

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

SÉQUESTRATION MINÉRALE DIRECTE DU CO₂ PAR DES MATÉRIAUX CALCIQUES

Par

Alia Ben Ghacham, M.Sc.

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae doctor (Ph.D.)
en sciences de la terre

Jury d'évaluation

Président du jury et Examinateur interne	Mario Bergeron INRS-ETE
Examinateuse externe	Safia Hamoudi Université Laval
Examinateur externe	Rafael Mattos dos Santos Sheridan Institute of Technology
Directeur de recherche	Guy Mercier INRS-ETE
Codirecteur de recherche	Jean-François Blais INRS-ETE

Remerciements

Je tiens à exprimer, en premier lieu, ma gratitude et mes remerciements les plus sincères à mon directeur de recherche, Guy Mercier, pour son immense soutien, son encadrement, sa disponibilité, son enthousiasme et ses conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien mon projet de doctorat. Je souhaite également remercier mon co-directeur de thèse, Jean-François Blais, pour son aide et ses conseils au long de cette étude.

J'adresse ma plus profonde reconnaissance aux professeurs: Mario Bergeron, Safia Hamoudi et Rafael dos Santos, pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de recherche.

Je tiens à remercier chaleureusement Emmanuelle Cecchi pour son soutien infini, son aide et ses précieux conseils, sa présence et sa bonne humeur!

Un grand merci à Louis-César Pasquier pour son aide, sa disponibilité, son grand soutien et ses nombreux conseils tout au long du projet!

Je tiens aussi à remercier le Professeur Sandra Kentish pour son aide et pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Université de Melbourne dans le cadre d'un stage. Mes remerciements les plus profonds à Dr. Rackel San Nicolas pour l'aide qu'elle m'a apporté pour les analyses effectuées à l'Université de Melbourne.

Je remercie aussi Nassima pour ses conseils et son aide, et les professionnels de recherche pour leur gentillesse et leur aide: Myriam, Lucie, et Lan.

Merci à tous mes amis et collègues pour les bons moments qu'on a passé ensemble: Mariem, Leila, Malika, Kulchaya, Julien, Tengfei, Ikbel et tous les autres.

Enfin, je remercie particulièrement mes chers parents et mes sœurs qui, malgré la distance n'ont jamais cessé de me soutenir!

Sans oublier bien-sûr la personne qui a toujours été là pour moi dans les bons moments, mais aussi dans d'autres moments plus difficiles, mon cher mari Bechir, merci pour ta patience, tes encouragements et ton aide pendant toute la période!

Préface

Cette thèse se divise en deux principales parties. La première partie (Chapitre 1) correspond à la synthèse de l'ensemble des travaux du doctorat. Elle comporte le contexte de l'étude, la description générale du travail et des objectifs, une revue détaillée de la littérature, le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation des travaux, ainsi que la discussion des principaux résultats obtenus. La deuxième partie de la thèse est composée des trois articles scientifiques. Le premier article (Chapitre 2) présente les résultats des essais préliminaires obtenus avec les échantillons de résidus d'anorthosite et de béton de démolition en phase sèche et aqueuse (Article 1, publié en 2015 dans la revue *Journal of Environmental Management*). Cette partie de l'étude avait comme objectif d'identifier la voie de carbonatation la plus prometteuse et d'estimer le potentiel de séquestration des deux types de résidus. Le deuxième article est présenté au Chapitre 3. Il décrit l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux et l'optimisation du rendement réactionnel avec l'utilisation des scories d'aciérie comme matière première. L'article a été soumis en Janvier 2016 à la revue *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Le troisième article se trouve au Chapitre 4. Il comporte les résultats de l'étude des paramètres et de l'optimisation de la carbonatation obtenus avec l'utilisation du béton de démolition. L'étude concerne également la possibilité d'améliorer la réactivité du résidu suite à l'enlèvement de la partie non-réactive (agrégats grossiers) présentes dans la matrice du béton. Cet article est en préparation pour une soumission à la revue *Journal of Environmental Sciences*.

Résumé

L'accroissement continu et l'accumulation de la quantité de CO₂ dans l'atmosphère serait un des facteurs à l'origine du récent réchauffement climatique. Cela représente une préoccupation environnementale de portée mondiale.

Différentes stratégies sont en train de se mettre en place afin de palier à ce problème. Parmi les différentes alternatives étudiées dans le cadre de la séquestration du CO₂, la carbonatation minérale représente un grand intérêt pour la communauté scientifique.

D'un autre côté, la disponibilité des déchets alcalins potentiellement réactifs en carbonatation minérale présente un double avantage. En effet, cela représente une alternative de gestion de ces matières et de séquestration du CO₂. De bons potentiels de séquestration du CO₂ ont été relevés à partir des travaux antérieurs. Par ailleurs, ces résultats sont associés à des demandes énergétiques élevées causées par les conditions opératoires appliquées et la nécessité de concentrer le CO₂ au préalable.

Dans ce cadre, la présente recherche a comme principal objectif d'étudier et d'améliorer la réactivité de résidus alcalins calciques disponibles en carbonatation minérale dans le traitement direct du CO₂ contenu dans un mélange gazeux (18,2% CO₂) dans des conditions opératoires modérées. Une durée de réaction applicable industriellement a été également privilégiée lors de ce travail. Les échantillons étudiés sont des résidus miniers provenant du complexe anorthositique de Charlevoix (au niveau d'anciennes mines d'ilménite) dans la province du Québec, du béton de démolition et des scories d'aciérie. Le but est d'obtenir des rendements en termes de séquestration CO₂, comparables aux études antérieures, tout en employant des conditions moins demandantes en énergie.

Les échantillons de béton et d'anorthosite ont été d'abord réagit en voie sèche et aqueuse en se basant sur les conditions opératoires des études antérieures, réalisées par notre équipe, portant sur la carbonatation minérale des résidus magnésiens (serpentine). Les résultats de carbonatation suivant la voie aqueuse ont été plus prometteurs que ceux obtenus en phase sèche. Cela serait dû à la lenteur de la cinétique en voie sèche. D'un autre côté, les résidus d'anorthosite ont présenté un potentiel beaucoup moins important en termes de réactivité en comparaison aux échantillons de béton. Les anorthosites renferment l'andésine comme principal minéral. Ce dernier présente une structure en charpente difficile à dissoudre en phase aqueuse. Par ailleurs, les phases cimentaires, principalement la portlandite (Ca(OH)₂) et les

silicates de calcium hydratés (C-S-H) habituellement présentes dans le béton auraient beaucoup plus de facilité à réagir en carbonatation.

Dans une deuxième partie du travail, les scories d'aciéries provenant de four à arc électrique (EAF) ont été ajoutées à l'étude vu leur rendement prometteur en carbonatation minérale relevé par des études antérieures. L'influence et l'optimisation des paramètres expérimentaux par rapport au rendement réactionnel ont été étudiées. Des corrélations positives ont été obtenues entre la pression du gaz et le ratio G/L avec le rendement réactionnel (masse de CO₂ réagi/masse d'échantillon). Par ailleurs, une forte concentration (L/S: 2,5:1) ou haute dilution du milieu réactionnel (L/S: 20:1) ont induit une diminution significative du rendement réactionnel.

Les résultats de carbonatation des scories après 10 min de réaction, sous une pression de gaz de 155 psi (10,69 bar) et avec des ratios L/S et G/L de 10:1 et 3:1 respectivement, ont donné 0,052 g CO₂ conv/g éch (correspondant à 0,067 g CO₂ réagi/g éch). La mise en contact de trois batchs successives de gaz (de 10 min chacun) avec la même suspension a permis d'atteindre 0,079 g CO₂ conv/g éch (correspondant à 0,1 g CO₂ réagi/g éch). Il a également été déduit de ces résultats que les di-silicates de calcium et la portlandite seraient les principales phases réactives en carbonatation. La calcite a été trouvée comme la phase minérale majeure formée après réaction.

Dans la troisième partie, l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur le rendement réactionnel du béton (après réalisation des essais suivant un plan d'expériences Box-Behnken) a mis en avant les effets positifs de l'augmentation de la pression du gaz, des ratios G/L et L/S.

Les résultats de la carbonatation du béton après 10 min de réaction, sous une pression totale de gaz de 144 psi (9,93 bar), avec des ratios L/S et G/L de 10:1 et 2,44:1, ont donné 0,028 g CO₂ conv/g éch (correspondant à 0,034 g CO₂ réagi/g éch).

La séparation de la fraction fine de la matrice de béton a permis d'améliorer le rendement réactionnel avec l'obtention d'un ratio de 0,047 g CO₂ conv/g éch. La fraction fine serait riche en phases cimentaires. L'enlèvement des agrégats grossiers inertes en carbonatation a permis d'augmenter la réactivité du matériau. Ce procédé permet de produire des agrégats ayant un potentiel de revente pour une utilisation dans la fabrication d'un nouveau béton, ainsi que le réemploi de la fraction fine qui, habituellement, n'a pas de valeur ajoutée.

Les résultats obtenus lors de cette étude sont comparables à ceux des études antérieurs tout en travaillant dans des conditions opératoires plus modérées.

Abstract

The continuous increase of the CO₂ emissions and its accumulation into the atmosphere represents one of the factors underlying the observed recent global warming. Numerous strategies are considered to overcome this problem. The mineral carbonation represents a great interest from the scientific community in the CO₂ sequestration field.

On the other hand, alkaline wastes availability, which are potentially reactive in mineral carbonation, offers double advantages. It permits a waste management alternative and a CO₂ sequestration. Relevant CO₂ sequestration rates were obtained in the previous studies. However, the results were essentially achieved under energy-consuming conditions and using concentrated CO₂.

This doctoral research work has as objectives to study and enhance the alkaline wastes reactivity in the direct treatment of CO₂ contained in a flue gas with a composition of 18.2% CO₂. We aimed for moderate operating conditions with acceptable reaction duration for an applicable process. Different types of materials were used: tailings from the anorthositic complex of Charlevoix (Québec) present in former ilmenite mines, waste concrete and steel slags.

The objective is to achieve comparable CO₂ sequestration yields than earlier studies, under less energetic-consuming operational conditions.

First, concrete and anorthosite samples were tested following dry and aqueous routes based on the results of the anterior studies using magnesian silicates (serpentine). The results obtained following aqueous route are more promising than dry route. This would be due to the slow carbonation kinetic of the dry route. On the other hand, anorthosite samples have displayed lower reactivity compared to waste concrete samples. This result was assigned to their difference in term of mineralogical composition. The anorthosite has andesine as main mineral phase. It presents a framework structure, which is difficult to dissolve. However, the cementitious phases, mainly the portlandite (Ca(OH)₂) and calcium silicate hydrates (C-S-H) present in the concrete samples tend to be more easily dissolved and then reactive in mineral carbonation than anorthosite samples.

In the second part of the study, the EAF steel slags were also investigated based on their important reactivity in previous studies. The parameters influence and optimization on the reaction efficiency were studied with concrete and steel slags samples. Positive correlations

were obtained between gas pressure, liquid/solid ratio, gas/liquid ratio with the reaction rate (CO_2 reacted mass/sample mass). Furthermore, a high slurry concentration (L/S: 2.5:1) or a higher dilution (L/S: 20:1) induced a significant decrease on the reaction rate. A simple batch of 10 min has given 0.052 g CO_2 converted/g sample (corresponding to 0.067 g CO_2 reacted/g sample). The application of three successive gas batches allowed obtaining 0.079 g CO_2 converted/g sample (corresponding to 0.10 g CO_2 reacted/g sample). The calcium di-silicates have been deducted as main reactive phase in mineral carbonation of steel slags and the carbonated form of the CaCO_3 obtained was calcite.

The third part concerned the study of the parameters influence and the reaction optimization using waste concrete. Positive effects of the gas pressure, liquid/solid ratio and gas/liquid solid ratio were obtained (after the completion of experiments following the Box-Behnken methodology).

After reaction of 10 min, under total gas pressure of 144 psi (9.93 bar), with a liquid/solid and gas/liquid ratios of 10:1 and 2.4:1 respectively, 0.028 g CO_2 converted/g sample was obtained.

The separation of the fine fraction from the concrete matrix allowed the enhancement of the reactivity, with 0.047 g CO_2 converted/g sample. The fine fraction would contain cementitious phases which increase the material reactivity. The process enables the production of add-value aggregates and the reuse of the finer fraction.

The results obtained in this study are comparable to those of previous studies under milder operatory conditions.

Table des matières

Remerciements.....	iii
Préface	v
Résumé	vii
Abstract.....	ix
Table des matières	xi
Liste des tableaux	xv
Liste des figures.....	xvii
Liste des abréviations	xxi
Introduction	1
Synthèse.....	3
1 Synthèse.....	5
1.1 Revue de littérature.....	5
1.1.1 Contexte de la séquestration du dioxyde de carbone.....	5
1.1.2 Carbonatation minérale.....	7
1.1.3 Matériaux utilisés pour la carbonatation minérale	16
1.1.4 Synthèse des travaux sur la carbonatation en phase aqueuse	22
1.1.5 Influence des paramètres opératoires et verrous technologiques.....	28
1.1.6 Considérations énergétiques	30
1.1.7 Projets de carbonatation minérale à l'échelle pilote.....	31
1.2 Hypothèses de recherche et originalité	33
1.2.1 Hypothèses et objectifs	33
1.2.2 Originalité de recherche.....	34
1.3 Méthodologie	35
1.3.1 Caractérisation des échantillons	35

1.3.2	Mode opératoire des essais de carbonatation.....	37
1.3.3	Mode opératoire de la séparation de la fraction fine du béton	39
1.3.4	Étude de l'effet des paramètres opératoires et optimisation du rendement réactionnel	40
1.3.5	Tests statistiques	40
1.3.6	Estimations énergétiques du procédé	41
1.3.7	Calculs.....	42
1.4	Discussion des principaux résultats	42
1.4.1	Résultats préliminaires: Essais en phase sèche et aqueuse	42
1.4.2	Étude et optimisation des paramètres expérimentaux avec les échantillons de scories et de béton.....	45
1.4.3	Estimation énergétique des procédés de carbonatation	65
1.5	Conclusions et recommandations	68
1.6	Références	70
Article 1.....		81
2	CO ₂ sequestration using waste concrete and anorthosite tailings by direct mineral carbonation in gas-solid-liquid and gas-solid routes	85
2.1	Résumé	85
2.2	Abstract	87
2.3	Introduction.....	88
2.4	Materials and methods.....	92
2.4.1	Methodology	92
2.4.2	Material.....	93
2.4.3	Calculations	96
2.5	Results and discussion	98
2.5.1	Aqueous route	98
2.5.2	Results of the dry route assays.....	105

2.6 Conclusion.....	107
2.7 Supplementary materials	108
2.8 References	110
Article 2.....	113
3 CO ₂ sequestration by mineral carbonation of steel slags under ambient temperature: parameters influence and optimization.....	117
3.1 Abstract	117
3.2 Résumé	118
3.3 Introduction.....	119
3.4 Materials and methods.....	121
3.4.1 Materials	121
3.4.2 Mineral carbonation tests	122
3.4.3 Calculations	123
3.5 Results and discussion	125
3.5.1 Statistical analysis of the general factorial design	125
3.6 Analysis of parameter effects in the additional tests.....	130
3.6.1 Effect of carbonation time	130
3.6.2 Reactional products	136
3.7 Comparison of the present study with anterior works	139
3.8 Conclusions	140
3.9 Supplementary materials	141
3.10 References	143
Article 3.....	145
4 Valorisation of waste concrete in CO ₂ mineral carbonation: parameters optimisation and concrete separation for a better reactivity.....	149
4.1 Résumé	149

