>	8
1.2.3 <i>Bio-séquestration</i>	8
1.3 CARBONATATION MINÉRALE	9
1.4 MATIÈRES ADÉQUATES À LA CARBONATATION MINÉRALE	10
1.5 CLASSIFICATION DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE CARBONATATION MINÉRALE.....	12
1.5.1 <i>Voie indirecte</i>	12
1.5.2 <i>Voie directe : Gaz-solide</i>	13
1.6 ASPECTS CHIMIQUES DE LA CARBONATATION MINÉRALE EN PHASE AQUEUSE.....	18
1.6.1 <i>Dissolution et dissociation du CO₂ dans l'eau</i>	18
1.6.2 <i>Dissolution du minéral : Cas de la serpentine</i>	21

1.6.3	<i>Pré-traitements requis pour l'amélioration de la réactivité du réactif solide de la réaction de carbonatation minérale</i>	27
1.6.4	<i>Cristallisation</i>	31
1.7	RÉACTEURS CHIMIQUES	34
1.7.1	<i>Modèles industriels de réacteurs chimiques</i>	34
1.8	TECHNIQUES DE SÉPARATION SOLIDE/LIQUIDE	37
1.8.1	<i>Décantation</i>	37
1.8.2	<i>Filtration</i>	37
2	MATÉRIELS ET MÉTHODES	43
2.1	PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL SOLIDE BRUT	43
2.1.1	<i>Séparation physique</i>	44
2.1.2	<i>Broyage et traitement thermique</i>	46
2.2	CARACTÉRISATION CHIMIQUE DU MATÉRIEL SOLIDE TRAITÉ	47
2.3	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET CARACTÉRISATION DES PARAMÈTRES INDUSTRIELS	50
2.4	MODE OPÉRATOIRE	53
2.5	SUIVIS DES PARAMÈTRES DU PROCÉDÉ DE CARBONATATION MINÉRALE	54
2.6	DESCRIPTION DE LA CONDUITE DES ESSAIS DE CARBONATATION MINÉRALE	56
2.6.1	<i>Étude de la réactivité des résidus miniers pré-conditionnés</i>	56
2.6.2	<i>Étude de l'effet de l'eau de carrière (EC) sur les paramètres d'efficacité du procédé de carbonatation minérale</i>	60
2.6.1	<i>Effet de la diminution de la p_{CO_2-Moy} et de la variation du t_{gaz} sur les paramètres d'efficacité du procédé de carbonatation minérale</i>	62
2.6.2	<i>Schémas de valorisation du résidu solide et de l'effluent liquide du procédé de carbonatation minérale</i>	63
3	RESULTATS ET DISCUSSION	67
3.1	SÉPARATION PHYSIQUE ET CARACTÉRISATION DES PRODUITS GÉNÉRÉS	67
3.2	EFFET DU BROUAGE ET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LE RÉACTIF SOLIDE UTILISÉ	69

3.3	APPLICATION À L'ÉCHELLE PILOTE DU PROCÉDÉ DE CARBONATATION MINÉRALE	72
3.3.1	<i>Essais préliminaires de carbonatation minérale</i>	72
3.3.2	<i>Effet de la variation de p_{CO_2} sur la réactivité de la serpentinite</i>	76
3.3.3	<i>Effets de la granulométrie et du traitement thermique sur les paramètres d'efficacité du procédé de carbonatation minérale</i>	82
3.3.4	<i>Effet de l'eau de carrière (EC) sur les paramètres d'efficacité du procédé</i>	88
3.3.5	<i>Précipitation des carbonates : Cas des essais conduits selon le principe des six cuvées successifs</i>	90
3.4	ÉTUDE PARAMÉTRIQUE DE L'EFFICACITÉ DU PROCÉDÉ DE CARBONATATION MINÉRALE	96
3.4.1	<i>Effet de la diminution de p_{CO_2-Moy} et de la variation du t_{-gaz} sur les paramètres d'efficacité du procédé de carbonatation minérale</i>	96
3.4.2	<i>Schémas de recirculation du résidu solide</i>	101
3.4.3	<i>Schéma de recirculation de la phase liquide</i>	109
4	CONCLUSION	117
	BIBLIOGRAPHIE	121
	ANNEXES 131	
	ANNEXE 1 : DIFFRACTOGRAMME DE L'ÉCHANTILLON BRUT « COLERAINÉ »	131
	ANNEXE 2 : DIFFRACTOGRAMME DE L'ÉCHANTILLON BRUT « ASBESTOS »	133
	ANNEXE 3 : SCHÉMA DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DE PRÉPARATION DU MATÉRIEL BRUT	135
	ANNEXE 4 : DIFFRACTOGRAMME DE LA PARTIE DENSE RÉCUPÉRÉE À PARTIR DE L'ÉCHANTILLON BRUT « COLERAINÉ »	137
	ANNEXE 5 : DIFFRACTOGRAMME DE LA PARTIE DENSE RÉCUPÉRÉE À PARTIR DE L'ÉCHANTILLON BRUT « ASBESTOS »	139
	ANNEXE 6 : DIFFRACTOGRAMME DE LA PARTIE FIBREUSE RÉCUPÉRÉE À PARTIR DE L'ÉCHANTILLON BRUT « ASBESTOS »	141
	ANNEXE 7 : DIFFRACTOGRAMME DU SOUS ÉCHANTILLON « COLERAINÉ 3B-1T »	143
	ANNEXE 8 : DIFFRACTOGRAMME DU SOUS ÉCHANTILLON « ASBESTOS 3B-1T »	145
	ANNEXE 9 : DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE DES ESPÈCES CARBONATÉES À PRESSION ATMOSPHÉRIQUE ET À 25 ET 5°C DANS L'EAU PURE (SALINITÉ (S) = 0) (MACKENZIE & LERMAN, 2006)	147
	ANNEXE 10 : DIFFRACTOGRAMME DES CARBONATES DE MAGNÉSIUM OBTENUS	149

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1	TRAVAUX ANTÉRIEURS DE CARBONATATION MINÉRALE EN PHASE AQUEUSE AVEC UN GAZ À 100% DE CO ₂	16
TABLEAU 1.2	CONSTANTES DE DISSOCIATION DU CO ₂ DANS L'EAU PURE (TEMPÉRATURE : 25°C, PRESSION : 1 BAR) (MACKENZIE & LERMAN, 2006)	20
TABLEAU 2.1	GRANULOMÉTRIES DES ÉCHANTILLONS BRUTS « COLERAINE » ET « ASBESTOS » DESTINÉS À LA SÉPARATION GRAVIMÉTRIQUE	45
TABLEAU 2.2	CLASSIFICATION DES SOUS-ÉCHANTILLONS SELON LE NOMBRE DE BROYAGES SUBIS ET LE TEMPS DE CONTACT AVEC LA CHALEUR DU FOUR	47
TABLEAU 2.3	COMPOSITION CHIMIQUE DES SOUS-ÉCHANTILLONS ISSUS DU TRAITEMENT DU MATÉRIEL SOLIDE BRUT « COLERAINE »	49
TABLEAU 2.4	COMPOSITION CHIMIQUE DES SOUS-ÉCHANTILLON ISSUS DU TRAITEMENT DU MATÉRIEL SOLIDE BRUT « ASBESTOS »	49
TABLEAU 2.5	RÉPARTITION DES NOMBRES DE CUVÉES ET DES TEMPS DE RÉSIDENCE DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES IMPLIQUÉS DANS LA RÉACTION DE CARBONATATION MINÉRALE	56
TABLEAU 2.6	CONDITIONS DES P _{CO₂-MOY} DES ESSAIS CONDUITS AVEC « COLERAINE 3B-1T » ET « ASBESTOS 3B-1T » CORRESPONDANTES AUX P _{GAZ-MOY} DE 10,3 ± 0.2 BARS ET 9,8 ± 0.8 BARS	57
TABLEAU 2.7	CONDITIONS DES P _{CO₂-MOY} DANS LES ESSAIS CONDUITS AVEC « ASBESTOS 3B-1T » CORRESPONDANTES AUX P _{GAZ-MOY} DE 2, 4 ET 8 BARS	57
TABLEAU 2.8	CONDITIONS DES P _{CO₂-MOY} UTILISÉES DANS LES ESSAIS CONDUITS « ASBESTOS 3B-1T », « ASBESTOS 4B- 1T » ET « ASBESTOS 4B-2T » CORRESPONDANTES À P _{GAZ-MOY} DE 8 BARS	58
TABLEAU 2.9	CARACTÉRISATION CHIMIQUE DE L'EAU DE CARRIÈRE (EC)	60
TABLEAU 2.10	CONDITIONS DES P _{CO₂-MOY} DANS LES ESSAIS DE RECIRCULATION DU RÉSIDU SOLIDE IMPLIQUANT « ASBESTOS 4B-2T » CORRESPONDANTES À P _{GAZ-MOY} DE 8 BARS	61
TABLEAU 2.11	CONDITIONS OPÉRATOIRES DES ESSAIS DE DIMINUTION DE P _{GAZ-MOY} ET DE VARIATION DU T _{-GAZ}	62

TABLEAU 2.12	CONDITIONS DES P_{CO_2-MOY} DES ESSAIS DE RECIRCULATION DU RÉSIDU SOLIDE IMPLIQUANT « COLERAINE 3B-1T » CORRESPONDANTES À $P_{GAZ-MOY}$ DE 8 BARS.....	64
TABLEAU 2.13	CONDITIONS DES P_{CO_2-MOY} DES ESSAIS DE RECIRCULATION DE LA PHASE LIQUIDE IMPLIQUANT « ASBESTOS 3B-1T » CORRESPONDANTES À $P_{GAZ-MOY}$ DE 8 BARS.....	65
TABLEAU 3.1	BILAN DE MASSE RELATIF À LA SÉPARATION PHYSIQUE DE L'ÉCHANTILLON BRUT « COLERAINE ».....	67
TABLEAU 3.2	BILAN DE MASSE RELATIF À LA SÉPARATION PHYSIQUE DE L'ÉCHANTILLON BRUT « ASBESTOS ».....	67
TABLEAU 3.3	DENSITÉS CORRESPONDANTES AUX PRINCIPAUX PRODUITS DE SÉPARATION GRAVIMÉTRIQUE.....	68
TABLEAU 3.4	BILANS DE MASSES RELATIFS AU TRAITEMENT THERMIQUE DE « COLERAINE 3B-1T », « ASBESTOS 3B-1T » ET « ASBESTOS 4B-2T ».....	70
TABLEAU 3.5	BILANS GÉNÉRAUX DE CARBONE RELATIFS AUX ESSAIS CONDUITS AVEC « COLERAINE 3B-1T » ET « ASBESTOS 3B-1T » AUX CONDITIONS DE P_{CO_2-MOY} DE $1,6 \pm 0,1$ ET DE $1,4 \pm 0,3$ BARS, RESPECTIVEMENT.....	73
TABLEAU 3.6	RÉSULTATS DE LA DISSOLUTION DE « COLERAINE 3B-1T » ET « ASBESTOS 3B-1T » AUX CONDITIONS DE P_{CO_2-MOY} DE $1,6 \pm 0,1$ ET DE $1,4 \pm 0,2$ BARS, RESPECTIVEMENT.....	74
TABLEAU 3.7	COMPARAISON DES ESSAIS CONDUITS AUX ÉCHELLES PILOTE ET LABORATOIRE.....	74
TABLEAU 3.8	BILANS DE CARBONE DÉTAILLÉS RELATIFS AUX ESSAIS CONDUITS AVEC « ASBESTOS 3B-1T » AUX CONDITIONS DE P_{CO_2-MOY} DE $0,36 \pm 0,05$, $0,72 \pm 0,02$ ET $1,43 \pm 0,01$ BARS.....	77
TABLEAU 3.9	RÉSULTATS DE LA DISSOLUTION D'« ASBESTOS 3B-1T » AU FIL DES CUVÉES POUR LES CONDITIONS DE P_{CO_2-MOY} DE $0,36 \pm 0,05$, $0,72 \pm 0,02$ ET $1,43 \pm 0,01$ BARS.....	79
TABLEAU 3.10	BILANS DE CARBONE DÉTAILLÉS RELATIFS AUX ESSAIS CONDUITS À P_{CO_2} D'ENVIRON 1 BAR AVEC « ASBESTOS 3B-1TA », « ASBESTOS 4B-1T » ET « ASBESTOS 4B-2T ».....	84
TABLEAU 3.11	RÉSULTATS DU MG CUMULATIF LIXIVIÉ AU COURS DES ESSAIS CONDUITS À P_{CO_2} DE 1 BAR AVEC « ASBESTOS 3B-1T », « ASBESTOS 4B-1T » ET « ASBESTOS 4B-2T ».....	85
TABLEAU 3.12	ÉVOLUTION DE LA LIXIVIATION DU MG ET DU SI AU COURS DES ESSAIS CONDUITS À P_{CO_2} D'ENVIRON 1 BAR AVEC « ASBESTOS 3B-1T », « ASBESTOS 4B-1T » ET « ASBESTOS 4B-2T ».....	87
TABLEAU 3.13	BILANS DE CARBONE GÉNÉRAUX AU NIVEAU DU SYSTÈME DE PRÉCIPITATION RELATIFS AUX ESSAIS CONDUITS SELON UNE SÉRIE DE SIX CUVÉES DE GAZ.....	92

TABLEAU 3.14	BILANS DE MG GÉNÉRAUX AU NIVEAU DU SYSTÈME DE PRÉCIPITATION RELATIFS AUX ESSAIS CONDUITS SELON UNE SÉRIE DE SIX CUVÉES DE GAZ.....	93
TABLEAU 3.15	COMPOSITION CHIMIQUE DU PRÉCIPITÉ OBTENU À LA FIN DU PROCÉDÉ DE CARBONATATION MINÉRALE	95
TABLEAU 3.16	ÉVOLUTION DE LA LIXIVIATION DU MG (G) RELATIVE AUX ESSAIS P1T5 ($P_{CO_2-Moy} = 0,6$ BAR; $T_{GAZ} = 5$ MIN), P2T5 ($P_{CO_2-Moy} = 0,3$ BAR; $T_{GAZ} = 5$ MIN), P1T10 ($P_{CO_2-Moy} = 0,6$ BAR; $T_{GAZ} = 10$ MIN) ET P2T10 ($P_{CO_2-Moy} = 0,6$ BAR ET $T_{GAZ} = 10$ MIN)	98
TABLEAU 3.17	QUANTITÉS CUMULATIVES DU CO ₂ TRAITÉ AU COURS DE L'ESSAI TÉMOIN ET DE L'ESSAI-R	102
TABLEAU 3.18	QUANTITÉS CUMULATIVES DU MG- LIXIVIÉ AU COURS DE L'ESSAI TÉMOIN ET DE L'ESSAI-R	104
TABLEAU 3.19	ÉVOLUTION DU PH AU COURS DE L'ESSAI TÉMOIN ET DE L'ESSAI-R	105
TABLEAU 3.20	QUANTITÉS CUMULATIVES DE CO ₂ TRAITÉ AU COURS DE L'ESSAI TÉMOIN ET DE L'ESSAI-RT	107
TABLEAU 3.21	ÉVOLUTION DU PH AU COURS DE L'ESSAI TÉMOIN ET DE L'ESSAI-RT	107
TABLEAU 3.22	QUANTITÉS CUMULATIVES DU MG LIXIVIÉ DANS LE CAS DE L'ESSAI TÉMOIN ET DE L'ESSAI-RT	108
TABLEAU 3.23	BILANS DE CARBONE RELATIFS AUX ESSAIS CONDUITS SANS ET AVEC RECIRCULATION DE LA PHASE LIQUIDE AVEC « ASBESTOS 3B-1T » À DES P_{CO_2-Moy} DE $1,28 \pm 0,05$ ET $1,40 \pm 0,04$ BARS, RESPECTIVEMENT.....	111
TABLEAU 3.24	ÉVOLUTION DE LA DISSOLUTION D'« ASBESTOS 3B-1T » AU COURS DES ESSAIS CONDUITS SANS ET AVEC RECIRCULATION DE LA PHASE LIQUIDE À DES P_{CO_2-Moy} DE $1,28 \pm 0,05$ ET $1,40 \pm 0,04$ BARS, RESPECTIVEMENT	112
TABLEAU 3.25	BILANS DE CARBONE AU NIVEAU DU SYSTÈME DE PRÉCIPITATION RELATIFS AUX ESSAIS EFFECTUÉS SANS ET AVEC RECIRCULATION DE LA PHASE LIQUIDE À DES P_{CO_2-Moy} DE $1,28 \pm 0,05$ ET $1,4 \pm 0,04$ BARS, RESPECTIVEMENT	115
TABLEAU 3.26	BILANS DE MG AU NIVEAU DU SYSTÈME DE PRÉCIPITATION RELATIFS AUX ESSAIS EFFECTUÉS SANS ET AVEC RECIRCULATION DE LA PHASE LIQUIDE À DES P_{CO_2-Moy} DE $1,28 \pm 0,05$ ET $1,4 \pm 0,04$ BARS, RESPECTIVEMENT	115

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1	PRÉVISIONS DES ÉMISSIONS DES GES AU QUÉBEC JUSQU'À L'ANNÉE 2020, TIRÉE DE FINANCES QUÉBEC (2012)	6
FIGURE 1.2	DIFFÉRENTES STRUCTURES D'UNE SERPENTINE : (A) LIZARDITE; (B) ANTIGORITE; (C) CHRYSOTILE, TIRÉE ET TRAITÉE DE EVANS <i>ET AL.</i> (2013) ET DE NELSON (2011)	11
FIGURE 1.3	DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCES DANS LE SYSTÈME DES CARBONATES, SCHÉMATISÉE À PARTIR DU TEXTE DE PAN <i>ET AL.</i> (2012)	21
FIGURE 1.4	RELATION DE LINÉARITÉ ENTRE [Mg] ET [CID] APRÈS 15 MIN DE RÉACTIONS EFFECTUÉES À TEMPÉRATURE AMBIANTE À DIFFÉRENTES PRESSIONS DU GAZ (ERREUR : 5%), TIRÉE DE PASQUIER <i>ET AL.</i> (2014b)	23
FIGURE 1.5	ÉVOLUTION DU TAUX DE DISSOLUTION DE LA SERPENTINE EN FONCTION DU PH, TIRÉE DE MARINI (2006)	26
FIGURE 1.6	DIFFÉRENTS MODÈLES DE RÉACTEURS CHIMIQUES, TIRÉE ET TRAITÉ DE FOUTCH AND JOHANNES (2003)	36
FIGURE 1.7	FILTRE PRESSE À PLATEAUX ET CADRES, TIRÉE DE KOLLER (2010)	39
FIGURE 1.8	FILTRE SOUS VIDE À BANDE SANS FIN, TIRÉE DE KOLLER (2010)	40
FIGURE 1.9	FILTRE À TAMBOUR SOUS PRESSION, TIRÉE DE KOLLER (2010)	41
FIGURE 2.1	FOUR ÉLECTRIQUE ROTATIF MODIFIÉ ET PARAMÈTRES TRIGONOMÉTRIQUES RELATIFS AU PROCESSUS DE TRAITEMENT THERMIQUE	47
FIGURE 2.2	PHOTO DE L'INSTALLATION DU LABORATOIRE À LA CIMENTERIE « HOLCIM » SITUÉE DANS LA VILLE DE JOLIETTE	51
FIGURE 2.3	SCHÉMA DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET PHOTOS CORRESPONDANTES AUX DIFFÉRENTS APPAREILS IMPLIQUÉS DANS LE PROCÉDÉ DE CARBONATATION MINÉRALE	52
FIGURE 2.4	SCHÉMA DU PROCÉDÉ SELON LE PRINCIPE DES SIX CUVÉES SUCCESSIVES DE GAZ	59
FIGURE 2.5	SCHÉMA GÉNÉRAL DE LA RECIRCULATION DU RÉSIDU SOLIDE	64
FIGURE 2.6	SCHÉMA DE LA RECIRCULATION DU LIQUIDE DE POST-PRÉCIPITATION	66

FIGURE 3.1	ÉVOLUTION D'ENLÈVEMENT DU CO ₂ PAR LA PULPE CONSTITUÉE D' « ASBESTOS 3B-1T » AUX P _{CO₂-Moy} DE 0,36 ± 0,05, 0,72 ± 0,02 ET 1,43 ± 0,01 BARS	78
FIGURE 3.2	EFFET DE LA VARIATION DE LA P _{CO₂-Moy} SUR LE PH DE LA PULPE AU FIL DES CUVÉES DE GAZ	81
FIGURE 3.3	ÉVOLUTION DE LA LIXIVIATION DU MG AU COURS DES ESSAIS CONDUITS À P _{CO₂} D'ENVIRON 1 BAR AVEC « ASBESTOS 3B-1TA », « ASBESTOS 4B-1T » ET « ASBESTOS 4B-2T »	86
FIGURE 3.4	ÉVOLUTION D'ENLÈVEMENT DU CO ₂ AU COURS DES ESSAIS CONDUITS AVEC EC ET ED	89
FIGURE 3.5	ÉVOLUTION DE LA LIXIVIATION DU MG AU COURS DES ESSAIS CONDUITS AVEC EC ET ED.....	89
FIGURE 3.6	ÉVOLUTION D'ENLÈVEMENT DU CO ₂ PAR LA PULPE RELATIVE AUX ESSAIS P1T5 (P _{CO₂-Moy} = 0,6 BAR; T _{-GAZ} = 5 MIN), P2T5 (P _{CO₂-Moy} = 0,3 BAR; T _{-GAZ} = 5 MIN), P1T10 (P _{CO₂-Moy} = 0,6 BAR; T _{-GAZ} = 10 MIN) ET P2T10 (P _{CO₂-Moy} = 0,6 BAR ET T _{-GAZ} = 10 MIN)	97
FIGURE 3.7	EFFET DU REBROYAGE DU RÉSIDU SOLIDE SUR L'ENLÈVEMENT DU CO ₂ : EXPRIMÉ À TRAVERS L'ESSAI-R CONDUIT AVEC « COLERAINÉ 3B-1T » À UNE P _{CO₂-Moy} DE 1,2 ± 0,2 BARS COMPARÉ À L'ESSAI TÉMOIN CONDUIT À P _{CO₂-Moy} 1,3 ± 0,1 BARS (ESSAI TÉMOIN).....	102
FIGURE 3.8	EFFET DU REBROYAGE DU RÉSIDU SOLIDE SUR LA LIXIVIATION DU MG: EXPRIMÉ À TRAVERS L'ESSAI-R CONDUIT AVEC « COLERAINÉ 3B-1T » À UNE P _{CO₂-Moy} DE 1,2 ± 0,2 BARS COMPARÉ À L'ESSAI TÉMOIN CONDUIT À P _{CO₂-Moy} 1,3 ± 0,1 BARS.....	103
FIGURE 3.9	EFFET DU REBROYAGE ET DU TRAITEMENT THERMIQUE DU RÉSIDU SOLIDE (ESSAI-RT) SUR L'ENLÈVEMENT DU CO ₂ : EXPRIMÉ À TRAVERS L'ESSAI- RT CONDUIT AVEC « COLERAINÉ 3B-1T » À UNE P _{CO₂-Moy} DE 1,3 ± 0,1 BARS COMPARÉ À L'ESSAI TÉMOIN CONDUIT À UNE P _{CO₂-Moy} DE 1,3 ± 0,1 BARS.....	106
FIGURE 3.10	EFFET DU BROYAGE ET DU TRAITEMENT THERMIQUE DU RÉSIDU SOLIDE (ESSAI-RT) SUR LA LIXIVIATION DU MG: ESSAI CONDUIT AVEC «COLERAINÉ 3B-1T» À UNE P _{CO₂-Moy} DE 1,25 ± 0,07 BARS COMPARÉ À L'ESSAI TÉMOIN CONDUIT À UNE P _{CO₂-Moy} DE 1,26 ± 0,1 BARS.....	108
FIGURE 3.11	EFFET DE LA RECIRCULATION DE LA PHASE LIQUIDE SUR L'ÉVOLUTION DE LA MASSE DES CARBONATES DE MAGNÉSIIUM : EXPRIMÉ À TRAVERS L'ESSAI CONDUIT AVEC « ASBESTOS 3B-1T » À UNE P _{CO₂-Moy} DE 1,4 ± 0,1 BARS COMPARÉ À L'ESSAI TÉMOIN CONDUIT À UNE P _{CO₂-Moy} DE 1,3 ± 0,1 BARS.....	114

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1.1	MÉCANISME GÉNÉRAL DE LA RÉACTION DE CARBONATATION MINÉRALE EN PHASE SÈCHE DE LA SERPENTINE	13
ÉQUATION 1.2	MÉCANISME RÉACTIONNEL DE DISSOLUTION DU CO ₂ DANS L'EAU	18
ÉQUATION 1.3	EXPRESSION DU PROCESSUS DE DISSOLUTION DU CO ₂	18
ÉQUATION 1.4	EXPRESSION DE LA CONSTANCE D'HENRY EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	19
ÉQUATION 1.5	EXPRESSION DE LA CONCENTRATION TOTALE DU CO ₂ DISSOUS	19
ÉQUATION 1.6	RÉACTION DE DISSOLUTION DE LA SERPENTINE	22
ÉQUATION 1.7	EXPRESSION DE LA CINÉTIQUE DE DISSOLUTION DE LA SERPENTINITE À TEMPÉRATURE AMBIANTE ET À PRESSION MODÉRÉE (10,5 BARS)	24
ÉQUATION 1.8	EXPRESSION DE LA CINÉTIQUE DE DISSOLUTION ACIDE DE LA SERPENTINE À 25°C	25
ÉQUATION 1.9	RÉACTION DE DÉSHYDROXYLATION DE LA SERPENTINE	28
ÉQUATION 1.10	EXPRESSION DE LA FORCE MOTRICE DE CRISTALLISATION	32
ÉQUATION 2.1	EXPRESSION DE LA QUANTITÉ DU CO ₂ TRAITÉE PAR LA PULPE LORS DE LA RÉACTION DE CARBONATATION MINÉRALE	54

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET DES SIGLES

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Sulfate d'ammonium
[C]	Concentration (M)
μ	Potentiel chimique
A	Activité ionique (mol.kg^{-1})
C	Constante de tous les gaz (Kelvin)
$\text{C}'\text{CO}_2$	Concentration du CO_2 dissous dans la solution aqueuse (M)
Ca^{2+}	Ion calcium
CCNUCC	Convention cadre des nations unies sur les changements climatiques
CFC	Chlorofluorocarbone
CH_4	Méthane
CI	Carbone inorganique
CO_2	Dioxyde de carbone
CO_3^{2-}	Ion carbonate
CSTR	Continuous stirred tank reactor
DRX	Diffractionnée par des rayons X
DIC	Carbone inorganique dissous (mol.kg^{-1})
ED	Eau distillée
EDTA	Acide éthylène diamine tétraacétique
EC	Eau de carrière
SF_6	Hexafluorure de soufre
Fe	Fer
GES	Gaz à effet de serre
H/H^+	Atome/Proton d'hydrogène
H'	Constante d'Henry (M.bar^{-1})
H_2CO_3	Acide carbonique
H_2O	Molécule d'eau
H_2SO_4	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorhydrique
HCO_3^-	Ion bicarbonate
HFCM	Hydrofluorocarbures
HNO_3	Acide nitrique
ICP-AES	Spectrométrie à émission de plasma induit
INRS ETE	INRS - Centre Eau Terre Environnement
K	Potassium
K_0, K_1, K_2	Constantes de dissolution

$K_{H,298}$	Constante d'Henry à 298 Kelvin
$K_{H,T}$	Constante d'Henry à une température donnée
$Mg(CO_3)_4 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$	Hydromagnésite
$Mg(OH)_2$	Brucite
Mg^{2+}	Ion magnésium
$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	Serpentine
$MgCO_3$	Magnésite
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	Nesquehonite
$MgCO_3 \cdot 5H_2O$	Lansfordite
MgO	Oxyde de magnésium
Mt	Million de tonnes
N_2O	Protoxyde d'azote
Na	Sodium
NH_4OH	Hydroxyde d'ammoniaque
NO_x	Oxyde d'azote
O_2	Dioxygène
O_3	Ozone
OH^-	Ion hydroxyde
ONU	Organisation des nations unies
p_{CO_2}	Pression partielle du CO_2 (bar)
PFC	Perfluorocarbures
P_{gaz}	Pression totale du gaz (bar)
R	Constante de Boltzmann
r	Taux de dissolution ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
rpm	Rotation par minute
S	Soufre
Si/Si ⁴⁺	Atome/ion silicium
SiO_2	Silice
S/L	Solide/liquide
SO_2	Dioxyde de soufre
SPEDE	Système Québécois de Plafonnement et d'Échange des Droits de l'Émission
ST	Solides totaux
T	Température (Kelvin)
t_{gaz}	Temps de séjour du gaz (min)
$t_{liquide}$	Temps de séjour du liquide (min)
t_{solide}	Temps de séjour du solide (min)
γ	Coefficient d'activité

INTRODUCTION

L'ère de la révolution industrielle (18^{ème} siècle) a été accompagnée d'une utilisation intensive de l'énergie issue des combustibles fossiles. L'utilisation de ces derniers se poursuit et entraîne une augmentation croissante des émissions anthropogéniques des gaz à effet de serre (GES) et particulièrement du CO₂. L'émission mondiale annuelle de CO₂ est très élevée. Celle-ci a atteint 36 131 Mt de CO₂ dont 73% proviennent des plus grands émetteurs soient la Chine, les États-Unis, l'Europe, l'Inde, la Russie, le Japon, la Corée du Sud, l'Iran, l'Arabie saoudite et le Canada (GCA, 2014). Ceci contribue alors largement au phénomène de réchauffement climatique et à l'augmentation des températures de la terre et des océans. Ceci a des impacts environnementaux et sociaux graves tels que les sécheresses, les inondations, les perturbations écologiques, les phénomènes d'immigrations massives et la propagation de diverses maladies parasitaires. Différents pays dont le Canada se sont alors mobilisés pour lutter contre ce réchauffement climatique à travers la ratification de la Convention-cadre des Nations-Unies sur les changements climatiques (CCNUCC). Le Québec est parmi les provinces les plus impliquées dans cette lutte et entreprend des démarches sérieuses dont l'instauration d'une bourse de carbone. Cette dernière affecte le secteur industriel et le pousse à envisager une gestion raisonnable de ses émissions de CO₂.

D'un autre côté, la chaîne ophiolitique des Appalaches présente un grand réservoir de résidus provenant d'anciennes activités minières. Ceux-ci sont essentiellement composés de serpentinites et estimés à environ 4 milliards de tonnes. Actuellement, ces déchets ne bénéficient pas d'un programme de valorisation concret.

En réponse à ces deux problématiques, un projet de recherche a été développé au sein de l'équipe de carbonatation minérale à l'INRS-ETE. Celui-ci permet d'utiliser la serpentinite et le gaz brut, émis par la cheminée d'une usine de fabrication de ciment, comme réactifs dans la réaction de carbonatation minérale en phase aqueuse. Par conséquent, d'un côté, le résidu solide est valorisé et transformé en un produit stable et utile. D'un autre côté, le CO₂ est piégé assurant ainsi la réduction de ses émissions anthropogéniques dans l'air ambiant.

OBJECTIFS, ORIGINALITÉS ET DÉFIS DU PROJET

Le principal objectif de ce projet de recherche est de vérifier l'applicabilité à l'échelle pilote d'une filière de séquestration de CO₂ par le mécanisme de carbonatation minérale en phase aqueuse. Cette filière développée à l'échelle laboratoire a montré son efficacité ainsi que sa rentabilité économique. Pour ceci, la recherche s'est déroulée à une température ambiante dans un réacteur parfaitement agité en impliquant différentes p_{CO2} et divers échantillons de serpentinite préalablement traités.

Le second objectif du présent travail consiste à l'élaboration des schémas de recirculation du solide et liquide obtenus à la fin de la réaction. Ceci a permis l'étude du design du procédé ainsi que l'efficacité de celui-ci.

Le troisième objectif est la réalisation de l'étape de la précipitation des carbonates de magnésium à l'extérieur du réacteur pour obtenir un produit de haute pureté, potentiellement commercialisable, ainsi que pour suivre les rendements de la réaction pour les différents essais réalisés.

L'originalité du projet consiste en l'utilisation d'un gaz de cheminée généré à partir des fours de type kilns de la cimenterie « Holcim ». Entre autre, les essais étaient conduits à l'aide d'une eau pompée à partir d'une nappe libre située au sein de la carrière de la cimenterie.

Le principal défi a été de s'adapter aux différentes difficultés rencontrées sur un site industriel. En effet, des problèmes de gel du tuyau conducteur du gaz ont nécessité certains ajustements techniques. D'ailleurs, la prévention et la résolution de problèmes liés au dysfonctionnement de certains appareils du laboratoire ont été nécessaires pour assurer la continuité de production des données. Également, la poursuite de la génération de celles-ci a nécessité

l'adaptation à la large variabilité des conditions réelles et au calendrier des bris des fours responsables des fluctuations au niveau des jours de productivité.

Il est à signaler que l'ensemble des difficultés rencontrées a empêché la réalisation des essais en triplicatas permettant de confirmer la reproductibilité des résultats obtenus. Néanmoins, cette étude de recherche est classée parmi les rares travaux de carbonatation minérale effectués à grande échelle et les résultats présentés serviront de références potentielles à des projets ultérieurs.

1 REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Gaz à effet de serre : Généralités et situation au Canada

L'effet de serre est un phénomène naturel indispensable à la préservation et au développement de la vie terrestre. Il est assuré par certains gaz présents dans l'atmosphère, tels que la vapeur d'eau, le CO₂, le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O) et l'ozone (O₃). Ces gaz, appelés gaz à effet de serre (GES), absorbent une partie du rayonnement infrarouge émis par la terre vers l'espace permettant la rétention de la chaleur dans les basses couches de l'atmosphère (MDDEP, 2002). Depuis l'époque préindustrielle, une augmentation continue des émissions de GES anthropiques est observée. Cette augmentation contribue au phénomène de réchauffement climatique à travers le mécanisme de forçage radiatif positif (IPCC, 2013). Les concentrations en CO₂ atmosphériques sont passées de 280 ppm à la fin du 19^{ème} siècle à 379 ppm en 2005 (GIEC, 2007). Actuellement, cette concentration est d'environ 400 ppm (ESRL, 2014). D'ailleurs, l'émission mondiale annuelle de CO₂ dans l'atmosphère est estimée à 36 131 Mt CO₂ dont 73% proviennent des plus grands émetteurs, soient la Chine classée au premier rang (9 977 Mt CO₂), suivie des États-Unis (5 233 Mt CO₂), puis l'Europe (3 483 Mt CO₂), l'Inde (2 407 Mt CO₂), la Russie (1 812 Mt CO₂), le Japon (1 246 Mt CO₂), la Corée du Sud (616 Mt CO₂), l'Iran (611 Mt CO₂), l'Arabie saoudite (519 Mt CO₂) et le Canada (503 Mt CO₂) (GCA, 2014). Les principales causes de ces larges émissions sont l'utilisation des combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz naturel) et en un moindre degré le changement d'affectation des terres (GIEC, 2007). Dans l'objectif de réduire ses émissions de GES, le Canada a ratifié le 4 décembre 1992 la convention cadre des nations unies sur les changements climatiques

(CCNUCC). L'objectif majeur de la CCNUCC est d'assurer des concentrations stables des GES dans l'atmosphère. Aux termes de l'Accord de Copenhague, ce pays s'est engagé à ramener pour l'année 2020 ses émissions à des niveaux de 17% plus bas que ceux atteints en 2005 (Environnement Canada, 2014). La province de Québec a fixé des objectifs de réduction qui ont été qualifiés « d'objectifs les plus ambitieux de l'Amérique du nord ». Elle vise à réduire pour l'année 2020 de 20% les émissions des GES par rapport aux niveaux atteints en 1990 (Figure 1.1).

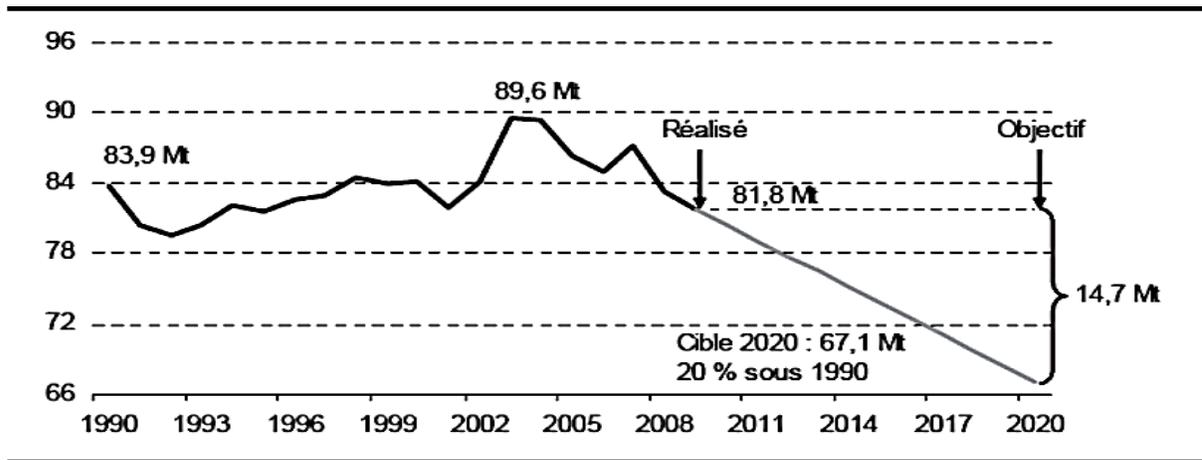


Figure 1.1 Prévisions des émissions des GES au Québec jusqu'à l'année 2020, tirée de Finances Québec (2012)

Dans ce cadre, le Québec a adhéré en 2008 à la Western Climate Initiative (WCI). Il s'agit d'une alliance d'états américains et de provinces canadiennes dont l'objectif majeur est d'instaurer une stratégie efficace de lutte contre les changements climatiques. Cette stratégie consiste au développement et à l'implantation d'un marché de carbone nord-américain (MDDELCC, 2014a).

En Janvier 2013, la première période de conformité du système québécois de plafonnement et d'échange des droits de l'émission (SPEDE) a été lancée. Les secteurs concernés durant cette période sont les secteurs industriels et ceux de la production de l'électricité dont les émissions des GES sont supérieures ou égales à 25 Kt d'équivalent CO₂ par année. Deux autres périodes de conformité du SPEDE sont envisagées : de 2015 à 2017 et de 2018 à 2020. Celles-ci vont toucher notamment les distributeurs de carburants et de combustibles fossiles (MDDELCC, 2014b).

1.2 Technologies de lutte contre les émissions du dioxyde de carbone

Parmi les différentes technologies existantes pour lutter contre les larges émissions anthropogéniques de CO₂, il y a la séquestration géologique, la séquestration océanique, la bio-séquestration et la séquestration minérale qui est développée dans la *Section 1.3*.

1.2.1 Séquestration géologique

La séquestration géologique est une méthode in situ de stockage du CO₂. Celle-ci consiste à injecter le gaz sous forme supercritique dans des gisements de pétrole ou de gaz naturel, dans des aquifères salins profonds ou dans des veines de charbon (IPCC, 2005). Son importance revient à la grande capacité de stockage des réservoirs géologiques (Xie & Economides, 2009). La propagation de cette méthode de séquestration nécessite le franchissement de certains obstacles sociaux, économiques et juridiques (Bachu, 2008). Néanmoins, la mise en œuvre dans le monde de certains projets a commencé. Il est possible de citer l'exemple de celui développé à l'année 2000 dans la province de Saskatchewan au Canada. Il s'agit du «*Great Plains Synfuel*

Plant and Weyburn-Midale Project» où le CO₂ est capté par précombustion et utilisé ensuite pour la récupération assistée de pétrole. D'ailleurs, quatre autres projets industriels ont été confirmés et sont en cours de construction au Saskatchewan et en Alberta. Il y a le projet « *Boundary Dam Integrated Carbon Capture and Sequestration Demonstration Project* » où le CO₂ est capté par postcombustion et utilisé notamment pour la récupération assistée de pétrole. Il y a aussi ceux où le CO₂ est capté par précombustion soient « *Alberta Carbon Trunk Line (ACTL) with Agrium CO₂ Steam* », « *Alberta Carbon Trunk Line (ACTL) with North West Sturgeon Refinery CO₂ Stream* » et le projet « *Quest* ». Dans le cas des deux premiers projets, le CO₂ capturé serait utilisé pour la récupération assistée de pétrole. Dans le cas du troisième projet, le CO₂ capturé serait injecté dans des aquifères salins profonds (Moutenet *et al.*, 2012).

1.2.2 Séquestration océanique

Les océans sont des réservoirs de stockage du CO₂ (Khoo & Tan, 2006). La séquestration océanique consiste à injecter le gaz au fond d'une colonne d'eau à des profondeurs supérieures à 1 000 m lui permettant ainsi de se trouver à un état stable (IPCC, 2005). Cette méthode est accompagnée par des risques de transformation des caractéristiques chimiques de l'eau ainsi que par des risques de fuites du CO₂ injecté sous l'action des panaches thermiques et de l'activité volcanique au fond des océans (Park, 2005).

1.2.3 Bio-séquestration

La séquestration biologique repose sur le mécanisme de la photosynthèse. Le CO₂ est fixé et converti en des composés réduits tels que l'amidon et la cellulose (Houghton, 2003). Des plantes forestières et surtout des micro-organismes photosynthétiques (micro-algues) sont

impliqués dans cette méthode (Zame, 2010). Ces derniers impliquent en effet la séquestration du CO₂ pour assurer la production de biocarburant (Znad *et al.*, 2012). Les recherches scientifiques doivent démontrer la stabilité génétique du matériel biologique utilisé dans les conditions *in-vivo*. L'efficacité du procédé adopté et la possibilité d'en envisager une application industrielle sont d'ailleurs des paramètres à vérifier (Williams *et al.*, 2001). En effet, quoique très intéressante, cette filière n'a pas encore atteint le stade industriel de développement car les coûts unitaires de production de carburants sont importants (Znad *et al.*, 2012).

1.3 Carbonatation minérale

La carbonatation minérale est basée sur le phénomène d'altération naturelle des silicates de calcium ou de magnésium. Elle met en jeu la dissolution du CO₂ dans les eaux de pluie. Ce dernier se transforme en acide carbonique et précipite en carbonates avec les cations magnésium (Mg²⁺)/calcium (Ca²⁺) libérés à partir des minéraux silicatés. Dans les conditions ambiantes de température et de pression partielle de CO₂, la réaction de carbonatation minérale est spontanée (Lasaga & Berner, 1998). Elle est exothermique et lente sur une échelle de temps géologique. Ceci est dû à la faible concentration du CO₂ dans l'atmosphère (0,03 à 0,06%) et sa faible concentration dans l'eau (Pan *et al.*, 2012).

La séquestration minérale a été proposée pour la première fois par (Seifritz, 1990). Elle est le sujet de nombreux travaux de recherche en raison de son grand potentiel de stockage. Cela revient à l'abondance de la matière première dans la nature (IPCC, 2005). La réaction de carbonatation minérale présente l'avantage d'offrir une capture permanente du CO₂ sous la

forme de produit inerte et stable. Les défis majeurs à soulever consistent à l'accélération de la vitesse de la réaction et à l'optimisation du coût du procédé (Sipilä *et al.*, 2008).

1.4 Matières adéquates à la carbonatation minérale

Il est possible de distinguer deux groupes majeurs de matières premières utilisées dans la réaction de carbonatation minérale : les matériaux naturels et les déchets alcalins (Huijgen & Comans, 2007a).

Les matériaux naturels sont des roches ignées riches en Ca comme la wallastonite ou en Mg comme la dunite, la péridotite et la serpentinite (Huijgen & Comans, 2007a). La serpentinite est une roche constituée majoritairement de minéraux de la famille des serpentines (Huijgen & Comans, 2003). Ces derniers sont des phyllosilicates formés d'une couche tétraédrique silicatée et d'une couche octaédrique magnésienne. Leur formule chimique théorique est $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ (Wicks & Whittaker, 1975) et renferment environ 13% d'eau structurale (Nadeau, 1986). Les serpentines se divisent en trois polymorphes qui sont : la lizardite, l'antigorite et le chrysotile (*Figure 1.2*). Les deux premiers sont les formes non fibreuses des serpentines et le dernier est caractérisé par son aspect fibreux (Nadeau, 1986). La lizardite est de couleur verte moyenne à foncée. Elle est caractérisée par un lustre gras. Elle est issue d'un métamorphisme à basse température de la péridotite (Huot *et al.*, 2003). Elle a la structure la plus simple des serpentines et se présente sous une forme plane (Mellini & Zanazzi, 1987). L'antigorite de couleur jaune verdâtre a un habitus allongé et forme des cristaux en paillettes ou aciculaires. Celle-ci est issue d'un métamorphisme à haute température de la péridotite (Huot *et al.*, 2003).

Du point de vue structure, l'antigorite est ondulée suivant un axe horizontal. Chaque ondulation est suivie d'un changement de polarité de la couche tétraédrique comme illustrée dans la *Figure 1.2* (Nelson, 2011). La chrysotile a une structure cylindrique due à un enroulement de ses feuillets (Nadeau, 1986). Dans les serpentines les pourcentages en oxyde de magnésium (MgO) et en silice (SiO₂) sont d'environ 43,5% et 43,5% respectivement (Nadeau, 1986).

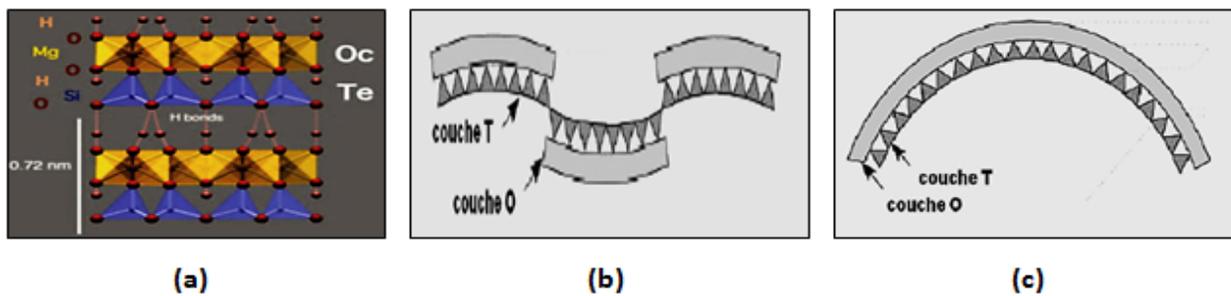


Figure 1.2 Différentes structures d'une Serpentine : (a) Lizardite; (b) Antigorite; (c) Chrysotile, tirée et traitée de Evans *et al.* (2013) et de Nelson (2011)

Les déchets alcalins se divisent en deux catégories qui sont les résidus industriels et les résidus miniers (Huijgen & Comans, 2007a). Les résidus industriels sont une source alternative de MgO et d'oxydes de calcium (CaO). Ils sont sélectionnés pour la réaction de carbonatation minérale en raison de : leur disponibilité à proximité de la source émettrice du CO₂, de l'absence d'un coût d'exploitation et de leur haute réactivité (Sanna *et al.*, 2013). Parmi les exemples de résidus industriels, il y a les scories d'aciéries, les résidus de ciment issus des opérations de recyclage et de démantèlement des constructions et les résidus générés par l'industrie minière (Bobicki *et al.*, 2012, Sanna *et al.*, 2012).

1.5 Classification des différentes méthodes de carbonatation minérale

1.5.1 Voie indirecte

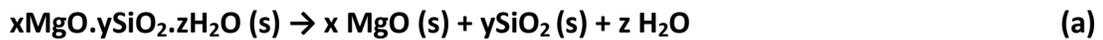
La carbonatation indirecte implique une étape intermédiaire d'extraction de la fraction active représentée par les éléments Mg ou Ca de la phase solide. L'extraction peut être effectuée par l'utilisation d'acides. Celle-ci est suivie par la réaction de carbonatation par la voie sèche ou par la voie aqueuse (Bobicki *et al.*, 2012). Parmi ces agents chimiques d'extraction, il est possible de citer les acides forts tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO_3) (Lackner *et al.*, 1995, Teir *et al.*, 2007a) et les acides organiques tels que l'acide acétique (CH_3COOH), l'acide formique (HCOOH) ou le mélange d'acide orthophosphorique, d'acide oxalique et d'éthylène diamine tétracétique (EDTA). Ces acides permettent d'augmenter le degré de protonation de l'atome oxygène et d'engendrer par conséquent une dissolution facile du minéral en question (Alexander *et al.*, 2007, Teir *et al.*, 2007b). Cette étape d'extraction est souvent suivie par l'utilisation d'une base permettant de rétablir les conditions basiques du milieu réactionnel et de favoriser la précipitation des carbonates. L'hydroxyde d'ammoniaque (NH_4OH) est un exemple d'agent utilisé pour augmenter le pH. Bien que cette méthode indirecte ait prouvé son efficacité, son application industrielle est onéreuse à cause de la nécessité de régénération des différents additifs chimiques utilisés (Park & Fan, 2004).

1.5.2 Voie directe : Gaz-solide

1.5.2.1 Voie directe en phase sèche

La carbonatation directe par voie sèche est le processus le plus simple de la carbonatation minérale. Le CO₂ réagit directement sous forme gazeuse avec le matériel réactif. La réaction est caractérisée par son intérêt économique puisqu'il est possible de produire de l'énergie (Lackner *et al.*, 1995). La réaction chimique générale est exprimée par l'Équation 1.1 (Zevenhoven *et al.*, 2002):

Équation 1.1 Mécanisme général de la réaction de carbonatation minérale en phase sèche de la serpentine



Cette réaction par voie sèche est néanmoins limitée par sa cinétique qui est lente dans les conditions de température ambiante. Dans le but de trouver une solution à cette problématique, il a été proposé d'utiliser des conditions de température et de pression critiques (Lackner *et al.*, 1997). La carbonatation minérale de la serpentine à haute température et à haute pression (500 °C; 340 bar) a conduit à des faibles taux de conversion de MgO présent dans la roche en carbonates (25% et 30%) (Zevenhoven *et al.*, 2009). Toutefois, la réactivité des oxydes et des hydroxydes de magnésium et de calcium s'est avérée meilleure que

celle des minéraux silicatés (Huijgen & Comans, 2007a). Les hydroxydes de magnésium (Mg(OH)_2) permettent d'obtenir des taux de conversion plus élevés que ceux obtenus par les MgO (Lackner *et al.*, 1997). Cependant, la rareté dans la nature des oxydes et hydroxydes de magnésium et de calcium et leur disponibilité au sein des minéraux silicatés ou des résidus industriels ont induit une orientation vers des procédés utilisant la voie indirecte (en deux étapes) de carbonatation minérale (Bobicki *et al.*, 2012).

Nduagu (2012) a développé une méthode pour la production de Mg(OH)_2 à partir des roches silicatées. Cette méthode est basée sur deux étapes majeures. La première consiste en une extraction des ions Mg^{2+} et d'autres cations à partir de la roche en question en utilisant le sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) dans des conditions de température comprises entre 400 et 550°C. La deuxième est une étape de précipitation des cations extraits suite à une réaction chimique avec l'ammoniaque (NH_4OH). Les produits de la réaction sont l'oxyhydroxyde de fer (III) (FeOOH), le Mg(OH)_2 ultra pur et le $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ régénéré sous sa forme dissoute. La réactivité des roches vis-à-vis d'un tel procédé est tributaire des propriétés physiques et chimiques de la roche. Cette méthode a permis l'obtention d'un taux d'extraction de Mg(OH)_2 de 65%. Sauf que les deux étapes d'extraction et de régénération du sel d'ammonium sont énergivores ce qui la rend impropre à une application industrielle.

1.5.2.2 Voie directe en phase aqueuse

La carbonatation minérale directe en phase aqueuse est le volet le plus prometteur de la séquestration du CO_2 (Huijgen & Comans, 2003, Sipilä *et al.*, 2008). Le mécanisme réactionnel est composé de trois étapes qui se déroulent en solution dans un même réacteur. Il s'agit de la dissolution du CO_2 , la lixiviation de Mg/Ca et la précipitation des carbonates. L'eau améliore,

considérablement la vitesse de la réaction (Huijgen *et al.*, 2006). Initialement, le CO₂ passe dans la phase aqueuse et induit l'acidification du milieu réactionnel. La molécule se dissocie en ions bicarbonates (HCO₃⁻) et en protons hydrogène (H⁺) (*Équation 1.9* dans la *Section 1.6.3.2*). Les protons vont faciliter ensuite la libération de Mg²⁺/Ca²⁺ (Huijgen & Comans, 2007a). Cette voie permet l'obtention de taux de conversion acceptables du CO₂ en carbonates (Huijgen & Comans, 2003, Sipilä *et al.*, 2008). Le *Tableau 1.1* illustre certains des principaux travaux de carbonatation minérale effectués en phase aqueuse en utilisant un gaz composé de 100% de CO₂. Les températures et les pressions élevées ont pour effet d'améliorer la cinétique de la réaction (Sipilä *et al.*, 2008).

Tableau 1.1 Travaux antérieurs de carbonatation minérale en phase aqueuse avec un gaz à 100% de CO₂

Matières brutes	Conditions opératoires	Conversion de CO₂ (%)	Références
Serpentine Traînée Thermiquement	Réacteur : Cuve agitée Taille des particules : <38 µm Température : 155°C Pression du CO ₂ : 115 bars Solution : 0,64 M NaHCO ₃ +1 M NaCl Densité de pulpe : 15% ST Temps de résidence: 60 min	73.5	(Gerdemann <i>et al.</i> , 2007)
Olivine	Réacteur : Cuve agitée Taille des particules : <38 µm Température : 185°C Pression du CO ₂ :150 bars Solution : 0,64 M NaHCO ₃ +1 M NaCl Densité de pulpe : 15% ST Temps de réaction: 60 min	49.5	(Gerdemann <i>et al.</i> , 2007)
Wollastonite	Réacteur : Cuve agitée Taille des particules : <38 µm Température : 200°C Pression du CO ₂ : 20 bars Solution : Eau Densité de pulpe : 50% ST Temps de réaction : 15 min	69	(Huijgen <i>et al.</i> , 2007)
Scories	Réacteur : Cuve agitée Taille des particules : <38 µm Température : 200°C Pression du CO ₂ : 20 bars Solution : Eau Densité de pulpe : 50% ST Temps de réaction : 15 min	67	(Huijgen <i>et al.</i> , 2007)

Bien que la carbonatation minérale directe en phase aqueuse soit efficace, le coût du procédé représente la barrière majeure à son application industrielle (Gerdemann *et al.*, 2007). Une demande énergétique élevée y est attribuée à cause du transport et du traitement de la matière première, du chauffage du réacteur, de la compression du gaz et de la qualité requise de ce dernier (Olajire, 2013). D'ailleurs, comme précisé au *Tableau 1.1*, le gaz impliqué dans les procédés décrits est composé de 100% de CO₂. Ceci affecte alors négativement le bilan économique de ceux-ci. Par conséquent, les travaux de recherche se sont orientés vers l'optimisation du coût par l'utilisation de conditions opératoires plus douces. Pasquier *et al.* (2014a) ont étudié la réaction de carbonatation de la serpentinite (Lizardite) dans des conditions de température ambiante (22°C) et de pression modérée du gaz (10,5 bars). Lors de cette étude, le réactif solide utilisé est broyé finement (<75 µm) et traité thermiquement (650°C pendant 30 min). Un gaz de composition similaire à celle d'un gaz de combustion est utilisé (18% de CO₂, 4% de O₂ et 78% de N₂) ce qui permet d'éviter les coûts attribués à la concentration du CO₂ à 100%. La densité de la pulpe est de 15%. Lors de cette étude, la réaction s'est déroulée dans un réacteur agité selon le principe de cuvées successives avec un temps de séjour du gaz (t_{gaz}) égal à 15 min. L'étape de précipitation s'est déroulée à l'extérieur du réacteur et un schéma de recirculation du solide est effectué. Les résultats de ce procédé développé à l'échelle laboratoire sont prometteurs pour en envisager une application industrielle rentable. En effet, l'efficacité de traitement obtenue suite à 12 cuvées de gaz est de 0,28 g de CO₂ traité * g de résidu⁻¹. Le précipité obtenu est quasi pur présentant un potentiel de revente. L'ensemble de ces paramètres opératoires et des résultats ont permis de contrebalancer le coût énergétique lié au transport et au traitement de la matière première.

1.6 Aspects chimiques de la carbonatation minérale en phase aqueuse

1.6.1 Dissolution et dissociation du CO₂ dans l'eau

Le mécanisme de dissolution du CO₂ dans l'eau est décrit par l'Équation 1.2 (MacKenzie & Lerman, 2006).

Équation 1.2 Mécanisme réactionnel de dissolution du CO₂ dans l'eau



Ce mécanisme est régi par la loi d'Henry qui établit une corrélation entre la solubilité d'un gaz et sa pression partielle (Équation 1.3). Plus la pression partielle d'un gaz est élevée et plus son passage en solution est favorisé (Pan *et al.*, 2012).

Équation 1.3 Expression du processus de dissolution du CO₂

$$[\text{CO}_2] = K_{\text{HCO}_2} * p_{\text{CO}_2}$$

Où:

[CO₂] : Concentration du CO₂ dissous dans la solution aqueuse (M)

K_{HCO₂} : Constante d'Henry, elle est égale 10^{-1,46} M.bar⁻¹ à 25°C

p_{CO₂} : Pression partielle du CO₂ dans sa phase gazeuse (bar)

La constante d'Henry est dépendante de la température comme le montre l'Équation 1.4 (Pan *et al.*, 2012).

Équation 1.4 Expression de la constante d'Henry en fonction de la température

$$K_{H,T} = K_{H,298} * \exp [C * ((1/T) - (1/298))]$$

Où :

$K_{H,T}$: Constante d'Henry (M.bar⁻¹)

$K_{H,298}$: Constante d'Henry à 298°K (M.bar⁻¹)

C : $-d (\ln K_{H,T})/d(1/T) =$ Constante de tous les gaz (égale à 2 400°K pour le CO₂)

T : Température (K)

Suite à la dissociation dans l'eau du CO₂ en ions bicarbonates (HCO₃⁻) et carbonates (CO₃²⁻), la concentration totale du carbone inorganique dissous (CID) est égale à la somme de toutes ces espèces comme le mentionne l'Équation 1.5 (MacKenzie & Lerman, 2006).

Équation 1.5 Expression de la concentration totale du CO₂ dissous

$$CID = CO_{2(aqueux)} + HCO_3^- + CO_3^{2-} \text{ (mol.kg}^{-1}\text{)}$$

Les constantes de dissociation dans l'eau pure à 25°C et à une pression atmosphérique de 1 bar sont présentées au *Tableau 1.2*.

Tableau 1.2 Constantes de dissociation du CO₂ dans l'eau pure (température : 25°C, pression : 1 bar) (MacKenzie & Lerman, 2006)

Constantes de dissociation	Valeurs
$K_0 = a_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}_2}$	$3,388 * 10^{-2} \text{ (mol.kg}^{-1}.\text{bar}^{-1})$
$K_1 = a_{\text{H}^+} * a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{CO}_2}$	$4,467 * 10^{-7}$
$K_2 = a_{\text{H}^+} * a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{HCO}_3^-}$	$4,677 * 10^{-11}$

Où :

- a_{CO_2} : Activité ionique du CO₂ aqueux (mol.kg⁻¹)
- a_{H^+} : Activité ionique du H⁺ (mol.kg⁻¹)
- $a_{\text{HCO}_3^-}$: Activité ionique de HCO₃⁻ (mol.kg⁻¹)
- $a_{\text{CO}_3^{2-}}$: Activité ionique de CO₃²⁻ (mol.kg⁻¹)
- p_{CO_2} : Pression partielle du CO₂ (bar)

La présence des différentes espèces de dissolution est tributaire du pH (*Figure 1.3*).

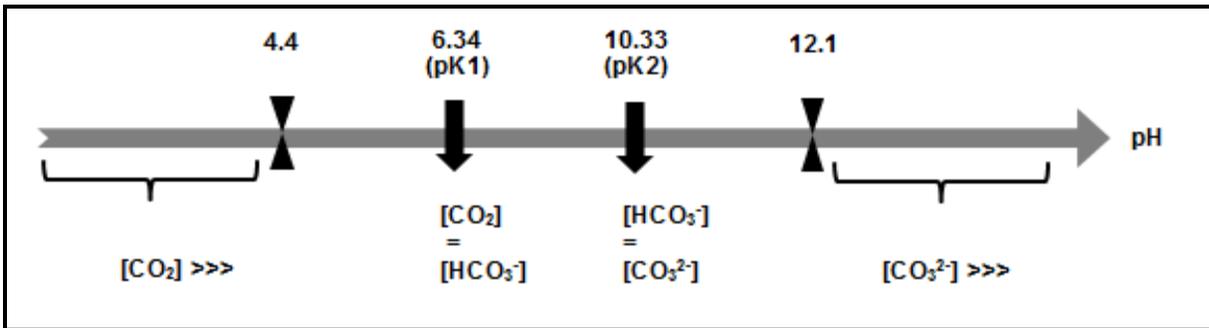


Figure 1.3 Diagramme de prédominances dans le système des carbonates, schématisée à partir du texte de Pan *et al.* (2012)

Pour une température de 25°C et un pH aux alentours de 4, il y a une prédominance du CO₂ gazeux. À un pH égal à pK₁ (6,34), le CO₂ et l'ion HCO₃⁻ sont présents avec des concentrations similaires. À un pH égal à pK₂ (10,33), l'ion HCO₃⁻ et l'ion CO₃²⁻ sont également présents avec des concentrations égales. À un pH basique, supérieur à 12, les ions CO₃²⁻ sont prédominants. La réaction de précipitation des carbonates est donc favorisée par un pH basique permettant d'augmenter la disponibilité des ions carbonates (Pan *et al.*, 2012, Stumm & Morgan, 1996).

1.6.2 Dissolution du minéral : Cas de la serpentine

La dissolution de la serpentine est considérée comme l'étape qui limite le processus de carbonatation minérale (Guthrie *et al.*, 2001). La serpentine est formée par des atomes de Mg entourés par un octaèdre d'oxygènes. Ces derniers sont soit liés à des atomes d'hydrogène (H) ou partagés avec des atomes de silice (Si) pour combler les valences de Mg (Figure 1.2). Les groupements hydroxyles formés agissent alors comme des bases de Lewis où se fixent sur les paires d'électrons libres des ions oxygène les acides de Lewis présentés sous la forme de

protons (H⁺) ou de ligands organiques/inorganiques. Cette fixation engendre un affaiblissement de la liaison Mg-O et le relâchement conséquent en phase aqueuse de Mg²⁺ qui est en équilibre ionique avec les ions CO₃²⁻ et HCO₃⁻ lors de la réaction de carbonatation minérale (Bales & Morgan, 1985, Bonfils, 2002, Marini, 2006). La réaction de dissolution peut être exprimée par l'Équation 1.6 :

Équation 1.6 Réaction de dissolution de la serpentine



Dans les conditions particulières de température ambiante et de pH basique, le mécanisme de dissolution de la serpentine traitée thermiquement a été décrit par Pasquier *et al.* (2014b). Le rôle des ligands inorganiques dans la réaction de dissolution de la serpentine a été mis en évidence. D'abord, la mise en solution du solide permet l'obtention d'un milieu basique favorable à la solubilité du CO₂. Ce dernier en interagissant avec l'eau et selon le mécanisme décrit par l'équation 1.2 présente une source de formation de protons H⁺ et d'ions HCO₃⁻.

D'un côté, et sachant que les groupements hydroxyles sont éliminés par le traitement thermique, les H⁺ vont se fixer sur les paires d'électrons de l'oxygène pour provoquer le relâchement en phase aqueuse de Mg²⁺ qui est en équilibre avec les ions CO₃²⁻ et HCO₃⁻ et les molécules d'eau.

D'un autre côté, le ligand HCO₃⁻ s'adsorbe à la surface des particules de serpentine et suite à un processus de complexation permettant la génération de (MgHCO₃)⁺, le Mg est libéré dans le

milieu réactionnel où ces complexes présentent des précurseurs à la formation des carbonates de magnésium.

La relation existante entre le Mg lixivié et la concentration du CID est donc linéaire et cette linéarité est observée à travers la *Figure 1.4*. Celle-ci vérifie aussi bien la loi d'Henry que le mécanisme de dissolution décrit précédemment. En effet, plus la p_{CO_2} est élevée, plus la concentration du CID est élevée avec une prédominance de HCO_3^- et plus le Mg est libéré dans la solution.

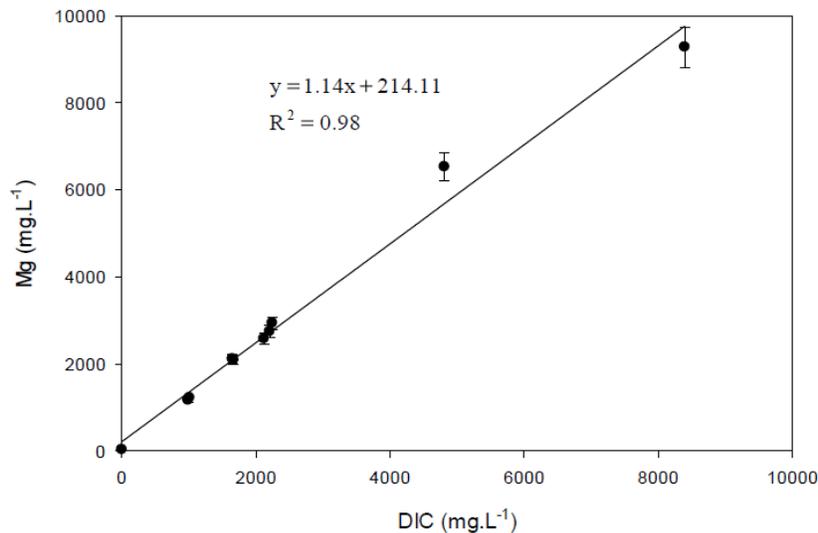


Figure 1.4 Relation de linéarité entre [Mg] et [CID] après 15 min de réactions effectuées à température ambiante à différentes pressions du gaz (Erreur : 5%), tirée de Pasquier *et al.* (2014b).

La cinétique de dissolution de la serpentine est caractérisée par deux principales étapes. Il s'agit d'une étape rapide de libération de Mg suivie par un ralentissement de celle-ci (Daval *et al.*,

2013). L'Équation 1.7 exprime la cinétique de cette seconde étape pour des conditions de température ambiante et de pression relativement faible (10,5 bars). Il s'agit d'une fonction parabolique du taux de lixiviation de Mg exprimé en fonction du temps. En effet, une fois tous les électrons libres de l'oxygène sont utilisés, la cinétique de dissolution diminue (Pasquier *et al.*, 2014b).

Équation 1.7 Expression de la cinétique de dissolution de la serpentine à température ambiante et à pression modérée (10,5 bars)

$$C_{Mg} = Kt^{1/2} + C_{Mg0}$$

Où :

C_{Mg} : Concentration de Mg dissous (moles.cm⁻²)

C_{Mg0} : Concentration de Mg à t_0 , égale à $1,61 \cdot 10^{-9}$ (moles.cm⁻²)

K : Constante du taux de dissolution, égale à $3,98 \cdot 10^{-11}$ (moles.cm⁻².sec⁻¹)

Comme les protons H⁺ sont nécessaires pour l'affaiblissement de la liaison Mg-O, le pH de la solution est un facteur qui influence largement les taux de dissolution de la serpentine. Cette dépendance est discutée pour une température de 25°C par Marini (2006) (*Figure 1.5*). Pour des solutions acides à neutres, l'évolution du taux de dissolution en fonction de la variation de la valeur du pH est linéaire. Dans ce cas, la lixiviation de Mg respecte la stœchiométrie de la réaction de dissolution. Lorsque les pH sont basiques, la variation du taux de dissolution est plutôt une fonction parabolique. En effet, à ces gammes de pH, le rapport Mg : Si (silicium) est

différent des rapports stœchiométriques de la lizardite, de l'antigorite et du chrysotile qui sont respectivement de 1,5, 1,4 et 1,5 (Lin & V.Clemency, 1981). Ceci est expliqué par une extraction préférentielle des cations Mg^{2+} à partir de la couche octaédrique par rapport aux cations Si^{4+} à partir de la couche tétraédrique ou par la précipitation du dioxyde de silicium (SiO_2) et la formation d'un bloc amorphe de silice (Luce *et al.*, 1972). Par conséquent, l'augmentation du pH a pour conséquence d'induire la réduction du taux de relargage du Mg au profit de celui de Si qui est favorisé (Bales & Morgan, 1985). L'Équation 1.8 a été proposée pour les cinétiques de dissolution acide de la serpentine à 25 °C (Cipolli *et al.*, 2004) :

Équation 1.8 Expression de la cinétique de dissolution acide de la serpentine à 25°C

$$\log r = 0,70 \text{ pH} - 6,38$$

Où :

r : Taux de dissolution de la serpentine ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

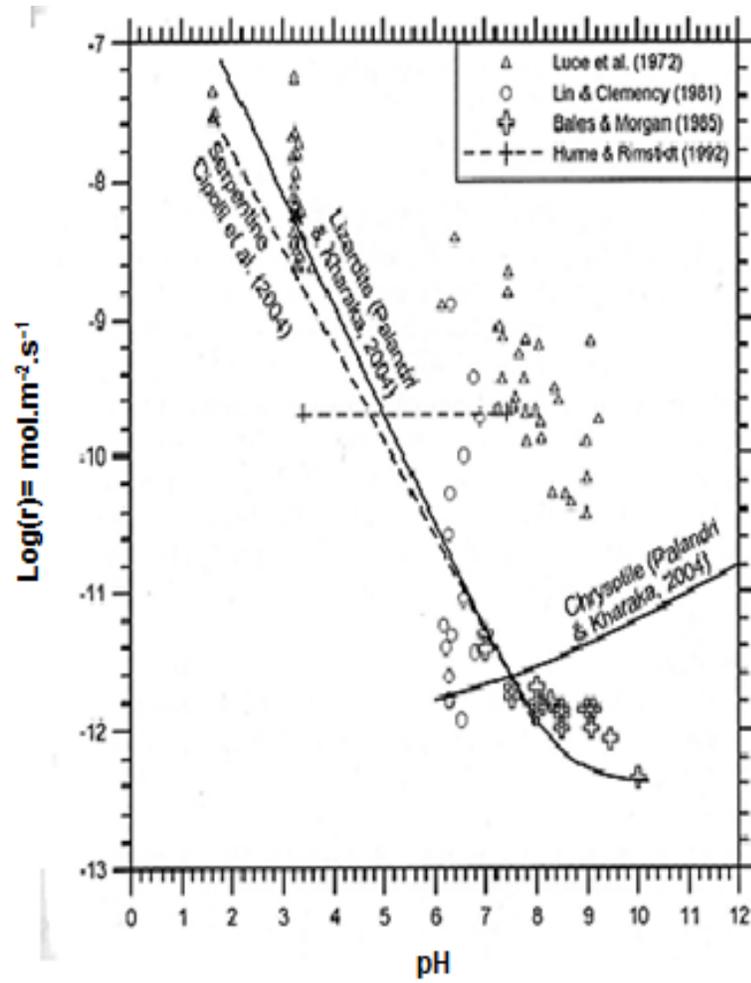


Figure 1.5 Évolution du taux de dissolution de la serpentine en fonction du pH, tirée de Marini (2006)

1.6.3 Pré-traitements requis pour l'amélioration de la réactivité du réactif solide de la réaction de carbonatation minérale

1.6.3.1 Broyage

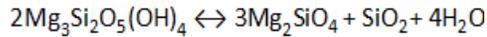
La dimension des particules solides est un facteur déterminant de l'efficacité de la réaction de carbonatation minérale. Des tailles de particules inférieures à 35 µm ont permis, dans le cas de l'olivine, l'obtention de taux de conversion qui sont équivalents à 90% (O'Connor *et al.*, 2000a). En effet, la dissolution du minéral est contrôlée par les phénomènes de surface. Le broyage engendre la création d'imperfections au niveau de la structure cristalline. Il augmente la surface d'échange du minéral et favorise le relargage du Mg (Alexander *et al.*, 2007). Ainsi, le taux de lixiviation devient plus élevé et le temps conçu pour la dissolution plus court (Kim & Chung, 2002).