4.2	Abstract	150
4.3	Highlights.....	151
4.4	Introduction.....	152
4.5	Materials and methods.....	155
4.5.1	Methodology	155
4.5.2	Material.....	157
4.5.3	Calculations	160
4.6	Results and discussion	161
4.6.1	Box-Behnken statistical analysis	161
4.6.2	Concrete separation and study of the fine concrete fraction reactivity in mineral carbonation	167
4.6.3	Experiments with successive gas batches	171
4.7	Conclusion.....	173
4.8	References	174
5	Annexe I: Carbonatation en phase aqueuse	177
6	Annexe II : Caractérisation granulométrique des matériaux après broyage.....	178
7	Annexe III: Diffractogrammes des échantillons bruts.....	179
8	Annexe IV: Structure du béton	183
9	Annexe V: Formules de calcul pour dimensionnement des équipements et la consommation énergétique	184
10	Annexe VI: Équivalences de la consommation énergétique en émission de CO ₂ (Hydro-Québec, 2016, toolbox).....	187
11	Annexe VII: Variation du pH avec les essais Box-Behkhen dans le cas des scories d'aciérie	188
12	Annexe VIII: Variation du pH avec les essais Box-Behkhen dans le cas du béton.....	189
13	Annexe IX.....	190
14	Annexe X.....	191

Liste des tableaux

Tableau 1.1	Principales méthodes de stockage du CO ₂ (Bobicki <i>et al.</i> , 2012)	7
Tableau 1.2	Travaux réalisés en carbonatation solide-gaz.....	11
Tableau 1.3	Critères de sélection des matériaux de la carbonatation minérale (Huijgen <i>et al.</i> , 2005a)	17
Tableau 1.4	Potentiel de carbonatation et réactivité des minéraux (O'Connor <i>et al.</i> , 2005a)	18
Tableau 1.5	Exemples de déchets alcalins répertoriés dans la littérature (Pan <i>et al.</i> , 2012)	20
Tableau 1.6	Travaux sur les feldspaths plagioclases (anorthite)	23
Tableau 1.7	Travaux de carbonatation avec du béton/matières cimentaire.....	25
Tableau 1.8	Travaux de carbonatation minérale avec des scories d'aciérie	27
Tableau 1.9	Composition chimique des échantillons de résidus alcalins synthétiques (en % p/p)	36
Tableau 1.10	Enlèvement du CO ₂ par les échantillons d'anorthosite et de béton en condition sèche	43
Tableau 1.11	Enlèvement du CO ₂ par les échantillons de béton en condition aqueuse	44
Tableau 1.12	Efficacité de conversion en carbonates globale et relative pour les différentes pressions	48
Tableau 1.13	Efficacité de conversion globale et relative, ratio calcium réactif/calcium initial et masse du calcium non réactif pour les différents ratios L/S	50
Tableau 1.14	Résultats des essais semi-continus obtenus avec les scories	57
Tableau 1.15	Résultats des essais semi-continus obtenus avec la fraction fine du béton	64
Tableau 1.16	Impact des étapes du procédé des scories sur l'efficacité de séquestration du CO ₂	66
Tableau 1.17	Impact des étapes du procédé du béton sur l'efficacité énergétique	67
Table 2.1	Chemical characterization of anorthosite samples	94
Table 2.2	Chemical characterization of concrete samples	94
Table 2.3	Carbonation efficiency of concrete samples.....	100

Table 2.4	Particle size characteristics of grinded materials.....	109
Table 3.1	Chemical composition of EAF slag.....	121
Table 3.2	Range and levels of process parameters	123
Table 3.3	Statistical results with ANOVA for Response Surface Quadratic model	126
Table 3.4	Effect of L/S ratio variation	128
Table 3.5	Effect of G/L ratio variation.....	129
Table 3.6	Design matrix for experimental factors and response.....	141
Table 3.7	Statistical results with reaction time variation	142
Table 3.8	Statistical results with L/S ratio variation	142
Table 3.9	Statistical results with gas pressure variation	142
Table 4.1	Summary of mineral carbonation processes using cementitious materials as feedstock (L/S–liquid/solid, amb.– ambient)	154
Table 4.2	Samples chemical composition.....	158
Table 4.3	Design matrix for experimental factors.....	162
Table 4.4	ANOVA results for Response Surface Quadratic model.....	164
Table 4.5	Statistical comparison based on % CO ₂ removal results	170
Table 4.6	Statistical comparison based on CO _{2c} /sample	171
Tableau 5.1	Travaux de carbonatation en phase aqueuse.....	156
Tableau 13.1	Comparaisons du pourcentage de silicium présent dans la phase liquide en fonction du ratio L/S dans le cas des essais avec les scories.....	190

Liste des figures

Figure 1.1	Émissions anthropogéniques des gaz à effet de serre (IPCC, 2007)	5
Figure 1.2	Voies de la carbonatation minérale (Sanna <i>et al.</i> , 2014)	9
Figure 1.3	Diagramme de prédominances des espèces carbonatées dans l'eau en fonction du pH à 25°C $\sum \text{CO}_2 = 10^{-2}$ (Drever, 1988)	13
Figure 1.4	Schéma de réaction à cœur (a) et à grain (b) rétrécissant (Bonfils, 2012).....	15
Figure 1.5	Schéma du procédé utilisé pour les essais de carbonatation (Pasquier <i>et al.</i> , 2014a)	38
Figure 1.6	Structure atomique des tectosilicates (Nelson, 2014) (dans ce modèle, les tétraèdres de silicium partagent leurs quatre atomes d'oxygène avec les autres tétraèdres formant une structure en charpente)	45
Figure 1.7	Effet de la variation du ratio L/S Ratio sur: (a) Enlèvement CO ₂ (%), Efficacité de conversion (%); (b) CO ₂ /échantillon (g/g); (c) Concentrations éléments (mg/L); (d) pH	49
Figure 1.8	Observation de lames polies en microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon de scories après réaction	52
Figure 1.9	Observation en microscopie électronique à balayage en électrons secondaires du précipité formé dans la phase aqueuse après filtration.....	53
Figure 1.10	(a) Enlèvement CO ₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz; (b) Enlèvement CO ₂ total (%), CO ₂ converti/échantillon, CO ₂ dissous/échantillon (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3)	54
Figure 1.11	(a) Enlèvement du CO ₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz avec renouvellement de l'eau; (b) Enlèvement du CO ₂ total (%), CO ₂ converti/échantillon et CO ₂ dissous/échantillon (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3).....	55
Figure 1.12	Enlèvement CO ₂ (%) pour deux batchs successifs de gaz avec renouvellement de l'eau et broyage entre les batchs (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3)	56

Figure 1.13 Aspect des matériaux: (a) béton brut concassé en entier, (b) granulats issus du concassage optimisé et de la séparation de la fraction > 2 mm, (c) fraction fine du béton issus du tamisage < 500 µm	60
Figure 1.14 (a) Enlèvement CO ₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz ; (b) Enlèvement CO ₂ total et CO ₂ conv/échantillon de poudre de béton (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 9,93 bar, L/S : 10, G/L : 2,4).....	62
Figure 1.15 (a) Enlèvement CO ₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz avec renouvellement de l'eau entre les batchs ; (b) Enlèvement CO ₂ total, CO ₂ conv/échantillon de poudre de béton et CO ₂ dissous/échantillon de poudre de béton (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3).....	62
Figure 1.16 (a) Enlèvement CO ₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz avec renouvellement de l'eau et broyage entre les batchs ; (b) Enlèvement CO ₂ total, CO ₂ conv/échantillon de poudre de béton et CO ₂ dissous/échantillon de poudre de béton (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3)	63
Figure 2.1 (a). mineralogical composition of anorthosite residues; (b). mineralogical composition of concrete CA (2). mineral phases: Al (Albite), An (Andésine), Bi (Biotite), Ca (Calcite), Cl (Clinochlore), Gy (Gypsum), Hornblende (Ho), Mi (Microcline), Ph (Phlogopite), Po (Portlandite) Qu (Quartz).....	95
Figure 2.2 (a) CO ₂ removal, total CO ₂ removed mass and CO ₂ converted into carbonate mass. (b) SEM observations and EDS analysis of formed precipitates in the liquid phase with concrete CA (2).....	99
Figure 2.3 (a) CO ₂ removal and total CO ₂ removed mass for anorthosite residues on aqueous route. (b) SEM observations and EDS analysis of formed precipitates in the liquid phase with General Electric anorthosite	102
Figure 2.4 CO ₂ removed mass as a function of reacted Calcium/initial Calcium ratio (Car/Cai)	104
Figure 2.5 CO ₂ removal and mass CO ₂ removed in gas-solid route	106
Figure 2.6 Schematic representation of experimental steps.....	108
Figure 3.1 XRD pattern of EAF slag: (Po) Portlandite (Ca(OH) ₂); (Ca) Ca (CaCO ₃); (Ma) Magnetite (Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄); (Di) Calcium disilicate (Ca ₂ SiO ₄); (Wu) Wustite (FeO); (Ox) Calcium aluminum oxide (Ca ₃ Al ₂ O ₆)	122

Figure 3.2 Response surface contour plot presenting the factors effects on the response CO ₂ removed/sample	127
Figure 3.3 Time variation effect on: (a) CO ₂ Removal (%), Conversion Efficiency (%); (b) CO ₂ /sample (g/g); (c) Elements concentration (mg/L); (d) pH	130
Figure 3.4 L/S Ratio variation effect on: (a) CO ₂ Removal (%), Conversion Efficiency (%); (b) CO ₂ /sample (g/g); (c) Elements concentrations (mg/L); (d) pH.....	132
Figure 3.5 Pressure gas variation effect on: (a) % CO ₂ Removal; (b) CO ₂ /sample; (c) Elements concentrations (mg/L); (d) % Conversion efficiency, pH	135
Figure 3.6 XRD pattern of carbonated EAF slag: (Po) Portlandite (Ca(OH) ₂); (Ca) Ca (CaCO ₃); (Ma) Magnetite (Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄); (Di) Calcium disilicate (Ca ₂ SiO ₄); (Wu) Wustite (FeO); (Ox) Calcium Aluminium Oxide (Ca ₃ Al ₂ O ₆).....	137
Figure 3.7 SEM observation (a) Raw slag; (b) Carbonated slag, (c) Precipitate, (d) Zoom on part of the carbonated slag (b)	138
Figure 3.8 SEM observation (a) Raw slag; (b) Carbonated slag, (c) Precipitate, (d) Zoom on part of the carbonated slag (b)	139
Figure 4.1 Experimental presentation of aqueous mineral carbonation (Pasquier <i>et al.</i> , 2014a)	156
Figure 4.2 XRD pattern of (a) concrete 1; (b) concrete powder and total concrete 2: Bi (Biotite), Gy (Gypsum), Po (Portlandite), Qu (Quartz), Al (Albite), Mi (Microcline), Ca (Calcite), Ho (Hornblende)	159
Figure 4.3 Factors effects on the response CO ₂ removed/sample using response surface contour plot	165
Figure 4.4 TGA decomposition data for raw concrete and carbonated concrete	167
Figure 4.5 Concrete separation and carbonation process	168
Figure 4.6 CO ₂ removal with raw concrete, concrete powder, aggregates and distilled water ..	169
Figure 4.7 Experimental results for successive batches without water renewal (a) CO ₂ Removal (%); (b) Total CO ₂ Removal (%), CO ₂ converted/sample and CO ₂ dissolved/sample	171
Figure 4.8 Experimental results for successive batches with water renewal (a) CO ₂ Removal (%); (b) Total CO ₂ Removal (%), CO ₂ converted/sample and CO ₂ dissolved/sample	172

Figure 4.9 Experimental results for successive batches with water renewal and material grinding between batches (a) CO ₂ Removal (%); (b) Total CO ₂ Removal (%), CO ₂ converted/sample and CO ₂ dissolved/sample	172
Figure 7.1 Diffractogramme des différents échantillons d'anorthosite: Ph:Phlogopite ((Mg,Fe) ₃ (Al,Fe)Si ₃ O ₁₀ (OH,F) ₂); An: Andésine (Na _{0.622} Ca _{0.368} Al _{1.2} Si _{2.71} O ₈); Qu:Quartz (SiO ₂) ..	179
Figure 7.2 Diffractogramme de l'échantillon de béton à agrégats; Bi: Biotite (KFeMg ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂); Gy: Gypse (CaSO ₄ .2H ₂ O); Ca: Calcite (CaCO ₃); Po: Portlandite (Ca(OH) ₂); Mi : Microcline (KAISi ₃ O ₈); Qu: Quatz (SiO ₂); Al: Albite (NaAlSi ₃ O ₈); Ho: Hornlende (K _{0.3} Na _{0.5} Ca _{1.7} Mg _{3.6} Fe _{1.1} Fe _{0.5} Ti _{0.2} Al _{1.9} Si _{6.4} O ₂₂ (OH))	180
Figure 7.3 Diffractogrammes des échantillons de béton brut à agrégats et de la poudre fine de béton obtenue après séparation par concassage et tamisage du béton brut Bi: Biotite (KFeMg ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(OH) ₂); Gy: Gypse (CaSO ₄ .2H ₂ O); Al: Albite (NaAlSi ₃ O ₈); Po: Portlandite (Ca(OH) ₂); Qu: Quartz (SiO ₂); Ca: Calcite (CaCO ₃); Mi: Microcline (KAalSi ₃ O ₈); Ho: Hornlende (K _{0.3} Na _{0.5} Ca _{1.7} Mg _{3.6} Fe _{1.1} Fe _{0.5} Ti _{0.2} Al _{1.9} Si _{6.4} O ₂₂ (OH))	181
Figure 7.4 Diffractogramme de l'échantillon de scories brutes : Po : Portlandite (Ca(OH) ₂); Ca : Calcite (CaCO ₃); Ma : Magnétite (Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄); Di : Disilicate de calcium (Ca ₂ SiO ₄); Wu : Wustite (FeO); Ox : Oxyde de calcium et aluminium (Ca ₃ Al ₂ O ₆).....	182
Figure 14.1 Sections polies de béton brut (a, b, c) et de poudre fine de béton (d,e,f,g)	191

Liste des abréviations

Amb.	Ambiant
Aq.	Aqueux
BOF	Basic Oxygen Furnace
Ca _i	Calcium initial
Ca _r	Calcium réactif
Carbo.	Carbonatation
C _i	Carbone inorganique
CO ₂	Dioxyde de carbone
CO ₂ c	CO ₂ converti
CO ₂ d	CO ₂ dissous
CO ₂ r	CO ₂ réagi (enlevé)
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
Conv.	Converti/Conversion
DRX	Diffraction aux rayons X
EAF	Electric arc furnace
Éch	Échantillon
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
Enl	Enlevé
GES	Gaz à effet de serre
G/L	Gaz/liquide
h	Heure
Hydrat.	Hydratation
Hydraul.	Hydraulique
indir.	Indirect
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
Kh	Constante de Henry
L/S	Liquide/solide
NDIR	Non Dispersive Infrared
M	Masse molaire
MEB	Microscopie électronique à balayage
min	Minute
Pi	Pression partielle

Préc.	Précipitation
RX	Rayons X
T	Température

Introduction

Les changements climatiques constituent un important défi du 21^{ème} siècle. Dans ce cadre, des efforts considérables en termes de recherche sont déployés dans le but de limiter les émissions de CO₂ anthropogénique. Le développement de technologies de capture et de stockage du CO₂ figure parmi les priorités. Il s'agit principalement de la séquestration géologique et la carbonatation minérale.