1.6.3.2 Traitement thermique : Cas de la serpentine

Les serpentines sont caractérisées par leur aspect hydraté. L'eau présente dans la structure du minéral correspond à environ 13,6% de leur masse totale (O'Connor *et al.*, 2002). Le traitement thermique des serpentines engendre la perte des groupements hydroxyles et la production de la méta-serpentine comme produit secondaire (McKelvy *et al.*, 2004). La réaction de déshydroxylation est présentée par l'équation 1.9 où la modification de la structure de la serpentine y figure (Alizadehhesari *et al.*, 2011). En effet, les électrons libres de l'oxygène associés au Mg deviennent disponibles en plus gros nombre pour la protonation comparativement à la serpentine non traitée où les paires d'électrons libre des groupements

hydroxyles sont plus accessible que les oxygènes non hydroxylés servant à la neutralisation de l'ion Mg dans la structure non altérée.

Équation 1.9 Réaction de déshydroxylation de la serpentine



Un traitement thermique à 650°C pendant 30 min s'est avéré alors optimal pour assurer ainsi l'amélioration du rendement de la réaction de carbonatation minérale (Li *et al.*, 2009). En effet, les études menées sur la lizardite activée thermiquement à 650°C ont montré une augmentation du taux de relargage de Mg dans la solution acide (Li *et al.*, 2009). L'étude microscopique de la serpentine traitée thermiquement montre la dominance de mésopores et de macropores comparativement à la serpentine non traitée qui est caractérisée par une dominance de micropores (Alizadehhesari *et al.*, 2011). Notamment, la surface des particules devient fracturée suite à la diffusion des molécules d'eau et à la réduction du taux d'humidité.

Les étapes de décomposition thermique de la serpentine sont détaillées à partir des analyses thermogravimétriques et thermo différentielles comme suivant : à 350°C une première perte légère de masse est observée correspondant au début de la désorption de l'eau à partir de la structure du minéral. À partir de 580°C, le processus de déshydroxylation, indiqué par une perte majeure du poids et un endotherme, commence. Celui-ci engendre l'apparition de la méta-serpentine. Entre 610°C et 720°C, températures optimales du traitement thermique, 85% de la déshydroxylation est achevée. Cette déshydroxylation se prolonge jusqu'à l'apparition

d'un premier exotherme vers 782°C (McKelvy *et al.*, 2004). Celui-ci indique la production de forsterite suivie de l'enstatite à partir de 790°C et jusqu'à 1 100°C. Le comportement de la serpentine lors du traitement thermique peut changer selon la composition minérale de l'échantillon. En effet, dans le cas où l'échantillon contient de la brucite, une perte de masse est observée aux alentours de 400°C (Jolicoeur & Duchesne, 1981).

1.6.3.3 Enlèvement de la magnétite et techniques de séparation physique

La magnétite est présente dans la serpentinite selon des taux variant de 5 à 15%. Elle est produite durant le phénomène de serpentinisation à travers la libération du fer qui se trouve dans l'olivine et ne s'intègre qu'en de faibles quantités dans la structure des polymorphes de la serpentine (Huot *et al.*, 2003). Lors du prétraitement thermique, il est possible d'engendrer l'oxydation de la magnétite présente dans la serpentine induisant ainsi la formation d'une couche d'hématite. Celle-ci peut être responsable d'un ralentissement de la réaction de carbonatation minérale (Fauth *et al.*, 2002). L'enlèvement de cette fraction magnétique permet d'éviter cette inhibition et la magnétite enlevée peut être valorisable (O'Connor *et al.*, 2000b).

Généralement, les méthodes de séparation physique sont utilisées pour séparer les métaux de la fraction minérale. Il existe différentes possibilités telles que le tamisage mécanique, la séparation hydrodynamique, la flottation, la séparation magnétique et la concentration gravimétrique (Dermont *et al.*, 2008).

Le tamisage mécanique est une technique de séparation granulométrique qui se base sur la différence de tailles des particules. Il met en jeu les grizzlys, les tamis giratoires et vibratoires et les trommels (Dermont *et al.*, 2008). Il peut être effectué à sec ou dans des conditions humides,

en régime stationnaire ou en régime dynamique (Gosselin *et al.*, 1999). La classification hydrodynamique, quant à elle, assure la séparation des particules en se basant soit sur la vitesse de chute des particules solides traversant un fluide tel que le concentrateur de Knelson ou en se basant sur le principe de la force centrifuge tel que l'hydrocyclone (Dermont *et al.*, 2008, Gosselin *et al.*, 1999). La technique de flottation exploite l'affinité des surfaces solides avec l'eau en mettant en jeu les caractères hydrophobes et hydrophiles des grains. Elle est applicable pour les particules de tailles comprises entre 5 et 212 μm (Gosselin *et al.*, 1999). En ce qui concerne la séparation magnétique, elle assure la séparation des particules en exploitant leur différence de susceptibilités magnétiques (Mercier *et al.*, 2007). Elle implique un aimant permanent ou un électroaimant dont l'intensité du champ magnétique engendré est ajustable. Il existe des séparateurs à haute intensité et des séparateurs à faible intensité qui travaillent aussi bien dans les conditions sèches qu'humides. Le matériel à séparer peut être qualifié de ferromagnétique s'il a une grande susceptibilité magnétique, de paramagnétique s'il a une faible susceptibilité magnétique et diamagnétiques s'il a une susceptibilité magnétique nulle (Gosselin *et al.*, 1999).

La séparation gravimétrique exploite la différence de masse volumique entre les matériaux pour accomplir l'opération de classification (Dermont *et al.*, 2008). Elle est conçue pour des particules dont la taille est supérieure à 75 μm et souvent la différence de masses volumiques entre le solide et le liquide doit être supérieure ou égale à 1 g.cm^{-3} . Dans certains cas cependant, une différence de densité aussi faible que $0,3 \text{ g.cm}^{-3}$ permet de faire une séparation (Mercier, 2000). Parmi les outils utilisés, il est possible de citer : les jigs, la spirale et la table de Wilfey (Mercier *et al.*, 2007). Dans le cas de la spirale, la pulpe contenant les particules à

séparer est injectée par le haut. Elle suit une trajectoire hélicoïdale de telle sorte que les graines les plus denses sont concentrées au centre de celle-ci alors que les moins denses, à vitesse tangentielle élevée, suivent une trajectoire plus large. Les forces et mécanismes mis en jeu sont : la force gravitationnelle, la force centrifuge, la force de frottement et la sédimentation entravée au travers du lit des particules en écoulement. La capacité de la spirale est tributaire du modèle de celle-ci et de la pente. Une pente douce présente une capacité de 1 à 2,9 t.h⁻¹. Une pente forte permet d'opérer à une capacité qui s'étend de 2 à 6 t.h⁻¹ (Gosselin *et al.*, 1999). En ce qui concerne la table à secousses, c'est l'action combinée du mouvement transversal assuré par une inclinaison variable de la table et longitudinal qui garantit la séparation des particules. Il y a des collecteurs réglables, situés au niveau des bordures longitudinales et transversales qui permettent la récupération des différents produits de séparation. La capacité d'une table de Wilfey est variable de 0,4 à 4 t.h⁻¹ en utilisant respectivement des tailles de particules de 2,5 mm à 100-400 µm (Gosselin *et al.*, 1999).

1.6.4 Cristallisation

1.6.4.1 Définition et mécanismes fondamentaux de la cristallisation

La cristallisation est définie comme étant un changement de phase dans un milieu liquide induisant la formation de cristaux (solide) à structure géométrique régulière. Elle implique des processus de transfert de masse et de chaleur et indique le passage d'un état désordonné à énergie libre élevée vers un état stable à faible énergie libre (Koller, 2010). Lorsqu'une solution donnée est sursaturée, le potentiel chimique dans la solution sursaturée du soluté est supérieur au potentiel chimique du soluté dans le solide en formation. Le système s'oriente vers

l'égalisation de ces potentiels afin de revenir à son état d'équilibre. La force motrice de cristallisation est exprimée par l'Équation 1.10 (Ronze, 2008):

Équation 1.10 Expression de la force motrice de cristallisation

$$\Delta\mu = \mu - \mu^* \quad (\text{a})$$

$$\Delta\mu = RT \ln (\gamma [C] / \gamma^* [C^*]) \quad (\text{b})$$

Où:

μ : Potentiel chimique du soluté dans la solution sursaturée (J.mol^{-1})

μ^* : Potentiel chimique du soluté dans le solide en formation (J.mol^{-1})

$[C]$: Concentration de soluté dans la solution sursaturée (g.mol^{-1})

$[C^*]$: Concentration de soluté dans la solution saturée (g.mol^{-1})

γ : Coefficient d'activité du soluté dans la solution sursaturée

γ^* : Coefficients d'activité du soluté dans la solution saturée

Le retour à l'état d'équilibre du système nécessite un certain nombre de mécanismes qui définissent la taille finale du cristal ainsi que son degré de pureté (Ronze, 2008). En effet, dans les conditions de sursaturation, des germes apparaissent en premier lieu. Il s'agit de la nucléation. Celle-ci peut être primaire si les noyaux sont issus d'une solution dépourvue de cristaux ou secondaire si ceux-ci sont issus de cristaux préexistants (Veesler *et al.*, 2005). La nucléation primaire peut être homogène lorsque les germes se forment spontanément au sein de la solution ou hétérogène si elle est engendrée par l'effet de l'agitation ou par l'effet du

contact avec les parois du réacteur (Koller, 2010). Ensuite, il y a l'étape de la croissance cristalline. Cette dernière est décrite par la vitesse d'accroissement des particules au cours du temps et met en jeu le modèle du film et le processus de croissance par intégration (Ronze, 2008). Dans un premier temps, la convection et la diffusion moléculaire contribuent au transfert du soluté et à son passage à travers le film de solution qui entoure le cristal en formation. Le soluté est, par conséquent, adsorbé à la surface cristalline et migre sur celle-ci à la recherche de sites d'intégration. L'intégration se fait selon deux scénarios différents. Dans le cas où les faces cristallines présentent des imperfections, les molécules s'intègrent au niveau de la marche et la croissance est hélicoïdale. Dans le cas où il n'existe pas de défauts dans les faces cristallines, les molécules n'ayant aucun site préférentiel d'intégration se réunissent et forment des germes sur la surface du cristal. Elles engendrent ainsi des sites de croissance et se développent par l'étalement des couches. Ce phénomène se produit à un certain degré de sursaturation. Par la suite, l'évolution de la solution se fait selon des phénomènes d'agglomérations, de brisures ainsi que par le murissement d'Ostwald. Ce dernier prend lieu à l'achèvement de la cristallisation et est expliqué par la dissolution des fines particules ayant une taille inférieure à 1 μm afin d'alimenter celles de tailles plus grandes (Ronze, 2008).

1.6.4.2 Formation des carbonates : Cas des carbonates de magnésium

Parmi les principaux produits de précipitation obtenus au cours de la réaction de carbonatation minérale en phase aqueuse, il y a la nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), l'hydromagnésite ($\text{Mg}(\text{CO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et la magnésite (MgCO_3) (Hänchen *et al.*, 2008, Marini, 2006). Les types de précipités sont tributaires des conditions opératoires de la réaction. À température ambiante (25°C) et faible pression (1 bar), le produit de la précipitation est une forme hydratée

de carbonates de magnésium qui est la nesquehonite. À haute température (120°C) et haute pression (100 bars), c'est la magnésite qui est précipitée. À haute température et faible pression, il est possible d'observer la formation de l'hydromagnésite. Cette dernière se transforme en magnésite, au bout de 5 à 15 h environ (Hänchen *et al.*, 2008). La magnésite est le produit le plus stable dans l'environnement pour de larges gammes de températures et de pressions (Kittrick & Peryea, 1986). Les autres formes (nesquehonite et hydromagnésite) sont des précipités métastables qui vont se transformer en magnésite au fil du temps. En effet, le caractère hautement hydraté du cation magnésium empêche l'obtention directe de cette forme anhydre de carbonate de magnésium (Christ & Hostetler, 1970, Sayles & Fyfe, 1973).

1.7 Réacteurs chimiques

Les réacteurs chimiques sont classés soit selon la nature et le nombre des phases en présence ou selon leur mode de fonctionnement. Il y a des réacteurs monophasiques qui mettent en jeu une seule phase (généralement un fluide). Il y a des réacteurs polyphasiques qui mettent en jeu une combinaison de phases comme une phase gazeuse et une phase solide ou une phase gazeuse et une phase liquide (Trambouze & Euzen, 2002). Ces réacteurs peuvent fonctionner en mode discontinu, en mode continu ou en mode semi- continu (Koller, 2010).

1.7.1 Modèles industriels de réacteurs chimiques

Parmi les différents réacteurs utilisés à l'échelle industrielle, il y a l'exemple des lits fluidisés. Ces derniers sont utilisés dans le cas de la réaction de type gaz-solide (*Figure 1.6a*). Ils permettent de garder en suspension les particules solides à l'aide d'un fluide (gaz) circulant

suivant une vitesse déterminée (Trambouze & Euzen, 2002). Ce sont généralement des colonnes verticales, caractérisées par un bon mélange des particules solides qui assure une distribution homogène de la chaleur à travers le lit. La vitesse du gaz doit être contrôlée afin de réduire le phénomène d'éruption des particules. Le bullage au sein du réacteur ainsi que l'abrasion pourraient causer la diminution des taux de conversions et l'usure des équipements respectivement (Meyers, 2002). Il y a aussi les réacteurs à écoulement piston (Plug flow reactor) (*Figure 1.6b*). Ils sont de forme tubulaire et fonctionnent en régime stationnaire. Les entrées et les sorties circulent en continu. La matière mélangée radialement passe à travers celui-ci sous la forme de tranches successives. La composition au sein du réacteur et les taux de conversion des réactifs sont tributaires du volume et de la taille de celui-ci. Il convient pour les réactions ayant un court temps de résidence. Dans le cas où les réactifs sont caractérisés par de hautes viscosités, des problèmes pourraient être causés par des chutes de pressions élevées au sein du tube et induire un profil inhabituel du débit (Meyers, 2002). Il y a aussi les réacteurs de type cuves agitées (Mixed flow reactor). Ceux-ci impliquent généralement des particules solides fines de diamètre inférieur à 1mm. Ces particules suivent le mouvement de turbulence du liquide assuré par des systèmes d'agitation dont la vitesse de rotation devrait permettre de garder une mise en suspension homogène de celles-ci. Ils ont la particularité de permettre une distribution uniforme de la température en tous points de la cuve et sont recommandés pour les réactions à effet thermique marqué. Ils permettent un bon taux de mélange du gaz et du liquide (Trambouze & Euzen, 2002). Ces réacteurs peuvent fonctionner en mode discontinu (batch reactor) (*Figure 1.6c*). Dans ce cas, les réactifs sont placés au départ de la réaction. Celle-ci est ensuite arrêtée après un certain temps pour la récupération du produit obtenu. Le

réacteur discontinu est un modèle simple, flexible. En effet, sa surveillance est facile pour la majorité des réactions. Néanmoins, les opérations de remplissage et de vidange et le temps entre les cycles peuvent être un facteur limitant (Meyers, 2002). Les réacteurs agités travaillent également en régime stationnaire (CSTR : Continuous stirred tank reactor) où les flux d'entrée et de sortie y circulent en continu (Figure 1.6d). La composition et la température sont uniformes au sein de la cuve. La composition de l'effluent est similaire à celle qui se trouve à l'intérieur de celle-ci. L'opération de ce type de réacteur est économique dans le cas de manipulation de grands volumes qui nécessitent un temps de contact solide-liquide assez long (Meyers, 2002).

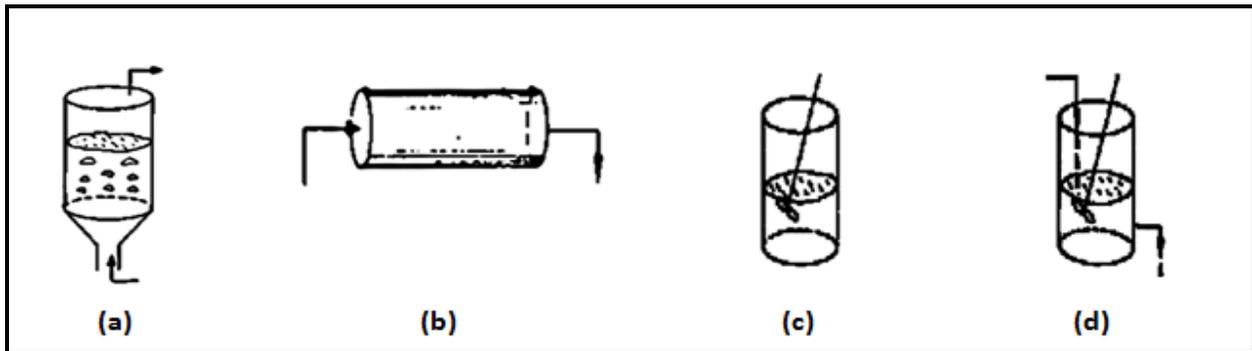


Figure 1.6 Différents modèles de réacteurs chimiques, tirée et traite de Foutch and Johannes (2003)

1.8 Techniques de séparation solide/liquide

1.8.1 Décantation

La décantation est une opération de séparation solide/liquide (S/L) qui repose sur le mécanisme de sédimentation. Les forces mises en jeu dans cette technique sont soit la gravité ou la force centrifuge. Les décanteurs sont généralement des cuves dont la forme et la taille peuvent être variables. Ils sont généralement opérés en continu ou en semi continu et leurs performances ainsi que le taux de clarification sont définis en tenant compte de la charge superficielle appliquée à l'ouvrage et du temps de séjour de la suspension placée dans l'appareil (Koller, 2010).

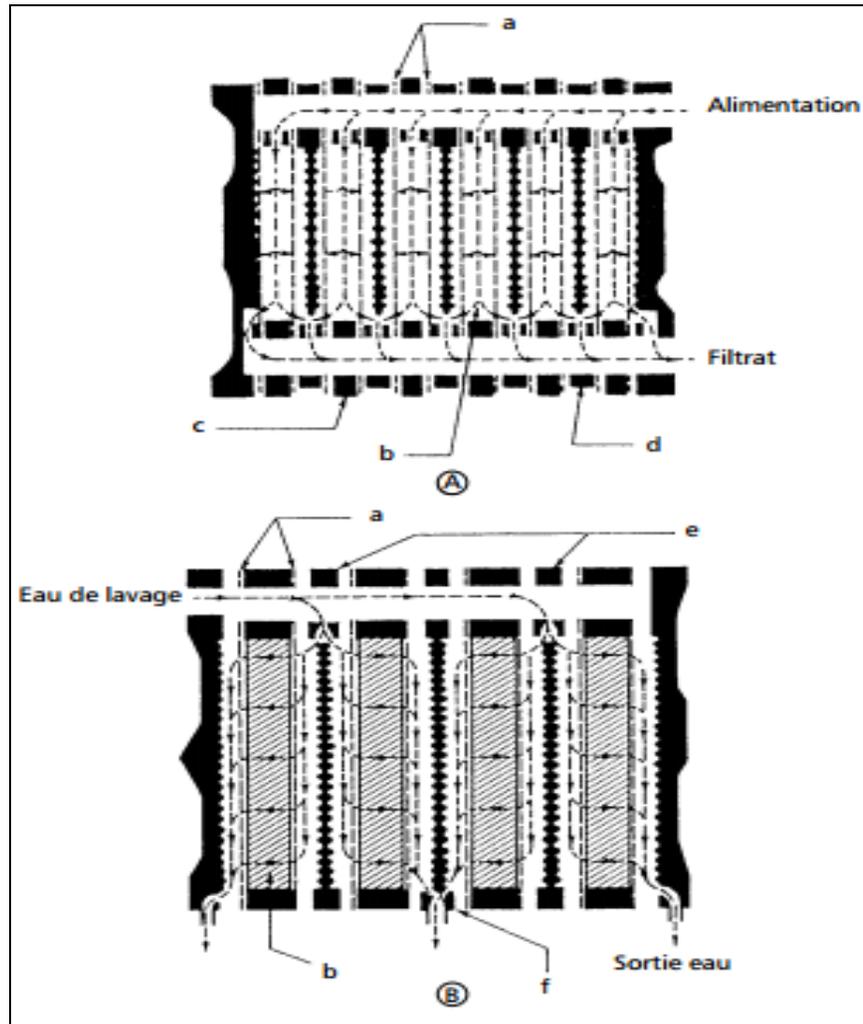
1.8.2 Filtration

La filtration est définie par la rétention des particules solides résultant du passage d'une suspension à travers un milieu filtrant. Ces particules peuvent être de formes, de dimensions et de textures variables. Elles sont généralement présentes sous la forme de floccs ou d'agrégats. Il est possible de distinguer des filtres qui opèrent par l'action du vide ou de la pression, en mode discontinu, continu et semi continu (Koller, 2010).

Parmi les filtres qui travaillent en mode discontinu, il y a les filtres presses. Ce sont les plus anciens et ils ont été conçus pour la séparation d'une suspension hautement chargée en solides afin d'accélérer la séparation solide-liquide (Sutherland, 2011). Il est possible de distinguer les filtres presses à plateaux et cadres où la pression d'opération de la filtration peut aller de 5 à 30 bars. Le solide est piégé par des toiles et s'accumule entre les deux plateaux formant ainsi le produit de filtration (*Figure 1.7*). Notamment, il y a les filtres à plateaux chambrés dont

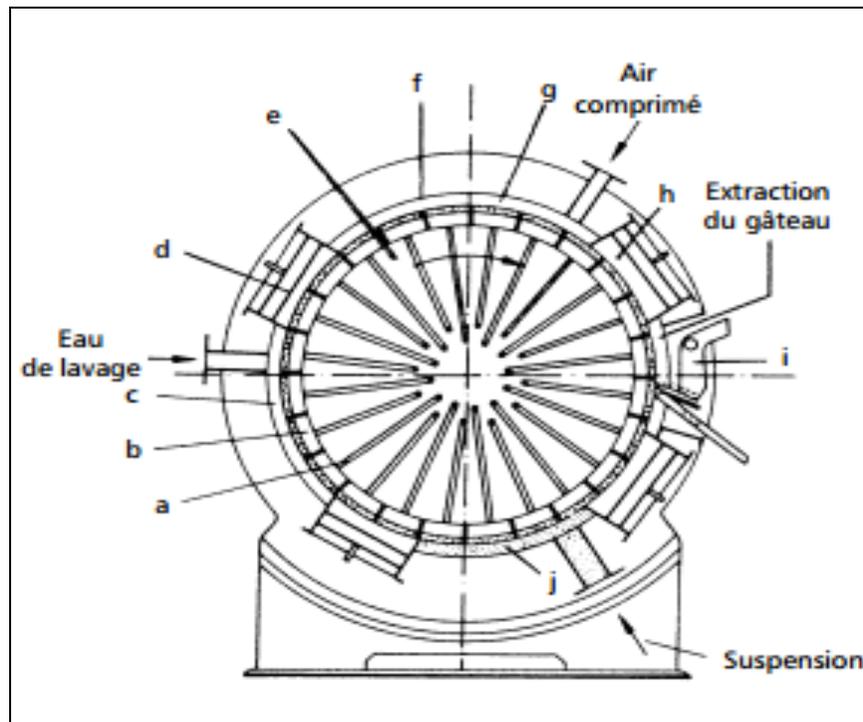
l'automatisation de la décharge est plus aisée et moins coûteuse que les filtres à plateaux et cadres.

Parmi les filtres qui travaillent en mode continu il y a les filtres à bandes presseuses , les filtres presses automatisés et les filtres rotatifs à tambour (Koller, 2010). Les filtres à bandes presseuses sont constitués par une ou deux bandes qui supportent la toile filtrante tendue entre deux tambours. Ils assurent une déshydratation progressive de la boue par l'application de pressions de plus en plus fortes à l'aide de rouleaux agissant sur la bande presseuse. Les filtres presses automatisés, quant à eux, ont été développés afin de réduire la main d'œuvre et pour aboutir à des siccités plus élevées que celles obtenues par les filtres à bandes (Koller, 2010). Ils sont munis de cellules de filtration constituées par des plateaux verticaux et d'une toile filtrante. Les plaques sont comprimées à l'aide d'un système de vérin hydraulique. Les faces des plaques sont formées de sillons permettant le drainage du filtrat. Ils sont à grande efficacité lorsque la suspension est chargée mais la rétention des solides est limitée par les faibles volumes inter plaques (*Figure 1.8*). Les filtres à tambour peuvent travailler par l'action du vide ou de la pression. Le mouvement de rotation induit la formation, le lavage, l'essorage et la décharge du gâteau. Un cycle de filtration est déterminé par un tour du tambour. Ils sont conçus pour les suspension très chargées en solides (*Figure 1.9*) (Ronze, 2008).



Légende : (A) en service ; (B) ouvert pour le lavage ; (a) toile filtrante ; (b) gâteau ; (c) cadre ; (d) plateau ; (e) cadre avec ouverture pour faire entrer l'eau ; (f) cadre avec ouverture pour faire sortir l'eau

Figure 1.7 Filtre presse à plateaux et cadres, tirée de Koller (2010)



Légende : (a) tuyauteries de liaison robinet-cellule; (b) cellule filtrante; (c) secteur de lavage; (d) séparateurs; (e) tambour; (f) enceinte sous pression; (g) secteur d'essorage; (h) élément séparateur; (i) racloir; (j) secteur de filtration

Figure 1.9 Filtre à tambour sous pression, tirée de Koller (2010)

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 Préparation et caractérisation du matériel solide brut

La conduite à l'échelle pilote des essais de carbonatation minérale a nécessité l'échantillonnage d'environ 379 kg de résidus miniers dont la teneur en Mg et en fer (Fe) est élevée. Une masse de 170 kg de ces résidus a été apportée sous la forme de blocs solides de la « mine Montréal-Coleraine » située à St-Joseph de Coleraine. Cette mine était exploitée pour l'extraction de la chromite. Également, une masse de 209 kg à aspect granuleux a été apportée de la « mine Jeffrey » située dans la ville d'Asbestos. L'activité de la deuxième mine s'intéressait à l'extraction de fibres de chrysolite. Les identifiants des échantillons solides sont attribués en fonction de leurs sites d'échantillonnages soient : « Coleraine » pour le premier et « Asbestos » pour le deuxième.

La composition minéralogique des échantillons bruts « Asbestos » et « Coleraine » a été déterminée par diffractométrie par des rayons X (DRX) (*diffractomètre Siemens D5 000*). L'analyse a été effectuée dans le laboratoire de microanalyse de l'Université Laval. Les deux échantillons « Coleraine » et « Asbestos » ont une structure minérale caractéristique des serpentinites. Le premier à texture lisse est composé essentiellement de lizardite. Le deuxième à texture plutôt fibreuse est composé de chrystotile et de lizardite. Ces échantillons solides renferment également des oxydes de fer (II) et fer (III) généralement formés lors du processus de serpentinitisation (Evans *et al.*, 2013) (*Annexes 1 et 2*).

Avant d'entamer les expériences de carbonatation minérale, ces résidus miniers ont subi une série de pré-traitements pour améliorer leur réactivité, en extraire et valoriser la fraction

magnétique. Ces pré-traitements sont une étape de séparation physique, un traitement thermique et une série de broyages (*Annexe 3*).

2.1.1 Séparation physique

Dans le cas de ce projet de recherche, la séparation physique a deux principaux objectifs. Le premier consiste à extraire les oxydes de fer des différents résidus miniers apportés. Le deuxième consiste à enlever la partie fibreuse représentée par le chrysotile à partir de l'échantillon « Asbestos ». Bien que réactive au cours de la réaction de carbonatation minérale, cette partie a été enlevée pour répondre à une demande de l'organisme d'accueil (Holcim) ne voulant pas la manipulation de fibres au sein de l'industrie. Ceci n'a pas été le cas de « Coleraine » qui ne contient pas de chrysotile dans sa structure minérale. La méthodologie suivie pour la séparation gravimétrique est la suivante. D'abord, l'échantillon « Coleraine » a nécessité un concassage à l'aide d'un concasseur à mâchoires (*C-RC-335*). Il a ensuite été broyé une seule fois en utilisant un broyeur à disques oscillants (*Resh-RS2000*). La vitesse de broyage était de $700 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ et le temps défini pour un broyage de 75 secondes. La granulométrie de cet échantillon a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser (*Horiba LA-950V2, Laser Scattering Particules Size distribution Analyzer*). Celle de l'échantillon « Asbestos » présentant initialement une structure granuleuse a aussi été déterminée (*Tableau 2.1*). Les valeurs des tailles moyennes ont été comprises dans la marge de granulométries demandées lors de l'application des méthodes de séparation physiques. Celles-ci ont été de $142 \pm 34 \mu\text{m}$ et de $280 \pm 7 \mu\text{m}$ pour « Coleraine » et « Asbestos », respectivement.

Tableau 2.1 Granulométries des échantillons bruts « Coleraine » et « Asbestos » destinés à la séparation gravimétrique

Id. Échantillons bruts	Taille moyenne (μm)	Taille médiane (μm)
Coleraine	142 \pm 34	68 \pm 19
Asbestos	280 \pm 7	232 \pm 10

En premier lieu, les particules à séparer ont été passées à la spirale (*modèle de type 5LL400*). La pulpe était entraînée du haut vers le bas de l'appareil avec un débit d'eau de 150 L.min⁻¹. Les produits de la spirale pour l'échantillon « Coleraine » sont une fraction légère riche en silicates de magnésium conçue pour la réaction de carbonatation minérale et une fraction plus dense formée d'un mélange de silicates de magnésium et de magnétite. Cette dernière a été envoyée vers une seconde étape de séparation physique en utilisant la table de Wilfley (*Outokumpu Technology* et équipée d'un pont de table de 1,02 m de long et de 0,46 m de large (*modèle 13A-SA*). Pour l'échantillon « Asbestos », les produits de séparation sont composés d'une fraction légère formée de silicates de magnésium spécifiquement des fibres de chrysotile et d'une fraction mixte présentant le mélange de silicates de magnésium et de la magnétite. Ces fibres de chrysotile écartées ont été caractérisées par diffractométrie par des rayons X et disposées de manière sécuritaire. Quant à la fraction mixte, celle-ci a été envoyée à la table de Wilfley pour en extraire la magnétite. Les paramètres de la table de Wilfley utilisés pour l'extraction des oxydes de fer sont : un angle d'inclinaison de la table de 14°, une amplitude de 500 Stokes.min⁻¹, un débit d'eau de 0,12 m³.h⁻¹ et un débit de la pulpe de 5 kg.h⁻¹. Deux passages ont été effectués afin d'obtenir le concentré magnétique et la fraction silicatée. Cette

dernière présente le produit utilisé dans la réaction de carbonatation minérale. La densité des différents produits de séparation a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre (*Accupyc 1330*, Micromeritics).

2.1.2 Broyage et traitement thermique

Suite à l'étape de séparation physique, les deux échantillons « Coleraine » et « Asbestos » ont été finement broyés suivant une série de 3 ou 4 broyages avec le broyeur à disques oscillants. Le matériel a été traité thermiquement à 650°C afin d'enlever les groupements hydroxyles de la structure minérale. Pour cela, un four rotatif électrique modifié a été utilisé (*Pyromaître Pyro 106-HE*) (*Figure 2.1*). Le traitement thermique a été effectué en mode continu. Le débit d'alimentation du solide a été fixé à 200 g.min⁻¹. Le four a été soulevé suivant un angle de 9,45° par rapport à un axe horizontal afin de permettre l'écoulement du solide dans le four (*Figure 2.1*). Cette élévation permet d'assurer un temps de résidence d'environ 30 min. En fonction du nombre de broyages ainsi que du nombre de passages dans le four, les échantillons sont subdivisés en sous-échantillons dont les identifiants et les granulométries correspondantes figurent au *Tableau 2.2*. « Coleraine 3B-1T » et « Asbestos 3B-1T » ont été analysés par DRX afin de suivre l'évolution de la structure minérale du solide suite aux différents traitements et de déterminer l'efficacité de ces derniers.

Tableau 2.2 Classification des sous-échantillons selon le nombre de broyages subis et le temps de contact avec la chaleur du four

Id. du Sous-échantillon	Nb broyages	Taille moyenne (μm)	Taille médiane (μm)	Durée (min)
Coleraine 3B-1T	3	65 ± 19	25 ± 9	30
Asbestos 3B-1T	3	47 ± 8	18 ± 5	30
Asbestos 4B-1T	4	34 ± 2	15 ± 1	30
Asbestos 4B-2T	4	34 ± 2	15 ± 1	>30 min (passages)

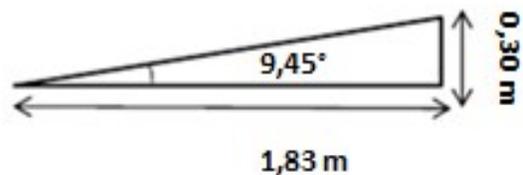


Figure 2.1 Four électrique rotatif modifié et paramètres trigonométriques relatifs au processus de traitement thermique

2.2 Caractérisation chimique du matériel solide traité

La composition en éléments majeurs des résidus préparés pour la réaction de carbonatation minérale a été déterminée. Ceux-ci ont subi une fusion alcaline au métaborate de lithium (méthode Claisse). Une fusion de roches certifiées (W2, BCR2, BHVO2 fournis par le *US Geological Survey* et SARM1, SARM 5 du *National Institute for Metallurgy, ZAF*) a été effectuée

pour le contrôle de qualité. Les liquides obtenus ont été analysés par spectrométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) (*méthode Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES, Palo Alto, CA, États-Unis*). Le contenu en carbone inorganique (CI) a été aussi déterminé en utilisant l'appareil CHNS Leco. Entre autre, une perte au feu a été réalisée à une température de 1 020°C pendant un temps de 390 min. Les résultats de la caractérisation chimique des solides en question sont présentés dans les *Tableaux 2.3 et 2.4*. Les réactifs solides présentent alors des concentrations élevées en cations Mg et Si. La quantité de Mg présente dans les sous-échantillons issus de « Coleraine » est de $261 \pm 6 \text{ mg.g}^{-1}$. Celle présente dans les sous-échantillons issus d'« Asbestos » est légèrement supérieure ($287 \pm 10 \text{ mg.g}^{-1}$). La capacité maximale d'absorption du CO₂ des deux serpentinites en question est donc de 0,47 g de CO₂ * g de résidus⁻¹ (*Équation 1.1*). Les différents échantillons traités présentent 0,14% (masse * masse⁻¹) de CI par rapport à leur masse totale. Ceux-ci n'ont donc pas été carbonatés avec le CO₂ contenu dans l'air ambiant. Une perte de masse de 12,9% et 13,8% est obtenue à 1 020°C, valeurs similaires à ce qui est mentionné dans la littérature.

Tableau 2.3 Composition chimique des sous-échantillons issus du traitement du matériel solide brut « Coleraine »

Éléments	Unités	Valeurs	Écart-type
Al	mg.g ⁻¹	10,5	0,36
Ca	mg.g ⁻¹	6,49	0,25
Cr	mg.g ⁻¹	14,3	0,57
Fe	mg.g ⁻¹	55,4	1,09
K	mg.g ⁻¹	0,33	0,23
Mg	mg.g ⁻¹	261	6,4
Mn	mg.g ⁻¹	0,92	0,04
Na	mg.g ⁻¹	0	0
S	mg.g ⁻¹	0,34	0,13
Si	mg.g ⁻¹	199	5,08
Ti	mg.g ⁻¹	0,13	0
C-Volatils*	%p/p	12,9	-
C-Inorganique	%p/p	0,14	0,01

Tableau 2.4 Composition chimique des sous-échantillon issus du traitement du matériel solide brut « Asbestos »

Éléments	Unité	Valeurs	Écart-type
Al	mg.g ⁻¹	7,04	0,33
Ca	mg.g ⁻¹	5,29	0,44
Cr	mg.g ⁻¹	2,1	0,41
Fe	mg.g ⁻¹	49,6	1,76
K	mg.g ⁻¹	1,27	0,12
Mg	mg.g ⁻¹	287	9,62
Mn	mg.g ⁻¹	0,91	0,03
Na	mg.g ⁻¹	0	0
S	mg.g ⁻¹	0,45	0,06
Si	mg.g ⁻¹	220	7,64
Ti	mg.g ⁻¹	0,23	0,01
C-Volatils*	%p/p	13,8	-
C-Inorganique	%p/p	0,14	0,01

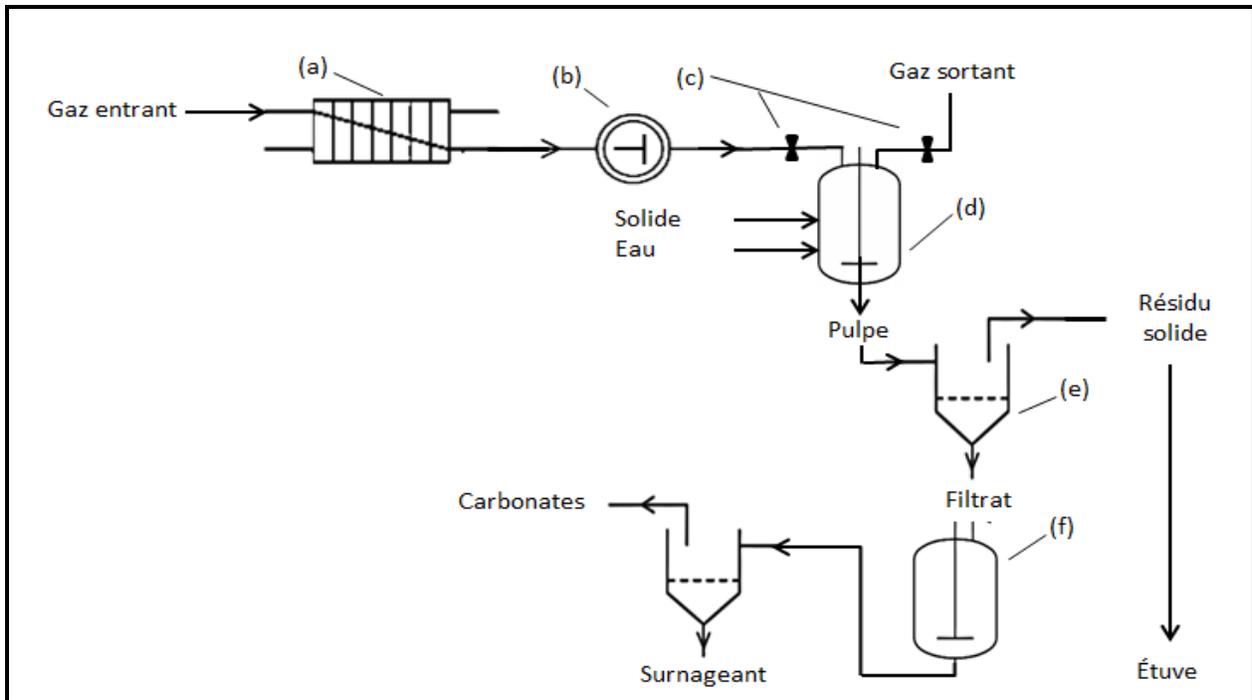
2.3 Dispositif expérimental et caractérisation des paramètres industriels

Le dispositif expérimental a été installé au sein de la cimenterie « Holcim » située dans la ville de Joliette (*Figure 2.2*). Les essais étaient conduits en utilisant le gaz de combustion émis lors du processus de production du Klinker. La composition en CO₂ de ce gaz était variable au cours du temps. Lors du déroulement de ces essais, le taux de CO₂ dans le gaz était compris entre 13% et 18%. L'eau utilisée pour les expériences était pompée à partir d'une nappe libre située dans la carrière de calcaire. Cette eau a été caractérisée par ICP-AES. Le schéma général de l'installation est présenté à la *Figure 2.3*. La description correspondante est la suivante : le gaz chaud (environ 200°C) est conduit de la cheminée à l'échangeur de chaleur à plaques pour se refroidir. Celui-ci a été conçu spécifiquement pour le projet et fonctionne selon le principe de convection en utilisant l'eau comme liquide refroidisseur. Une fois refroidi, le gaz est acheminé vers le compresseur (*Ingersoll Rand 2340L5-V*). Pour le déroulement des différentes expériences, un réacteur agité de type « *Floor stand reactor 4555* » (*Parr Instrument Company*) est utilisé. Le volume global du réacteur est de 18,7 L. Deux points d'échantillonnages sont placés sur les conduites d'entrée et de sortie du gaz du réacteur. L'analyse du gaz est effectuée avec un analyseur de type « *NOVAplus IV* » (*MRU Instrument*). L'appareil a été préalablement calibré pour mesurer le CO₂, les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO₂) et l'oxygène (O₂). Un système de filtration sous vide est utilisé pour la séparation solide/liquide. Les filtres utilisés ont une porosité de 25 µm (*Fisherbrand, Cat.NO : 09-790-12G*). Un système de précipitation a été conçu par l'équipe pour accélérer la précipitation des carbonates. Il s'agit d'un bain marie où les filtrats sont mélangés dans une chaudière fermée. Le pot de la chaudière est percé afin d'introduire l'agitateur (*Caframo stirrer*

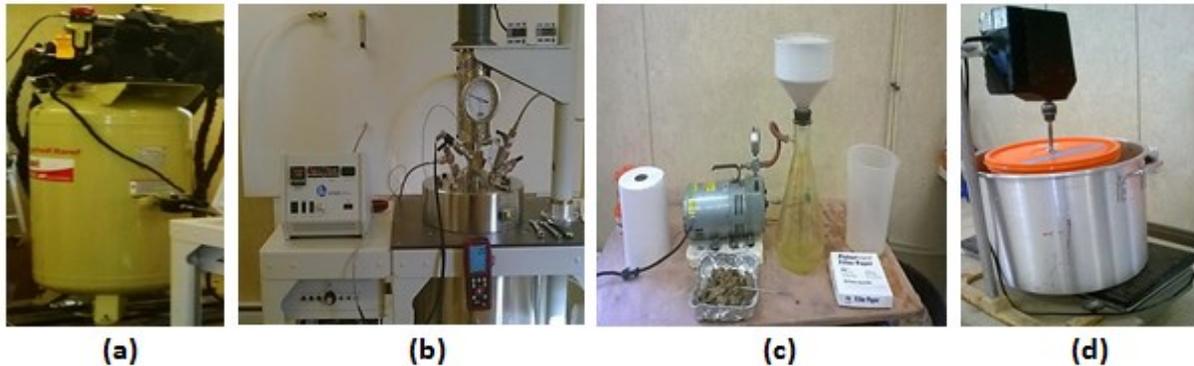
BDC 3030). La température de l'eau du bain-marie est contrôlée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine (*Acorn® Temp 6 Meter*). Une étuve (*model 664, Thermo scientific*) est utilisée pour sécher les produits solides générés au fur et à mesure du procédé.



Figure 2.2 Photo de l'installation du laboratoire à la cimenterie « Holcim » située dans la ville de joliette



Légende : (a) Échangeur de chaleur (b) Compresseur à double pistons (c) Valves d'échantillonnages du gaz (d) Réacteur parfaitement agité (e) Système de filtration sous vide (f) système de précipitation



Légende : (a) compresseur ; (b) réacteur chimique ; (c) système de filtration sous vide ; (d) système de précipitation

Figure 2.3 Schéma du dispositif expérimental et photos correspondantes aux différents appareils impliqués dans le procédé de carbonatation minérale

2.4 Mode opératoire

Les essais de carbonatation minérale en phase aqueuse ont été réalisés à température ambiante suivant le mode discontinu (*cuvée*). C'est le temps de résidence du gaz (t_{gaz}) qui définit la durée d'une cuvette de réaction. La démarche expérimentale est ainsi décrite: une masse de 705 g de résidu traité est pesée et introduite à l'intérieur de la cuve. Un volume de 4,68 L d'eau est mélangé avec le solide. Le rapport Solide/Liquide est de 15%. Le pH de la pulpe est mesuré à l'aide d'un pH-mètre déjà étalonné (*Orion star A111*). La cuve est ensuite fermée. La pression totale du gaz (P_{gaz}) est fixée par l'ajustement de la valve de sortie présente sur le compresseur. La valve d'entrée du gaz dans le réacteur est ouverte afin de remplir celui-ci. Une mesure de la composition du gaz entrant est alors effectuée. Une fois la pression désirée atteinte, la valve d'entrée est fermée correspondant au temps 0 de la réaction. L'agitation du mélange pulpe-gaz est réglée à 600 rpm et le chronomètre est déclenché. À la fin de la réaction, le réacteur est dépressurisé à travers l'ouverture de la valve de sortie. Dans ce cas, une mesure de la composition du gaz sortant est réalisée. Le suivi de l'évolution des paramètres opératoires pendant le déroulement de la réaction est effectué à l'aide d'une unité de contrôle branchée au réacteur (*Parr 4848 Controller*). Suite à deux cuvettes de gaz successifs, la pulpe est sortie de la cuve et le pH est mesuré. La pulpe est ensuite filtrée et le filtrat de post-réaction est envoyé vers le système de précipitation. Ce filtrat est agité avec une vitesse de 300 rpm et chauffé à une température égale à $40 \pm 15^\circ\text{C}$. Le solide résiduel obtenu est soit recirculé dans le réacteur pour un autre cycle de réaction ou mis dans l'étuve pour le séchage à $60 \pm 10^\circ\text{C}$. Les carbonates obtenus à la fin du procédé sont séchés, pesés et caractérisés.

2.5 Suivis des paramètres du procédé de carbonatation minérale

Le premier paramètre suivi au cours de cette étude est la quantité de CO₂ capturée par la pulpe. Cette quantité est quantifiée par deux méthodes d'analyse soient : l'analyse du gaz et l'analyse du CI dans les phases liquides (*Schimadzu TOC-VCPH*). Dans le premier cas, c'est la loi des gaz parfaits qui est appliquée (*Équation 2.1*).

Équation 2.1 Expression de la quantité du CO₂ traitée par la pulpe lors de la réaction de carbonatation minérale

$$\text{CO}_{2(\text{traité})} (\text{g}) = \text{masse CO}_{2(\text{Entrante})} - \text{masse CO}_{2(\text{Sortante})} \quad (\text{a})$$

Où :

Masse CO_{2 (Entrante)} : Masse de CO₂ entrante au réacteur au début de la réaction de carbonatation minérale (g)

Masse CO_{2 (Sortante)} : Masse de CO₂ sortante à la fin de la réaction de carbonatation minérale (g)

Pour chaque terme figurant dans cette équation, la masse de CO₂ au début et à la fin de la réaction est calculée à travers l'équation (b) :

$$\text{Masse CO}_2(\text{g}) = (P * \% \text{CO}_2 * 10^5) * V * (R * T * \text{MM}_{\text{CO}_2})^{-1} \quad (\text{b})$$

Où :

P :	Pression totale du gaz (bar)
V :	Volume du gaz occupé dans le réacteur (m ³)
R :	Constante de Boltzmann (m ³ . bar. K ⁻¹ . mol ⁻¹)
T :	Température au sein du réacteur (K)
MM _{CO2} :	Masse molaire du CO ₂ (g. mol ⁻¹)

L'analyse du CI permet de vérifier la présence du CO₂ dans la solution.

L'ensemble de ces différentes données générées est alors utilisé pour l'établissement des bilans de carbone. Par conséquent, à travers le calcul des différentes erreurs (Erreurs relatives ER(1) et ER(2) et erreur sur le bilan ER(3)) les pertes de CO₂ au cours des différentes étapes du procédé sont estimées.

Le deuxième paramètre suivi est la quantité de Mg présente dans les différentes phases liquides. Comme la dissolution du solide est l'étape limitante de la réaction de carbonatation minérale et déterminante du rendement de celle-ci, l'efficacité du procédé est calculée à partir des résultats de lixiviation du Mg. Ceci est déterminé en se basant sur l'Équation 1.1. Le calcul est effectué en supposant que tout le Mg libéré dans la solution sera transformé en carbonates de magnésium.

2.6 Description de la conduite des essais de carbonatation minérale

2.6.1 Étude de la réactivité des résidus miniers pré-conditionnés

La réactivité du matériel solide échantillonné à partir des mines de serpentinites abandonnées du Sud de Québec a été étudiée selon différents aspects. Ceci a pour principal objectif d'envisager la valorisation de ces résidus miniers à travers leur utilisation dans la réaction de carbonatation minérale. Les différentes expériences étaient dirigées selon le principe de cuvées successives de gaz. La répartition des temps de résidence du gaz t_{gaz} , temps de résidence de l'eau t_{eau} et du temps de résidence du solide t_{solide} est présentée au *Tableau 2.5*.

Tableau 2.5 Répartition des nombres de cuvées et des temps de résidence des différents paramètres impliqués dans la réaction de carbonatation minérale

Paramètres	Nb de cuvées	Temps de résidence (min)
Gaz	6	15
Eau	3	30
Solide	1	90

En effet, chaque 15 min de réaction présente une cuvée de gaz. Cette dernière est la référence prise en considération pour le calcul du temps de résidence dans le réacteur des différents paramètres de réaction. Dans ce cas, une totalité de six cuvées de gaz est appliquée pour le procédé en entier. Comme la pulpe est extraite au deux cuvées de gaz, filtrée et le filtrat est transféré au système de précipitation, la phase liquide présente un temps de résidence dans le réacteur de 30 min (15 min * 2 cuvées de gaz). Suite à chaque filtration (deux filtrations dans ce cas), le solide est remis de nouveau dans le réacteur pour subir le reste de cuvées de gaz, d'où

le temps de résidence de celui-ci dans le réacteur est de 90 min (15 min *6 cuvées de gaz). Les expériences ont été effectuées en duplicata où un premier essai impliquant « Coleraine 3B-1T » a été réalisé à une $P_{\text{gaz-Moy}}$ de $10,3 \pm 0,2$ bars. Un second essai impliquant « Asbestos 3B-1T » a été réalisé à une $P_{\text{gaz-Moy}}$ de $9,8 \pm 0,8$ bars. Les $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ correspondantes à ces $P_{\text{gaz-Moy}}$ sont exprimées au *Tableau 2.6*.

Tableau 2.6 Conditions des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ des essais conduits avec « Coleraine 3B-1T » et « Asbestos 3B-1T » correspondantes aux $P_{\text{gaz-Moy}}$ de $10,3 \pm 0.2$ bars et $9,8 \pm 0.8$ bars

Id. Échantillon	$P_{\text{gaz-moy}}$ (bar)	CO_2 gaz (% CO_2)	$p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ (bar)
Coleraine 3B-1T	$10,3 \pm 0,2$	$15,7 \pm 1,1$	$1,6 \pm 0,1$
Asbestos 3B-1T	$9,8 \pm 0,8$	$13,8 \pm 1,9$	$1,4 \pm 0,5$

Une deuxième série d'expériences a été ensuite réalisée pour suivre le comportement du sous-échantillon « Asbestos 3B-1T » en fonction de différentes $P_{\text{gaz-Moy}}$ de 2, 4 et 8 bars. Ces expériences ont été réalisées une seule fois chacune. Les conditions de $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ correspondantes sont présentées au *Tableau 2.7*.

Tableau 2.7 Conditions des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ dans les essais conduits avec « Asbestos 3B-1T » correspondantes aux $P_{\text{gaz-Moy}}$ de 2, 4 et 8 bars

$P_{\text{gaz-moy}}$ (bar)	CO_2 gaz (% CO_2)	$p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ (bar)
2	$17,5 \pm 0,3$	$0,36 \pm 0,05$
4	$17,1 \pm 0,2$	$0,72 \pm 0,02$
8	$17,3 \pm 0,6$	$1,43 \pm 0,01$

Entre autre, les sous-échantillons « Asbestos 3B-1T », « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T » ont été testés en duplicata à une $P_{\text{gaz-Moy}}$ de 8 bars (*Tableau 2.8*). Ceux-ci ont permis d'étudier l'effet du broyage et du traitement thermique sur l'efficacité de la réaction de carbonatation minérale.

Tableau 2.8 Conditions des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ utilisées dans les essais conduits « Asbestos 3B-1T », « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T » correspondantes à $P_{\text{gaz-Moy}}$ de 8 bars

Id. Échantillon	$P_{\text{gaz-Moy}}$ (bar)	$\text{CO}_2\text{-gaz}$ (% CO_2)	$p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ (bar)
Asbestos 3B-1T	8	$15,6 \pm 0,5$	$1,28 \pm 0,05$
Asbestos 4B-1T	8	$14,1 \pm 0,7$	$1,16 \pm 0,06$
Asbestos 4B-2T	8	$14,9 \pm 1,3$	$1,22 \pm 0,10$

Pour ces essais, au fur et à mesure du déroulement du procédé, les filtrats sont récupérés à la fin de chacune des deux cuvées successives de gaz et un cumul des trois filtrats est mis à précipiter pendant une durée variable de 16 à 24 h.

Le schéma général du procédé au complet est présenté à la *Figure 2.4*.

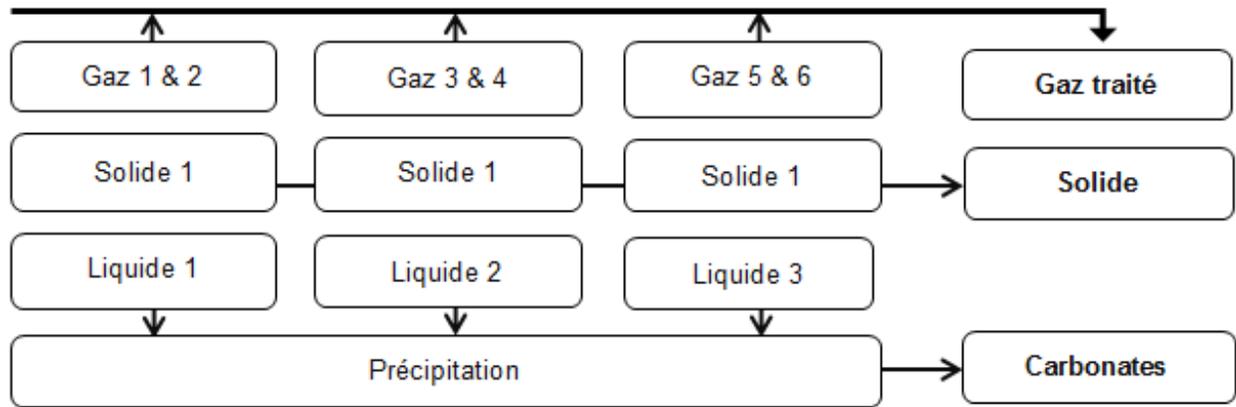


Figure 2.4 Schéma du procédé selon le principe des six cuvées successives de gaz

2.6.2 Étude de l'effet de l'eau de carrière (EC) sur les paramètres d'efficacité du procédé de carbonatation minérale

La composition chimique de l'eau de carrière (EC) utilisée dans ce projet peut affecter les paramètres d'efficacité du procédé de carbonatation minérale. Celle-ci a été donc caractérisée par ICP-AES et son pH a été déterminé. Les résultats de cette caractérisation chimique sont présentés au *Tableau 2.9*.

Tableau 2.9 Caractérisation chimique de l'eau de carrière (EC)

Éléments chimiques*	Unités	Valeurs	Écart-type
Al	mg.L ⁻¹	0,13	0,02
Ca	mg.L ⁻¹	19,4	1,2
K	mg.L ⁻¹	257	6
Mg	mg.L ⁻¹	6,68	0,34
Na	mg.L ⁻¹	60,1	11,4
S	mg.L ⁻¹	162	21
Si	mg.L ⁻¹	2,33	0,19
pH	-	8,91	-

* : *Éléments chimiques majoritairement présents*

Cette eau présente un pH basique (pH = 8.91) favorable à la solubilité du CO₂. De plus, elle est riche en potassium (K) (257 ± 6 mg.L⁻¹), soufre (S) (161 ± 21 mg.L⁻¹), sodium (Na) (60.1 ± 11.4 mg.L⁻¹) et en moindre degré en Ca²⁺ (19.4 ± 1.2 mg.L⁻¹). La présence plus ou moins importante de ces éléments peut causer l'augmentation de la force ionique de la solution et affecter négativement la dissolution du réactif solide. En effet, le K et le Na peuvent former des précipités avec les ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻. Ceci induirait des compétitions ioniques au sein de la

solution et limiterait la libération du Mg, mécanisme tributaire de la disponibilité des ions HCO_3^- dans la solution. Il a été alors nécessaire de vérifier le degré d'influence de EC sur les paramètres d'efficacité du procédé soient : l'enlèvement en CO_2 et la lixiviation du Mg. En effet, un essai impliquant de l'eau distillée (ED) a été réalisé selon le même protocole décrit à la *Figure 2.4*. Cet essai a été réalisé une seule fois en impliquant « Asbestos 4B-2T ». Les résultats de cet essai ont servi de témoin afin de les comparer avec les résultats des essais conduits avec de l'EH et impliquant ce même sous-échantillon. Le *Tableau 2.10* présente les conditions des $P_{\text{gaz-Moy}}$ et $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ utilisés lors des deux essais en question.

Tableau 2.10 Conditions des $p_{\text{CO}_2\text{-moy}}$ dans les essais de recirculation du résidu solide impliquant « Asbestos 4B-2T » correspondantes à $P_{\text{gaz-Moy}}$ de 8 bars

Id. Échantillon	Type d'eau	$P_{\text{gaz-Moy}}$ (bar)	CO_2 gaz (% CO_2)	$p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ (bar)
« Asbestos 4B-2T »	EH	8	$14,9 \pm 1,2$	$1,22 \pm 0,10$
« Asbestos 4B-2T »	ED	8	$13,4 \pm 0,4$	$1,11 \pm 0,03$

2.6.1 Effet de la diminution de la p_{CO_2-Moy} et de la variation du t_{gaz} sur les paramètres d'efficacité du procédé de carbonatation minérale

La diminution de la P_{gaz} dans les essais de carbonatation minérale permet de réduire les coûts liés à la compression du gaz. Par conséquent, la faisabilité de la réaction a été testée en fixant P_{gaz} à 4 et 2 bars. Pour la première pression, les essais ont été dirigés selon la *Figure 2.4* décrite précédemment. Pour la deuxième pression ceux-ci ont été dirigés selon une série de douze cuvées de gaz. L'eau au cours de ce dernier essai est changée aux quatre cuvées de gaz. Les t_{gaz} ont été notamment réduits à 5 et 10 min en vue de comparer les effets d'une telle diminution sur la rentabilité de la réaction et pour éviter la précipitation dans le réacteur lors des essais composés de douze cuvées de gaz. Les différents essais ont été effectués une seule fois. Les p_{CO_2} utilisées et la répartition des temps de séjour des différents paramètres de la réaction sont présentés au *Tableau 2.11*.

Tableau 2.11 Conditions opératoires des essais de diminution de $P_{gaz-Moy}$ et de variation du

t_{gaz}

$P_{gaz-Moy}$ (bar)	CO ₂ gaz (% CO ₂)	p_{CO_2-Moy} (bar)	Nb cuvées	t_{gaz} (min)	t_{eau} (min)	t_{solide} (min)
4	14,0 ± 0,3	0,57 ± 0,01	6	5	10	30
2	15,1 ± 0,5	0,30 ± 0,01	12	5	20	60
4	15,1 ± 0,7	0,62 ± 0,03	6	10	20	60
2	14,3 ± 0,3	0,29 ± 0,01	12	10	40	120

2.6.2 Schémas de valorisation du résidu solide et de l'effluent liquide du procédé de carbonatation minérale

La valorisation de l'effluent liquide généré en post-précipitation et du résidu solide non complètement réagi obtenu à la fin du procédé de carbonatation minérale est fortement recommandée. Celle-ci permet d'améliorer la rentabilité du procédé. En effet, la réutilisation du solide permet de minimiser les coûts liés au transport de la matière première. Quant à la réutilisation de l'effluent liquide, elle assure une gestion plus économique des quantités d'eau dépensées au cours du procédé et peut être en mesure d'améliorer le rendement de la réaction de précipitation. Par conséquent, des schémas de recirculation du résidu solide et du liquide de post-précipitation ont été élaborés et le traitement du CO₂, la lixiviation du Mg et la précipitation des carbonates de magnésium ont été étudiés.

2.6.2.1 Recirculation du solide résiduel

Le schéma de recirculation du solide consiste à faire réagir l'échantillon « Coleraine 3B-1T » selon une première boucle composée de six cuvées de gaz. À la fin de cette boucle, le résidu solide subit soit un broyage soit un broyage suivi par un traitement thermique de 30 min à 650°C. Ces essais ont été réalisés à une $P_{\text{gaz-Moy}}$ égale à environ 8 bars. Un essai témoin où le solide ne reçoit aucune sorte de traitement a été réalisé dans les mêmes conditions afin d'établir les différentes comparaisons nécessaires. Ces essais ont été réalisés une seule fois.

La composition moyenne du gaz en CO₂ (moyenne au cours des douze cuvées de gaz) et les $p_{\text{CO}_2, \text{moy}}$ sont présentées au *Tableau 2.12*. La *Figure 2.5* montre un aperçu général de la conduite de ces essais.

Tableau 2.12 Conditions des $p_{CO_2, moy}$ des essais de recirculation du résidu solide impliquant « Coleraine 3B-1T » correspondantes à $P_{gaz-Moy}$ de 8 bars

Type de traitement	$P_{gaz-Moy}$ (bar)	CO_2_{gaz} (% CO_2)	p_{CO_2-Moy} (bar)
Aucun	8	$15,2 \pm 1,2$	$1,26 \pm 0,10$
Broyage	8	$14,0 \pm 1,9$	$1,16 \pm 0,20$
Broyage & traitement thermique	8	$15,1 \pm 0,9$	$1,25 \pm 0,07$

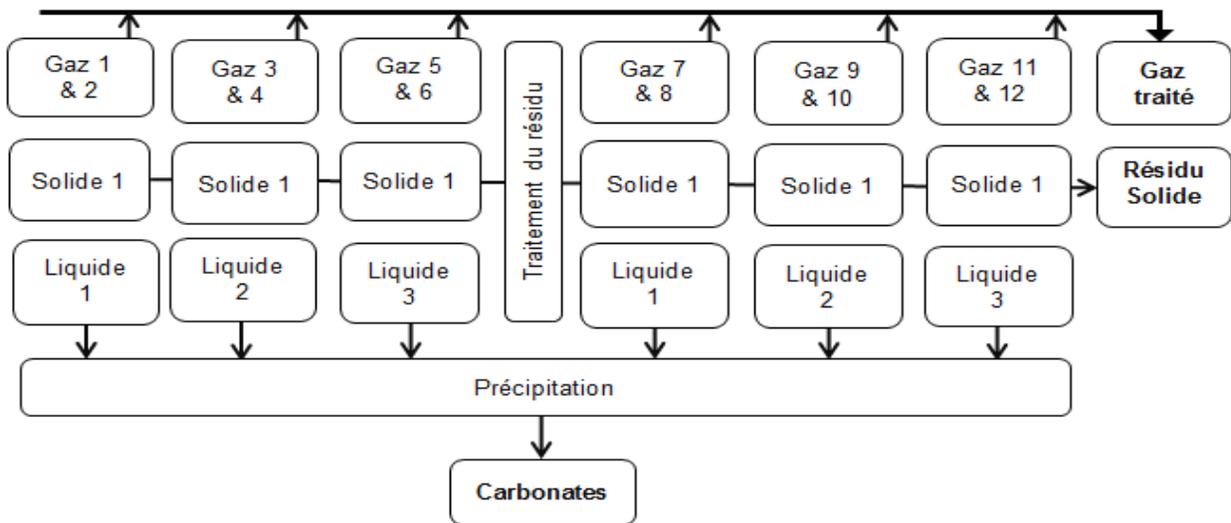


Figure 2.5 Schéma général de la recirculation du résidu solide

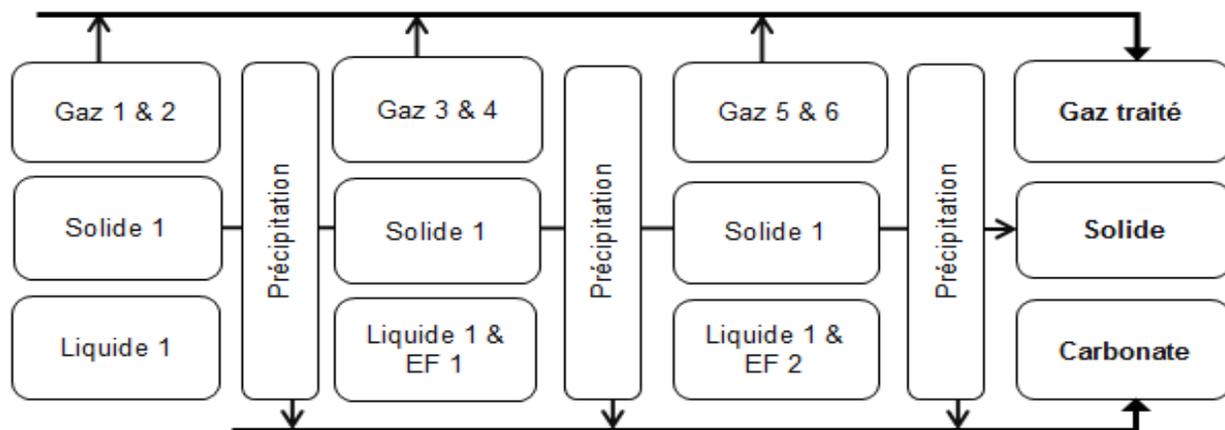
2.6.2.2 Recirculation de l'effluent liquide de post-précipitation

L'effet de la recirculation du liquide de post-précipitation a été étudié à travers une série d'expériences effectuées à une $P_{gaz-Moy}$ d'environ 8 bars. La conduite de ces essais de recirculation a été effectuée en utilisant « Asbestos 3B-1T ». Le schéma de recirculation du liquide consiste à réaliser une première boucle comprenant deux cuvées de gaz (1 & 2). Cette boucle est suivie par une étape de précipitation des filtrats obtenus. La précipitation est

réalisée au sein du réacteur fermé de type « *Floor stand reactor 4555* » (*Parr Instrument Compagny*) sous une agitation de 300 rpm. La cuve a été préalablement chauffée avec de l'eau chaude ($T = \pm 60^{\circ}\text{C}$) pour assurer un échange de chaleur entre les parois de celle-ci et le liquide à précipiter. En tenant compte des pertes de chaleur, la température de celui-ci s'est maintenue à $35 \pm 5^{\circ}\text{C}$; donnée par le contrôleur (*Parr 4848 Controller*). La durée de la précipitation est d'environ 2 h. À la fin de cette étape une séparation S/L est effectuée pour la récupération des carbonates. Le filtrat obtenu est ajusté avec de l'eau fraîche pour atteindre à nouveau à 4,68 L. Le mélange est ensuite placé à l'intérieur de la cuve avec le résidu solide de la boucle 1. Une deuxième et une troisième boucle selon le même principe que celui de la première sont effectués (*Figure 2.6*). Ces essais de recirculation de la phase liquide ont été effectués en duplicata. Le *Tableau 2.13* présente les $p_{\text{CO}_2.\text{Moy}}$ relatives à ces expériences.

Tableau 2.13 Conditions des $p_{\text{CO}_2.\text{Moy}}$ des essais de recirculation de la phase liquide impliquant « Asbestos 3B-1T » correspondantes à $P_{\text{gaz-Moy}}$ de 8 bars

Id. Essai	$P_{\text{gaz-Moy}}$ (bar)	CO_2 gaz (% CO_2)	$p_{\text{CO}_2.\text{Moy}}$ (bar)
Témoin	8	$15,6 \pm 0,5$	$1,28 \pm 0,05$
Avec recirculation	8	$16,9 \pm 0,5$	$1,40 \pm 0,04$



Légende : EF : Eau fraîche

Figure 2.6 Schéma de la recirculation du liquide de post-précipitation

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Séparation physique et caractérisation des produits générés

Les deux résidus miniers utilisés dans cette étude de recherche ont subi une étape de séparation gravimétrique par la spirale et la table de Wilfley. Ceci a permis de réduire la quantité de fraction magnétique du matériel solide utilisé qui peut nuire à l'efficacité de la réaction de carbonatation minérale mais surtout la valorisation de celle-ci afin de diminuer le coût du procédé (Fauth *et al.*, 2002, O'Connor *et al.*, 2000b). Les bilans de masse ainsi que les densités correspondantes aux produits de séparation sont présentés aux *Tableaux 3.1, 3.2 et 3.3*.

**Tableau 3.1 Bilan de masse relatif à la séparation physique de l'échantillon brut
« Coleraine »**

Unités	m-entrante (kg)	m-sortantes		Pertes (%)
		Nature des produits	(kg)	
		Fraction dense	16,2	9,5
		Fraction légère	150	88
Total	170		165,8	97,5
				2,5

**Tableau 3.2 Bilan de masse relatif à la séparation physique de l'échantillon brut
« Asbestos »**

Unités	m-entrante (kg)	m-sortante		m-pertes (%)
		Nature des produits	(kg)	
		Fibres	72,9	34,9
		Fraction dense	13,7	6,6
		Fraction légère	97,5	46,7
Total	209		184	88,1
				11,9

Tableau 3.3 Densités correspondantes aux principaux produits de séparation gravimétrique

Type de fraction	d- Coleraine (g.cm ⁻³)	d- Asbestos (g.cm ⁻³)
Fraction légère	2,9	2,8
Fraction dense	4,5	4,6

Ces deux tableaux montrent qu'il a été possible d'enlever 9,5% et 6,6% de la fraction dense à partir de la masse totale des échantillons « Coleraine » et « Asbestos ». L'analyse cristallographique par rayons X montre que les phases minérales présentes dans la fraction dense issue de « Coleraine » sont la magnésiochromite, la magnétite, la chromite et des traces de lizardite (*Annexe 4*). L'analyse de la fraction dense provenant de la séparation physique de l'échantillon « Asbestos » montre que celle-ci est formée de magnétite, chromite ainsi que des traces de lizardite et de biotite (*Annexe 5*). Les densités des fractions denses correspondantes à « Coleraine » et « Asbestos » sont égales à 4,5 g.cm⁻³ et 4,6 g.cm⁻³, respectivement. Ces valeurs sont proches de celles de la chromite (5,09 g.cm⁻³) et de la magnétite (entre 5,16 – 5,18 g.cm⁻³) (Elsner, 2012). Les différences observées sont expliquées par le degré de pureté de ces produits de séparation.