La séquestration géologique représente une alternative intéressante sachant qu'il existe actuellement des sites d'injection du CO₂. Par ailleurs, la technologie fait face à de nombreux défis incluant: la potentielle fuite du CO₂ (instabilités sismiques, migration potentielle du CO₂), la nécessité de contrôle sur le long terme (incertitudes par rapport au temps de stockage), ainsi que la perception sociale (Kelly *et al.*, 2011).

D'un autre côté, la carbonatation minérale représente une option prometteuse et définitive pour le stockage du CO₂ sous une forme solide. Il s'agit de la réaction du CO₂ avec des cations bivalents (généralement le magnésium ou le calcium) présents dans des matériaux naturels ou synthétiques, formant des carbonates stables. Les premiers travaux de recherche ont porté sur l'utilisation des silicates de magnésium/calcium naturels comme: la serpentine, l'olivine et la wollastonite. Par la suite, un grand intérêt a été porté pour les résidus alcalins (miniers ou industriels) qui permettent d'éviter les étapes d'extraction minière et qui seraient dans certains cas plus réactifs. Cependant, le coût relativement élevé de la mise en place de cette technique représente encore un frein par rapport à son application industrielle. Le principal défi de la carbonatation minérale est de trouver un équilibre entre une bonne capacité de séquestration du CO₂ et un bilan énergétique acceptable.

En effet, aucune technologie de carbonatation minérale n'est commercialisée à ce jour. Pour que cette technique soit viable et applicable à grande échelle, il faut adopter une approche visant le développement de procédés peu coûteux, en utilisant des résidus réactifs disponibles dans des conditions opératoires douces. Dans ce sens, l'étape de concentration du CO₂ peut être évitée en traitant directement l'effluent gazeux industriel. Il est aussi intéressant de limiter les étapes de pré-traitement et, si possible, de valoriser les produits et sous-produits du procédé de carbonatation.

La disponibilité du matériel anorthositique au Québec est intéressante pour étudier leur possible utilisation en carbonatation minérale. Ce type de matériel contient une phase minérale

potentiellement réactive: l'andésine ($\text{Na}_{0,7-0,5}\text{Ca}_{0,3-0,5}\text{Al}_{1,3-1,5}\text{Si}_{2,7-2,5}\text{O}_8$). En effet, ce minéral renferme en moyenne 30 à 50% d'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) représentant une phase calcique qui réagit naturellement avec le CO_2 durant les réactions d'altération chimique.

Un autre type de matériel suscite également un intérêt, il s'agit des résidus de béton. Le béton renferme généralement des phases cimentaires réactives en carbonatation minérale. Jusqu'à aujourd'hui, peu de travaux se sont focalisés sur la possibilité de séquestrer le CO_2 en utilisant du béton de démolition. Il serait ainsi intéressant d'envisager son réemploi dans cette optique.

Les scories d'aciérie ont représenté le troisième type de résidu alcalin d'intérêt pour ce présent travail. Ce type de matériel a permis d'atteindre de haut degrés de carbonatation lors des travaux antérieurs (R Baciocchi *et al.*, 2015a, Huijgen *et al.*, 2005b, Arshe Said *et al.*, 2013). Cependant, les conditions employées ont généralement impliqué la mise en œuvre de procédés indirects et/ou à haute température et/ou à haute pression de gaz ou même de longues durées de réaction non envisageables à l'échelle industrielle. Il serait ainsi intéressant d'explorer la piste d'une combinaison de paramètres réactionnels moins demandant en énergie, tout en visant une amélioration du rendement réactionnel.

La présente étude adopte une approche utilisant des résidus calciques (résidus d'anorthosite, déchets de béton de démolition et scories d'aciérie) dans des conditions opératoires modérées pour un traitement direct du CO_2 . Le principal but est d'étudier la séquestration minérale du CO_2 en vue de développer un procédé applicable au niveau industriel.

Synthèse

1 Synthèse

1.1 Revue de littérature

1.1.1 Contexte de la séquestration du dioxyde de carbone

La hausse des températures moyennes de l'atmosphère et de l'océan seraient parmi les possibles conséquences liées à l'augmentation de la quantité des gaz à effet de serre (GES) reportées par le groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat (IPCC, 2014).

Les GES existent naturellement dans l'atmosphère. Il s'agit de: la vapeur d'eau (H_2O), le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O) et l'ozone (O_3). Ces gaz interviennent dans la rétention de la chaleur à la surface de la terre par absorption des rayons infrarouges réfléchis ou produits par la terre appelée « effet de serre ». L'activité humaine est tenue pour responsable de l'augmentation de la concentration de ces gaz dans l'atmosphère. De nouveaux GES sont également apparus depuis le début de l'époque industrielle. Ce sont des gaz fluorés comme: les hydrochlorofluorocarbures (ex. HCFC-22), le tétrafluorométhane (CF_4). La Figure 1.1 représente les émissions anthropogéniques globales des GES.

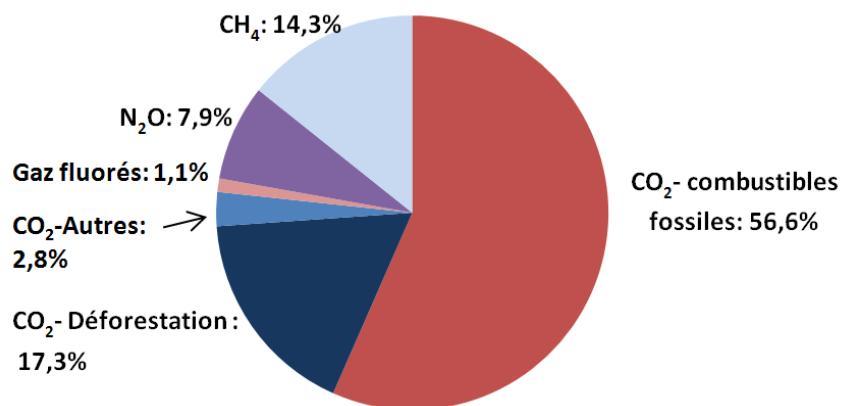


Figure 1.1 Émissions anthropogéniques des gaz à effet de serre (IPCC, 2007)

Par ailleurs, on estime que la quantité moyenne de CO_2 atmosphérique dans le monde a augmenté de 280 ppm en 1750 à 403 ppm en 2015 (Global Greenhouse Gas Reference Network, 2015, IPCC, 2013). L'augmentation de la concentration du CO_2 dans l'atmosphère est

depuis 1958 confirmée par les mesures directes réalisées à l'observatoire de Mauna Loa à Hawaï. Les émissions annuelles mondiales du CO₂ anthropogénique en 2010 sont estimées à 30 276 Mt (Köne *et al.*, 2015). D'après IPCC (2007), la concentration atmosphérique du CO₂ pourrait atteindre 970 ppm en 2100, si aucune solution n'est mise en place.

L'influence du CO₂ sur la température à la surface de la terre a été d'abord abordée par Arrhenius (1896). Il a avancé la théorie du réchauffement de la planète par le CO₂ issu de la combustion du charbon. Il a été postulé qu'avant l'ère industrielle, les flux se trouvaient à l'équilibre et que la quantité de carbone dans les réservoirs était plus ou moins constante dans le temps (IPCC, 2007). Les principaux réservoirs de carbone sont: les réservoirs océaniques et géologiques, la biosphère continentale (biosphère terrestre, sols et résidus de décomposition) et l'atmosphère. Les émissions de CO₂ anthropogénique (résultant surtout de la combustion des combustibles fossiles et de la déforestation) vers l'atmosphère auraient modifié les flux et réservoirs de carbone (IPCC, 2007). De ce fait, les échanges ne se trouveraient plus à l'équilibre.

À l'heure actuelle, des technologies de capture du CO₂ et son stockage ont été développés. Le schéma général de ces technologies consiste en une séparation et capture du CO₂ suivi par son transport et en dernière étape son stockage. Ces technologies suscitent un intérêt croissant dans le monde, particulièrement dans les pays où la production d'électricité dépendent fortement des combustibles fossiles comme: la Chine, l'Europe de l'Ouest, l'Australie, le Canada et les États-Unis (Van Alphen *et al.*, 2010).

Les principales technologies de stockage du CO₂ actuellement proposées et leurs coûts sont exposés au Tableau 1.1. Pour le stockage géologique, les coûts considérés n'englobent pas l'étape de la concentration du CO₂ et sa compression avant injection.

Il est également important de mentionner que la technologie de la récupération assistée du pétrole avec le CO₂ représente aussi une alternative actuelle (Sanna *et al.*, 2014). Il s'agit d'injecter du CO₂ pur dans des puits de pétrole pour augmenter la production (CO₂ solutions, 2016).

Tableau 1.1 Principales méthodes de stockage du CO₂ (Bobicki et al., 2012)

Méthode de stockage du CO ₂	Avantage	Inconvénient	Coût (\$US/t CO ₂ stocké)
Séquestration géologique	Possible à grande échelle Importante capacité de stockage	Nécessité d'évaluation des risques environnementaux Possibilité d'échappement du CO ₂ Nécessité de concentration et compression du CO ₂ Suivi nécessaire	0,5-8,0 ¹ (stockage) 0,1-0,3 (suivi)
Séquestration du CO ₂ dans l'océan	Grande capacité de stockage	Stockage temporaire Impact potentiellement dangereux pour les microbes aquatiques et le biotope	6-31 (pipeline) 12-16 (transport)
Utilisation industrielle	Le CO ₂ est incorporé dans des produits à valeur ajoutée	Capacité de stockage limitée Stockage sur une courte période	-
Séquestration minérale du carbone	Seule forme connue de stockage permanent Disponibilité des quantités nécessaires en minéraux pour la séquestration du carbone des combustibles fossiles L'aspect bénéfique sur l'environnement des produits de carbonatation	Fort besoin en énergie Coût important	50-100

¹ Le coût de la concentration du CO₂ n'est pas pris en considération (entre 30-50 \$US/t CO₂) (Wong et al., 2002).

1.1.2 Carbonatation minérale

Les travaux de Lagache (1976), suivis par Walker et al. (1981) et Berner et al. (1983) ont mis en évidence les interactions entre le CO₂ et les minéraux silicatés. Ces interactions sont à la base du captage du CO₂ atmosphérique lors de l'altération des roches. Le processus naturel de l'érosion réduirait d'importantes concentrations de CO₂ présentes dans l'atmosphère (Dunsmore, 1992). L'idée de reproduire le processus naturel de l'érosion pour la séquestration du CO₂ a été d'abord proposée par Seifritz (1990). Par la suite, plusieurs équipes de recherche ont travaillé sur ce nouveau concept de séquestration du CO₂ par des matières minérales. Aux États-Unis, Dunsmore (1992) a d'abord évalué cette piste avec de la saumure riche en calcium.

Ensuite, les travaux de K Lackner *et al.* (1995) ont permis d'avoir davantage de détails sur cette nouvelle alternative. Les réactions les plus simples de la carbonatation impliquant les oxydes des cations bivalents sont présentées par les Équations 1.1 et 1.2 (les enthalpies de réaction sont calculées à 298°K et 1 atm).



Les réactions de carbonatation sont exothermiques (K Lackner *et al.*, 1995). Par ailleurs, les (hydro) oxydes de Mg/Ca sont rares dans la nature. On trouve généralement ces cations bivalents sous forme de silicates.

Les réactions de carbonatation correspondantes à ces silicates sont également exothermiques mais d'une façon moins importante que dans le cas des oxydes purs (Kojima *et al.*, 1997). Les enthalpies libres de ces réactions montrent qu'elles sont thermodynamiquement favorables (exemple de la wollastonite, Équation 1.3).

Les carbonates sont stables naturellement et représentent la forme de carbone ayant le plus faible état d'énergie (Huijen *et al.*, 2003). Cela empêche la libération du CO₂ après sa séquestration, permettant d'éviter les contrôles post-stockage (Zevenhoven *et al.*, 2006). La carbonatation minérale peut être *in-situ* ou *ex-situ*. La carbonatation *in-situ* ressemble au stockage géologique mais présente une cinétique réactionnelle plus rapide. Dans ce cas, l'injection du CO₂ dans la structure géologique est accompagnée de vapeur d'eau sous haute pression pour augmenter la vitesse de réaction de carbonatation, alors que dans le cas du stockage géologique, des flux de CO₂ pur sont injectés (Aresta, 2010). En ce qui concerne la minéralisation *ex-situ*, il s'agit de l'ensemble des procédés qui ne se réalisent pas dans les formations géologiques, mais plutôt dans des réacteurs (Aresta, 2010).

La Figure 1.2 présente les différentes voies de la carbonatation minérale *ex-situ*. Les procédés peuvent être directs (en une seule étape) ou indirects (en deux ou plusieurs étapes), dans un système solide-gaz ou solide-eau-gaz.

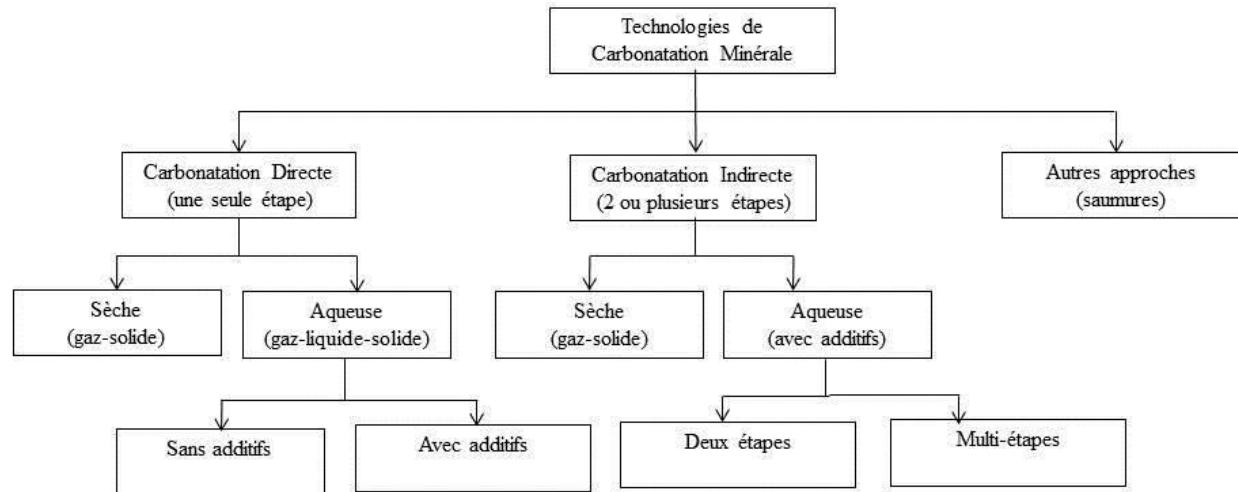


Figure 1.2 Voies de la carbonatation minérale (Sanna et al., 2014)

1.1.2.1 Carbonatation en phase gazeuse (solide-gaz)

1.1.2.1.1 Mécanisme réactionnel

La carbonatation en phase gazeuse constitue la forme la plus basique de la carbonatation minérale. Elle a été d'abord étudiée par K Lackner *et al.* (1997). Elle se base sur l'adsorption du CO₂ menant à sa minéralisation lors de ses interactions avec les particules d'oxyde ou d'hydroxyde de cations bivalents (Montes-Hernandez *et al.*, 2012). L'augmentation de la température permet d'améliorer les résultats de carbonatation. Cependant, le processus présente une cinétique lente (Zevenhoven *et al.*, 2004). Il a été reporté que la réaction de carbonatation du CaO se déroulerait en deux principales étapes: une réaction chimique rapide à la surface, suivie par la formation d'une couche de produit limitant la diffusion du CO₂ (B Wang *et al.*, 2007b).