Les fibres éliminées de l'échantillon brut « Asbestos » constituent 35% de la masse totale de celui-ci. Il s'agit essentiellement de chrysotile (*Annexe 6*).

Pour ce qui est des fractions légères destinées à la réaction de carbonatation minérale, celles-ci sont des silicates de magnésium et représentent 88% de la masse totale de l'échantillon « Coleraine » et environ 47% de la masse totale de l'échantillon « Asbestos » (*Annexe 6*). Le *Tableau 3.3* montre que la densité correspondante à la fraction légère relative à l'échantillon « Coleraine » est égale à 2,9 g.cm⁻³. Par ailleurs celle issue de l'échantillon « Asbestos » est

égale à $2,8 \text{ g.cm}^{-3}$. Ces valeurs sont comprises dans l'intervalle de densité d'une serpentinite qui est de $[2,3 \text{ g.cm}^{-3}, 3 \text{ g.cm}^{-3}]$ (Crenn & Metzger, 1952).

3.2 Effet du broyage et du traitement thermique sur le réactif solide utilisé

Après l'étape de séparation physique, les fractions silicatées issues des deux échantillons étudiés ont subi une série de broyages et un traitement thermique suivant les conditions optimales proposées par Li *et al.* (2009). La combinaison des deux types de traitement a pour objectif d'augmenter la réactivité des solides utilisés. En effet, le broyage en fines particules permet d'augmenter la surface spécifique des particules (Alexander *et al.*, 2007), ce qui permet généralement d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique impliquant un solide (Green & Perry, 2007). Le traitement thermique, quant à lui, permet d'enlever les groupements hydroxyles et améliore comme expliqué dans *la section 1.6.3.2* le passage du Mg vers la solution (Li *et al.*, 2009). Les bilans de masse de ce dernier traitement reflètent une estimation de l'efficacité du processus de déshydroxylation. D'ailleurs, l'analyse cristallographique montre les effets combinés de ces traitements sur la structure minérale des échantillons en question. Les bilans de masses établis à partir du traitement de « Coleraine 3B-1T », « Asbestos 3B-1T » et « Asbestos 4B-2T » figurent donc au *Tableau 3.4*.

Tableau 3.4 Bilans de masses relatifs au traitement thermique de « Coleraine 3B-1T », « Asbestos 3B-1T » et « Asbestos 4B-2T »

Id. Échantillon	m-entrante (kg)	m-sortantes (kg)	m-perdes (%)
Coleraine 3B-1T	146	136	7,31
Asbestos 3B- 1T	97,3	89	8,58
Asbestos 4B- 2T	7	6,25	10,7

Les pertes de masse correspondantes à « Coleraine 3B-1T » et « Asbestos 3B-1T » sont égales à 7,31% et 8,58% de la masse totale entrante dans le four. Ces valeurs forment l'ensemble des pertes enregistrées lors de la manipulation du processus de traitement thermique et des pertes provenant de l'enlèvement de l'eau structurale à partir des réactifs solides. Celles-ci sont tout de même inférieures à la valeur théorique de la teneur en eau structurale dans une serpentine qui est d'environ 13%. Ceci reflète l'efficacité incomplète du traitement réalisé. Il a été possible d'augmenter la perte de masse en réalisant un second traitement thermique et un 4^{ème} broyage conduisant à l'échantillon « Asbestos 4B-2T ». Dans ce cas, la perte de masse est égale à 10,7%. En effet, le degré d'homogénéité du brassage des particules à l'intérieur du four et la taille de celles-ci sont en mesure d'affecter le mode de répartition de la chaleur et l'efficacité du traitement thermique. Normalement, un mélange homogène et une taille fine du réactif solide pourraient induire une meilleure efficacité de ce type de traitement.

L'analyse par DRX des échantillons traités reflète le degré d'amorphisation du matériel solide et permet de fournir des renseignements sur l'apparition de nouvelles structures minérales. En regardant les diffractogrammes des sous-échantillons « Coleraine 3B-1T » et « Asbestos 3B-1T » (*Annexes 7 et 8*), il est possible de voir une diminution de l'intensité des pics de serpentine

(Lizardite) et ce, en comparaison avec les diffractogrammes relatifs aux échantillons bruts (*Annexes 1 et 2*). Cette diminution est l'expression d'une légère amorphisation des solides traités sans la perte totale de la structure cristalline caractéristique des serpentines. Suite à la combinaison de ces traitements (trois broyages et un traitement thermique), le sous-échantillon « Coleraine 3B-1T » a conservé une composition minérale semblable à celle de l'échantillon mère « Coleraine ». Celui-ci est composé de lizardite et de magnétite. Dans le cas d'« Asbestos 3B-1T », il est possible de voir la formation de nouvelles structures cristallines qui sont la forstérite et l'hématite. La première est le produit d'une recristallisation de méta-serpentine formée lors du traitement thermique (McKelvy *et al.*, 2004). La deuxième est générée à travers l'oxydation de la magnétite restante dans la structure du solide après la séparation physique (Fauth *et al.*, 2002). Il est à noter que les formes cristallines observées dans « Coleraine 3B-1T » et « Asbestos 3B-1T » peuvent avoir un effet limitant sur l'efficacité de la réaction de carbonatation minérale.

3.3 Application à l'échelle pilote du procédé de carbonatation minérale

Comme observé au *Chapitre 2*, la variabilité du taux de CO₂ dans le gaz induit des variabilités de la p_{CO2}. Étant conscient de l'importance de cette dernière dans le contrôle de la réaction de carbonatation minérale et pour éviter toute induction de confusion entre p_{CO2} et P_{gaz}, les différents résultats sont discutés en se basant sur p_{CO2}.

3.3.1 Essais préliminaires de carbonatation minérale

Les premiers essais de carbonatation minérale ont pour objectif d'étudier la réactivité du matériel solide échantillonné à partir des mines de serpentinites « Montréal Coleraine » et « Mine Jeffrey » situées au Sud du Québec. Cette étude s'est effectuée à travers l'application de conditions opératoires proches de celles optimisées au laboratoire par (Pasquier *et al.*, 2014a). Le comportement de « Coleraine 3B 1T » et « Asbestos 3B 1T » a été suivi en utilisant des p_{CO2-Moy} de 1,6 ± 0,1 bars et 1,4 ± 0,2 bars, respectivement (*Tableau 2.6*). Les résultats des bilans de carbone du procédé constitué de six cuvées de gaz figurent au *Tableau 3.5*.

Tableau 3.5 Bilans généraux de carbone relatifs aux essais conduits avec « Coleraine 3B-1T » et « Asbestos 3B-1T » aux conditions de p_{CO_2-Moy} de $1,6 \pm 0,1$ et de $1,4 \pm 0,3$ bars, respectivement

Id. Échantillon	Σp_{CO_2} (bar)	ΣCO_2 entrant (g)	ΣCO_2 sortant (g)	ΣCO_2 traité (g)	ΣCO_2 traité (%)	Σ Filt.Post.Re* (g)	ER(1)** (%)
Coleraine 3B-1T	9,65	240	85,7	155	64,4	107	30,8
Asbestos 3B-1T	8,16	202	51,9	150	73,7	108	28,7

* : Quantité de CO_2 trouvée dans les filtrats de post-réaction; ** : erreur relative calculée à partir de la quantité de CO_2 trouvée dans le filtrat de post-réaction par rapport à celle donnée par l'analyseur du gaz.

Dans le cas où « Coleraine 3B-1T » est utilisé, la quantité cumulative de CO_2 présent dans le gaz capturée par la pulpe est de 155 g. Celle-ci correspond à 64,4% de la quantité totale de CO_2 introduite dans le réacteur. Dans le cas où c'est « Asbestos 3B-1T » qui est utilisé, cette masse est égale à 150 g équivalente à 73,7% de la totalité du CO_2 introduit dans le réacteur. L'erreur relative ER(1) reflète les pertes de CO_2 produites lors de l'ouverture du réacteur et du passage de la pulpe au système de filtration. En effet, la durée de l'étape de séparation solide/ liquide au cours des expériences de carbonatation minérale était d'environ 120 ± 30 min. Celle-ci est tributaire principalement de l'efficacité de la pompe utilisée et de la texture de la pulpe à filtrer. Ces pertes ne sont pas négligeables et sont estimées à 30,8 et 28,7% pour les essais menés avec « Coleraine 3B-1T » et « Asbestos 3B-1T », respectivement. Quant aux résultats de la lixiviation du Mg, ceux-ci figurent au *Tableau 3.6*.

Tableau 3.6 Résultats de la dissolution de « Coleraine 3B-1T » et « Asbestos 3B-1T » aux conditions de p_{CO_2-Moy} de $1,6 \pm 0,1$ et de $1,4 \pm 0,2$ bars, respectivement

Id. Échantillon	ΣMg lixivié (g)	ΣMg lixivié (%)
Coleraine 3B-1T	26,6	14,3
Asbestos 3B- 1T	32,7	15,9

La dissolution de « Coleraine 3B-1T » au cours des six cuvées de gaz produit une quantité cumulative de Mg dans la solution de 26,6 g, correspondant à un taux de lixiviation de 14,3%. La dissolution d'« Asbestos 3B-1T » a permis d'obtenir 32,7 g de Mg dans la solution, correspondant à 15,9%.

L'ensemble des résultats de ces premiers essais impliquant des résidus miniers provenant du Sud de Québec reflètent que les pulpes correspondantes aux sous-échantillons « Coleraine 3B-1T » et « Asbestos 3B-1T » sont très réactives d'un point de vue de l'enlèvement du CO_2 . Par contre, la réactivité de ces solides d'un point de vue de lixiviation du Mg est plus ou moins limitée (taux de lixiviation inférieur à 20%). La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus au laboratoire par Pasquier *et al.* (2014a) est présentée au *Tableau 3.7*.

Tableau 3.7 Comparaison des essais conduits aux échelles pilote et laboratoire

Id. Échantillon	Σp_{CO_2} (bar)	Température (°C)	Eau	Granulométrie (μm)	CO_2 pulpe* (%)	CO_2 solide** ($g \cdot g^{-1}$)	Lixiviation (%)
E. Lab	11,5	22 \pm 3	Distillée	43 \pm 10	72 \pm 2	0,15	34 \pm 3
Col 3B-1T	9,65	20,6	Carrière	65,1 \pm 19	64,4	0,07	14,3
Asb 3B-1T	8,16	22,4	Carrière	46,8 \pm 7,7	73,7	0,08	15,9

* : CO_2 enlevé par la pulpe; ** : Efficacité de la réaction (g de CO_2 enlevé * g résidu⁻¹).

Il est possible de voir que, lors des essais conduits avec « Asbestos 3B-1T », les taux de CO₂ enlevés sont aussi élevés que ceux obtenus au laboratoire et sont de 73,7% versus 72 ± 2%, respectivement. Cependant, le taux d'enlèvement lié à la pulpe provenant de « Coleraine 3B-1T » est légèrement inférieur à ces valeurs (64,4%).

Concernant la lixiviation du Mg, les taux de dissolution des solides utilisés dans ce projet sont faibles comparativement au taux de lixiviation obtenus au laboratoire. Par exemple, pour «Asbestos 3B-1T», ce taux est égal à 15,9% versus 34 ± 3% au laboratoire.

D'ailleurs, l'efficacité du procédé exprimée en g de CO₂ par g de résidu est égale à 0,07 g.g⁻¹ pour l'essai qui implique « Coleraine 3B-1T» et à 0,08 g.g⁻¹ pour celui qui implique « Asbestos 3B-1T ». Ces deux valeurs sont inférieures à l'efficacité d'enlèvement du CO₂ obtenue au laboratoire (0,15 g.g⁻¹).

Les différences observées surtout au niveau de la lixiviation du Mg entre les résultats obtenus au laboratoire et ceux à l'échelle pilote sont le produit d'effets combinés de diverses sources de variations. D'abord, la granulométrie de la matière première surtout celle de « Coleraine 3B-1T » est plus grossière lors des essais dirigés à grande échelle par rapport aux essais de laboratoire (taille moyenne de 65 versus 43 µm). Ceci a pour effet d'engendrer une surface d'échange moins élevée entre les particules solides et le milieu réactionnel suivie d'une lixiviation moins efficace. Ensuite, le cumul de six cuvées de gaz des p_{CO2} est différent. Celui-ci est moins élevé dans le cas des conditions réelles (9,65 ± 0,62 et 8,16 ± 1,88 versus 11,5 bars). Cette différence est due principalement à la variabilité des taux de CO₂ dans le gaz de la cheminée qui étaient compris entre 12% et 17%. Ces taux sont inférieurs au taux de CO₂ dans le gaz utilisé au laboratoire (18,2%). Selon la loi d'Henry (*Équation 1.3*), cet effet a pour

conséquence d'induire des concentrations de CO₂ dissous moins élevées dans la phase liquide lors des essais à l'échelle pilote. Par conséquent, la lixiviation du Mg est affectée puisqu'elle qu'elle est dépendante du degré de disponibilité des ions HCO₃⁻ dans la solution (Pasquier *et al.*, 2014b). Entre autre, les faibles taux de lixiviation obtenus à l'échelle pilote peuvent être expliqués à travers le traitement thermique de la matière première. Celui-ci est moins efficace lors de la préparation des échantillons pour l'étude pilote. Une perte de masse de 8% est observée (*Tableau 3.4*) versus 11%, lors de l'étude au laboratoire. En effet, l'eau structurale n'a pu être entièrement enlevée. De plus, un développement de certaines structures cristallines tels que la forsterite et l'hématite lors du traitement thermique d' « Asbestos 3B-1T » (*Annexe 8*) est en mesure de réduire l'efficacité du mécanisme de lixiviation (Dlugogorski & Balucan, 2014).

3.3.2 Effet de la variation de p_{CO2} sur la réactivité de la serpentinite

La réactivité du sous-échantillon « Asbestos 3B-1T » a été étudiée à travers des essais conduits à différentes p_{CO2-Moy} soient 0,36 ± 0,05, 0,72 ± 0,02 et 1,43 ± 0,01 bars. L'effet de la variation de p_{CO2-Moy} sur les paramètres du procédé de carbonatation minérale est alors discuté dans les sections qui suivent.

3.3.2.1 Effet sur l'enlèvement du CO₂

Le *Tableau 3.8* présente, pour les différents essais, l'évolution du traitement du CO₂ en fonction de la variation de la p_{CO2-Moy}.

Tableau 3.8 Bilans de carbone détaillés relatifs aux essais conduits avec « Asbestos 3B-1T »
aux conditions de pCO₂-Moy de 0,36 ± 0,05, 0,72 ± 0,02 et 1,43 ± 0,01 bars

N° cuvée	p _{CO2} (bar)	CO ₂ entrant (g)	CO ₂ sortant (g)	CO ₂ traité (g)	CO ₂ traité (%)	Filt.Post.Re* (g)	ER(1) (%)
1	0,35	8,72	0,04	8,68	99,6		
2	0,35	8,70	0,07	8,63	99,2	13,6	21,5
3	0,36	8,94	0,07	8,87	99,2		
4	0,36	8,94	0,10	8,83	98,8	14,9	16,1
5	0,36	8,95	0,09	8,87	99,0		
6	0,36	9,03	0,20	8,87	98,3	15,9	11,6
Moyenne	0,36 ± 0,05	-	-	-	-	-	-
Total	2,14	53,3	0,52	52,8	99	44,1	16,4
1	0,69	17,4	0,1	17,3	99,3		
2	0,70	17,5	0,3	17,2	98,1	23,5	31,9
3	0,71	17,9	0,2	17,7	98,8		
4	0,71	17,8	0,5	17,3	97,2	27,3	22
5	0,71	19,1	1,8	17,3	90,7		
6	0,72	18,0	6,1	11,9	66,4	19,4	33,7
Moyenne	0,72 ± 0,02	-	-	-	-	-	-
Total	4,25	108	8,98	98,7	91,7	70,2	28,9
1	1,45	36,4	0,68	35,7	98,1		
2	1,47	36,3	1,77	34,6	95,1	43,5	38,1
3	1,46	36,4	1,95	34,5	94,7		
4	1,47	36,5	6,13	30,4	83,2	67,9	4,79
5	1,36	33,8	7,24	26,5	78,6		
6	1,39	34,5	19	15,4	44,7	39,5	5,73
Moyenne	1,43 ± 0,01	-	-	-	-	-	-
Total	8,6	214	36,8	177	82,8	151	14,7

* : Quantité de CO₂ trouvée dans les Filtrats de post-réaction.

Dans le cas où $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est égale à $0,36 \pm 0,05$ bar induisant un cumul de pressions partielles de 2,14 bars, la quantité de CO_2 capturée est de 52,8 g (99%). Dans le cas où $p_{\text{CO}_2\text{Moy}}$ est de $0,72 \pm 0,02$ bar permettant une pression partielle cumulative de 4,25 bars, la quantité capturée est de 98,7 g (91,7%). Tandis que dans le cas où $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est de $1,43 \pm 0,01$ bar induisant une pression partielle cumulative de 8,6 bars, la quantité capturée est égale à 177 g (82,8%). Les taux d'enlèvement du CO_2 sont donc très élevés pour les différentes pressions partielles étudiées. Et plus $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est élevée, plus le cumul de $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est élevé, plus la dissolution du CO_2 dans la phase liquide est importante. Ce comportement croissant de la dissolution du gaz est expliqué par la loi d'Henry qui énonce qu'à une même température, la solubilité d'un gaz augmente avec l'augmentation de sa pression partielle. Le suivi de l'évolution de la séquestration du CO_2 au cours des cuvées est présenté au *Tableau 3.8* et à la *Figure 3.1*.

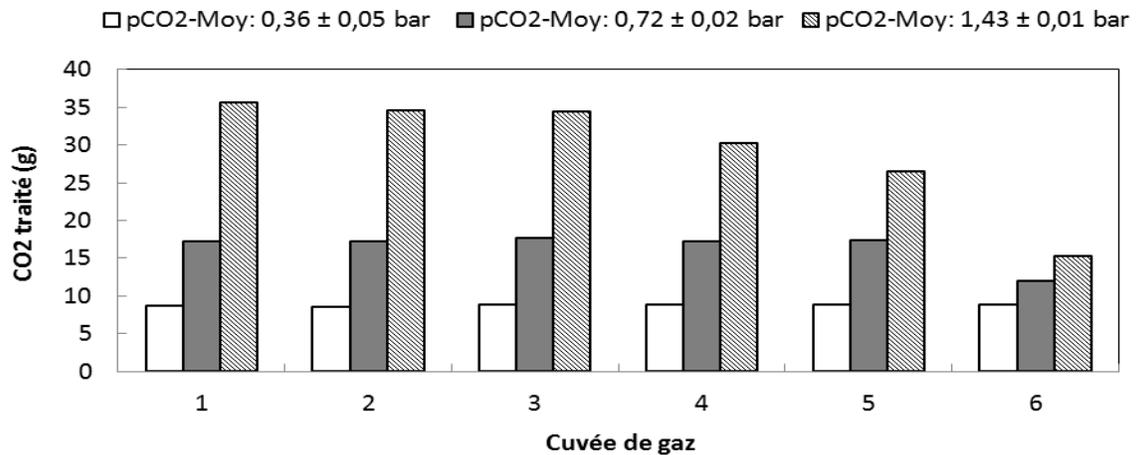


Figure 3.1 Évolution d'enlèvement du CO_2 par la pulpe constituée d' « Asbestos 3B-1T » aux $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $0,36 \pm 0,05$, $0,72 \pm 0,02$ et $1,43 \pm 0,01$ bars

À $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $0,36 \pm 0,05$ bar, les quantités de CO_2 enlevées sont constantes au fil des cuvées. Elles présentent une moyenne d'enlèvement d'environ $8,79 \pm 0,11$ g. Les taux d'enlèvement du gaz sont maintenus très élevés et la dissolution de celui-ci dans la phase liquide est quasi-totale tout au long de l'essai. À $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $0,72 \pm 0,02$ bar, la diminution de l'enlèvement du CO_2 est observée à la 6^{ème} cuvée de gaz. En effet, c'est à ce niveau que la pulpe commence à perdre de son potentiel d'absorption du CO_2 . À $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $1,43 \pm 0,01$ bars, la diminution de séquestration du CO_2 par la pulpe commence à partir de la 4^{ème} cuvée de gaz.

3.3.2.2 Effets sur la lixiviation du Mg

L'évolution de la lixiviation du Mg pour les différents essais de variation de la $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est présentée au *Tableau 3.9*.

Tableau 3.9 Résultats de la dissolution d'« Asbestos 3B-1T » au fil des cuvées pour les conditions de $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $0,36 \pm 0,05$, $0,72 \pm 0,02$ et $1,43 \pm 0,01$ bars

$p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ (bar)	Cuvées de gaz	Mg- lixivié (g)	Mg- lixivié (%)
$0,36 \pm 0,05$	1 & 2	3,94	2,09
	3 & 4	4,17	2,26
	5 & 6	4,29	2,37
	Cumul	12,4	6,57
$0,72 \pm 0,02$	1&2	8,35	4,42
	3 & 4	9,32	5,17
	5 & 6	5,12	2,99
	Cumul	22,8	12,0
$1,43 \pm 0,01$	1 & 2	11,8	6,27
	3 & 4	15,9	9,00
	5 & 6	8,96	5,57
	Cumul	36,7	19,5

À des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ égales à $0,36 \pm 0,05$, $0,72 \pm 0,02$ et $1,43 \pm 0,01$ bars où les p_{CO_2} cumulatives correspondantes sont de 2,14, 4,25 et 8,6 bars, les quantités totales de Mg libérées dans la solution sont égales à 12,4 g (6,57%), 22,8 g (12,07%) et 36,7 g (19,5%), respectivement. D'où, plus la $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est élevée plus le cumul de p_{CO_2} est important et plus la dissolution du solide est importante. En effet, l'augmentation de p_{CO_2} engendre l'augmentation de CID dans la solution (Loi d'Henry). Le milieu réactionnel étant basique (sous l'effet de l'ajout de la serpentinite), le CID se trouve majoritairement sous la forme de HCO_3^- (Diagramme de prédominances en fonction du pH- *Annexe 9*). Ces anions s'adhèrent à la surface des particules solides et forment des complexes MgHCO_3^+ . Le Mg est ainsi détaché du minéral et libéré facilement dans la solution (Pasquier *et al.*, 2014b).

Concernant l'évolution au cours des cuvées de gaz de la libération du Mg dans la phase liquide, il est à remarquer qu'à $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $0,36 \pm 0,05$ bar, l'évolution des taux de dissolution du solide est quasi-constante avec une valeur moyenne d'environ 2% par deux cuvées de gaz. À $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $0,72 \pm 0,02$ bar et de $1,43 \pm 0,01$ bars, les taux de lixiviation diminuent et passent de 4,42% à 2,99% et de 6,27% à 5,57%, respectivement. En effet, lors du processus de dissolution du solide, une couche de silice amorphe se forme autour des particules. Celle-ci joue le rôle de couche de passivation qui limite le passage du Mg dans la solution (McKelvy *et al.*, 2006).

Les efficacités de séquestration du CO_2 obtenues au cours du procédé de carbonatation minérale sont de $0,03 \text{ g.g}^{-1}$, $0,06 \text{ g.g}^{-1}$ et $0,09 \text{ g.g}^{-1}$ pour les $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ respectives de $0,36 \pm 0,05$, $0,72 \pm 0,02$ et $1,43 \pm 0,01$ bars. Ainsi, plus la $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est élevée plus l'efficacité de la réaction est élevée.

3.3.2.3 Effet sur l'évolution du pH

La Figure 3.2 montre l'évolution du pH de la pulpe en fonction des cuvées de gaz pour la gamme des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ étudiées.

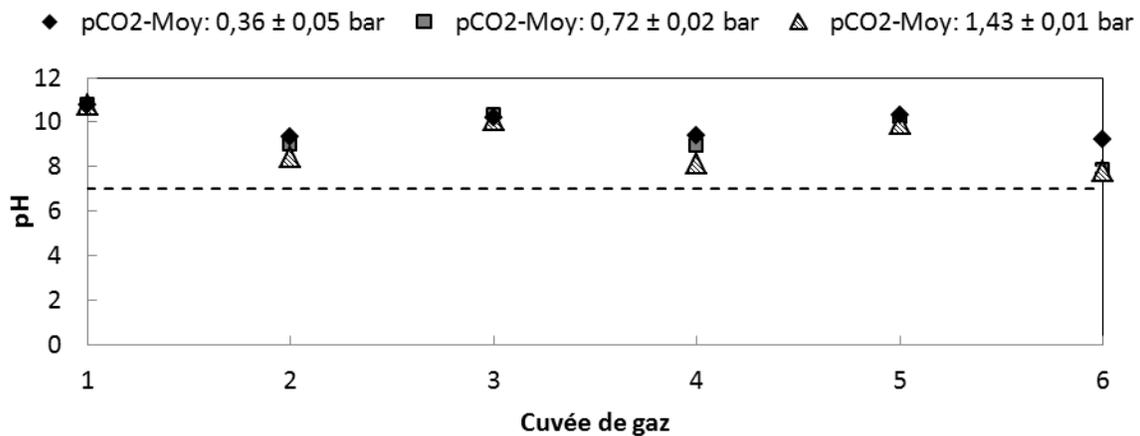


Figure 3.2 Effet de la variation de la $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ sur le pH de la pulpe au fil des cuvées de gaz

Pour les différents essais en question, au début de la réaction, le pH de la pulpe est basique et égale à environ 11. L'évolution de celui-ci au fil des cuvées de gaz est d'allure sinusoïdale. L'augmentation des valeurs du pH est alors observée au début des cuvées 3 et 5 correspondants à l'étape de renouvellement de la phase liquide. Pour une $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $0,36 \pm 0,05$ bar, le pH de la pulpe est maintenu élevé et basique jusqu'à la 6^{ème} cuvée de gaz (environ 9). Pour $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ égales à $0,72 \pm 0,02$ et $1,43 \pm 0,01$ bars, la basicité de celui-ci est diminuée et les pH obtenus à la fin de la 6^{ème} cuvée sont proches de la neutralité. Ces différences de comportement du pH de la pulpe en fonction de la variation de $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ sont

expliquées de la manière suivante : plus $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est faible et plus la quantité de CID est faible au cours des cuvées de gaz (*Tableau 3.8*). Comme la lixiviation du Mg est reliée à la concentration du CID (Pasquier *et al.*, 2014b), la dissolution du solide est, dans ce cas, moins importante. Par conséquent, le développement d'une couche de silice autour des particules est moins important après six cuvées de gaz lorsque $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est de $0,36 \pm 0,05$ bar que lorsque celle-ci est de $0,72 \pm 0,02$ et $1,43 \pm 0,01$ bars. Ceci reflète un maintien au cours de la série des six cuvées de gaz de l'échange progressif de l'élément Mg entre la surface du solide et la solution. Cet échange s'oppose alors à l'effet acidifiant causé par le CO_2 dissous dans solution. Il s'agit, en effet, d'un étalement du processus de lixiviation au cours du temps. D'où des cuvées supplémentaires dans le cas de cette $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $0,36 \pm 0,05$ bar seraient requises et permettraient d'arriver à dissoudre une quantité de CO_2 similaire à celle obtenue avec les $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $0,72 \pm 0,02$ et $1,43 \pm 0,01$ bars pour épuiser la réactivité du matériel solide.

3.3.3 Effets de la granulométrie et du traitement thermique sur les paramètres d'efficacité du procédé de carbonatation minérale

3.3.3.1 Effet sur l'enlèvement du CO_2

À une $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ d'environ 1 bar (*Tableau 2.8*), les réactivités des sous-échantillons prétraités « Asbestos 3B-1T », « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T » ont été comparées. Le *Tableau 3.10* présenté ci-dessous montre les bilans de carbone relatifs aux différents essais réalisés. Il présente les quantités et les taux de CO_2 enlevé par les pulpes correspondantes aux réactifs solides utilisés dans le procédé de carbonatation minérale.

D'abord, sur l'ensemble des six cuvées de gaz, la quantité de CO₂ entrante dans le réacteur est plus élevée dans le cas de l'essai impliquant Asbestos 3B-1T (193 g) que dans le cas de l'essai impliquant « Asbestos 4B-1T » (173 g) et « Asbestos 4B-2T » (182 g). Ceci est dû à la variabilité existante dans la composition du gaz où celle-ci était égale à $15,6 \pm 0,5\%$ pour le premier essai et $14,1 \pm 0,7$ et $14,9 \pm 1,3\%$ pour le deuxième et le troisième essai respectivement ; engendrant ainsi une variabilité au niveau des p_{CO_2-Moy} (Tableau 2.8). Bien qu'il y ait cette différence entre les quantités de CO₂ entrante dans la cuve du réacteur, les pulpes composées des sous-échantillons « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T » présentent des quantités cumulatives de CO₂ enlevées relativement plus importantes que la quantité de CO₂ enlevée par la pulpe issue d'« Asbestos 3B-1T ». Celles-ci sont en effet égales à 161 g et 154 g respectivement versus 148 g. D'ailleurs, lors des 5^{ème} et 6^{ème} cuvées, les pulpes constituées d'« Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T » capturent plus de CO₂ que la pulpe composée d'« Asbestos 3B-1T ». Les valeurs correspondantes sont d'environ : 26 et 22 g de CO₂ capturé pour « Asbestos 4B-1T », 26 g et 19 g pour « Asbestos 4B-2T » et 21 g et 10 g pour « Asbestos 3B-1T ». En effet, c'est la granulométrie des différents sous-échantillons qui explique de tels résultats. La taille des particules d'« Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T » est plus fine que pour « Asbestos 3B-1T » avec 34 µm et 46 µm respectivement. Or, plus la taille des particules est faible, plus l'échange entre le solide et le milieu réactionnel est efficace. La basicité de ce dernier est par conséquent maintenue plus longtemps et favorise donc l'enlèvement du CO₂.

En terme de pourcentages d'enlèvement du CO₂, ceux-ci sont élevés pour les essais conduits avec les trois sous-échantillons utilisés et sont égaux à 77,0% (Asbestos 3B-1T), 92,7% (Asbestos 4B-2T) et 85,8% (Asbestos 4B-1T).

Tableau 3.10 Bilans de carbone détaillés relatifs aux essais conduits à p_{CO_2} d'environ 1 bar avec « Asbestos 3B-1TA », « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T »

Id. Échantillon	Nb cuvées	Comp. gaz* (% CO₂)	p_{CO_2} (bar)	CO₂entrant (g)	CO₂sortant (g)	CO₂traité (g)	CO₂traité (%)	Filt.Post.Re** (g)	ER(1) (%)
Asbestos 3B-1T	1	16,1	1,33	33,5	0,51	32,9	98,5	40,7	34,7
	2	15,3	1,24	30,7	1,30	29,4	95,7		
	3	15,5	1,28	32,3	2,00	30,3	94,0	47,6	13,0
	4	15,7	1,30	32,4	8,15	24,3	75,4		
	5	15,4	1,27	31,8	10,9	20,9	65,7	19,8	37,6
	6	15,6	1,28	31,8	21,5	10,4	32,6		
	Moyenne	15,6 ± 0,5	1,28 ± 0,05	-	-	-	-	-	-
Total	-	7,70	193	44,3	148	77,0	108	27,1	
Asbestos 4B-1T	1	14,2	1,17	29,4	0,46	28,9	98,4	32,9	42,0
	2	14,3	1,18	29,3	0,99	28,3	96,6		
	3	14,1	1,17	28,9	0,67	28,3	97,7	39,9	27,4
	4	14,1	1,16	28,7	2,00	26,7	93,1		
	5	13,9	1,15	28,5	2,05	26,4	92,8	55,3	14,4
	6	14	1,16	28,5	6,51	21,9	77,2		
	Moyenne	14,1 ± 0,9	1,16 ± 0,06	-	-	-	-	-	-
Total	-	6,99	173	12,7	161	92,7	128	20,1	
Asbestos 4B-2T	1	14,5	1,19	29,7	0,30	29,4	99,0	35,6	38,3
	2	14,6	1,19	29,4	0,88	27,8	93,2		
	3	14,9	1,22	30,4	2,11	28,3	93,5	37,0	28,2
	4	15	1,24	30,7	7,18	23,6	77,8		
	5	15,2	1,25	31	4,82	26,2	85,3	41,0	9,55
	6	15,1	1,25	30,7	11,8	18,9	63,2		
	Moyenne	14,9 ± 1,7	1,22 ± 0,1	-	-	-	-	-	-
Total	-	7,33	182	27,1	154	85,8	114	26,6	

* : Composition du gaz; ** : Quantité de CO₂ trouvée dans les filtrats de post-réaction.

3.3.3.2 Effet sur la lixiviation du Mg

Le *Tableau 3.11* présente les résultats de la dissolution des différents sous-échantillons solides « Asbestos 3B-1T », « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T » lors de la conduite des essais de carbonatation minérale.

Tableau 3.11 Résultats du Mg cumulatif lixivié au cours des essais conduits à p_{CO_2} de 1 bar avec « Asbestos 3B-1T », « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T »

Id. Échantillon	Σp_{CO_2} (bar)	ΣMg - lixivié (g)	ΣMg - lixivié (%)
Asbestos 3B-1T	7,70	32,5	17,2
Asbestos 4B-1T	6,99	38,0	18,6
Asbestos 4B-2T	7,33	31,8	15,6

La meilleure quantité cumulative de Mg dans la solution est celle obtenue à partir de l'échantillon « Asbestos 4B-1T » et de 38 g correspondant à un pourcentage de lixiviation de 18.6%. Les valeurs obtenues à partir des échantillons « Asbestos 3B-1T » et « Asbestos 4B-2T » sont égales à 32.5 g (17,2%) et 31.8 g (15,6%), respectivement. L'évolution au cours des cuvées de gaz de la lixiviation du Mg est observée à la *Figure 3.3*.