1.1.2.1.2 *Travaux sur la carbonatation en phase gazeuse*

Le procédé gaz-solide présente comme avantage la simplicité et la possibilité de recycler la chaleur produite durant la réaction. Les principaux travaux de carbonatation réalisés dans les conditions solide-gaz sont présentés au Tableau 1.2. El-Naas *et al.* (2015) ont pu obtenir de bons rendements de carbonatation avec l'utilisation des poussières de four à arc électrique. Un taux de 0,657 g CO₂/g éch a été obtenu après 3 h de réaction. Le procédé en question nécessite l'étape de séparation et concentration du CO₂ ainsi qu'une longue durée de réaction (3 h). Les meilleurs résultats de carbonatation en phase gazeuse ont été obtenus dans des conditions à hautes températures et/ou hautes pressions et/ou pendant une durée de réaction assez importante. Huijgen *et al.* (2003) et, plus récemment, Romanov *et al.* (2015) ont mentionné que la voie de carbonatation gaz-solide n'aurait pas le potentiel de devenir un procédé industriel viable.

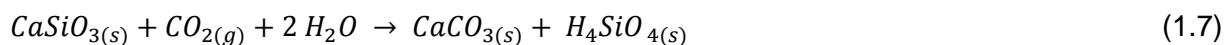
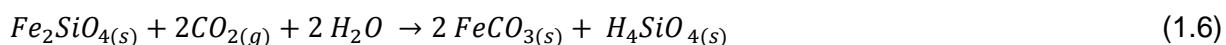
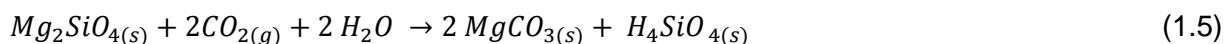
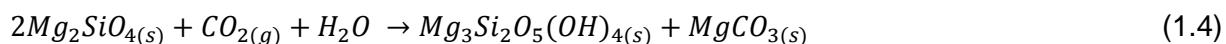
Tableau 1.2 Travaux réalisés en carbonatation solide-gaz

Référence	Type de procédé	Matière	Temps	T (°C)	Composition gaz	Pression (bar)	Débit gaz (mL/min)	Taille des particules (µm)	Résultats
El-Naas et al. (2015)	Mode continu Carbo. directe	Poussière d'aciérie	3 h	Amb.	100% CO ₂	3	1200	38-425	0,657 g CO ₂ /g éch
Dananjayan et al. (2015)	Mode discontinu Carbo. directe	Cendres volantes de charbon	1 h	Amb.	100% CO ₂	<10	-	-	0,026 g CO ₂ /g éch
Ibrahim et al. (2012)	Mode discontinu Carbo. directe	Ca(OH) ₂	-	30	100%CO ₂	1	-	-	Taux de carbonatation: 37,4%
Montes-Hernandez et al. (2012)	Mode continu Carbo. directe	Ca(OH) ₂	6 h	400	100% CO ₂	-	50	0,031	0,34 g CO ₂ /g éch
Montes-Hernandez et al. (2012)	Mode continu Carbo. directe	Ca(OH) ₂	-	30-1200	100% CO ₂	1,01	50	0,031	Taux de carbonatation: 94%
Montes-Hernandez et al. (2010)	Mode discontinu Carbo. directe	Ca(OH) ₂	-	30	100% CO ₂	20	-	-	Taux de carbonatation: 96,1%
Prigobbe et al. (2009)	Mode continu Carbo. directe	Résidu de traitement de l'air	-	400	10% CO ₂ , 90% Ar	1	10-40	-	Taux de carbonatation: 50%
Lin et al. (2008)	Mode continu Carbo. indirecte	Serpentine	-	325	90% CO ₂ , 10% Ar	-	-	-	Taux de carbonatation: 26%

1.1.2.2 Carbonatation en phase aqueuse (système gaz-solide-eau)

1.1.2.2.1 Présentation générale

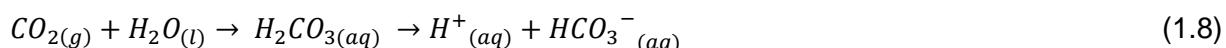
Il s'agit de l'alternative de carbonatation minérale la plus prometteuse (Sipilä *et al.*, 2008). De hauts degrés de carbonatation ont pu être obtenus suivant cette voie. Selon le ratio liquide/solide (L/S), on peut distinguer la carbonatation humide ($L/S < 1$) et la carbonatation en suspension aqueuse ($L/S > 2$) (Bhanage *et al.*, 2014). Les Équations 1.4 à 1.7 présentent des exemples de réactions de carbonatation des silicates de magnésium, calcium et fer en phase aqueuse (O'Connor *et al.*, 2001).



1.1.2.2.2 Mécanisme réactionnel

La réaction se produit dans un système gaz-solide-eau suivant les étapes suivantes (Huijgen *et al.*, 2006b):

1- Dissolution du CO_2 dans la phase aqueuse et dissociation en ions (bi)carbonates et H^+



avec $K_1 = ([HCO_3^-] [H^+]) / [H_2CO_3] = 10^{-6.4}$ à $25^\circ C$



avec $K_2 = ([\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+]) / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.3}$ à 25°C.

La solubilité du CO₂ revient à la quantité totale d'espèces carbonatées en solution:

$$\text{CO}_2 \text{ total} = [\text{CO}_2 \text{ (aq)}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1.10)$$

La dominance des espèces carbonatées dépend fortement du pH de la solution (Figure 1.3).

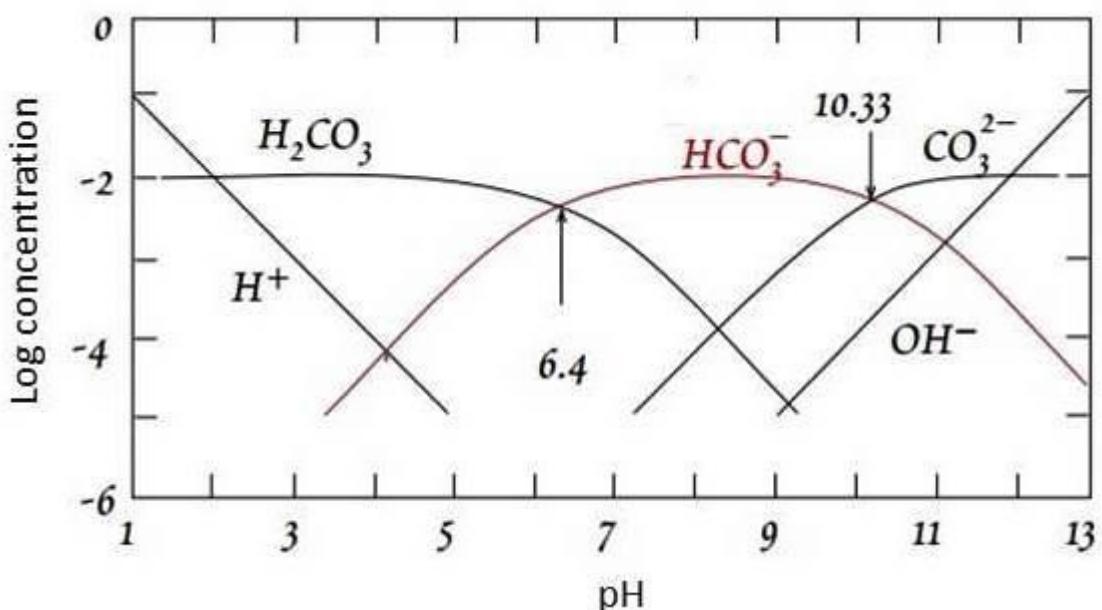


Figure 1.3 Diagramme de prédominance des espèces carbonatées dans l'eau en fonction du pH à 25°C $\sum \text{CO}_2 = 10^{-2}$ (Drever, 1988)

À pH < 4,4, l'espèce prédominante est le CO₂ (aq). Les concentrations en CO₂ et en ions HCO₃⁻ sont égales à pH = 6,4 (pH = pK₁). À pH = 10,33 (pH = pK₂), il y a une égalité de concentrations en ions bicarbonates et carbonates. Par ailleurs, à pH > 12,4 ; l'espèce pré-dominante est l'ion carbonate. La dissolution du CO₂ dans les systèmes aqueux a fait l'objet de plusieurs études. Des expériences dans des milieux CO₂-H₂O ont été réalisées dans de larges gammes de température et pression, afin d'évaluer la solubilité du CO₂. Dans la revue de Hangx (2005), les résultats ont démontré que l'augmentation de la pression à température et salinité constante, permettait d'augmenter la solubilité du CO₂. Ce constat est en accord avec la loi de Henry

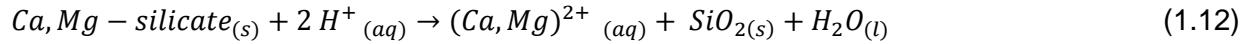
(Équation 11) qui établit une relation à l'équilibre entre la concentration d'un gaz dissous (C_i) dans un solvant et sa pression partielle P_i :

$$C_i = P_i \times K_h \quad (1.11)$$

K_h étant la constante de Henry dépendante de la nature du gaz, du liquide et de la température.

Duan *et al.* (2003) ont admis que la solubilité du CO₂ diminue graduellement avec la température. L'addition des sels (CaCl₂, MgCl₂) dans la solution cause la diminution de la solubilité du CO₂. Cela est dû au à la solubilisation du CaCl₂ ou MgCl₂, impliquant une diminution de la disponibilité des molécules d'eau pour dissoudre le CO₂ gazeux avec la présence d'ions (Ruckenstein *et al.*, 2002).

2- Lixiviation des ions bivalents à partir de la matrice minérale



En général, les procédés de dissolution des particules solides sont contrôlés par la diffusion à travers le film fluide entourant les particules, la diffusion à travers la couche du solide formée à la surface des particules, ou la réaction chimique à la surface des particules (Levenspiel, 1999). La vitesse globale du procédé est ainsi contrôlée par l'étape la plus lente. La température a, par ailleurs, un effet significatif sur la vitesse de dissolution des minéraux, représenté généralement par l'équation d'Arrhenius (Équation 1.13):

$$K = A_a \times \exp^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1.13)$$

K : constante de vitesse, A_a : facteur pré-exponentiel, E_a : énergie d'activation, R : constante universelle des gaz, T : Température absolue.

La dissolution des silicates peut être décrite selon deux modèles simplifiés: le modèle du cœur rétrécissant (pour les particules de taille constante) ou du grain rétrécissant (pour les particules dont la taille diminue au cours de la dissolution) (Figure 1.4) (Bonfils, 2012).

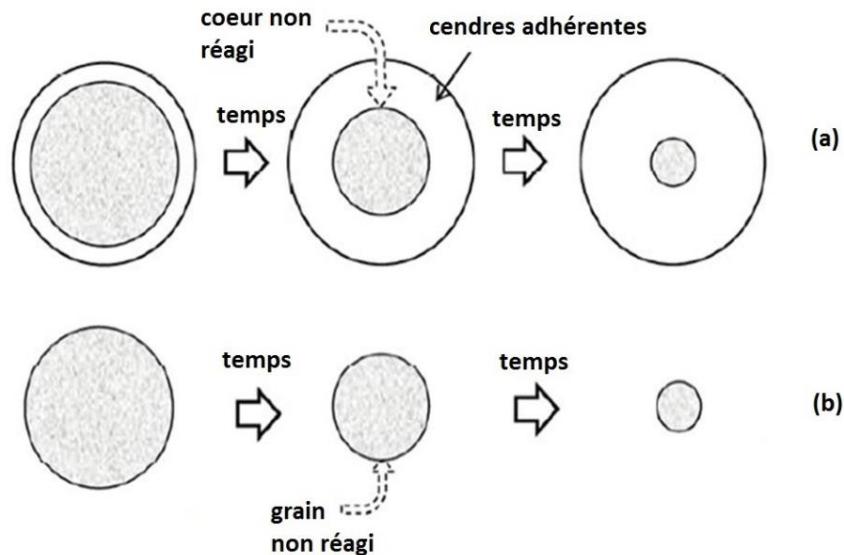
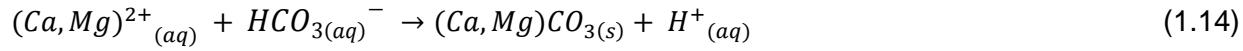


Figure 1.4 Schéma de réaction à cœur (a) et à grain (b) rétrécissant (Bonfils, 2012)

3- Précipitation des carbonates (nucléation et croissance du carbonate de Ca/Mg)



ou:



Le processus de précipitation d'un cristal à partir d'une solution aqueuse se compose de deux principales phases: la nucléation de germes cristallins à partir de la solution, suivie de leur croissance (Gautier, 2012). La précipitation démarre avec la formation d'un nucléus critique qui

nécessite un certain degré de sursaturation. Le mécanisme de croissance, quant à lui, est composé de deux étapes: la diffusion de l'unité de croissance vers la surface et l'intégration de l'unité de croissance à la surface du cristal. La calcite précipite sans difficulté à température ambiante. Les carbonates de calcium et de magnésium sont stables à des températures allant jusqu'à 300°C (Bonfils, 2012). Cependant, les métaux alcalins (Na^+ , K^+ , Li^+ , etc.) ne sont pas adaptés pour les procédés de minéralisation car leurs carbonates, stables thermodynamiquement, sont très solubles dans l'eau en comparaison aux carbonates alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}) (Lide, 2000).

Plusieurs travaux de carbonatation minérale ont été réalisés en phase aqueuse. Les recherches concernant les matériaux employés dans le cadre de cette étude seront exposées et discutées dans les sections ultérieures. Par ailleurs, certains travaux de carbonatation en phase aqueuse portant sur d'autres types de matériaux sont reportés à l'Annexe I.

1.1.3 Matériaux utilisés pour la carbonatation minérale

1.1.3.1 Choix des matériaux

Les matières premières utilisées pour la carbonatation minérale peuvent être des matières naturelles ou des matières résiduelles alcalines. Ces dernières représentent une source alternative de matériaux disponibles et réactifs pour la carbonatation minérale (Bobicki *et al.*, 2012). Le Tableau 1.3 présente les critères sur lesquels se base le choix des matières premières en carbonatation minérale.

Tableau 1.3 Critères de sélection des matériaux de la carbonatation minérale (Huijgen et al., 2005a)

Principal	Secondaire	Préférable
<ul style="list-style-type: none"> - Résidu sous forme solide. -Résidu de nature inorganique. -Résidu alcalin de pH > 8 (capable de réagir avec l'acide carbonique). -Résidu contenant du calcium et/ou du magnésium non carbonaté, sous forme disponible (afin de former des carbonates stables). 	<ul style="list-style-type: none"> -Bonne capacité de séquestration du CO₂ par unité de masse. -Disponibilité du résidu en quantité suffisante dans la zone géographique des industries. 	<ul style="list-style-type: none"> -Valorisation du produit de carbonatation (application dans la construction par exemple). -Diminution de la lixiviation des composants potentiellement dangereux suite à la carbonatation.

1.1.3.2 Matières naturelles

Plusieurs silicates de magnésium et de calcium ont été étudiés dans la carbonatation minérale (wollastonite, serpentine, olivine, etc.). Le potentiel de carbonatation et les réactivités de différents groupes de minéraux naturels sont rapportés dans le Tableau 1.4. Le choix du matériel se base essentiellement sur un faible ratio RCO₂ et des RX et εA élevées dans le but de maximiser le rendement tout en limitant les quantités de solide requises. La wollastonite (CaSiO₃) est parmi les silicates de calcium les plus étudiés. Malgré la bonne réactivité de la wollastonite, la faible occurrence d'importants gisements limite son potentiel pour la séquestration du CO₂.

Tableau 1.4 Potentiel de carbonatation et réactivité des minéraux (O'Connor et al., 2005a)

Roche/groupe minéral	Minéral	Formule	Concentration (% p/p)			RCO ₂	ξA (%)	R _x (%)
			Ca	Fe	Mg			
Feldspath	Anorthite (An)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	10,3	3,1	4,8	4,4	23	9
Serpentine	Antigorite (Ant)	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	<0,1	2,4	24,6	2,1	47	92
Pyroxène	Augite (Aug)	CaMgSi ₂ O ₆₊ (Fe,Al)	15,6	9,6	6,9	2,7	37	33
Basalte	An, Aug, Mt, Ol		6,7	6,7	4,3	4,9	37	15
Olivine (Ol)	Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	0,6	44,3	0,3	2,8	36	66
Olivine (Ol)	Forsterite	Mg ₂ SiO ₄	0,1	6,1	27,9	1,8	46	81
Serpentine	Lizardite	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0,3	1,5	20,7	2,5	39	40
Oxyde	Magnétite (Mt)	Fe ₃ O ₄	0,6	21,9	0,3	5,5	18	8
Ultramafique	Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	2,2	9,2	15,7	2,8	36	15
Ultramafique	Wollastonite	CaSiO ₃	31,6	0,5	0,3	2,8	36	82

R_x: (XCO₂/ξA (1-XCO₂).

XCO₂: Concentration CO₂ dans le produit solide en % massique.

ξA: % de gain massique assurant 100% de conversion des cations disponibles en carbonates.

RCO₂: Ratio massique du minéral nécessaire pour carbonater une unité de masse de CO₂.

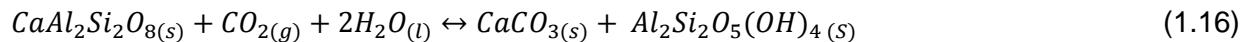
R_x: Efficacité de la réaction. % de la conversion stochiométrique de Ca²⁺, Fe²⁺ et Mg²⁺ présents dans les silicates en carbonate.

Les feldspaths représentent une source de calcium des plus abondantes dans la croûte terrestre (Munz et al., 2012). La famille des feldspaths est divisée en deux groupes: les feldspaths alcalins et les feldspaths plagioclases. Dans le cas des feldspaths plagioclases, on parle de solution solide due à la composition variable de ces minéraux entre deux pôles purs: l'albite, NaAlSi₃O₈, (pôle sodique) et l'anorthite, CaAl₂Si₂O₈, (pôle calcique).

Les travaux effectués sur les feldspaths plagioclases ont porté essentiellement sur le mécanisme et la cinétique de dissolution (Tableau 1.7). Cette cinétique est dépendante du pH, de la température et de la pression du CO₂ (Helgeson et al., 1984, Munz et al., 2012). La vitesse de dissolution des feldspaths est gouvernée par la diffusion des cations à travers la couche lixiviée de surface (Luce et al., 1972, Paces, 1973).

La dissolution de l'anorthite (partie calcique des feldspaths plagioclases), consiste en: (i) un échange Ca²⁺-proton suivi par (ii) un échange Al³⁺-proton, puis (iii) le clivage des ponts Si-O (Marini, 2006, Oelkers et al., 2001).

Il a été reporté que la réaction de carbonatation globale de l'anorthite (Équation 1.16) consiste en une dissolution de la matière minérale couplée à des réactions de précipitation (de carbonates de calcium et de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (Munz *et al.*, 2012).



Par ailleurs, il existe un important complexe anorthositique (de 450 Km²) situé dans la région de Charlevoix au Québec (Morisset *et al.*, 2009). Dans cette zone, les anorthosites constituent les roches mères de l'ilménite (FeTiO_3). Au total, il existe 8 mines d'ilménite dans la région à savoir : Bignell, Coulomb Est et Ouest, Générale Électrique, Séminaire, Furnace, Bouchard et Glen (Morisset *et al.*, 2008). Il a été reporté que 80 millions de tonnes d'ilménite ont été extraites (Gravity West Mining Corporation, 2008). Les composés anorthositiques n'ont pas été exploités, leur emploi en carbonatation minérale dans la région du Québec serait ainsi intéressant.

1.1.3.3 Résidus industriels

Les résidus industriels nécessitent un degré moins important d'un point de vue pré-traitement et énergie à fournir, pour les faire réagir en carbonatation minérale (pour la même teneur initiale en oxyde de calcium ou magnésium) par rapport aux minéraux naturels (Huijgen *et al.*, 2007). Ces résidus solides semblent particulièrement intéressants pour les applications localisées (par l'industrie productrice des déchets ou dans les zones environnantes) (Huijgen *et al.*, 2007).

Sanna *et al.* (2012) mentionnent que les déchets de nature minérale présentent un potentiel de carbonatation de 1 Mt CO₂/an au Royaume-Uni, en considérant les matériaux non recyclés et actuellement enfouis. Aux États-Unis, le potentiel des résidus industriels alcalins pour la séquestration du CO₂ a été estimé à 7,6 Mt CO₂/an (Kirchofer *et al.*, 2013). Les types de déchets alcalins solides mis en évidence dans la littérature pour la carbonatation minérale sont présentés au Tableau 1.5 (Pan *et al.*, 2012).

Tableau 1.5 Exemples de déchets alcalins répertoriés dans la littérature (Pan et al., 2012)

Type de déchets alcalins	Exemple	Référence
Scories	<ul style="list-style-type: none"> - Scories d'acier - Scories de charbon - Scories de hauts fourneaux 	<ul style="list-style-type: none"> (Huijgen et al., 2005b) (Bonenfant et al., 2008) (Eloneva et al., 2008) (Kodama et al., 2008) (R Baciocchi et al., 2009b) (Bonenfant et al., 2008) (K Lackner et al., 1995) (K Lackner et al., 1995) (Huijgen et al., 2006b) (EE Chang et al., 2011a)
Résidus de contrôle de la pollution d'air	<ul style="list-style-type: none"> - Déchets solides d'incinérateurs - Résidus de contrôle de la pollution de l'air - Poussière de cyclone 	<ul style="list-style-type: none"> (Costa et al., 2007) (R Baciocchi et al., 2009b) (Montes-Hernandez et al., 2009) (Nyambura et al., 2011) (Cappai et al., 2012)
Cendres volantes	<ul style="list-style-type: none"> - Cendres volantes des résidus solides d'incinérateurs - Cendres volantes de charbon - Cendres de l'huile de schiste 	<ul style="list-style-type: none"> (Gonen et al., 2007) (Uibu et al., 2009) (Q Wang et al., 2010) (Bhanage et al., 2014)
Déchets de ciment	<ul style="list-style-type: none"> - Poussière de four à ciment - Déchets de construction et de démolition - Déchets de béton - Mélange de ciment de laitiers hydrauliques 	<ul style="list-style-type: none"> (Kuosa, 2012) (Huntzinger et al., 2009)
Déchets des procédés miniers et métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> - Résidus d'amiante - Résidus de nickel - Boues rouges (bauxite) 	<ul style="list-style-type: none"> (Khaitan et al., 2009) (Yadav et al., 2010)
Cendres d'incinérateur	<ul style="list-style-type: none"> - Cendres d'incinération des boues d'épuration - Cendres d'incinération des boues de papier 	(Gunning et al., 2010)
Déchets d'usine de papier	<ul style="list-style-type: none"> - Déchets de l'usine de papier - Boues de chaux 	<ul style="list-style-type: none"> (Bird et al., 2008) (Perez-Lopez et al., 2008)

1.1.3.3.1 *Béton et produits cimentaires*

Les résidus de béton représentent 40% du matériel obtenu à partir des activités de construction et de démolition (De Belie *et al.*, 2007a). Ils sont généralement récupérés à partir du démantèlement des bâtiments, des chaussées et autres structures mélangés avec d'autres types de déchets. Turley (2002) a estimé la production annuelle (mondiale) des résidus de béton à 200 Mt. Il a été reporté que 50 à 60% des déchets de béton sont recyclés et que le reste serait enfouis (Turley, 2002, Wilburn *et al.*, 1998). Par ailleurs, la production annuelle de béton de démolition est en croissance et pourrait atteindre 300 à 400 Mt en 2040 (Gokce *et al.*, 2011). Au Québec, le secteur de la construction, de la rénovation et de la démolition a généré 4,57 Mt de débris et de matériaux résiduels en 2008 (Recyc-Québec, 2009). Cela représente une grande partie des matières résiduelles à savoir 35%.

En terme de volume, un mélange frais de béton contient en moyenne 6-16% de ciment, 12-20% d'eau, 20-30% agrégats fins et 40-55% d'agrégats grossiers (Domone *et al.*, 2010). Le ciment représente un composant essentiel du béton, qui assure après hydratation la liaison des agrégats permettant de former un ensemble monolithique solide (Domone *et al.*, 2010). Les phases cimentaires hydratées sont principalement des silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de la portlandite (Ca(OH)_2). Ces phases sont susceptibles de réagir avec le CO_2 dissous (Thouvenot *et al.*, 2013). On note aussi la présence d'autres phases comme les alumates de calcium hydratées (ettringite : $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O})$) (Shetty, 2005).

Le phénomène de carbonatation affecte communément le béton entraînant des effets néfastes dans sa structure (friabilité et corrosion pour les bétons armés). Le mécanisme de la carbonatation naturelle du béton se base sur la diffusion du CO_2 atmosphérique, sa dissolution en acide carbonique induisant une diminution du pH et la solvatation des ions calcium à partir de la phase solide (Bertos *et al.*, 2004). Les produits de la carbonatation (principalement CaCO_3) précipitent par la suite dans l'espace poreux (Bertos *et al.*, 2004).

1.1.3.3.2 *Scories d'aciérie*

Les scories d'aciérie sont des sous-produits obtenus lors de la séparation de l'acier fondu des impuretés dans les fours sidérurgiques. Elles sont produites à différentes étapes du procédé de fabrication de l'acier par la réaction des impuretés avec la chaux. Il existe différents types de scories selon le procédé (scories du haut fourneau, scories du four convertisseur à oxygène, scories du four à arc électrique, scories du four en poche). Il s'agit d'un complexe de silicates et d'oxydes de calcium, de fer, d'aluminium, de magnésium et de manganèse (essentiellement:

des silicates di-calcium, ferrite di-calcium et la wustite) (Bonenfant *et al.*, 2008, Huijgen *et al.*, 2003). Ce type de matière est particulièrement intéressant en carbonatation minérale vu sa forte teneur en calcium (Doucet, 2010).

La production de l'acier brut dans le monde est évaluée à 1,58 Mt en 2013 (R Baciocchi *et al.*, 2015b) avec des quantités importantes de scories générées, d'environ 10 à 15% par masse d'acier produit (Proctor *et al.*, 2000). En moyenne, une aciéries émet 1,8 tonnes de CO₂ par tonne d'acier produit (Worldsteel association, 2014). Il a été reporté que l'industrie du fer et de l'acier est responsable d'environ 6,7% des émissions mondiales du CO₂ (Worldsteel association, 2014).

1.1.4 Synthèse des travaux sur la carbonatation en phase aqueuse

1.1.4.1 Feldspaths plagioclases

Le Tableau 1.6 reprend les travaux réalisés avec les feldspaths plagioclases (majoritairement avec l'anorthite). Plusieurs travaux s'intéressent à la cinétique de dissolution. La principale étude qui concerne la carbonatation minérale des feldspaths plagioclases est celle de Munz *et al.* (2012). Après réaction de l'anorthosite (contenant entre 67 et 73% d'anorthite), il y a eu obtention d'un mélange d'hydroxydes d'aluminium (probablement de la gibbsite), des composés argileux et de la calcite. Ces travaux ont démontré la possibilité de précipiter des carbonates de calcium (24,5% massique du matériel final) selon un procédé en mode discontinu.

Tableau 1.6 Travaux sur les feldspaths plagioclases (anorthite)

Référence	Type de procédé	Temps	T (°C)	Composition gaz	Pression (bar)	Densité de pulpe (%)	Débit gaz	Taille des particules (µm)	Résultats	Autres
Munz <i>et al.</i> (2012)	Mode discontinu	72 h	250	100% CO ₂	100	10	-	-	CaCO ₃ : 24,5% p/p	Anorthosite (composition en anorthite: 67-73%)
Hangx <i>et al.</i> (2009)	Mode discontinu	-	200-300	100% CO ₂	4-150	10	-	25	-	-
Berg <i>et al.</i> (2000)	Mode continu	6 à 7 semaines	25	CO ₂ +N ₂	0,098	-	2,5 mL/h	30-70	-	Procédé de dissolution
Utsunomiya <i>et al.</i> (1999)	Mode Discontinu	10 min	150	100% CO ₂	0,49	-	-	25	-	Procédé de dissolution, Ajout de l'acétate de sodium

1.1.4.2 Béton et matériaux cimentaires

Le Tableau 1.7 résume les principaux travaux réalisés sur la carbonatation du béton et des matériaux cimentaires.

Plusieurs études concernent l'utilisation de la carbonatation minérale comme procédé de cure pour les blocs de bétons préfabriqués. Il s'agit du durcissement du ciment Portland grâce à l'exposition du mortier de ciment à un flux de CO₂. Cela permet d'accélérer le durcissement de la pâte, et d'avoir un produit beaucoup plus résistant comparé à la cure conventionnelle du béton préfabriqué par autoclavage (Chun *et al.*, 2007). La carbonatation augmente la dureté des surfaces, la force et la durabilité des produits à base de ciment en affinant les pores de la matrice de la pâte de ciment (Chun *et al.*, 2007). Cela revient surtout à l'appauvrissement en hydroxyde de calcium représentant une phase réactive en carbonatation minérale et la formation de carbonates (Kashef-Haghghi *et al.*, 2009, Teramura *et al.*, 2000).