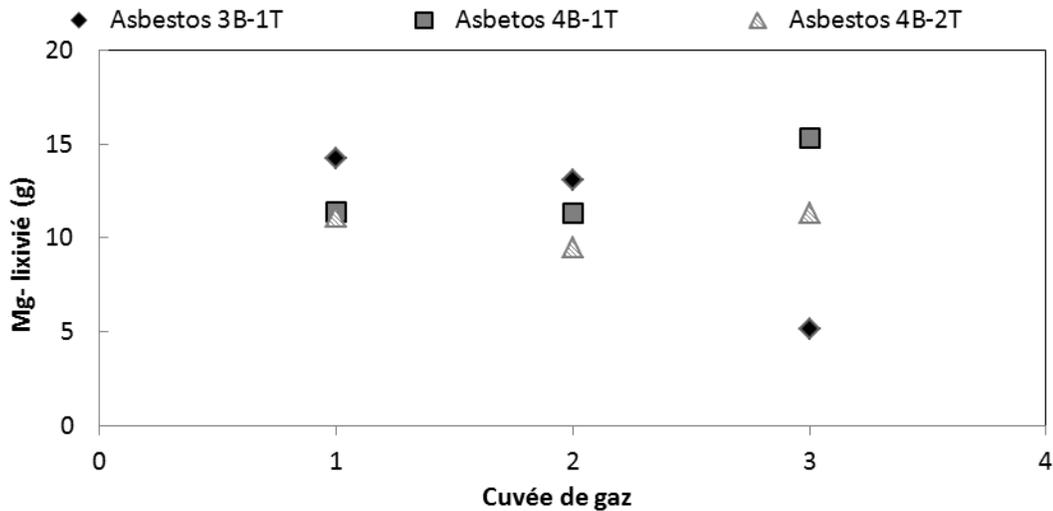


Figure 3.3 Évolution de la lixiviation du Mg au cours des essais conduits à p_{CO_2} d'environ 1 bar avec « Asbestos 3B-1TA », « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T »

La dissolution des échantillons étudiés au fil des cuvées de gaz montre que l'allure de la courbe relative à la dissolution d'« Asbestos 3B-1T » est décroissante avec une diminution accentuée de la lixiviation du Mg au niveau de la 6^{ème} cuvée de gaz. Par contre, pour « Asbestos 4B-1T » la lixiviation du Mg est augmentée au niveau de la 6^{ème} cuvée de gaz et reste plus au moins constante pour l'échantillon « Asbestos 4B-2T ». Ces différences de résultats de la dissolution et des courbes d'évolution de celle-ci ont différentes explications. Premièrement, en comparant le comportement d'« Asbestos 3B-1T » avec « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos et 4B-2T », le premier présente la granulométrie la plus élevée ($46,8 \pm 7.7$ versus $34 \pm 2 \mu m$ pour les deux autres – *Tableau 2.2*). D'où la surface d'échange entre ce solide et la solution est inférieure à celle des deux autres. Par conséquent, celui-ci ne maintient pas la dissolution élevée tout au long des six cuvées de gaz comme le cas des deux autres échantillons.

En comparant « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T » de granulométries fines et similaires et en éliminant l'effet de CID impliqué dans le mécanisme de lixiviation (car les quantités de CO₂ traitées sont proches dans le cas de ces deux échantillons), la faible dissolution du premier par rapport au deuxième échantillon peut être expliquée à travers une formation probable de structures cristallines lors du second traitement thermique. En effet, de telles structures peuvent induire un freinage du processus de la libération du Mg (Dlugogorski & Balucan, 2014). En plus de ces résultats de lixiviation de Mg, la lixiviation de Si a été aussi déterminée en vue d'étudier le rapport Mg : Si (*Tableau 3.12*) :

Tableau 3.12 Évolution de la lixiviation du Mg et du Si au cours des essais conduits à p_{CO2} d'environ 1 bar avec « Asbestos 3B-1T », « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T »

Id. Échantillon	Batches	Mg (mole)	Si (mole)	Mg : Si (mole.mole ⁻¹)
Asbestos 3B-1T	1 & 2	0,594	0,016	36,9
	3 & 4	0,547	0,015	35,6
	5 & 6	0,213	0,017	12,7
	Total	1,35	0,048	28,1
Asbestos 4B-1T	1 & 2	0,477	0,017	27,8
	3 & 4	0,469	0,016	28,5
	5 & 6	0,638	0,014	44,7
	Total	1,58	0,048	33,1
Asbestos 4T-2T	1 & 2	0,460	0,019	24,8
	3 & 4	0,395	0,015	26,9
	5 & 6	0,470	0,015	31,3
	Total	1,30	0,048	26,9

En regardant les rapports Mg : Si calculés pour les différents essais effectués avec les échantillons « Asbestos 3B-1T », « Asbestos 4B-1T » et « Asbestos 4B-2T », ceux-ci sont

largement supérieurs aux rapports stœchiométriques de la réaction de dissolution de la lizardite (1,5), minéral majoritairement présents dans les réactifs solides étudiés. Ceci correspond à ce qui est cité dans la littérature où la libération du Mg est favorisée par rapport à la silice en milieu basique (Marini, 2006). En effet, les protons et les ions HCO_3^- présents dans la solution suite à la dissolution du CO_2 favorisent la libération de Mg^{2+} . Une partie de la silice passe également en solution et le reste peu soluble reste en place sous la même forme de départ.

En addition, les efficacités d'enlèvement du CO_2 relatives aux différents essais ont été calculées. Elles sont égales à $0,08 \text{ g.g}^{-1}$ pour l'essai conduit avec « Asbestos 3B-1T », $0,10 \text{ g.g}^{-1}$ pour celui conduit avec « Asbestos 4B-1T » et $0,08 \text{ g.g}^{-1}$ pour l'essai conduit avec « Asbestos 4B-2T ».

Suite à l'ensemble de ces résultats, il est possible de conclure que la bonne gestion de l'étape de préparation du matériel brut est nécessaire pour obtenir une meilleure efficacité de la réaction de carbonatation minérale. Pour cela, des particules homogènes de fines tailles et un traitement thermique efficace et correctement conduit sont fortement conseillés (O'Connor *et al.*, 2005).

3.3.4 Effet de l'eau de carrière (EC) sur les paramètres d'efficacité du procédé

L'eau utilisée pour la conduite du procédé de carbonatation minérale est une eau chargée en différents éléments chimiques (*Tableau 2.9*). Son effet sur les principaux paramètres d'efficacité du procédé a donc été vérifié et les résultats des essais conduits avec l'échantillon « Asbestos 4B-2T » en utilisant EC et ED sont présentés à travers les *Figures 3.4* et *3.5*. Dans le premier cas, la $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est de $1,22 \pm 0,11$ bars. Dans le deuxième cas, celle-ci est de $1,11 \pm 0,03$ bars (*Tableau 2.10*).

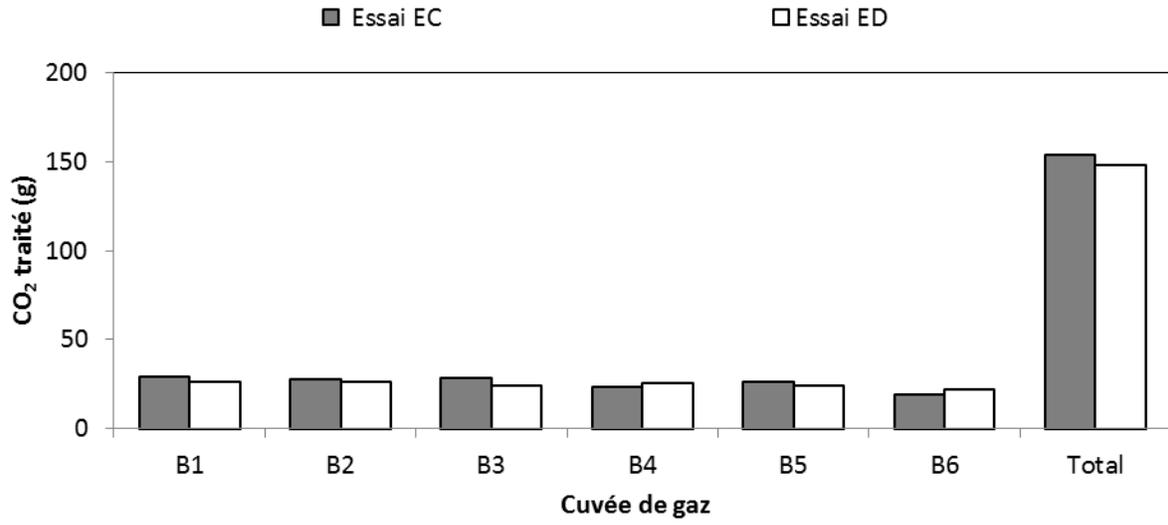


Figure 3.4 Évolution d'enlèvement du CO₂ au cours des essais conduits avec EC et ED

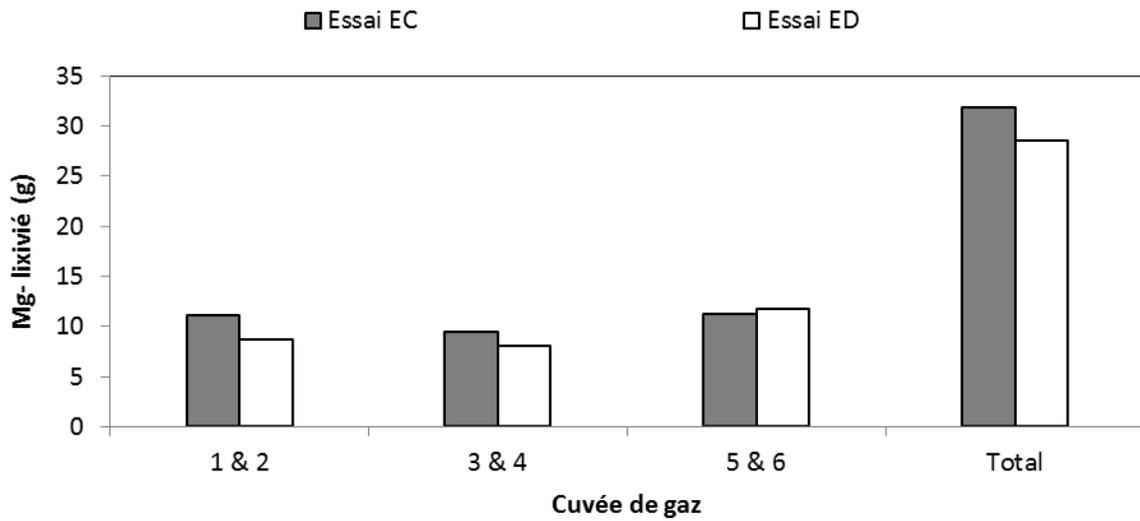


Figure 3.5 Évolution de la lixiviation du Mg au cours des essais conduits avec EC et ED

L'évolution de l'enlèvement du CO₂ ne présente pas une différence majeure entre les deux essais conduits avec l'EC et l'ED et ce, en sachant que les p_{CO2} cumulatives utilisées étaient plus au moins proches; avec 7,33 bars (p_{CO2-Moy} de 1,22 ± 0,1 bars) pour l'essai conduit avec l'EC et 6.64 bars (p_{CO2-Moy} de 1,11 ± 0,03 bars) pour l'essai conduit avec l'ED (différence d'environ 0,69 bar). Dans le cas de l'essai conduit avec l'EC, la quantité cumulative de CO₂ traité est de 155 g. Celle-ci est égale à 148 g dans le cas de l'essai conduit avec de l'eau distillée. Concernant la dissolution du solide, la quantité cumulée de Mg dans la solution est égale à 31,8 g pour l'essai conduit avec l'EC et de 28,5 g pour l'essai conduit avec de l'ED. Dans le premier cas, il y a une augmentation de la quantité totale de Mg lixiviée. Celle-ci est expliquée par cette variation existante entre les deux essais au niveau des quantités de CO₂ capturées qui est en mesure d'induire à son tour une variation au niveau du mécanisme de lixiviation. À partir de ces résultats, l'EC n'a pas d'effet inhibiteur de la réaction de carbonatation minérale. En effet, celle-ci ne nuit pas aux principaux paramètres d'efficacité du procédé.

3.3.5 Précipitation des carbonates : Cas des essais conduits selon le principe des six cuvées successifs

Les *Tableaux 3.13* et *3.14* présentés ci-dessous regroupent les résultats de la précipitation des différents essais effectués selon une série de six cuvées de gaz. Les taux de précipitation sont exprimés à partir du rapport entre les quantités de Mg/CO₂ présentes dans les carbonates de magnésium (Nesquehonite) obtenues et la masse de Mg/CO₂ contenue dans les filtrats à précipiter. Ces taux de conversion sont des indicateurs de l'efficacité du processus de précipitation. Une large hétérogénéité des rendements de précipitation est observée au niveau des divers essais réalisés. En effet, le pourcentage de conversion de Mg varie de 2,8 à 60,4%. Le

pourcentage de conversion du CO_2 varie de 1,4 jusqu'à 33,6%. Cette variabilité est principalement liée au degré de disponibilité de ces deux éléments dans la solution. En effet, une haute disponibilité de ceux-ci permet le maintien de l'état de sursaturation et favorise, par conséquent, la précipitation des carbonates de magnésium (Ronze, 2008).

Parmi les facteurs qui influencent la disponibilité du CO_2 dans la solution, il y a principalement la p_{CO_2} (Loi d'Henry). Quant à la disponibilité du Mg dans les filtrats, celle-ci est plutôt tributaire du degré de dissolution du réactif solide. Celui-ci est relié à son tour à l'importance de la quantité de CO_2 capturée par la pulpe en question (Pasquier *et al.*, 2014b).

Parmi les autres facteurs qui contribuent aux variabilités observées au niveau des taux de conversion du CO_2 , il y a le relargage du CO_2 dans l'air lors de la précipitation. Celui-ci réduit, en effet, les quantités de CO_2 disponibles à précipiter. Ces pertes sont exprimées à travers le calcul d'erreur ER(3) sur le bilan de carbone. Celles-ci ne sont pas négligeables et sont arrivées jusqu'à 36%. Ceci est sous l'effet du chauffage et à cause de l'appareil de précipitation moyennement adéquat.

Tableau 3.13 Bilans de carbone généraux au niveau du système de précipitation relatifs aux essais conduits selon une série de six cuvées de gaz

Id. Essai	Id.Échantillon	p _{CO2-Moy} (bar)	t-gaz (min)	Entrées-C C-Filt.Post.Re [*] (g)	Sorties C		S/E (%)	ER(3) (%)	Conv.CO ₂ ^{***} (%)
					C-Carbonates (g)	C-Filt.Post.Pr ^{**} (g)			
A	Col 3B-1T	1,61 ± 0,10	15	29,1	8,1	12,0	69,2	30,8	27,2
	Asb 3B-1T	1,36 ± 0,20	15	29,1	9,8	10,5	69,1	30,9	33,6
B	Asb 3B-1T	0,36 ± 0,05	15	12,0	0,2	9,10	76,9	23,1	1,40
	Asb 3B-1T	0,72 ± 0,02	15	19,1	4,3	11,6	83,2	16,8	22,7
	Asb 3B-1T	1,43 ± 0,01	15	41,2	8,4	18,8	66,0	33,9	20,4
C	Asb 3B-1T	1,28 ± 0,05	15	29,5	4,2	21,1	85,9	14,1	14,3
	Asb 4B-1T	1,16 ± 0,06	15	34,9	7,9	14,5	64,1	35,9	22,6
	Asb 4B-2T	1,22 ± 0,10	15	31,0	6,2	15,3	69,4	30,6	20,0

A : Essais préliminaires; B : Essai d'étude de l'effet de la variation de la p_{CO2-Moy}; C : Essai de l'effet de la granulométrie et du traitement thermique sur les paramètres d'efficacité du procédé; Col : Coleraine; Asb : Asbestos; ^{*} : Quantité de carbone trouvée dans les filtrats de post-réaction; ^{**} : Quantité de carbone trouvée dans les filtrats de post-précipitation; ^{***} : Taux de conversion du CO₂ en carbonates de magnésium.

Tableau 3.14 Bilans de Mg généraux au niveau du système de précipitation relatifs aux essais conduits selon une série de six cuvées de gaz

Id. Essai	Id.Échantillon	p_{CO_2-Moy} (bar)	t-gaz (min)	Entrées-Mg Filt.Post.Re*	Sorties-Mg		S/E (%)	ER(3) (%)	Conv.Mg*** (%)
					Carbonates (g)	Filt.Post.Pr ** (g)			
A	Col 3B-1T	10,3 ± 0,2	15	26,6	16,3	11,4	104	4,1	60,4
	Asb 3B-1T	9,75 ± 0,80	15	32,7	19,8	11,3	94,8	5,2	60,2
B	Asb 3B-1T	0,36 ± 0,05	15	12,4	0,30	9,90	82,4	17,6	2,80
	Asb 3B-1T	0,72 ± 0,02	15	22,8	8,80	12,6	93,9	6,1	38,5
	Asb 3B-1T	1,43 ± 0,01	15	36,7	17,0	16,6	91,6	8,4	46,4
C	Asb 3B-1T	1,28 ± 0,05	15	32,5	8,50	21,1	91,2	8,8	26,2
	Asb 4B-1T	1,16 ± 0,06	15	38,0	16,0	14,5	80,1	19,9	42,0
	Asb 4B-2T	1,22 ± 0,11	15	31,8	12,6	15,3	88,1	11,7	40,0

A : Essais préliminaires, B : Essai d'étude de l'effet de la variation du p_{CO_2-Moy} , C : Essai de l'effet de la granulométrie et du traitement thermique sur les paramètres d'efficacité du procédé; Col : Coleraine; Asb : Asbestos; * : Quantité du Mg trouvée dans les filtrats de post-réaction, ** : Quantité de magnésium trouvée dans les filtrats de post-précipitation, *** : Taux de conversion du Mg en des carbonates de magnésium.

3.3.5.1 Caractérisation du produit de précipitation

La caractérisation minéralogique d'un échantillon de précipitation généré à la fin du procédé de carbonatation minérale est présentée à l'*Annexe 10*. La DRX montre que celui-ci est principalement formé de Nesquehonite et d'Hydromagnésite. Ce sont les formes attendues étant donné que la réaction s'est déroulée dans des conditions de température ambiante et de pression modérée et que la précipitation s'est effectuée sous l'effet d'un chauffage à $40 \pm 15^\circ\text{C}$ (Hänchen *et al.*, 2008). La caractérisation chimique après fusion alcaline par ICP-AES des carbonates est présentée ci-dessous au *Tableau 3.15*. Ce tableau montre que le produit de précipitation obtenu présente une importante concentration en Mg ($206 \pm 3 \text{ g.kg}^{-1}$). Le pourcentage du Mg par rapport aux différents autres éléments chimiques présents dans l'échantillon est égal à $96,4 \pm 0,9\%$. Ceci reflète la haute pureté du produit de précipitation due au déroulement de la précipitation à l'extérieur du réacteur (Pasquier *et al.*, 2014a).

Tableau 3.15 Composition chimique du précipité obtenu à la fin du procédé de carbonatation minérale

Éléments	Valeurs (g.kg ⁻¹)		Taux / éléments présents (%)	
	Moyenne	Écart type	Moyenne	Écart type
Al	0,26	0,04	0,1	0,02
As	0,01	0,02	0,005	0,008
Ba	0,008	0,004	0,004	0,002
Ca	2,15	0,3	1	0,2
Cd	0,007	0,001	0,003	0,001
Co	0,03	0,008	0,01	0,004
Cr	0,03	0,004	0,01	0,002
Cu	0,001	0,002	0	0,001
Fe	0,3	0,02	0,2	0,007
K	0,9	0,2	0,4	0,1
Mg	206	3,2	96,5	0,9
Mn	0,03	0,007	0,01	0,003
Mo	0,006	0,01	0,003	0,005
Na	1	1,7	0,5	0,8
Ni	0,2	0,02	0,07	0,01
P	0,09	0,06	0,04	0,03
S	0,3	0,03	0,1	0,01
Sc	0,001	0,001	0,001	0,001
Si	2,2	0,2	1,05	0,08
Sr	0,03	0,001	0,01	0,001
Ti	0,007	0,007	0,003	0,003
V	0,008	0,007	0,004	0,003
Zn	0,05	0,01	0,02	0,006
Zr	0,02	0,008	0,008	0,004

3.4 Étude paramétrique de l'efficacité du procédé de carbonatation minérale

Parmi les principaux paramètres qui affectent le coût du projet de carbonatation minérale, il y a : le choix du type de réacteur qui prend en considération la pression du travail fixée, la durée du procédé déterminée à partir du temps de séjour du gaz, le transport du résidu solide et la masse à manipuler et le volume du liquide utilisé au cours du procédé. Par conséquent, pour assurer une gestion économique de la carbonatation minérale, le contrôle de ces différents paramètres est nécessaire. Dans ce cadre, des expériences impliquant des p_{CO_2-Moy} et t_{gaz} réduits ont été effectués. Ainsi que des schémas de recirculation du solide et de la phase liquide ont été essayés. Les différents résultats correspondants à ces expériences sont traités dans les sections suivantes.

3.4.1 Effet de la diminution de p_{CO_2-Moy} et de la variation du t_{gaz} sur les paramètres d'efficacité du procédé de carbonatation minérale

La diminution de la pression de travail contribue à la réduction du coût attribué à la compression du gaz lors de l'application du procédé de carbonatation minérale. Par conséquent, comme mentionné au *Tableau 2.11* précédent, les P_{gaz} testées ont été diminuées et les valeurs correspondantes en termes de p_{CO_2-Moy} sont de 0,6 bar (p1) et 0,3 bar (p2). Celles-ci ont été testées suite à des combinaisons avec t_{gaz} de 5 et de 10 min. L'évolution d'enlèvement du CO_2 ainsi que de la lixiviation du Mg sont illustrés dans la *Figure 3.6* et le *Tableau 3.17*.

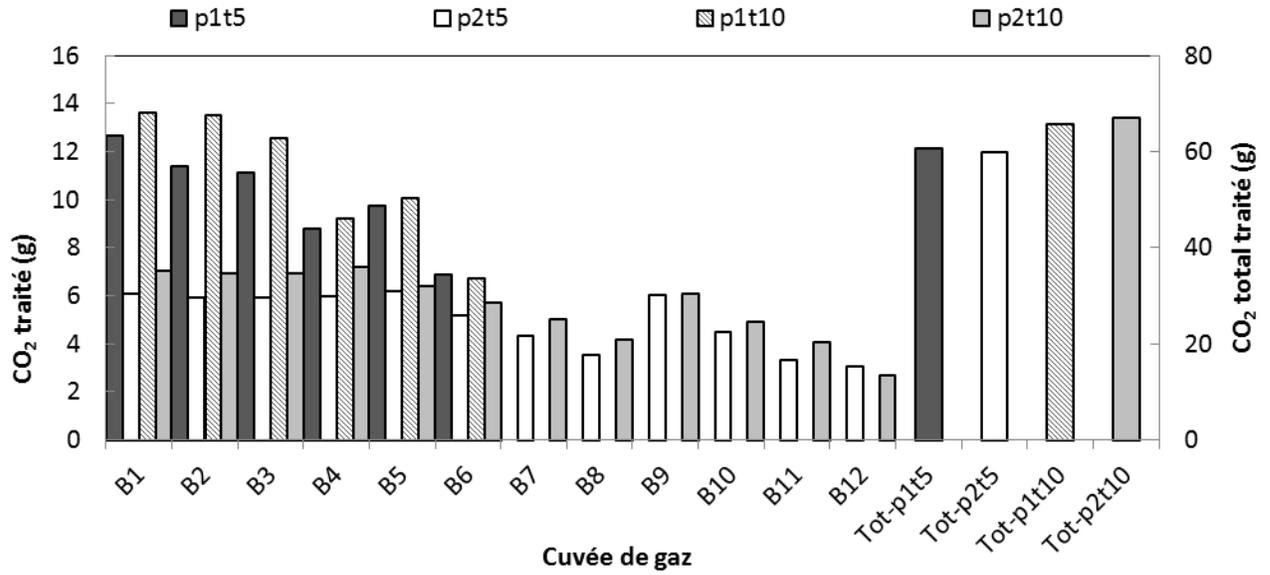


Figure 3.6 Évolution d'enlèvement du CO₂ par la pulpe relative aux essais p1t5 ($p_{CO_2-Moy} = 0,6$ bar; $t_{gaz} = 5$ min), p2t5 ($p_{CO_2-Moy} = 0,3$ bar; $t_{gaz} = 5$ min), p1t10 ($p_{CO_2-Moy} = 0,6$ bar; $t_{gaz} = 10$ min) et p2t10 ($p_{CO_2-Moy} = 0,6$ bar et $t_{gaz} = 10$ min)

Tableau 3.16 Évolution de la lixiviation du Mg (g) relative aux essais p1t5 ($p_{CO_2-Moy} = 0,6$ bar; $t_{gaz} = 5$ min), p2t5 ($p_{CO_2-Moy} = 0,3$ bar; $t_{gaz} = 5$ min), p1t10 ($p_{CO_2-Moy} = 0,6$ bar; $t_{gaz} = 10$ min) et p2t10 ($p_{CO_2-Moy} = 0,6$ bar et $t_{gaz} = 10$ min)

Batch/Essai	p1t5	p2t5	p1t10	p2t10
	Mg (g)			
B 2	5,26		5,99	
B 4	3,68	4,88	3,36	6,12
B 6	2,85		2,48	
B 8		3,15		3,87
B 10	L'essai s'arrête ici à la 6 ^{ème} cuvée de gaz		L'essai s'arrête ici à la 6 ^{ème} cuvée de gaz	
B 12		2,27		3,06
Total	11,8	10,3	11,8	13,1

En comparant les essais présentant des t_{gaz} similaires et des p_{CO_2-Moy} différentes soient p1t5; p2t5 et p1t10; p2t10 avec p1 égal à 0,6 bar et p2 égal à 0,3 bar, les résultats de traitement du CO_2 et de lixiviation du Mg sont les suivant :

Selon la *Figure 3.6*, à t_{gaz} de 5 min et pour les deux pressions partielles étudiées, les quantités de CO_2 enlevées sont égales à environ 60 g. En regardant le *Tableau 3.16*, pour la dissolution du solide, une masse totale de 11,8 g du Mg lixivié est enregistrée dans le cas de p1t5 (0,6 bar) et une masse de 10,3 g du Mg est enregistrée pour le cas p2t5 (0,3 bar).

À t_{gaz} de 10 min, des tendances similaires sont observées. En effet, pour p_{CO_2-Moy} de 0,6 bar (p1) la quantité cumulative de CO_2 traitée est égale à 65,6 g. Celle-ci est égale à 67,1 g pour p_{CO_2-Moy}

de 0,3 bar. Quant à la lixiviation, la quantité de Mg dans la solution est de 11,8 g pour la première pression et de 13,05 g pour la deuxième.

En effet, en diminuant $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ du gaz de 0,6 à 0,3 bar, la quantité de CO_2 enlevée par cuvée de gaz est moins importante (*Figure 3.6*) car la quantité de CO_2 introduite dans la cuve est diminuée. Il est néanmoins possible de compenser cette diminution d'enlèvement en augmentant la fréquence de renouvellement de la phase gazeuse (passer de 6 cuvées à 12 cuvées de gaz). Comme la lixiviation est liée à la quantité de CO_2 enlevée (Pasquier *et al.*, 2014a), la dissolution du solide est à son tour étalée sur le nombre de cuvées en question (12 cuvées) dans le cas de l'application de cette faible $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de 0,3 bar. En prenant l'exemple de $p1t5$ (0,6 bar), dans le cas des deux premières cuvées de gaz, la quantité du Mg libéré par cuvée est égale à 2,63 g. Celle-ci et de 1,22 g par cuvée en prenant l'exemple de $p2t5$ (0,3 bar) pour les quatre premières cuvées de gaz. La libération du Mg par cuvée est alors moindre lorsque la $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ est diminuée sauf que la lixiviation se maintient au fur et à mesure que l'apport du gaz continu et que la solution n'est pas en état de saturation. D'où les quantités totales du Mg lixiviées obtenues après douze cuvées et celles obtenues après six cuvées pour $p1$ (0,3 bar) et $p2$ (0,6 bar) sont similaires.

En comparant, par la suite les essais présentant des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ similaires et des $t_{\text{-gaz}}$ différents soient $p1t5$; $p1t10$ et $p2t5$ t $p2t10$ avec $p1$ égal à 0,6 bar et $p2$ égal à 0,3 bar, les résultats sont les suivants :

Pour les deux essais $p1t5$ et $p1t10$, les quantités de CO_2 capturées sont plus élevées au cours du deuxième essai qu'au cours du premier (*Figure 3.6*) Le Mg dans la solution présente des masses légèrement supérieures au cours du deuxième essai. En regardant le *Tableau 2.11*, il est

possible de remarquer que l'effet du t_{gaz} ne peut pas expliquer de tels résultats étant donné que l'effet du p_{CO_2} cumulative s'ajoute à cet effet de temps de séjour ; avec une p_{CO_2} cumulative de 3,69 bars pour l'essai p1t10 versus une p_{CO_2} cumulative de 3,42 bars pour l'essai p1t5.

Quant aux essais p2t5 et p2t10, bien que les p_{CO_2} cumulatives soient de 3,63 bars pour p2t5 et de 3,43 bars pour p2t10, l'enlèvement du CO_2 et la lixiviation du Mg sont supérieurs dans le deuxième essai avec des valeurs de 60 versus 67 g de CO_2 enlevé et 13,1 g versus 10,3 g de Mg lixivié. Ceci peut alors être expliqué par un t_{gaz} utilisé au cours de l'essai p2t10 plus élevé que celui utilisé au cours de l'essai p2t5 (10 min versus 5 min) qui permet un temps de contact plus long du gaz avec la pulpe permettant une meilleure dissolution du gaz et une meilleure lixiviation du Mg.

En conclusion générale, la diminution de la $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ peut être envisageable et ce, en augmentant la fréquence du changement de gaz dans la cuve. Ceci permet d'obtenir des quantités similaires de CO_2 enlevé par la pulpe à celles obtenues à des pressions supérieures (0,3 bar versus 0,6 bar dans ce cas d'étude). Pour ce qui est de la variation du t_{gaz} , un t_{gaz} de 10 min permet un plus long contact du gaz avec la pulpe qu'un t_{gaz} de 5 min et par conséquent, des résultats relativement meilleurs pour ce qui est de la dissolution du CO_2 et de la lixiviation du Mg.

3.4.2 Schémas de recirculation du résidu solide

À la fin du procédé de carbonatation minérale, la réactivité du résidu solide est diminuée. Une étape de reconditionnement est alors requise pour régénérer cette réactivité et réutiliser celui-ci dans une nouvelle boucle de réactions. Le reconditionnement est présenté dans cette étude sous la forme d'un rebroyage ou d'une combinaison rebroyage et de traitement thermique.

3.4.2.1 Effet du broyage du résidu solide sur l'enlèvement du CO₂ et la lixiviation de Mg

Les histogrammes présentés à la *Figure 3.7* montrent l'évolution de l'enlèvement du CO₂ au fil de 12 cuvées de gaz. Cette évolution est présentée pour un essai témoin où le résidu solide généré n'a subi aucun reconditionnement à la fin des six cuvées et pour le cas d'un essai où le résidu solide a été réactivé par broyage (Essai-R) :

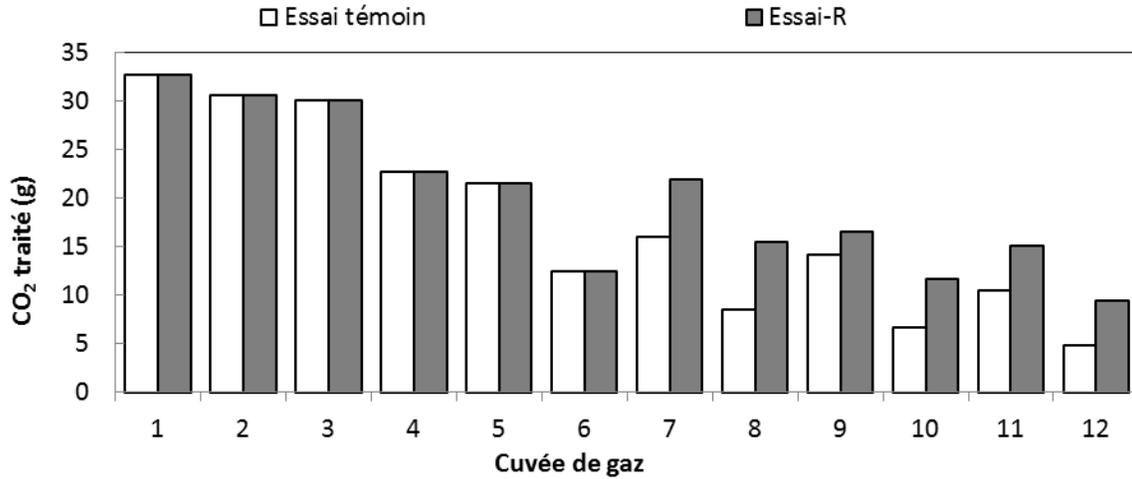


Figure 3.7 Effet du rebroyage du résidu solide sur l'enlèvement du CO₂ : Exprimé à travers l'essai-R conduit avec « Coleraine 3B-1T » à une p_{CO_2-Moy} de $1,2 \pm 0,2$ bars comparé à l'essai témoin conduit à p_{CO_2-Moy} $1,3 \pm 0,1$ bars (Essai témoin)

En comparant les résultats des deux essais, il est possible de voir qu'à partir de la 7^{ème} cuvée de gaz, la pulpe constituée du solide rebroyé absorbe plus de CO₂ que celle issue d'un solide qui n'a reçu aucun traitement secondaire. Le *Tableau 3.17* présente les quantités cumulatives du CO₂ traité au fil des 12 cuvées de gaz.

Tableau 3.17 Quantités cumulatives du CO₂ traité au cours de l'essai témoin et de l'essai-R

Id.Essais	ΣCO_2 entrant (g)	ΣCO_2 sortant (g)	ΣCO_2 traité (g)	ΣCO_2 traité (g)
Témoin	372,8	162	211	56,6
Essai-R	341,3	101	240	70,4

Selon ce tableau, les quantités de CO₂ absorbées par la pulpe constituée du solide réactivé ont augmentées d'un facteur de 1,14 par rapport à celles absorbées par la pulpe constituée du solide témoin. Celles-ci sont en effet passées de 211 g (56,8%) à 240 g (70,4%). Par conséquent, le rebroyage du solide assure l'amélioration de l'efficacité d'absorption du CO₂ par la pulpe en question.

Dans le même contexte, l'effet du broyage du solide sur l'évolution de la lixiviation du Mg au cours des différentes cuvées de la réaction a été étudié. La *Figure 3.8* permet de comparer l'évolution de la dissolution du solide avec celle d'un essai témoin où le résidu n'a reçu aucun traitement secondaire.

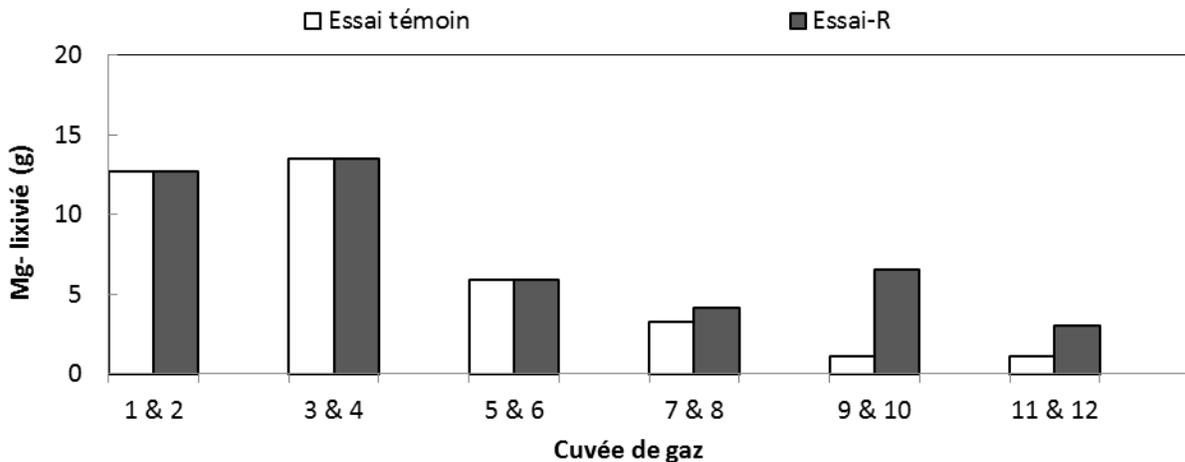


Figure 3.8 Effet du rebroyage du résidu solide sur la lixiviation du Mg: Exprimé à travers l'essai-R conduit avec « Coleraine 3B-1T » à une $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $1,2 \pm 0,2$ bars comparé à l'essai témoin conduit à $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ $1,3 \pm 0,1$ bars

À partir de la 7^{ème} cuvée jusqu'à la 12^{ème}, le résidu solide traité montre une meilleure dissolution que le solide témoin. Le *Tableau 3.18* présente les quantités cumulatives du Mg lixivié.