D'un autre côté, l'utilisation des déchets de ciment issus du procédé de recyclage du béton de démolition en carbonatation minérale présente également un potentiel considérable. Cette option a suscité l'intérêt de quelques équipes de recherche à savoir : Katsuyama *et al.* (2005), Mun *et al.* (2013) et Shuto *et al.* (2015). Par ailleurs, ces travaux emploient des procédés indirects, utilisent des additifs et des conditions opératoires nécessitant d'importants apports énergétiques.

Tableau 1.7 Travaux de carbonatation avec du béton/matières cimentaire

Référence	Type de procédé	Matière	Temps	T (°C)	Composition gaz	Pression (bar)	Ratio L/S	Débit gaz	Résultats	Remarques
Shuto <i>et al.</i> (2015)	Mode discontinu Carbo. indirecte	Déchets de ciment	Extraction Ca: 40 min Précipitation CaCO ₃ : 30 min	Amb.	100% CO ₂	-	-	-	-Extraction 50 % Ca -Pureté des carbonates > 94%	Absorption du CO ₂ dans NaOH
Shao <i>et al.</i> (2014)	Mode discontinu Carbo. directe	Pâte de ciment (13-15% en masse de calcaire)	2 h	Amb.	99,5% CO ₂	1,5	0,36	-	Absorption: 12% par masse de ciment sec	Cure du béton
Mun <i>et al.</i> (2013)	Mode discontinu Carbo. indir.	Déchets de ciment	Extraction Ca: 1 h Préc. CaCO ₃ : 1 h	Amb.	100% CO ₂	Amb.	10	Préc. 1,5 mL/m in	0,06 g CO ₂ /g ciment	Extraction calcium avec 0,1% et 0,1 M acide acétique
Ułasz-Bocheńczyk <i>et al.</i> (2011)	Mode discontinu Carbo. directe	Ciment	14 jours	20-25	100% CO ₂	9 à 10	-	-	Absorption: 30,6 g CO ₂ /100 g ciment	Humidité relative: 40%
Gunning <i>et al.</i> (2010)	Mode discontinu Carbo. directe	Ciment	72 h	25	100% CO ₂	80	0,26	-	Absorption CO ₂ : 30% par masse d'échantillon	Humidité relative: 75%
Kashef-Haghghi <i>et al.</i> (2009)	Mode continu Carbo. directe	Béton en cours de fabrication	Hydratation Béton: 180 min Carbo.: 16 min	Hydratat. béton: 25 Carbo.: 20	20% CO ₂ , 40% N ₂	0,2 (Pression CO ₂)	-	1,17 L/min	Taux carbo: 18%	Cure du béton
Huntzinger <i>et al.</i> (2009)	Mode discontinu Carbo. directe	Poussières four à ciment	8 h	Amb.	5 à 15% CO ₂	Amb.	0,3	-	Taux carbo. : 75-80%	-
Shao <i>et al.</i> (2006b)	Mode discontinu Carbo. directe	Béton	2 h	Amb.	100% CO ₂	5	0,15	-	Absorption CO ₂ de à 9%-16% par masse ciment	Cure du béton
Stolaroff <i>et al.</i> (2005)	Extraction CO ₂	Déchets de béton (74 µm < p < 300 µm)	10 h	Amb.	-	-	-	-	Extraction de >50 mg Ca/g béton	Test d'extraction du calcium
Katsuyama <i>et al.</i> (2005)	Mode discontinu Carbo. indirecte	Déchets de ciment	Extraction: 0-120 min Précipitation: 0-30 min	50 30	100% CO ₂ 100% CO ₂	30 1	Ratio S/L: 0,29- 2,9	-	Pureté CaCO ₃ : >98%	-
Short <i>et al.</i> (2001)	Mode discontinu Carbo. directe	Pâte de ciment	24 h	60	100% CO ₂	93	0,6	-	Taux carbo.: 16,2%	-
Teramura <i>et al.</i> (2000)	Mode discontinu Carbo. directe	Déchets de ciment	0,8 à 100 h	20	0,03 à 100% CO ₂	1 à 4	0,25 à 0,5	-	Taux carbo.: 1,6 à 16,5%	Cure du béton

1.1.4.3 Scories d'aciérie

Le Tableau 1.8 présente les principaux travaux de carbonatation réalisés avec les scories.

Plusieurs équipes se sont intéressées à l'étude des effets des paramètres opératoires en vue d'améliorer le rendement réactionnel (EE Chang *et al.*, 2011a, Huijgen *et al.*, 2005b, Kodama *et al.*, 2008, Arshe Said *et al.*, 2013). D'autres équipes se sont focalisées sur l'efficacité de la lixiviation du calcium dans un but ultérieur de produire des carbonates de calcium purs. C'est le cas pour Teir *et al.* (2007) ,Bao *et al.* (2010) et Doucet (2010).

Teir *et al.* (2007) ont étudié l'extraction du calcium à partir de scories de haut fourneau avec de l'acide acétique. Le procédé a permis de séparer le silicium lixivié mais des efforts doivent encore être faits pour obtenir des carbonates de calcium d'une plus grande pureté. Bao *et al.* (2010) ont travaillé sur l'extraction du calcium avec de l'acide organique (tributyl phosphate) et de l'acide acétique et ont pu extraire sélectivement le calcium.

Doucet (2010) a utilisé l'acide nitrique comme solvant pour l'extraction du calcium à partir de différents types de scories. Il a été rapporté que les échantillons présentent des comportements différents à la lixiviation (comme la quantité de chaleur générée lors de la dissolution des matières, leur pouvoir tampon, le taux et la vitesse de l'extraction du calcium à partir des scories et la composition minéralogique des résidus non dissous). Cela est rapporté essentiellement à leur différence d'un point de vue minéralogique. Santos *et al.* (2014) se sont focalisés sur l'amélioration de l'extraction du calcium en utilisant le chlorure de magnésium ($MgCl_2$) comme additif. Cependant, il a été rapporté que la lixiviation des scories présentait un maximum ne dépassant pas les 35% due à des contraintes minéralogiques et microstructurales.

Les résidus carbonatés de scories (après réaction) font également l'objet de plusieurs études (Ko *et al.*, 2015, Pang *et al.*, 2015, Salman *et al.*, 2015) visant leur utilisation pour substituer des matériaux cimentaires. Il a été démontré que les mortiers contenant des scories à haut degré de carbonatation présentent une meilleure résistance mécanique (Pang *et al.*, 2015).

Tableau 1.8 Travaux de carbonatation minérale avec des scories d'aciérie

Référence	Procédé	Matière	Temps	T (°C)	Composition gaz	Pression (bar)	Ratio L/S	Débit gaz	Taille particules (µm)	Résultats	Autres
Bodor <i>et al.</i> (2015)	Mode discontinu Carbo. directe (humide)	Scories BOF	2 h	90	100% CO ₂	20	4	-	< 80	0,16 g CO ₂ / g éch	-
R Baciocchi <i>et al.</i> (2015a)	Mode discontinu Carbo. directe (aqueuse)	Scories EAF	24 h	100	100% CO ₂	10	5	-	-	0,28 g CO ₂ / g éch	-
R Baciocchi <i>et al.</i> (2015a)	Mode discontinu Carbo. directe (humide)	Scories EAF	24 h	50	100% CO ₂	10	0,32	-	-	0,18 g CO ₂ / g éch	-
Dri <i>et al.</i> (2014)	Mode continu Carbo. directe (aqueuse)	Scories d'aciérie	Disso: 3 h Préc.: 1 h	Disso.: 50 Préc.: 65	100% CO ₂ ((NH ₄) ₂ CO ₃)	-	6,6	-	75-150	Taux carbo.: 79%	Ajout NH ₄ SO ₄ et NH ₄ OH
Mun <i>et al.</i> (2013)	Mode continu Carbo. indir. (aqueuse)	Scories BOF	Disso.: 1 h Préc.: 1 h	Amb.	100% CO ₂	-	-	1,5 mL/ min	-	0,09 g CO ₂ / g éch	Disso.: EDTA (0,1% p/p) Préc.: NaOH (1 M)
Arshe Said <i>et al.</i> (2013)	Mode continu Carbo. indir. (aqueuse)	Scories d'aciérie	Disso.: 1 h	30	100% CO ₂	-	5	1 L/ min	74-125	Taux carbo.: 73%	Disso.: (NH ₄ Cl, NH ₄ NO ₃ , CH ₃ COONH ₄)
EE Chang <i>et al.</i> (2012)	Mode continu Carbo. directe (aqueuse)	Scories BOF	30 min	65	100% CO ₂	Atm.	20	2,5 L /min	-	Conv. Ca: 93,5%	Réacteur rotatif à lit fixe
Li <i>et al.</i> (2012)	Mode continu Carbo. indir. (aqueuse)	Scories d'aciérie	Disso.: 2 h	Amb.	100% CO ₂	15	20	0,5 L /min	-	0,08 g CO ₂ / g éch	-
EE Chang <i>et al.</i> (2011a)	Mode discontinu Carbo. directe (aqueuse)	Laitier hydraul. Mixte	1 h	160	100% CO ₂	48,2	10	-	< 44	Conv. Ca: 68%	Réacteur: autoclave
Sun <i>et al.</i> (2011)	Mode discontinu Carbo. directe (aqueuse)	Scories d'aciérie	Disso.: 120 min Préc.: 60 min	Disso.: 60 Préc.: 60	100% CO ₂	10	10	-	38-250	0,21 g CO ₂ / g éch CaCO ₃ : 96%	Lixiviation avec NH ₄ Cl
Uibu <i>et al.</i> (2011)	Mode continu Carbo. indir. (aqueuse)	Scories EAF	Disso.: 65 min Carbo. : 37 min	Amb.	15% CO ₂	Atm.	10	50 L/ min	< 100	EAF 1: 0,09 g CO ₂ / g éch	-
Renato Baciocchi <i>et</i> <i>al.</i> (2010)	Mode discontinu Carbo. directe (humide)	Scories de four à poche	1h	Amb.	100% CO ₂	3	0,6	-	< 125	0,18 g CO ₂ / g éch	-
R Baciocchi <i>et al.</i> (2009a)	Mode discontinu Carbo. directe (humide)	Scories EAF	2h	50	100% CO ₂	3	0,4	-	<105	0,13 g CO ₂ / g éch	-
Bonenfant <i>et al.</i> (2008)	Mode discontinu Carbo. directe (aqueuse)	Scories EAF	Disso. : 24 h Carbo : 24 h	Amb.	15% CO ₂	1	10	-	-	0,02 g CO ₂ / g éch	-
Huijgen <i>et al.</i> (2005b)	Mode discontinu Carbo. directe (aqueuse)	Scories d'aciérie	30 min	100	100% CO ₂	19	10	-	<38	Conv. du calcium: 74%	Ratio L/S testé: entre 2-20

1.1.5 Influence des paramètres opératoires et verrous technologiques

Les paramètres opérationnels étudiés dans les travaux antérieurs sont: la température, la pression du gaz, la concentration de la suspension et la taille des particules. L'augmentation de la température aurait un effet positif sur le rendement réactionnel de la carbonatation minérale. On relève à partir de l'étude de Munz *et al.* (2012) que l'augmentation de la température améliore le taux de conversion en carbonates pour les échantillons d'anorthosite étudiés. De même, les travaux de E. E. Chang *et al.* (2011c) ont démontré un accroissement du taux de conversion du calcium avec l'augmentation de la température de 40 à 160 °C. Huijgen *et al.* (2006c) ont affirmé l'amélioration de la dissolution de la wollastonite avec la hausse de la température. Cela s'expliquerait par la loi d'Arrhénius qui met en avant l'accélération de la vitesse de dissolution avec la température. Par ailleurs, comme mentionné dans les travaux de Huijgen *et al.* (2006c), la température (à partir d'un certain seuil) peut avoir un effet négatif sur la dissolution du CO₂ dans la phase aqueuse et, ainsi, sur le rendement de la réaction totale.

La pression du CO₂ représente également un facteur important. Par exemple, l'étude de Kashef-Haghghi *et al.* (2009) portant sur la carbonatation du béton (procédé de cure) a démontré que la réaction est lente à faible pression. Elle implique surtout la carbonatation des phases facilement dissoutes comme les oxydes de calcium (CaO). Tandis que l'application d'une plus grande pression permet d'améliorer l'efficacité en permettant la carbonatation des ions calcium plus étroitement liés comme ceux provenant des silicates de calcium. Dans les travaux de Katsuyama *et al.* (2005), le procédé de carbonatation des résidus de ciment emploie une étape d'extraction du calcium sous haute pression de CO₂. L'augmentation de la pression du CO₂ permettrait ainsi de faciliter l'extraction du calcium réactif en carbonatation (avec l'acidification du milieu).

Concernant la concentration de la suspension, EE Chang *et al.* (2011a) ont trouvé qu'au-dessus du ratio L/S de 10 : 1, il n'y a plus d'amélioration de la conversion en carbonates. Cela a été attribué à la présence excessive d'eau qui formerait une barrière pour le transfert de masse, diminuant la force ionique et donc la vitesse de dissolution des ions calcium. Huijgen *et al.* (2005b) ont montré qu'il y a une amélioration de la conversion du calcium en carbonates avec la diminution du ratio L/S (de 20 : 1 à 4 :1).

D'un autre côté, Arshe Said *et al.* (2013) ont mis en avant le fait que la diminution de la concentration du milieu jusqu'à 5 g/L (L/S : 200) permet d'obtenir la meilleure efficacité d'extraction du calcium (l'extraction a été réalisée avec une solution aqueuse de sels d'ammonium).

La taille des particules constitue aussi un élément important par rapport à l'efficacité de la carbonatation minérale. Dans l'étude de Huijgen *et al.* (2005b) portant sur les scories, les particules les plus fines (< 38 µm) ont permis d'obtenir les meilleurs degrés de carbonatation. De la même manière, Kodama *et al.* (2008) ont démontré qu'il y a une amélioration du taux de lixiviation et de conversion en carbonates reliée à la diminution de la taille des particules. Ces observations sont corrélées au fait que l'efficacité de lixiviation des ions calcium augmente avec l'accroissement de la surface spécifique des particules vu l'amélioration de la vitesse de transfert de masse (Arshe Said *et al.*, 2013).

Par ailleurs, plusieurs travaux ont employé des procédés de carbonatation minérale indirects. C'est le cas du procédé multi-étapes étudié par Shuto *et al.* (2015) (pour les résidus de béton). Il s'agit d'un procédé employant des additifs chimiques. Cela consiste en une extraction du calcium avec l'acide nitrique, puis l'absorption du CO₂ avec une solution alcaline (NaOH), suivie par la mise en contact du calcium et du CO₂ absorbé pour la précipitation du CaCO₃. Dans la dernière étape, un procédé d'électrodialyse est appliqué pour la régénération de l'acide nitrique et de la solution alcaline. Certes ce procédé serait efficace d'un point de vue séquestration du CO₂ et production de CaCO₃ d'une pureté > 97%. Cependant, son coût a été estimé à 260 \$ US/t CO₂ enlevé.

Chiang *et al.* (2014) ont, quant à eux, étudié la carbonatation des scories BFS (Blast Furnace) en deux étapes: une extraction du calcium par un acide organique, puis la précipitation des lixiviats en CaCO₃. Ce procédé permet de produire des phases zéolithiques (tobermorite, sodalite, lazurite, et analcime) à valeur ajoutée. Mun *et al.* (2013) ont aussi employé un procédé indirect avec une utilisation de réactifs chimiques pour la carbonatation des scories de four à oxygène (BOF) et des déchets de ciment. Arshe Said *et al.* (2013) ont par ailleurs obtenu une efficacité de carbonatation de scories de 73% suivant un procédé à deux étapes employant du sel d'ammonium (NH₃Cl, NH₄NO₃, CH₃COONH₄). Dri *et al.* (2014) ont également acquis une considérable efficacité de carbonatation (79%) avec l'emploi d'un procédé indirect et l'ajout NH₄HSO₄ et NH₄OH.

L'emploi de procédés indirects et l'utilisation des additifs chimiques permettent ainsi d'améliorer les rendements réactionnels dans le cas des différents résidus. Cependant, les procédés seraient plus énergivores et l'emploi de ces réactifs présente un certain coût et nécessite également un recyclage qui ne peut pas toujours être envisageable.

D'un autre côté, Pasquier *et al.* (2014a) ont démontré la possibilité d'obtenir de bons rendements d'enlèvement du CO₂ (0,55 g CO₂/g éch) en utilisant des silicates de magnésium

(serpentine) suivant un procédé à basse pression, à température ambiante, sans ajout de réactifs chimiques et en utilisant un mélange de gaz (simulant la composition d'un effluent gazeux industriel). Il serait ainsi intéressant de compléter ces études en cherchant à mettre en œuvre des procédés directs, dans des conditions opératoires modérées avec des résidus calciques

Concernant la limitation du déroulement de la réaction de carbonatation minérale, les travaux de Huijgen *et al.* (2005b) avec les scories ont mis en évidence le fait que la diffusion du calcium à travers la matrice solide constituait l'étape limitante. Cela a été attribué au développement d'une zone silicatée dépourvue de calcium et la formation d'une couche de calcite précipitée à la surface des grains. Les études de Béarat *et al.* (2006), Assima *et al.* (2014) et Pasquier *et al.* (2014b) portant sur l'utilisation de l'olivine et les résidus miniers de serpentine ont démontré la même limitation de la diffusion des éléments réactifs. En effet, les couches de passivation dues à la formation de gel de silice et à la précipitation des hydroxydes de Fer (III) à la surface du grain inhibent la réaction de carbonatation. Dans l'étude de Béarat *et al.* (2006) l'augmentation de la vitesse d'agitation à 1 500 rpm a permis d'améliorer le rendement réactionnel en favorisant l'abrasion des particules formant la couche de passivation. Lors des travaux de Santos *et al.* (2013a), l'application des ultrasons intégrés au procédé de la carbonatation minérale des scories a permis l'amélioration du rendement réactionnel par rapport à l'agitation mécanique conventionnelle (de 61 à 73%).

Ainsi, comme reporté dans la revue de Sanna *et al.* (2014), dans la plupart des travaux en phase aqueuse, la dissolution de la phase minérale solide a été identifiée comme l'étape limitante en carbonatation minérale.

1.1.6 Considérations énergétiques

L'équipe de l'Albany Research Center a présenté dans son étude, la demande en énergie et l'économie du procédé de carbonatation avec des résidus naturels magnésiens (O'Connor *et al.*, 2001). Il en ressort que l'étape la plus coûteuse en terme d'énergie est le pré-traitement, notamment le pré-traitement thermique et mécanique (broyage). En effet, ces méthodologies influencent dramatiquement l'économie du procédé et la quantité de CO₂ réellement séquestrée. Les coûts estimés à partir de cette étude étaient entre 89 et 191 \$US/t CO₂ séquestré. Par ailleurs, ces études n'ont pas pris en considération les coûts énergétiques reliés à la concentration du CO₂.

Huijgen *et al.* (2006b) ont mis en évidence que les étapes de broyage et de compression du gaz sont les plus demandantes en énergie. Le broyage diminuerait l'efficacité de séquestration du CO₂ de 15% et la compression du CO₂ de 7% (de la quantité du CO₂ séquestré). L'efficacité énergétique maximale de séquestration du CO₂ avec la wollastonite (L/S : 5, 200°C, pression 20 bar (100% CO₂), taille moyenne de particules < 38 µm, 15 min de réaction) a ainsi été estimée à 75% (Huijgen *et al.*, 2006b).

Yamasaki *et al.* (2006) ont réalisé une étude énergétique sur le procédé de la séquestration du CO₂ avec des déchets de ciment provenant du recyclage du béton. Le procédé inclue 2 étapes : une étape d'extraction du calcium sous haute pression (30 bar de CO₂ pur durant 120 minutes) et une étape de précipitation des carbonates à basse pression (0,1 bar de CO₂ pur pendant 30 minutes). L'étude réalisée a démontré que la compression du gaz est responsable de 53% de la demande énergétique du procédé (avec 223 kWh/kWh/t CO₂ traité, correspondant à 19,9 \$US/t CO₂ traité). Le broyage, quant à lui, est responsable de 25% de la consommation énergétique du procédé (104 kWh/t CO₂ traité, correspondant à 9,3 \$US/t CO₂ traité) et la concentration du CO₂ de 21,14% de l'énergie totale (89 kWh/t CO₂ traité, correspondant à 7,9 \$US/t CO₂ traité).

Stolaroff *et al.* (2005) ont, quant à eux, proposé dans leur étude l'utilisation des déchets de béton dans un procédé de carbonatation minérale du CO₂ atmosphérique avec un système de percolation du CO₂ à travers les matières réactives disposées dans des bassins de 0,5 hectares. Une estimation approximative du procédé est de 8 \$/t CO₂. Il faut noter que dans cette étude, il n'y a pas de chiffres de potentiel de carbonatation relevé, les auteurs ont simplement réalisé des tests d'extraction du calcium à partir des matières réactives dans l'eau en tamponnant le pH à différentes gammes.

En résumé, les grands besoins énergétiques des procédés actuellement étudiés sont à l'origine de la limitation de l'application de la carbonatation minérale à grande échelle comme présenté dans la revue de Sanna *et al.* (2014). Le défi de la technologie réside dans le développement d'un procédé assurant une balance en termes de séquestration du CO₂ et d'énergie nécessaire.

1.1.7 Projets de carbonatation minérale à l'échelle pilote

Certains procédés de carbonatation minérale ont été testés à l'échelle pilote. C'est le cas du projet Skyonic (US patent 7727374) qui s'approche du stade de commercialisation. Ce programme a été détenu par « Capitol Aggregates » à San Antonio (États-Unis). Il s'agit d'un traitement direct de l'effluent gazeux (incluant une étape d'électrolyse d'une solution saline pour

la production d'ions hydroxyde). Le procédé produit de l'acide hydrochlorhydrique, de l'eau de javel, du chlore et de l'hydrogène. Cependant, l'inconvénient majeur en terme d'application à grande échelle réside dans l'importance des quantités produites par rapport aux marchés existants (Sanna *et al.*, 2014).

Le « Calera Process », quant à lui, concerne l'utilisation de déchets alcalins (cendres volantes) et de saumures. Le procédé a été testé au niveau d'une usine de génération de l'électricité (Moss Landing plant) en Californie (États-Unis). Le projet a démontré la possibilité d'une capture de 30 kt CO₂/an à partir d'une centrale électrique (10 MW fonctionnant à 90% efficacité) avec une pénalité énergétique associée de 10 à 40% (Sanna *et al.*, 2014). Il a été relevé que la difficulté au niveau de l'extraction et la réinjection des saumures (techniquement inadaptées) rend l'application de ce procédé non adaptée à grande échelle (Sanna *et al.*, 2014, Zaelke *et al.*, 2011).

Un procédé de carbonatation des boues rouges a été appliqué par « Alcoa » en 2007. Cela a permis de séquestrer 70 kt CO₂/an. Cependant, les principaux inconvénients de ce procédé résident dans l'utilisation de 30 t boues rouges/t CO₂, ainsi que l'emploi du CO₂ concentré sous haute pression (Brinckerhoff, 2011) .

A Said *et al.* (2015) ont quant à eux investigué la piste de la séquestration minérale des scories d'aciérie à l'échelle pilote visant la production de carbonates de calcium précipités. Il s'agit d'un procédé indirect impliquant une étape d'extraction du calcium avec une solution de sels d'ammonium suivi d'une étape de précipitation des carbonates de calcium. Teir *et al.* (2016) ont également étudié un procédé de carbonatation minérale permettant de produire des carbonates de calcium précipités. Le procédé se base sur une extraction de calcium moyennant le chlorure d'ammonium suivie d'une étape de précipitation des carbonates.

Les résultats des projets pilotes renseignent sur la nécessité de la prise en compte de certains éléments pour envisager un procédé applicable industriellement. Il serait ainsi essentiel de limiter la masse de matière solide entrante. Il est également important de limiter les consommations énergétiques. Aussi, l'obtention de produits à valeur ajoutée est intéressante dans une certaine limite. En ce sens, le coût du procédé ne peut pas être systématiquement compensé par le prix de vente des produits vu que le marché présente toujours une limite d'utilisation.

1.2 Hypothèses de recherche et originalité

1.2.1 Hypothèses et objectifs

La carbonatation minérale représente une voie intéressante dans la séquestration du CO₂. Cela devient encore plus attractif lorsque les procédés comprennent l'emploi de résidus en leur conférant une nouvelle utilité. Comme présenté dans la revue des travaux antérieurs, les matières calciques démontrent un bon potentiel pour le traitement du CO₂.

La production des scories en tant que résidu sur le site même d'émission du CO₂ présente l'avantage d'éviter le transport du matériel. D'autre part, les matières à base de ciment ont démontré une bonne capacité de séquestration du CO₂. Ainsi, l'utilisation du béton de démolition présenterait un double avantage avec un réemploi de la matière et la séquestration du CO₂. Quant aux résidus d'ilménite de composition anorthositique, leur abondance dans la région du Québec rend leur utilisation en carbonatation intéressante.

Par ailleurs, les procédés qui se sont avérés efficaces par rapport à la séquestration du CO₂ emploient généralement des conditions opératoires énergivores et, dans beaucoup de cas, utilisent du CO₂ pur nécessitant des opérations de pré-concentration à partir du gaz de combustion. Comme discuté précédemment, les fortes demandes en énergie des procédés figurent parmi les principales barrières au déploiement de la commercialisation des procédés de carbonatation.

Ainsi, l'adoption de procédés simples dans des conditions modérées avec des rendements réactionnels intéressants reste encore à être prouvée avec les résidus calciques.

C'est dans ce contexte que l'hypothèse suivante s'est posée: **Il est possible d'obtenir des rendements de séquestration du CO₂ significatifs et comparables aux résultats des études antérieures via un procédé direct sans utilisation de réactifs chimiques, dans des conditions modérées de pression et de durée de réaction, à température ambiante avec des résidus calciques disponibles.**

Les objectifs de cette étude sont les suivants:

- Estimer la réactivité des résidus calciques en phase aqueuse et sèche pour sélectionner la voie la plus prometteuse et les matériaux les plus réactifs.
- Identifier les principaux paramètres influents et comprendre leurs effets sur le rendement réactionnel.

- Optimiser les conditions opératoires en mode discontinu pour les résidus de béton et de scories en vue d'une application du procédé au niveau industriel.
- Explorer les possibilités de l'amélioration du rendement réactionnel, tout en travaillant dans des conditions opératoires modérées pour une durée réactionnelle ne dépassant 30 minutes.

1.2.2 Originalité de recherche

Cette étude présente une nouvelle approche, avec la combinaison des stratégies suivantes:

- Le traitement direct du CO₂ contenu dans un mélange de gaz (simulant les gaz industriels de combustion) suivant un procédé en une seule étape, dans des conditions opératoires modérées.
- L'étude du potentiel de carbonatation de roches de composition anorthositique représentant des résidus miniers non-exploités au Québec.
- L'utilisation du plan d'expériences en surface de réponse (Box-Behnken) pour l'étude des effets des paramètres opératoires sur le rendement réactionnel.
- L'emploi du béton de démolition comme matière première en carbonatation.
- La séparation de la fraction fine (renfermant les phases cimentaires) de la matrice du béton et son utilisation en tant que matériau de séquestration.
- L'utilisation de scories d'aciéries comme matière première pour la séquestration du CO₂ dans des conditions modérées et peu énergivores.

1.3 Méthodologie

1.3.1 Caractérisation des échantillons

Durant l'étude, trois types de résidus alcalins ont été testés à savoir:

- **Résidus de béton de démolition:** quatre échantillons de béton ont été récupérés à l'éco-centre de Québec. Il s'agit de blocs de béton creux, et de trois lots d'échantillons de béton à granulats grossiers.
- **Résidus anorthositiques:** trois échantillons de roches ont été récupérés au niveau du complexe anorthositique de Saint-Urbain dans la région de Charlevoix (anciennes mines d'ilménite: mine Bignell, Bouchard et Général électrique) et un échantillon a été récupéré dans une ancienne carrière d'amphibolites (roches contenant des feldspaths plagioclases et des amphiboles) dans la zone de Charlesbourg.
- **Scories d'aciérie:** il s'agit de scories fraîches provenant d'une industrie d'acier à Contrecoeur (Québec). Elles correspondent à des déchets secondaires obtenus au cours de la fabrication de l'acier dans les fours à arc électrique (EAF).

1.3.1.1 Composition chimique

La composition chimique des différents échantillons a été déterminée par spectrophotométrie à émission de plasma induit ICP-AES (modèle Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES) après fusion alcaline au métaborate de lithium. Les analyses des anorthosites sont présentées au Chapitre 2 (Tableau 2.1). Les éléments les plus importants sont: Al, Ca, Si et Na. Leur composition en Al_2O_3 est comprise entre 13,9 et 30,2%. La teneur en CaO est entre 3,78 et 9,65%. Pour le SiO_2 et le Na_2O , la composition est entre 52 et 79% et 3,39 et 5,71% respectivement.

Le Tableau 1.9 présente les compositions des différents échantillons de béton et de scories utilisés au cours de l'étude. Les échantillons de béton et de scories présentent une bonne teneur en calcium (entre 20,7% et 29,2% en CaO pour le béton et 33,2% pour les scories).

Tableau 1.9 Composition chimique des échantillons de résidus alcalins synthétiques (en % p/p)

Échantillon	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	SO ₃	LOI
Bloc de béton	8,47	20,7	1,74	3,20	1,28	1,63	48,5	1,0	15
Béton agr. 1	6,23	26,4	1,74	2,57	1,18	1,39	37,9	1,1	21
Béton agr.2	8,10	26,8	2,18	2,10	0,63	1,39	45,2	1,1	17
Béton agr.3	6,35	29,2	1,57	1,88	2,11	1,46	38,0	1,3	28
Scories d'aciérie	6,73	33,2	-	38,6	9,43	-	16,7	-	-

1.3.1.2 Caractérisation minéralogique (DRX)

Les échantillons bruts d'anorthosite, de béton et de scories ont été analysés en diffraction aux rayons X avec un diffractomètre Siemens, D5000 (lampe avec anode au cuivre comme source RX). Les analyses ont été réalisées au Laboratoire de microanalyse - Diffraction-X de l'Université Laval. Le but est de déterminer les principales phases minérales présentes. Les diffractogrammes de tous les échantillons étudiés sont présentés à l'Annexe III. Les résidus de carbonatation des scories et du béton ont été caractérisés en diffraction aux rayons X à l'Université de Melbourne.