Tableau 3.18 Quantités cumulatives du Mg- lixivié au cours de l'essai témoin et de l'essai-R

Id.Essai	ΣMg- lixivié (g)	ΣMg- lixivié (%)
Témoin	37,6	18,4
Essai-R	45,8	22,5

Selon ce tableau, dans le cas de l'utilisation du solide rebroyé, les quantités totales du Mg dans la solution sont en effet passées de 37,6 g (18,4%) à 45,8 g (22,5%) avec un facteur d'augmentation de la dissolution de 1,22. En effet, le broyage permet la destruction partielle de la couche de silice formée au fur et à mesure du mécanisme de lixiviation. Ceci induit alors la reprise de l'échange cationique entre la surface des particules solides et la solution. Entre autre, suite au broyage, la taille des particules est diminuée et la surface massique est accrue; d'où l'augmentation de la réactivité de celles-ci. D'ailleurs, ceci peut être observé à travers la comparaison de l'évolution du pH de la pulpe pour les essais de réactivation du résidu par rapport à celle de l'essai témoin (*Tableau 3.19*).

Tableau 3.19 Évolution du pH au cours de l'essai témoin et de l'essai-R

Batch Id.Essai	B1 & B2	B3 & B4	B5 & B6	B7 & B8	B9 & B10	B11 & B12
Témoin	10,5 à 8,4	10,2 à 8,2	9,7 à 7,6	9,2 à 7,5	8,6 à 6,7	8,5 à 6,6
Essai-R	Idem	Idem	Idem	9,7 à 7,7	9,2 à 7,5	9,1 à 7,5

Au niveau des cuvées B7, B8, B9, les pH de la pulpe constituée d'un solide rebroyé sont plus élevés que ceux de la pulpe témoin avec des valeurs égales à 9,7, 9,2, 9,1 contre 9,2, 8,6 et 8,5, respectivement. Ainsi, l'amélioration du mécanisme d'échange à travers le reconditionnement du solide permet de garder la basicité de celle-ci et de favoriser l'enlèvement du CO₂. L'augmentation de l'enlèvement du CO₂ a pour effet d'améliorer à son tour la lixiviation du Mg et ce, à travers le mécanisme de dissolution de la serpentine décrit dans la *section 1-3-3-2*. L'efficacité du procédé qui comprend cette étape intermédiaire de traitement mécanique du solide est égale à 0,12 g.g⁻¹

3.4.2.2 Effet du broyage et du traitement thermique du rejet solide sur l'enlèvement du CO₂ et la lixiviation du Mg

L'effet de la combinaison du broyage et du traitement thermique du résidu solide est observé en *Figure 3.9*. Les histogrammes présentent une comparaison de l'évolution de l'enlèvement du CO₂ au fil des cuvées de gaz pour une pulpe composée d'un résidu reconditionné et une pulpe constituée d'un solide résiduel qui n'a subi aucun traitement secondaire.

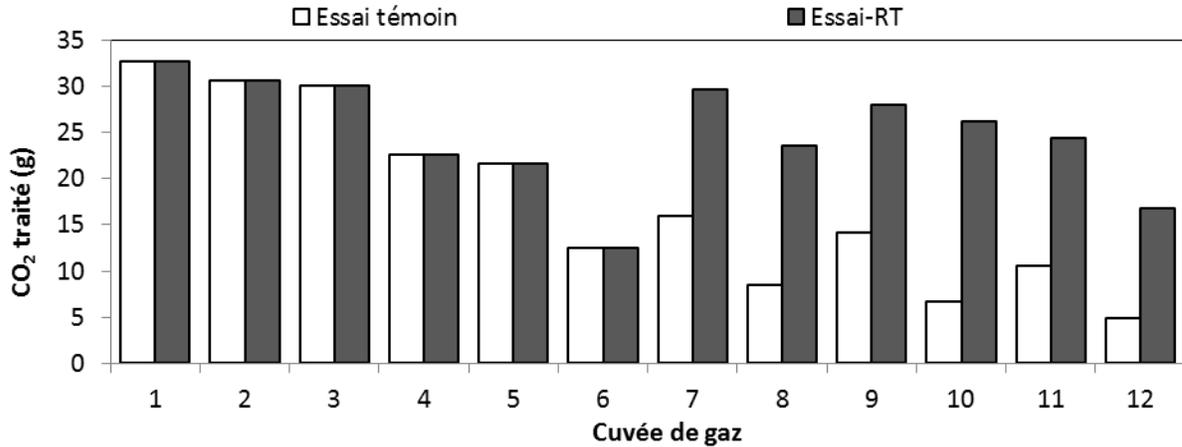


Figure 3.9 Effet du rebroyage et du traitement thermique du résidu solide (Essai-RT) sur l'enlèvement du CO₂ : Exprimé à travers l'essai- RT conduit avec « Coleraine 3B-1T » à une $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $1,3 \pm 0,1$ bars comparé à l'essai témoin conduit à une $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $1,3 \pm 0,1$ bars

Selon ces résultats, à partir de la 7^{ème} cuvée de gaz, la quantité de CO₂ absorbée par la première pulpe est plus importante que celle absorbée par la pulpe témoin. En effet, la pulpe issue du solide traité se comporte comme une pulpe provenant d'un solide neuf. Selon le *Tableau 3.20* présenté ci-dessous, la quantité totale de CO₂ traitée dans le cas de l'essai témoin est égale à 211 g (56,6%). Cette valeur est améliorée d'un facteur de 1,42 lors de l'utilisation du solide résiduel traité. La quantité cumulative de CO₂ traité est de 299 g (81,2%). Il y a, par conséquent, un regain important de l'activité du rejet solide suite à cette combinaison de traitement.

Tableau 3.20 Quantités cumulatives de CO₂ traité au cours de l'essai témoin et de l'essai-RT

Id.Essais	ΣCO ₂ entrant (g)	ΣCO ₂ sortant (g)	ΣCO ₂ traité (g)	ΣCO ₂ traité (%)
Témoin	373	162	211	56,6
Essai-RT	368	69,1	299	81,2

Ceci peut même être observé à travers l'étude de l'évolution du pH de la pulpe composée du solide traité (*Tableau 3.21*).

Tableau 3.21 Évolution du pH au cours de l'essai témoin et de l'essai-RT

Batch	B1 & B2	B3 & B4	B5 & B6	B7 & B8	B9 & B10	B11 & B12
Id.Essai						
Témoin	10,5 à 8,4	10,2 à 8,2	9,7 à 7,6	9,2 à 7,5	8,6 à 6,7	8,5 à 6,6
Essai-RT	Idem	Idem	Idem	10 à 8,7	10 à 8,6	9,9 à 8,2

Au début des 7^{ème}, 9^{ème} et 11^{ème} cuvées de réaction, les pH sont de 10, 10 et 9,9 respectivement. Ces valeurs sont très proches des pH obtenus lors des 1^{ère} (pH : 10,5), 3^{ème} (pH : 10,2) et 5^{ème} (9,7) cuvées de réaction. Le résidu solide traité arrive donc à maintenir un milieu assez basique favorable à la dissolution du CO₂ et ce, d'une manière similaire à celle d'un solide neuf.

Dans le même contexte, l'évolution de la dissolution des solides témoins et traités au fil des cuvées est observée dans la *Figure 3.10* et les résultats des quantités cumulatives du Mg lixivié au fil des douze cuvées sont présentés au *Tableau 3.22*.

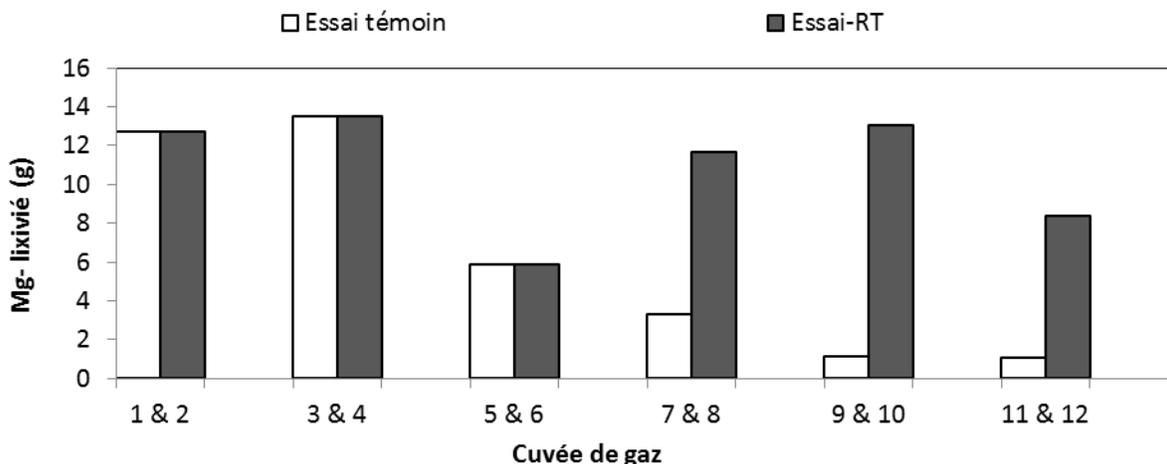


Figure 3.10 Effet du broyage et du traitement thermique du résidu solide (Essai-RT) sur la lixiviation du Mg: Essai conduit avec «Coleraine 3B-1T» à une p_{CO_2-Moy} de $1,25 \pm 0,07$ bars comparé à l'essai témoin conduit à une p_{CO_2-Moy} de $1,26 \pm 0,1$ bars

Tableau 3.22 Quantités cumulatives du Mg lixivié dans le cas de l'essai témoin et de l'essai-RT

Id. Essai	Σ Mg- lixivié (g)	Σ Mg- lixivié (%)
Témoin	37,6	18,4
Essai-RT	65,1	31,9

L'allure des histogrammes montre une amélioration nette de la dissolution correspondante au solide réactivé par rapport à celle du solide témoin. D'autre part, de la 7^{ème} à la 12^{ème} cuvée de réaction, la quantité cumulative de Mg lixivié est égale à 33,1 g. Elle est légèrement supérieure à celle obtenue de la 1^{ère} à la 6^{ème} cuvée de gaz (32,1 g). Ceci montre une régénération quasi-complète de la réactivité du rejet solide reconditionné en termes de lixiviation du Mg. Selon le

Tableau 3.22, sur l'ensemble des 12 cuvées de gaz, la quantité cumulative de Mg lixivié est égale à 65,1 g (32,9%). Elle est supérieure d'un facteur de 1,73 à celle obtenue à partir d'un résidu témoin égale à 37,6 g (18,4%). L'efficacité du procédé de recirculation du solide calculée à partir de ces résultats de lixiviation est égale à 0,167 g du Mg lixivié * g résidu⁻¹.

En conclusion générale, comme démontré à l'échelle laboratoire par Pasquier *et al.* (2014a), la combinaison d'un broyage et d'un traitement thermique du résidu solide permet d'assurer un regain important de la réactivité de celui-ci et de permettre sa valorisation dans le procédé de carbonatation minérale.

3.4.3 Schéma de recirculation de la phase liquide

3.4.3.1 Effet sur l'enlèvement du CO₂ et de la lixiviation du Mg

Afin de vérifier la possibilité de réutiliser la phase liquide, un schéma de recirculation a été élaboré (*Figure 2.1*). Ses effets sur les paramètres d'efficacité du procédé ont été étudiés. Le *Tableau 2.23* présente les résultats de de la recirculation de l'eau sur l'enlèvement du CO₂. Il permet de comparer ces résultats avec ceux d'un essai témoin où l'eau n'a pas été ré-circulée. À une $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ d'environ 1 bar (*Tableau 2.13*), le cumul du CO₂ traité est de 148 g (77%) dans le cas de l'essai témoin. Le cumul des six cuvées est égal à 155 g de CO₂ traité (74,1%) dans le cas de l'essai de recirculation. Ces deux essais ont permis d'obtenir des taux d'enlèvement élevés de CO₂ par la pulpe. D'ailleurs, la différence entre les résultats des deux méthodes suivies n'est pas significative. La valeur obtenue du CO₂ traité est légèrement supérieure dans le cas de la recirculation à celle obtenue dans le cas de l'essai témoin. Ceci peut être expliqué à travers des p_{CO_2} cumulées plus élevées lors des essais de recirculation. Ce *Tableau 3.23* permet également

de comparer l'évolution de l'enlèvement du CO₂ au fil des cuvées de gaz pour l'essai « témoin » et pour l'essai « recirculation du liquide ». Il est à remarquer que cette évolution est presque similaire pour les deux tests en question. Ceci permet de conclure que la recirculation de la phase liquide n'a pas d'effet négatif sur le traitement du CO₂.

**Tableau 3.23 Bilans de carbone relatifs aux essais conduits sans et avec recirculation de la phase liquide avec « Asbestos 3B-1T »
à des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $1,28 \pm 0,05$ et $1,40 \pm 0,04$ bars, respectivement**

Essai	Nb cuvées	p_{CO_2} (bar)	CO ₂ entrant (g)	CO ₂ sortant (g)	CO ₂ traité (g)	CO ₂ traité (%)	Filt.Post.Re* (g)	Filt.Post.Pr** (g)	ER(1)&ER(2) (%)
Témoin	1&2	2,57	64,2	1,82	62,4	97,2	40,7	-	2,90
	3&4	2,58	64,7	10,2	54,6	84,7	47,6	-	32,5
	5&6	2,55	63,6	32,4	31,2	49,1	19,7	-	31,1
	Total	7,70	193	44,3	148	77	108	-	27,1
Recirculation	1&2	2,81	70,1	3,60	66,5	94,8	45,2	-	32,0
	3&4	2,86	70,6	13,6	57,0	80,8	69,1	30,1	31,4
	5&6	2,72	68,5	36,9	31,6	46,1	56,4	36,3	36,3
	Total	8,39	209	54,1	155	74,1	170	66,4	32,7

* : Quantité de CO₂ trouvée dans Filtrats de post-réaction, ** : Quantité de CO₂ trouvée dans les filtrats de post-précipitation.

Le *Tableau 3.24* présente les résultats de la lixiviation du Mg obtenus dans le cas de l'essai témoin et de l'essai de recirculation du liquide de post-précipitation.

Tableau 3.24 Évolution de la dissolution d'« Asbestos 3B-1T » au cours des essais conduits sans et avec recirculation de la phase liquide à des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $1,28 \pm 0,05$ et $1,40 \pm 0,04$ bars, respectivement

Id.Essai	Batches	filt.post.re* (g)	filt.post.pr**(g)	Mg-lixivié (g)	Lixiviation (%)
Témoin	1&2	14,2	-	14,2	7,6
	3&4	13,1	-	13,1	7,5
	5&6	5,10	-	5,1	3,2
	Total	32,5	-	32,5	17,2
Recirculation	1&2	15,4	-	15,4	8,2
	3&4	19,9	8,20	11,7	6,7
	5&6	16,1	11,5	4,6	2,8
	Total	51,4	19,7	31,7	16,8

*** : Filtrats de post réaction; ** : Filtrats de post précipitation ou filtrat réutilisés.*

Les quantités cumulées de Mg lixivié dans la solution sont égales à 32,5 g (17,2%) et 31,7 g (16,8%), respectivement. La différence entre les deux essais en termes de dissolution du solide est alors non significative. Le calcul d'efficacité moyenne à partir de ces résultats de lixiviation montre que pour l'essai témoin, la quantité de CO₂ enlevée par gramme de résidu est égale à 0,084 g . g⁻¹ tandis que celle pour l'essai de recirculation est de 0,082 g . g⁻¹. Par conséquent, il est possible d'envisager une réutilisation du liquide du procédé de carbonatation minérale selon le schéma de précipitation-filtration décrit précédemment. En effet, la recirculation de celui-ci n'a pas d'effet négatif sur les différents paramètres d'efficacité du procédé, soit la dissolution du CO₂ et la lixiviation du Mg.

3.4.3.2 Effet sur la précipitation des carbonates de magnésium

Les taux de conversion du CO₂ et du Mg en carbonate de magnésium relatifs à l'essai témoin et l'essai de recirculation du liquide sont présentés aux *Tableaux 3.25* et *3.26*. À partir de ces résultats, il est possible d'observer que pour l'essai témoin l'évolution des taux de précipitation du CO₂ et du Mg est décroissante. La précipitation du Mg en fonction des cuvées de gaz est de 33,3% (1 & 2), 28,3% (3 & 4) et 0% (5 & 6). Pour l'essai conduit selon un schéma de réutilisation de l'eau du procédé, l'évolution des taux de précipitation du Mg et du CO₂ est plutôt constante. La précipitation du Mg en fonction des cuvées de gaz est de 30,8% (1 & 2), 29,6% (3 & 4) et 31,6% (5 & 6). Dans le même contexte, les diagrammes d'évolution de la masse des précipités obtenus au cours des deux essais sont présentés à la *Figure 3.11*. À la fin des deux premières cuvées pour l'essai « témoin » et l'essai « recirculation », les précipités générés présentent des masses plus au moins égales de 0,038 g.g⁻¹ et 0,039 g.g⁻¹ (grammes de carbonates * gramme de résidu⁻¹), respectivement. En effet, à ce stade, la conduite des essais est identique. À partir de la 3^{ème} cuvée, il est possible de remarquer que les quantités de carbonates produites sont plus élevées dans le cas de la recirculation du liquide. Notamment, pour cet essai de recirculation la quantité totale cumulée de carbonates à la fin du procédé est égale à 0,128 g.g⁻¹ contre 0,069 g.g⁻¹ pour l'essai témoin. En effet, le liquide de post-précipitation réutilisé est préalablement chargé en éléments Mg et C dissous. Ceci a pour conséquence de maintenir les filtrats de post-réaction dans un état de saturation en ces éléments chimiques. D'autre part, la réutilisation du liquide de post-précipitation permet l'introduction de germes préexistants qui ont pour effet de stimuler le processus de nucléation secondaire et aider le déroulement du mécanisme de précipitation.

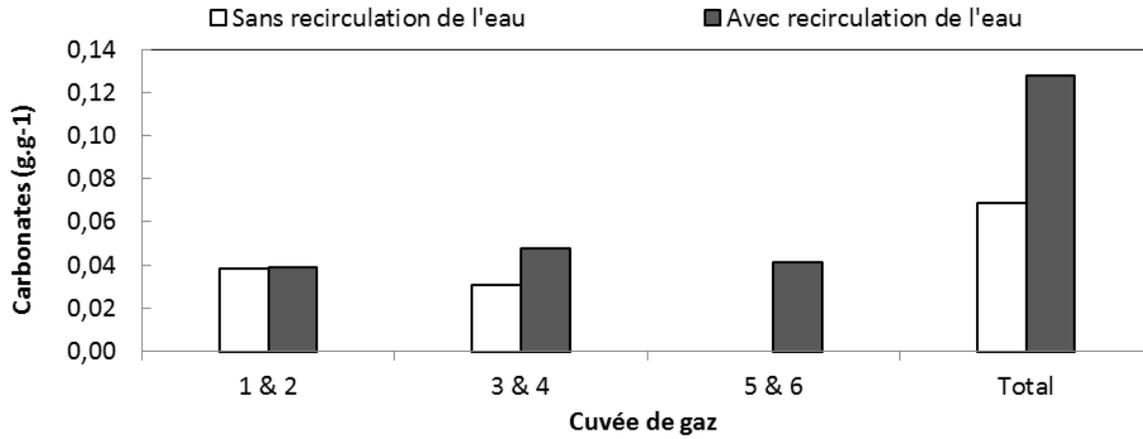


Figure 3.11 Effet de la recirculation de la phase liquide sur l'évolution de la masse des carbonates de magnésium : Exprimé à travers l'essai conduit avec « Asbestos 3B-1T » à une p_{CO_2-Moy} de $1,4 \pm 0,1$ bars comparé à l'essai témoin conduit à une p_{CO_2-Moy} de $1,3 \pm 0,1$ bars

Tableau 3.25 Bilans de carbone au niveau du système de précipitation relatifs aux essais effectués sans et avec recirculation de la phase liquide à des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $1,28 \pm 0,05$ et $1,4 \pm 0,04$ bars, respectivement

Id. Essais	Cuvées	Entrées- C Filt.Post.Re* (g)	Sorties-C			Conv.CO ₂ *** (%)	S/E (%)	ER(3) (%)
			Carbonates (g)	Filt.Post.Pr** (g)	Pertes (g)			
Témoin	1 & 2	11,1	2,3	7,2	0	21,1	85,6	15,4
	3 & 4	13	1,9	8,9	0	14,2	95,1	4,9
	5 & 6	5,4	0	5,0	0	0	99,5	0,5
Recirculation	1 & 2	12,3 ± 0,1	2,3	8,2	0	19,0	85,9	14,1
	3 & 4	18,9 ± 0,8	2,9	11,5	0,7	15,4	79,9	20,1
	5 & 6	15,4 ± 1,9	2,5	10,0	0,9	16,4	87,1	12,9

Tableau 3.26 Bilans de Mg au niveau du système de précipitation relatifs aux essais effectués sans et avec recirculation de la phase liquide à des $p_{\text{CO}_2\text{-Moy}}$ de $1,28 \pm 0,05$ et $1,4 \pm 0,04$ bars, respectivement

Id. Essais	Cuvées	Entrées-Mg Filt.Post.Re* (g)	Sorties-Mg		Conv.Mg*** (%)	S/E (%)	ER(3) (%)
			Carbonates (g)	Filt.Post.Pr ** (g)			
Témoin	1 & 2	14,2	4,7	7,3	33,3	84,6	15,4
	3 & 4	13,1	3,8	8,7	28,3	95,1	4,9
	5 & 6	5,1	0	5,1	0	99,5	0,5
Recirculation	1 & 2	15,4	4,7	8,2	30,8	84,3	15,7
	3 & 4	19,9	5,9	11,6	29,6	88,1	11,9
	5 & 6	16,1	5,1	11,0	31,6	99,6	0,4

* : Quantité de C/Mg trouvée dans les filtrats de post-réaction; ** : Quantité de C/Mg trouvée dans les filtrats de post-précipitation; ***: Taux de conversion du CO₂/Mg en carbonates de magnésium.

4 CONCLUSION

Ce travail de recherche a permis de vérifier la faisabilité du procédé de carbonatation minérale en phase aqueuse à une échelle pilote. La génération et la collecte de données complémentaires à celles obtenues au laboratoire ont contribué à comprendre le comportement de la réaction dans des conditions réelles. Les expériences qui ont porté sur la réactivité des résidus solides apportés des mines de chromite et de chrysotile ont conduit aux conclusions suivantes. Pour toutes les gammes de p_{CO_2} étudiées, les taux d'enlèvement du CO_2 sont élevés et les taux de lixiviation de Mg sont relativement faibles et ne dépassent pas le taux de 20% pour une série de six cuvées de gaz. L'essai qui a impliqué « Asbestos 4B-1T » à une p_{CO_2} de 1 bar a permis d'obtenir la meilleure efficacité d'enlèvement du CO_2 ($0,1 \text{ g.g}^{-1}$). Dans ce cas, le taux de traitement du CO_2 par la pulpe est égal à 92,7%. Pour le taux de lixiviation du Mg, celui-ci est égal à 18,6% correspondant à une efficacité de $0,054 \text{ g du Mg} * \text{g résidu}^{-1}$. En effet et comme cité dans la littérature, la bonne gestion des prétraitements mécanique et thermique est indispensable pour assurer une meilleure réactivité du matériel solide utilisé. Par ailleurs, une granulométrie fine et homogène des particules solides ($34 \pm 2 \mu\text{m}$) et une déshydroxylation maximale de la serpentinite (amorphisation totale) sont fortement conseillées. Dans le cas où la séparation physique n'assure pas un enlèvement total de la magnétite, il est recommandé d'effectuer le traitement thermique de la matière première dans des conditions pauvres en oxygène pour éviter l'oxydation du fer.

Concernant les essais menés à une faible p_{CO_2} de $0,36 \pm 0,05 \text{ bar}$, le solide garde plus longtemps sa capacité d'échange de cations avec le milieu liquide. La pulpe résultante

maintient donc plus longtemps un pH basique. Les taux de CO₂ enlevé et du Mg lixivié sont faibles mais maintenus stables au cours des six cuvées de gaz. Les taux d'enlèvement du CO₂ et de lixiviation du Mg sont de $99,0 \pm 0,4\%$ et $2,24 \pm 0,10\%$ par cuvée de gaz, respectivement.

Entre autre, les résultats d'étude de la faisabilité du procédé à une pCO₂ faible de 0,3 bar ont montré que la réduction de la pCO₂ accompagnée d'une augmentation du nombre de cuvées (12 cuvées dans ce cas) assure la dissolution et la lixiviation progressives du CO₂ et du Mg, respectivement. Ceci conduit alors à des résultats similaires à ceux obtenus lors de l'essai mené à une pCO_{2-Moy} de 0,6 bar avec un nombre moindre de cuvées de gaz (six cuvées de gaz).

L'étude de la faisabilité économique du projet de carbonatation minérale en phase aqueuse confirme l'intérêt d'application d'un schéma de recirculation du solide proposé et démontré à l'échelle laboratoire. En effet, le rebroyage et le traitement thermique du résidu solide issu d'une série de six cuvées de gaz permettent à celui-ci de regagner sa réactivité de départ. Celui-ci se comporte alors de façon quasi-similaire que celle d'un solide neuf. Le facteur d'augmentation de l'efficacité d'enlèvement du CO₂ par rapport à celle d'un essai témoin est de 1,73. Quant à la réutilisation de la phase liquide de post-précipitation, celle-ci n'influence pas négativement l'enlèvement du CO₂ et la lixiviation du Mg. L'effet de cette dernière est plutôt positif. La recirculation permet aussi bien la réduction des volumes d'eau utilisés que le maintien des filtrats de post-réaction dans un état de saturation permanente. Ceci induit alors des taux de précipitation du CO₂ et du Mg stables au fur et à mesure des cuvées de gaz successives. Entre autre, la valorisation des produits générés à partir de l'étape de séparation physique et à partir de la réaction de précipitation est envisageable. Dans le premier cas, il s'agit de la magnétite où il a été possible d'extraire 9,5% et 6,6% de la masse totale des

échantillons bruts « Coleraine » et « Asbestos », respectivement. Dans le deuxième cas, il s'agit des carbonates de magnésium. Ceux-ci sont sous formes hydratées et composés de la Nesquehonite et de l'Hydromagnésite. La pureté de ces produits de précipitation est élevée avec un pourcentage du Mg par rapport aux différents éléments chimiques de $96,5 \pm 0,9\%$.

De manière générale, il est important de signaler qu'à une échelle industrielle, la variabilité du taux de CO_2 doit être prise en considération lors de la manipulation du procédé de carbonatation minérale. En effet, celui-ci contrôle la p_{CO_2} du travail qui contrôle à son tour le rendement de la réaction. Il est alors important lors d'une éventuelle application industrielle du projet de fixer la $P_{\text{-gaz}}$ en fonction du seuil minimal que peut atteindre le taux du CO_2 dans le gaz. Ceci aurait pour effet de maintenir la p_{CO_2} à un niveau supérieur ou égal à celui induisant l'efficacité d'enlèvement du CO_2 désirée. Par exemple, dans ce cas de ce projet où le taux minimal de CO_2 dans le gaz de la cheminée est de 13% et en tenant compte du meilleur essai (p_{CO_2} de 1 bar; réactif solide : « Asbestos 4B-1T »), la $P_{\text{-gaz}}$ serait de 13 bars.

D'un autre côté, comme certaines pertes de CO_2 sont observées au niveau des différents bilans de carbone effectués, il est conseillé sur un plan industriel d'envisager un circuit fermé pour les différentes étapes de post-réaction. Il s'agit de pomper la pulpe à partir du réacteur vers un système de filtration fermé travaillant sous une pression graduelle. Les filtrats devraient être notamment acheminés vers un système de précipitation fermé afin de permettre le retour des condensats d'évaporation en solution lors du chauffage. La recirculation en mode continu des filtrats est recommandée au niveau du système de précipitation. Celle-ci permettrait l'augmentation des taux de précipitation. Notamment, le contrôle des paramètres opératoires durant la précipitation serait en mesure d'accélérer la cinétique de la réaction, d'améliorer les

taux de conversion du Mg en carbonates et d'obtenir le type de précipité désiré (forme hydratée ou anhydre).

Bien que la poursuite de la recherche soit requise pour assurer l'optimisation de certains aspects de ce procédé de carbonatation minérale, les résultats obtenus sont prometteurs pour envisager l'application industrielle de celui-ci. La réussite d'implantation d'une telle filière de traitement du CO₂ aurait donc pour effet d'offrir une solution non seulement pour les émissions du CO₂ du secteur industriel, mais aussi pour les résidus de serpentinite abandonnés au Sud du Québec.

BIBLIOGRAPHIE

- Alexander G, Maroto-Valer M-M & Gafarova-Aksoy P (2007) Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel* 86(1–2):273-281.
- Alizadehhesari K, Golding SD & Bhatia SK (2011) Kinetics of the Dehydroxylation of Serpentine. *Energy & Fuels* 26(2):783-790.
- Bachu S (2008) CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. *Progress in Energy and Combustion Science* 34(2):254-273.
- Bales RC & Morgan JJ (1985) Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49(11):2281-2288.
- Bobicki ER, Liu Q, Xu Z & Zeng H (2012) Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science* 38(2):302-320.
- Bonfils B (2002) *Mécanismes et verrous de la carbonatation minérale du CO₂ en voie aqueuse*. PhD (Institut national polytechnique (Toulouse), France, Toulouse). 185 p
- Christ C & Hostetler P (1970) Studies in the system MgO-SiO₂-CO₂-H₂O (II); the activity-product constant of magnesite. *American Journal of Science* 268(5):439-453.
- Cipolli F, Gambardella B, Marini L, Ottonello G & Vetuschi Zuccolini M (2004) Geochemistry of high-pH waters from serpentinites of the Gruppo di Voltri (Genova, Italy) and reaction path modeling of CO₂ sequestration in serpentinite aquifers. *Applied Geochemistry* 19(5):787-802.
- Crenn Y & Metzger J (1952) Etude gravimétrique d'un gisement de chromite. *Annales de Géophysique*. p 269-274.
- Daval D, Hellmann R, Martinez I, Gangloff S & Guyot F (2013) Lizardite serpentine dissolution kinetics as

- a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO₂. *Chemical Geology* 351(0):245-256.
- Dermont G, Bergeron M, Mercier G & Richer-Lafleche M (2008) Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *Journal of Hazardous Materials* 152(1):1-31.
- Dlugogorski BZ & Balucan RD (2014) Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31(0):353-367.
- Elsner H (2012) Heavy Minerals of Economic Importance ,Germany, Geo-Guide, <http://ssgfi.geoguide.de/cgi-bin/ssgfi/anzeige.pl?db=geo&nr=004283&ew=SSGFI> (visité le 25 Septembre 2014).
- Environnement Canada (2014) *Rapport d'inventaire national 1990-2012: Sources et puits de gaz à effet de serre au Canada*, <https://www.ec.gc.ca/qes-ghg/default.asp?lang=Fr&n=3808457C-1&offset=2&toc=show> (visité le 14 Novembre 2014).),
- ESRL (2014) *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide*, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/weekly.html/> (visité le 24 Aout 2014).),
- Evans B, Hattori K & Baronnet A (2013) Serpentinite: What, Why, Where? *the Mineralogical Society of America* 9(2):99-106.
- Fauth D, Baltrus J, Soong Y, Knoer J, Howard B, Graham W, Maroto-Valer MM & Andrésen J (2002) Carbon Storage and Sequestration as Mineral Carbonates. *Environmental Challenges and Greenhouse Gas Control for Fossil Fuel Utilization in the 21st Century*, Maroto-Valer MM, Song C & Soong Y (Édit.) Springer US, 10.1007/978-1-4615-0773-4_8. p 101-117.
- Finances Québec (2012) Le québec et les changements climatiques. Pour un environnement plus vert. Finances Québec, budget 2012-2013, <http://www.budget.finances.gouv.qc.ca/Budget/2012->

[2013/fr/](#) (visité le 15 Septembre 2014).

Foutch GL & Johannes AH (2003) Reactors in Process Engineering. *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, Meyers RA (Édit.) Academic Press, New York <http://dx.doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00654-2>. p 23-43.

GCA (2014) *Fossil Fuels emissions*, <http://www.globalcarbonatlas.org/?q=en/emissions>, (visité le 14 Décembre 2014.),

Gerdemann SJ, O'Connor WK, Dahlin DC, Penner LR & Rush H (2007) Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology* 41(7):2587-2593.

GIEC (2007) *Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [Équipe de rédaction principale, Pachauri, R.K. et Reisinger, A. (publié sous la direction de~)]*. GIEC, Genève, Suisse, ..., 103 pages.

Gosselin A, Blackburn D & Bergeron M (1999) Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques. Canada), p 148.

Green D & Perry R (2007) *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*. McGraw-Hill Education. <https://books.google.ca/books?id=tH7IVcA-MX0C>

Guthrie GD, Carey JW, Bergfeld D, Byer D, Chipera S, Ziock H & Lackner KS (2001) Geochemical aspects of the carbonation of magnesium silicates in an aqueous medium. (Los Alamos National Laboratory and Colombia University, Los Almos and New York), p 14.

Hänchen M, Prigiobbe V, Baciocchi R & Mazzotti M (2008) Precipitation in the Mg-carbonate system—effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science* 63(4):1012-1028.

Houghton RA (2003) Why are estimates of the terrestrial carbon balance so different? *Global Change*

Biology 9(4):500-509.

Huijgen W-J-J & Comans R-N-J (2003) *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Report number ECN-C-03016. Energy research Centre of the Netherlands ECN. Petten, The Netherland. 52p.*

Huijgen W-J-J & Comans R-N-J (2007a) *Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. PhD (Eng) thesis, University of Wageningen, Wageningen, The Netherland. 237p.*

Huijgen W-J-J, Comans R-N-J & Witkamp G-J (2007) Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Conversion and Management* 48(7):1923-1935.

Huijgen W-J-J, Witkamp G-J & Comans R-N-J (2006) Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science* 61(13):4242-4251.

Huot F, Beaudoin G, Hébert R, Constantin M, Dipple G-M & Raudsepp M (2003) Le piégeage du CO₂ anthropique dans les parcs à résidus d'amiante du sud du Québec: Concept et valorisation. (Université Laval, Geologie et génie Géologique, Faculté des sciences et de génie, Québec, Canada), p 167.

IPCC (2005) IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.).

IPCC (2013) Summary for policymakers . In: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Stocker TF, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex & (Eds.) PMM, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. 82 p.).

- Jolicoeur C & Duchesne D (1981) Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibers: evidence for matrix effects. *Canadian Journal of Chemistry* 59(10):1521-1526.
- Khoo HH & Tan RB (2006) Life cycle investigation of CO₂ recovery and sequestration. *Environmental science & technology* 40(12):4016-4024.
- Kim DJ & Chung HS (2002) Effect of Grinding on the Structure and Chemical Extraction of Metals from Serpentine. *Particulate Science and Technology* 20(2):159-168.
- Kittrick J & Peryea F (1986) Determination of the Gibbs free energy of formation of magnesite by solubility methods. *Soil Science Society of America Journal* 50(1):243-247.
- Koller E (2010) *Aide-mémoire de génie chimique*. Dunod, Paris, 3ème édition. 630p.
- Lackner KS, Butt DP & Wendt CH (1997) Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Conversion and Management* 38, Supplement(0):S259-S264.
- Lackner KS, Wendt CH, Butt DP, Joyce Jr EL & Sharp DH (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20(11):1153-1170.
- Lasaga AC & Berner RA (1998) Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles. *Chemical Geology* 145(3):161-175.
- Li W, Li W, Li B & Bai Z (2009) Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO₂ sequestration by mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design* 87(2):210-215.
- Lin F-C & Clemency C (1981) The dissolution kinetics of brucite, antigorite, talc, and phlogopite at room temperature and pressure. *American Mineralogist* 66:801-806.
- Luce RW, Bartlett RW & Parks GA (1972) Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochimica et*

- Cosmochimica Acta* 36(1):35-50.
- MacKenzie F-T & Lerman A (2006) *Carbon in the geobiosphere: Earth's outer shell*. Springer, Netherland
- Marini L (2006) *Geological Sequestration of Carbon Dioxide: Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling*. Elsevier Science, Netherland. 470 p
- McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Diefenbacher J, Béarat H & Wolf G (2004) Exploration of the Role of Heat Activation in Enhancing Serpentine Carbon Sequestration Reactions. *Environmental Science & Technology* 38(24):6897-6903.
- McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Squires K, Carpenter RW & Bearat H (2006) A Novel Approach To Mineral Carbonation: Enhancing Carbonation While Avoiding Mineral Pretreatment Process Cost.), p Medium: ED.
- MDDELCC (2014a) Le marché du carbone: Western Climate Initiative, <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/changements/carbone/WCI.htm>, (visité le 14 Novembre 2014).
- MDDELCC (2014b) *Marché du carbone: Système de plafonnement et d'échange de droits d'émission de gaz à effet de serre du Québec (SPEDE), Ministère du développement durable, de l'Environnement et Lutte contre les changements climatiques*, <http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/changements/carbone/Systeme-plafonnement-droits-GES.htm> (visité le 15 Septembre 2014).),
- MDDEP (2002) *Les gaz à effet de serre*, <http://www.mddefp.gouv.qc.ca/air/questce-ges.htm> (visité le 17 Décembre 2013).),
- Mellini M & Zanazzi PF (1987) Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H1 from Coli, Italy. *American Mineralogist* 72(9-10):943-948.
- Mercier G (2000) *Disponibilité des matériaux dans les sols et prévisions du rendement d'enlèvement par*

- des techniques minéralogiques*. PhD (Université Laval, Québec). 295 p
- Mercier G, Blais J-F & Chartier M (2007) Decontamination a l'échelle pilote de sols pollués en métaux toxiques par des procédés miniers et lixiviation chimique. *Journal of Environmental Engineering and Science* 6(1):53-64.
- Meyers R-A (2002) *Encyclopedia of physical science and technology*. Academic Press, United States. 981 p
- Moutenet J-P, Comeau F-A & M M (2012) État de la situation des projets de séquestration géologique du CO₂ à travers le monde à la fin 2012. (Institut National de la Recherche Scientifique, Québec, Qc, Canada), p 26.
- Nadeau R (1986) *L'Amiante*. Grammatika, Québec. 214 p
- Nduagu E (2012) *Production of Mg(OH)₂ from Mg-silicate Rock for CO₂ Mineral Sequestration*. PhD (Åbo Akademi Universit, Turku, Finland). 100 p
- Nelson S-A (2011) *Phyllosilicates (Micas, Chlorite, Talc, & Serpentine)*, Tulane University, LO, US, <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens211/phyllsilicates.htm> (visitée le 02 Juin 2014).),
- O'Connor W-K, Dahlin D-C, Nilsen D-N, Rush G-E, Walters R-P & Turner P-C (2000b) CO₂ storage in solid form: a study of direct mineral carbonation. in *Conference: 5th International Conference on Greenhouse Gas Technologies* (Cairns, Australia), p 8.
- O'Connor W-K, Dahlin D-C, Nilsen D-N, Walters R-P & Turner P-C (2000a) Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid. in *25th International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems, Clearwater, FL* (United States), p 16.
- O'Connor W-K, Dahlin D-C, Rush G-E, Dahlin C-L & Collins W (2002) Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: process mineralogy of feed and products. in *Minerals &*

- metallurgical processing*), p 95-101.
- O'Connor W-K, Dahlin D-C, Rush G-E, Gerdemann S-J, Penner L-R & Nilsen D-N (2005) Aqueous mineral carbonation :Mineral availability, pretreatment, reaction parametrics, and process studies Édité Doe/Arc-Tr-04-002 (Albany research center, US), p 462.
- Olajire AA (2013) A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109(0):364-392.
- Pan S-Y, Chang E-E & ,Chiang P-C (2012) CO₂ Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications. *Aerosol and Air Quality Research* 12(5):770-791.
- Park A (2005) *Carbon dioxide sequestration: Chemical and physical activation of aqueous carbonation of mg-bearing minerals and ph swing process*. (The Ohio State University, Ohio). 176 p
- Park A & Fan L (2004) CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 59(22):5241-5247.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014a) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Applied Geochemistry* 50(0):66-73.
- Pasquier L-C, Mercier G, Blais J-F, Cecchi E & Kentish S (2014b) Reaction Mechanism for the Aqueous-Phase Mineral Carbonation of Heat-Activated Serpentine at Low Temperatures and Pressures in Flue Gas Conditions. *Environmental Science & Technology* 48(9):5163-5170.
- Ronze D (2008) *Introduction au génie des procédés* Lavoisier, Paris, Tec et Doc. 778 p
- Sanna A, Dri M, Hall M-R & Maroto-Valer M (2012) Waste materials for carbon capture and storage by mineralisation (CCSM) – A UK perspective. *Applied Energy* 99(0):545-554.
- Sanna A, Wang X, Lacinska A, Styles M, Paulson T & Maroto-Valer M-M (2013) Enhancing Mg extraction

- from lizardite-rich serpentine for CO₂ mineral sequestration. *Minerals Engineering* 49(0):135-144.
- Sayles FL & Fyfe WS (1973) The crystallization of magnesite from aqueous solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37(1):87-99.
- Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345(6275): 486. 10.1038/345486b0.
- Sipilä J, Teir S & Zevenhoven R (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007. in *Report VT*, p 59.
- Stumm W & Morgan JJ (1996) *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. Jhon Wiley and Sons, New York. 1022 p
- Sutherland K-S (2011) *Filters and filtration handbook*. Elsevier, USA. 536 p
- Teir S, Kuusik R, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2007a) Production of magnesium carbonates from serpentine for long-term storage of CO₂. *International Journal of Mineral Processing* 85(1–3):1-15.
- Teir S, Revitzer H, Eloneva S, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2007b) Dissolution of natural serpentine in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing* 83(1–2):36-46.
- Trambouze P & Euzen J-P (2002) *Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en oeuvre*. Editions Technip, Paris. 681 p
- Veesler S, Puel F & Fevotte G (2005) Polymorphisme dans les procédés de cristallisation en solution. *STP. Pharma. Pratiques* 15:53-84.
- Wicks F & Whittaker E (1975) A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. *The Canadian Mineralogist* 13(3):227-243.
- Williams DJ, Durie RA, McMullan P, Paulson CAJ & Smith A (2001) *Greenhouse Gas Control Technologies:*

Proceedings of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, CSIRO Energy Technology, North Ryde, NSW (Australia). 1346 p. CSIRO Publishing,

Xie X & Economides MJ (2009) The impact of carbon geological sequestration. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 1(3):103-111.

Zame K-K (2010) *Carbon Capture Using The Microalgae Chlorella Vulgaris in a Packed Bubble Column Photobioreactor*. Master of science (Youngstown State University, United state). 60 p

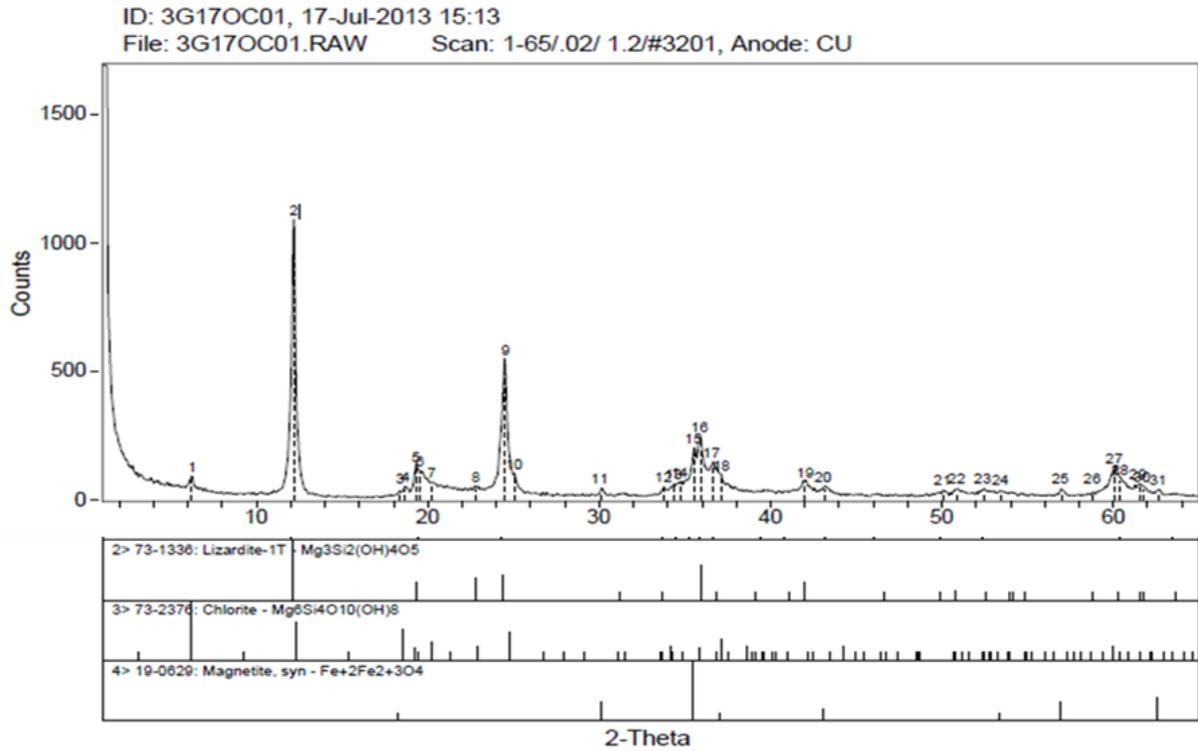
Zevenhoven R, Fagerlund J, Wiklund A, Nduagu E, Forsman A, Falt M & Mattila H (2009) CO₂ emissions mitigation in Finland by carbonation of silicate minerals and industrial wastes. in *International Flame Research Foundation*), p 1-15.

Zevenhoven R, Kohlmann J & Mukherjee A-B (2002) Direct dry mineral carbonation for CO₂ emissions reduction in Finland. *Proc. of the 27th Int. Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater (FL) March*. p 743-754.

Znad H, Naderi G, Ang H & Tade M (2012) CO₂ biomitigation and biofuel production using microalgae: photobioreactors developments and future directions. *Advances in chemical engineering*, Nawaz DZ (Édit.) INTECH, Curtin University, Australia. p 17.

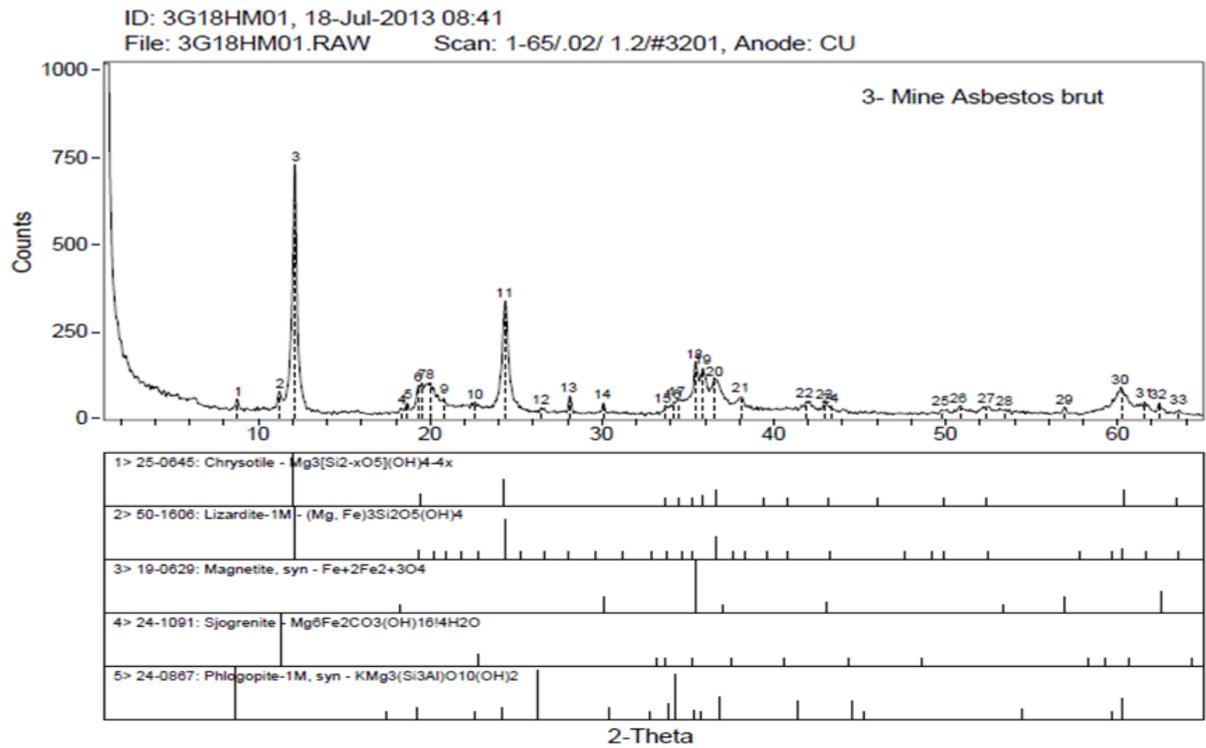
ANNEXES

ANNEXE 1 : DIFFRACTOGRAMME DE L'ÉCHANTILLON BRUT « COLERAINE »



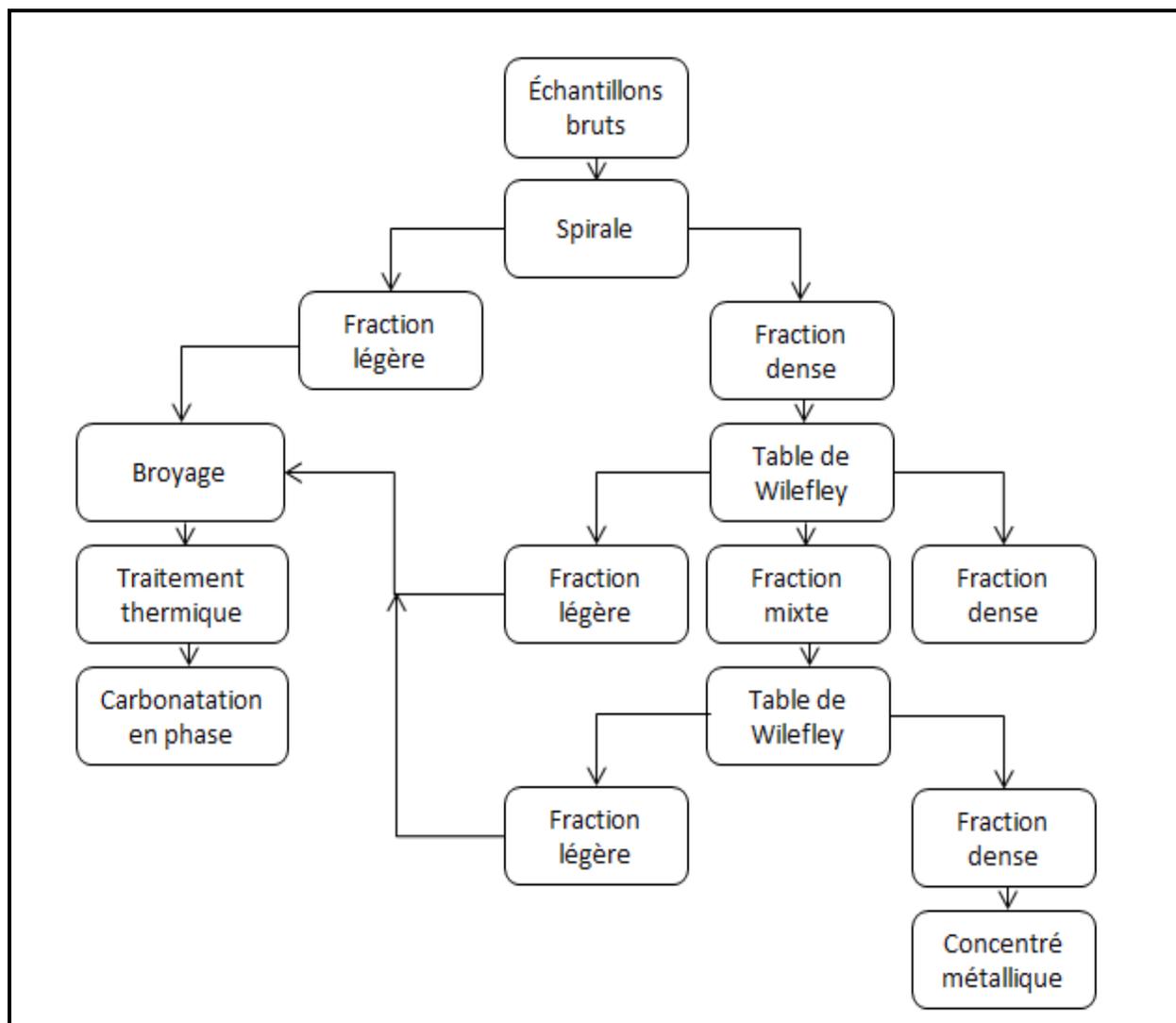
Université Laval, Québec - Fri Jul 19 2013 @ 12:20pm

ANNEXE 2 : DIFFRACTOGRAMME DE L'ÉCHANTILLON BRUT « ASBESTOS »

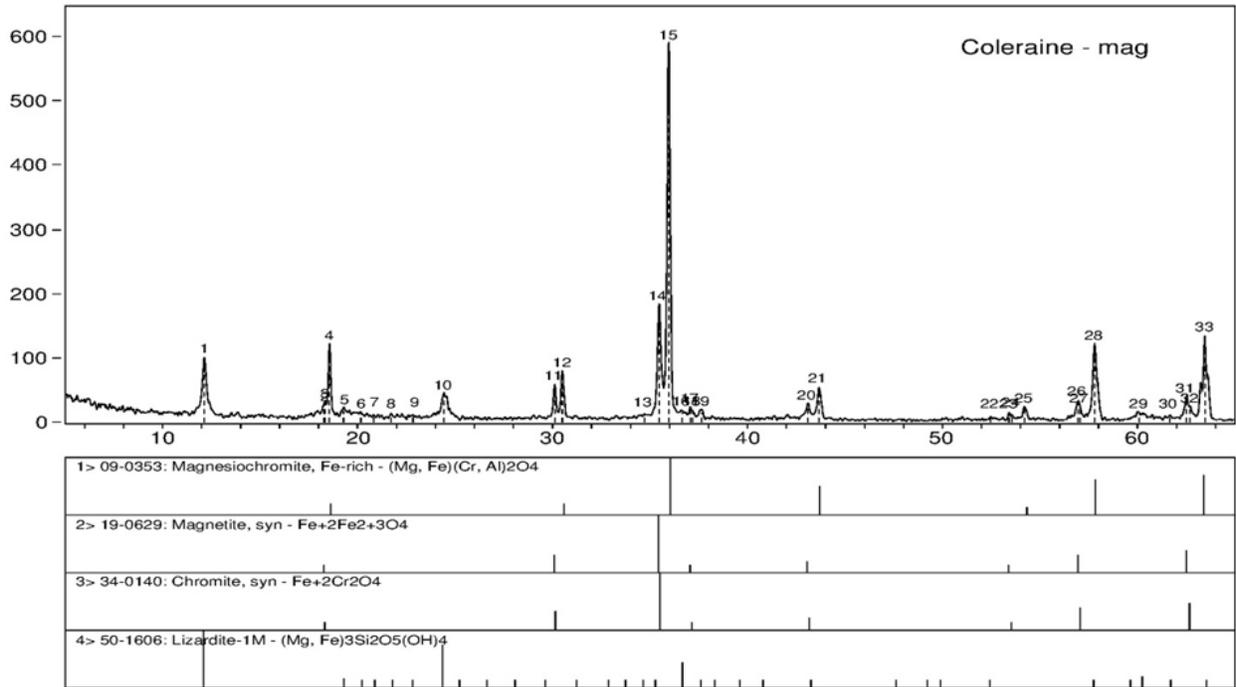


Universite Laval/Quebec - Fri Jul 19 2013 @12:37pm

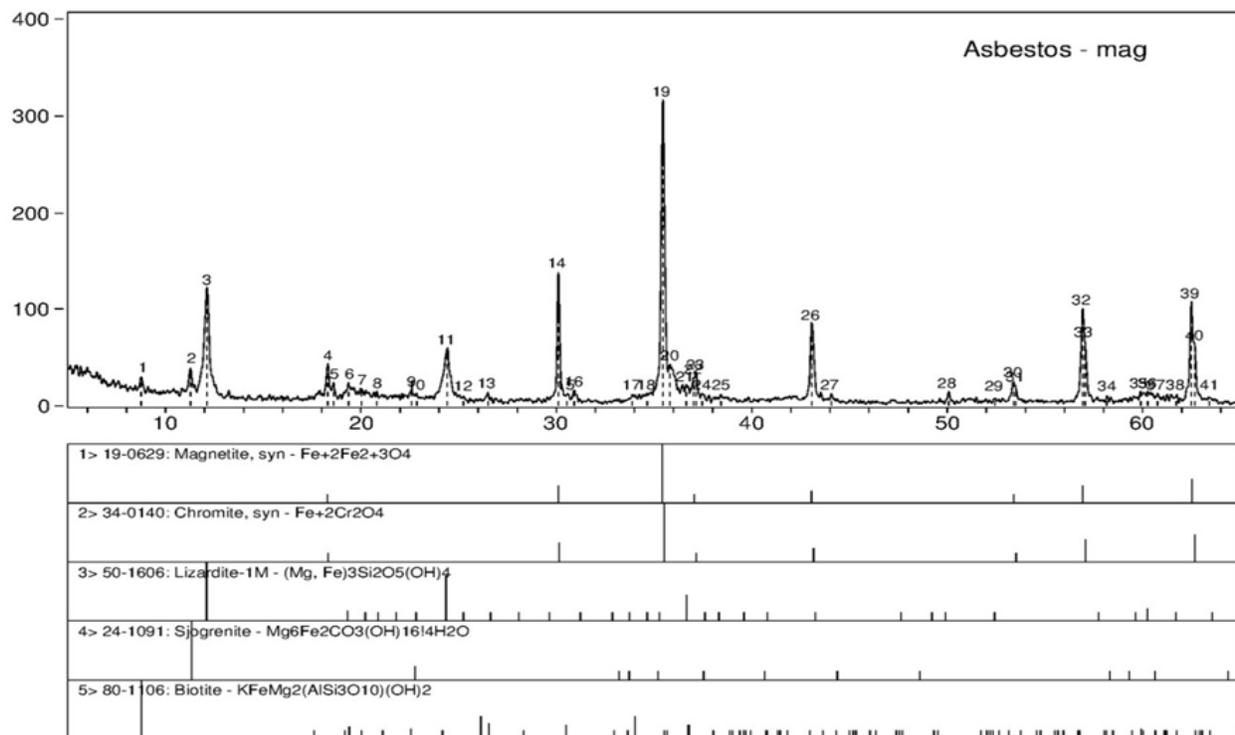
ANNEXE 3 : SCHÉMA DES DIFFÉRENTES ÉTAPES DE PRÉPARATION DU MATÉRIEL BRUT



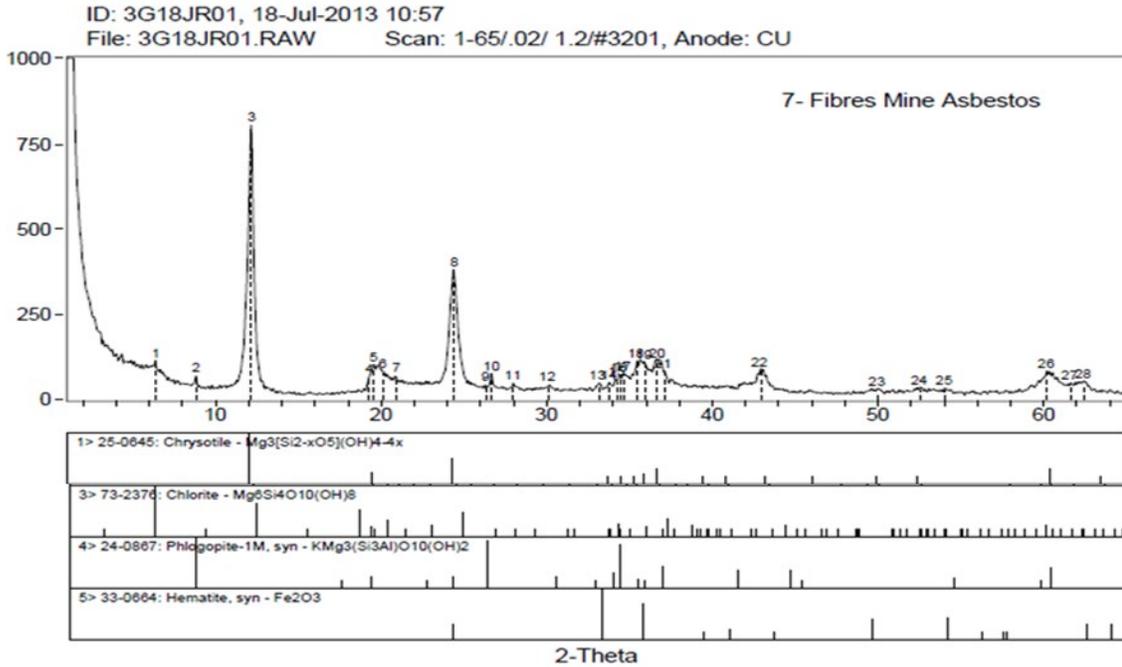
**ANNEXE 4 : DIFFRACTOGRAMME DE LA PARTIE DENSE RÉCUPÉRÉE À PARTIR DE
L'ÉCHANTILLON BRUT « COLERAINE »**



ANNEXE 5 : DIFFRACTOGRAMME DE LA PARTIE DENSE RÉCUPÉRÉE À PARTIR DE L'ÉCHANTILLON BRUT « ASBESTOS »

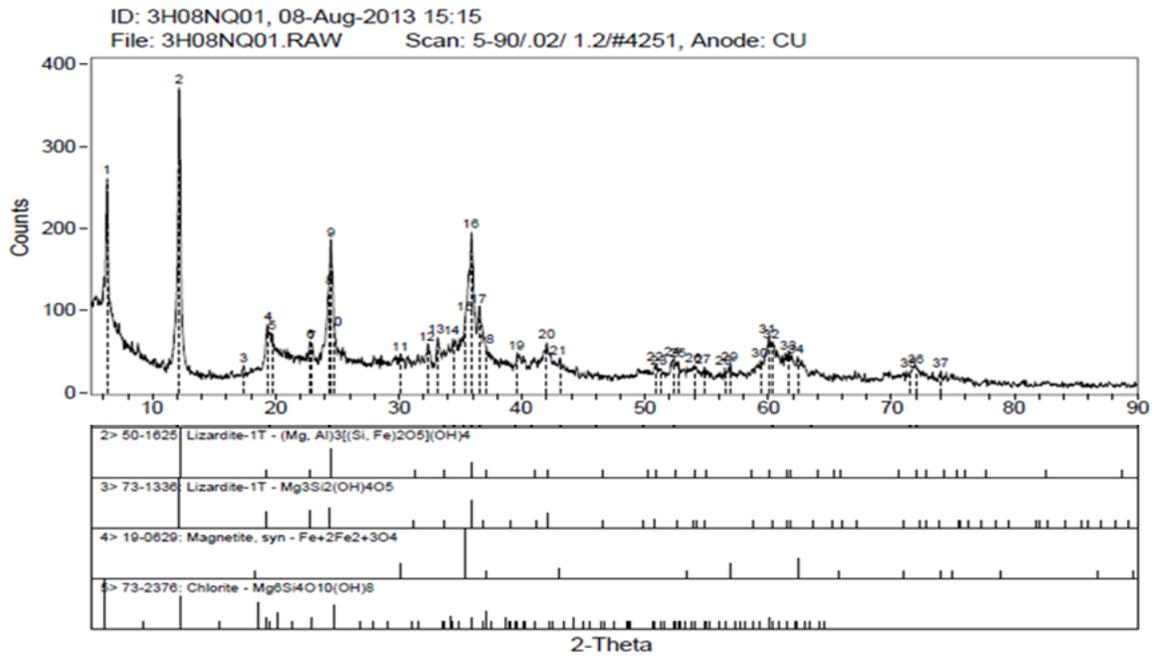


ANNEXE 6 : DIFFRACTOGRAMME DE LA PARTIE FIBREUSE RÉCUPÉRÉE À PARTIR
DE L'ÉCHANTILLON BRUT « ASBESTOS »



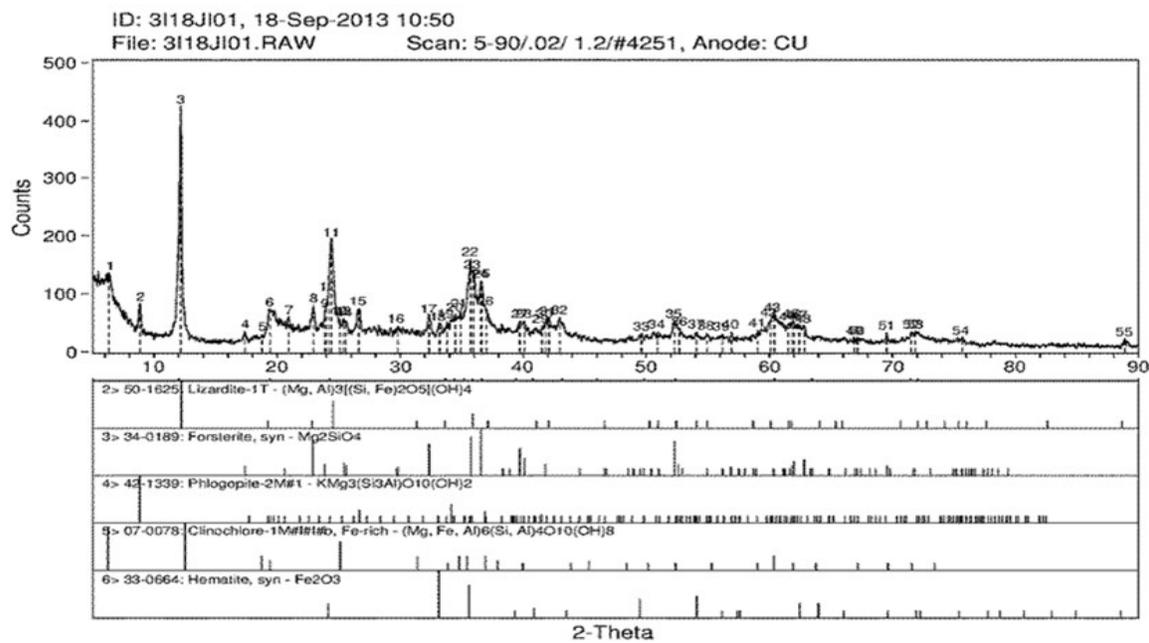
Université Laval, Québec - Tue Jul 23 2013 @10:16am

ANNEXE 7 : DIFFRACTOGRAMME DU SOUS ÉCHANTILLON « COLERAINE 3B-1T »



Université Laval, Québec - Thu Aug 08 2013 @4:05pm

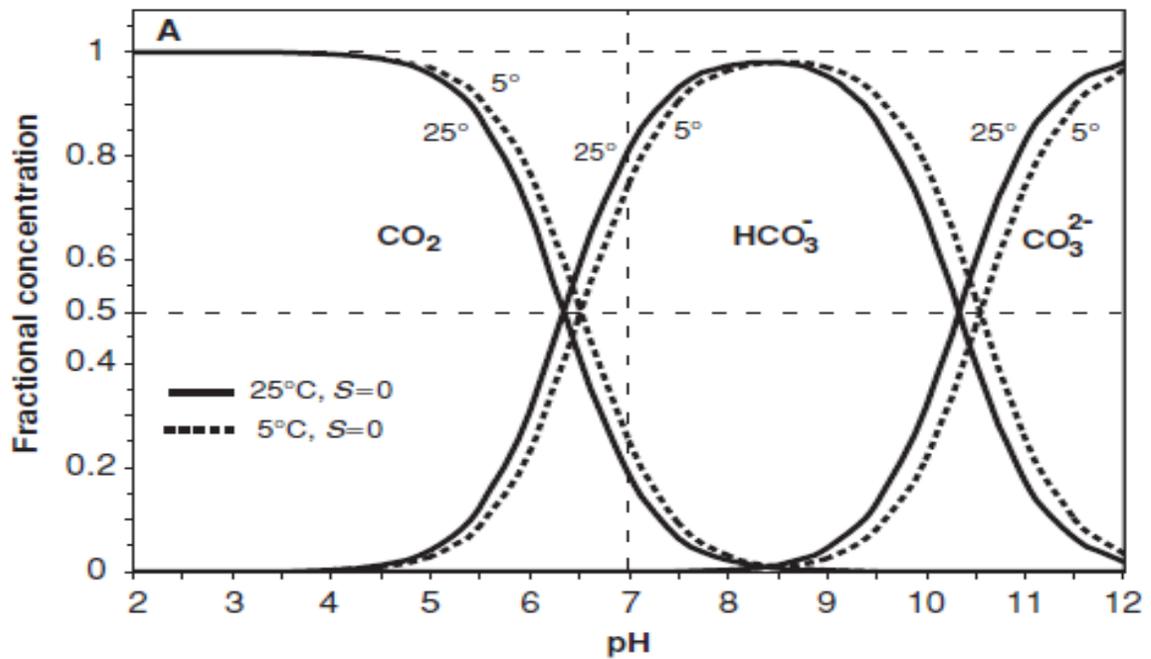
ANNEXE 8 : DIFFRACTOGRAMME DU SOUS ÉCHANTILLON « ASBESTOS 3B-1T »



Université Laval/Quebec - Wed Sep 18 2013 @2:25am

ANNEXE 9 : DIAGRAMME DE PRÉDOMINANCE DES ESPÈCES CARBONATÉES À
PRESSION ATMOSPHÉRIQUE ET À 25 ET 5°C DANS L'EAU PURE (SALINITÉ (S) = 0)

(MACKENZIE & LERMAN, 2006)



*Répartition de la concentration des espèces carbonatées exprimées sous forme de fraction par rapport à la CIT

ANNEXE 10 : DIFFRACTOGRAMME DES CARBONATES DE MAGNÉSIUM OBTENUS