Les échantillons de résidus de roches contiennent l'andésine. Il s'agit d'un minéral silicate membre de la solution solide de plagioclases de formule générale: Na_{0,7-0,5}Ca_{0,3-0,5}Al_{1,3-1,5}Si_{2,7-2,5}O₈.

L'analyse par DRX des échantillons de béton bruts montre la présence de calcite, quartz, portlandite Ca(OH)₂ et d'autres minéraux naturels (albite, hornblende, etc.). Cependant, le diffractogramme ne permet malheureusement pas de mettre en évidence la présence des silicates di- et tri-calciques hydratés à cause de leur caractère amorphe.

Pour l'échantillon de scories, les principales phases identifiées sont : la wustite (Fe_{0,95}O), le silicate de calcium (Ca₂SiO₄), la magnétite (Fe²⁺Fe³⁺O₄), et l'oxyde de calcium et d'aluminium (Ca₃Al₂O₆). Les phases potentiellement réactives en carbonatation minérale seraient les disilicates de calcium (Ca₂SiO₄) et l'oxyde de calcium et d'aluminium (Ca₃Al₂O₆).

1.3.1.3 Analyse thermogravimétrique

Certains échantillons de béton avant et après réaction ont été analysés en thermogravimétrie. Les analyses ont été faites à l'Université de Melbourne avec le thermogravimètre Perkin Elmer Diamond instrument®. Le chauffage a été réalisé avec taux de chauffe de 10°C/min pour atteindre 1 000°C. Ce type d'analyse permet de mesurer le taux de CO₂ séquestré sous forme de carbonates de calcium solide en se basant sur la perte de masse obtenue dans la gamme de température 640-830°C (Haneefa *et al.*, 2013, Lee *et al.*, 2009).

1.3.2 Mode opératoire des essais de carbonatation

Les échantillons bruts (résidus d'anorthosite, béton et scories) sont d'abord concassés avec un concasseur à mâchoires (C-RC-335) puis broyés à l'aide d'un broyeur à disques oscillants (Retsch RS200). Par la suite, la taille des particules a été déterminée par granulométrie laser (Horiba LA-950V2, Laser Scattering Particles Size Distribution Analyzer). La taille moyenne des particules des échantillons de béton est entre 21 et 37 µm. Elle est entre 16 et 55 µm pour les échantillons de roches et de 24 µm pour l'échantillon de scories.

Les essais de carbonatation minérale ont été effectués en phase sèche et aqueuse dans le réacteur « Mini bench top reactor 4560 » de Parr Instrument Company® à tête fixe (volume de la cuve du réacteur de 300 mL) sous une agitation de 600 rpm. Le dispositif réactionnel est représenté à la Figure 1.5.

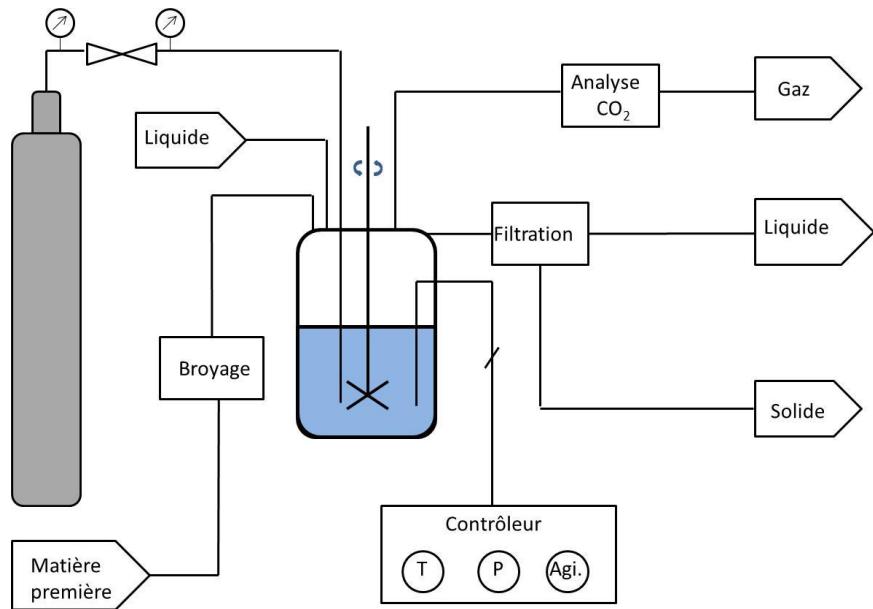


Figure 1.5 Schéma du procédé utilisé pour les essais de carbonatation (Pasquier et al., 2014a)

Dépendamment de la voie réactionnelle choisie, le matériel pesé est mis ou non en suspension dans l'eau dans la cuve du réacteur. Par la suite, le gaz est introduit dans le réacteur. La réaction est réalisée pour la durée fixée sans ajout de gaz (mode discontinu/batch). La composition du gaz est de 4,0% d'oxygène, 18,2% de CO₂ et balancé avec de l'azote (Linde Canada). Le mélange simule la composition moyenne typique d'un gaz issu d'une cimenterie. Après réaction, l'échantillonnage du gaz est réalisé avec un sac de type Tedlar Bags de 3,8 L. La concentration en CO₂ du gaz est mesurée avec un analyseur de CO₂, Quantek Instruments®, modèle 906. Dans le cas de la voie sèche, le résidu réactionnel est analysé pour la détermination de sa teneur en carbone avec l'appareil CHNS Leco. Pour la voie aqueuse, la suspension finale est filtrée grâce à un filtre Whatman 934-AH (porosité: 1,5 µm). Le résidu et le filtrat sont ensuite analysés pour la détermination de leur teneur en carbone et en éléments. Pour le filtrat, une partie du liquide est mise dans un vial de 1 mL pour l'analyse du carbone inorganique dissous. L'analyse est réalisée avec l'appareil Schimadzu TOC-VCPh muni d'un appareil de détection NDIR. Une aliquote du liquide est acidifiée à 5% de HNO₃ pour l'analyse à l'ICP-AES. Le résidu solide est séché 60°C à l'étuve, puis analysé (teneur en carbone et en éléments). Dans certains cas, les matières initiales et résidus réactionnels ont été analysés en microscopie électronique à balayage (MEB) (Zeiss EVO50) couplée à la microanalyse EDS (analyse dispersive en énergie) une analyse chimique semi-quantitative.

Dans une autre partie de l'étude concernant les échantillons de scories et de la fraction fine broyée du béton, des essais de mise en contact de batchs successives de gaz (de 10 min) avec la même suspension ont été étudiés. Trois méthodes ont été testées. Des batchs successives de gaz sans renouvellement de la partie liquide ont été d'abord testés. Dans un deuxième temps, des essais avec renouvellement de la partie liquide ont été investigués. Par la suite, le renouvellement de l'eau réactionnelle et le broyage du résidu ont été étudiés pour estimer l'éventuelle amélioration de la réactivité.

Il est à noter que dans le cas des essais en mode discontinu, la pression initiale n'a pas été maintenue constante durant l'expérience.

Dans la dernière partie de l'étude, des essais avec la fraction fine broyée du béton et les scories, impliquant l'alimentation en continu du gaz entrant avec la même suspension ont été testés. Les expériences ont été réalisées sous deux pressions: 50 psi (3,45 bar) et 100 psi (6,9 bar). Deux débits d'alimentation du gaz entrant ont été étudiés: 23 mL/min et 100 mL/min. Un débitmètre massique (Sierra SmartTrak® 100) a été installé au niveau de l'entrée du gaz dans le réacteur permettant de fixer le débit. Un enregistreur de données pour l'acquisition des valeurs du pourcentage de CO₂ présent dans le gaz à la sortie (toutes les secondes) a été également connecté au dispositif.

1.3.3 Mode opératoire de la séparation de la fraction fine du béton

Cette partie de l'étude s'est concentrée sur la récupération de la pâte de ciment durcie contenue dans le béton. Le béton est un mélange de ciment, d'eau, d'agrégats fins (communément du sable) et de gros agrégats (gravier ou des roches concassées) où il y a eu durcissement de l'eau et du ciment pour former un liant des agrégats (Annexe IV).

Ainsi, la différence en termes de friabilité entre les agrégats grossiers et la pâte de ciment durcie a été prise en compte pour régler la distance entre les mâchoires du concasseur. Le mélange obtenu après le concassage est soumis à deux tamisages successifs (2 mm, puis 500 µm). Ainsi, la fraction de taille > 2 mm a été séparée et considérée comme agrégats grossiers. La partie > 500 µm a été séparée et considérée comme agrégats fins. La fraction la plus fine du béton < 500 µm a été utilisée comme matière première en carbonatation minérale. La Figure 4.5 du Chapitre 4 illustre les étapes du procédé appliquées dans cette section de l'étude.

1.3.4 Étude de l'effet des paramètres opératoires et optimisation du rendement réactionnel

Les plans d'expériences en surface de réponse représentent une méthodologie intéressante pour l'estimation des effets des paramètres ainsi que leurs éventuelles interactions. Parmi les plans d'expériences en surface de réponse les plus utilisés, on cite les plans composites et les plans Box-Behnken. Par ailleurs, les plans Box-Behnken présentent l'avantage de dégager le maximum d'effets avec le minimum d'essais (Yetilmezsoy *et al.*, 2009). Les plans de Box-Behnken sont une classe de modèles de second ordre basé sur trois niveaux plans factoriels incomplets (Ferreira *et al.*, 2007). Le nombre d'expériences requises (N) est déterminée comme suit: $N=2k(k-1)+C_0$ (avec k : nombre de facteurs et C_0 : le nombre de points centraux (Ferreira *et al.*, 2007)). Il s'agit d'une démarche statistique permettant d'évaluer l'effet de chaque paramètre sur la réponse.

Dans le cadre de cette étude, le plan Box-Behnken a été utilisé moyennant le logiciel Design Expert 9.0 ®. L'objectif a été d'étudier l'effet des paramètres opératoires sur le rendement réactionnel de la carbonatation. Ce rendement est traduit par la masse du CO₂ réagi/masse de résidu solide. Le CO₂ réagi correspond à l'ensemble du CO₂ dissous dans la phase liquide et précipité sous forme de carbonates solides. Le choix de la réponse vise un ratio acceptable en termes de masse de CO₂ total enlevé par unité de masse d'échantillon. Cela va dans un objectif d'application du procédé à grande échelle en essayant de limiter la masse de résidu initial.

Les paramètres opératoires ont été sélectionnés en se basant sur leur importance relevée dans les travaux antérieurs. Ainsi, la pression du gaz, le ratio L/S, le ratio G/L et le temps de réaction ont été choisis. Une gamme de pression ne dépassant pas 20 bar (290 psi) a été sélectionnée dans un objectif de travailler avec une pression modérée (entre 120 psi (8,27 bar) et 280 psi (19,30 bar)). Les gammes des ratios L/S et G/L sont respectivement: (2,5:1–10:1) et (1:1–3:1). La gamme pour la durée réactionnelle est entre 10 et 30 min. Le logiciel défini par la suite l'ensemble des expériences devant être réalisées.

1.3.5 Tests statistiques

Des tests statistiques ont été effectués pour évaluer la significativité des résultats. Dans le cas de l'étude de l'effet d'un paramètre sur une réponse, une régression simple suivie d'une analyse de la variance est réalisée. Par ailleurs, dans le cas d'une comparaison des résultats de différents échantillons, un test de Tukey (HSD) a été employé. Cela permet d'évaluer la

significativité des différences avec des comparaisons par paires en se basant sur une analyse de variance. Ces tests statistiques sont réalisés avec le logiciel JMP 11.

1.3.6 Estimations énergétiques du procédé

Une étude énergétique préliminaire a été réalisée pour les procédés utilisant les scories et le béton. Le but est d'estimer la consommation énergétique par rapport au traitement du CO₂. Un progiciel développé auparavant par l'équipe a été utilisé à cette fin (la précision du modèle est estimée à ± 20%). Pour ce faire, la capacité de traitement de l'usine, les étapes du procédé et les paramètres opératoires sont définis (la pression du gaz, la température, la concentration de la suspension, la granulométrie des particules, le ratio G/L, le nombre d'étapes de changement de gaz et de liquide). Les bilans de la matière solide, liquide et gaz sont par la suite établis basés sur le traitement d'une tonne de matière. Par la suite, le dimensionnement des équipements et leur consommation énergétique sont calculés en se basant sur des modèles de calculs de référence pour chaque équipement (broyeurs, convoyeurs à vis, pompes, réacteur de carbonatation, compresseur à gaz, centrifugeuses, réservoirs) (formules de calculs pris en compte en annexe V). L'énergie hydro-électrique a été considérée comme principale source d'énergie pour les équipements et le diesel pour le transport des matières par camion. La consommation en énergie est présentée en kWh/t de matière solide utilisée. Par la suite, cette consommation est convertie en CO₂ émis/t matière utilisée. Les calculs se sont basés sur les données d'équivalence CO₂/kWh pour l'hydro-électricité au Québec et pour le diesel sur des références. (20,72 g éq. CO₂/kWh) (Hydro-Québec, 2016). Le ratio t CO₂ émis/t CO₂ traité est par la suite estimé.

1.3.7 Calculs

$$\text{Enlèvement CO}_2 (\%) = \frac{(\text{masse CO}_2 \text{ enlevé} \times 100)}{\text{CO}_2 \text{ entrant}} \quad (\text{based on the gas analysis}) \quad (1.17)$$

$$\text{CO}_2 \text{ converti (g)} = \left(\frac{\text{masse carbone formé dans la phase solide}}{M \text{ carbone}} \right) \times M \text{CO}_2 \quad (1.18)$$

$$\text{CO}_2 \text{ dissous (g)} = \left(\frac{\text{masse carbone dissous dans la phase liquide}}{M \text{ carbone}} \right) \times M \text{CO}_2 \quad (1.19)$$

$$\text{CO}_2 \text{ réagi (g)} = \text{masse CO}_2 \text{ dissous} + \text{masse CO}_2 \text{ converti} \quad (1.20)$$

$$\begin{aligned} \text{Potentiel théorique de carbonatation} \left(\frac{g \text{CO}_2}{g \text{sample}} \right) &= \\ \left(\frac{\text{masse de calcium initial non carbonaté par g échantillon}}{M \text{Ca}} \right) \times M \text{CO}_2 & \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$\text{Efficacité de carbonatation globale (\%)} = \frac{\frac{\text{masse CO}_2 \text{ converti} \times 100}{\text{masse échantillon}}}{\text{potentiel théorique de carbonatation}} \quad (1.22)$$

$$\text{Efficacité de carbonatation relative (\%)} = \frac{(\text{masse CO}_2 \text{ converti} \times 100)}{\text{masse CO}_2 \text{ introduit}} \quad (1.23)$$

1.4 Discussion des principaux résultats

1.4.1 Résultats préliminaires: Essais en phase sèche et aqueuse

Dans la première partie de l'étude, deux types de résidus alcalins (des échantillons de béton de démolition et des résidus anorthositiques) ont été testés d'abord en phase sèche, puis en phase aqueuse. Cette étape a visé l'identification des résidus réactifs d'une part et l'évaluation du potentiel de séquestration du CO₂ selon la voie investiguée d'autre part. Trois résidus de béton de démolition et quatre types de résidus anorthositiques ont été étudiés. Les détails des résultats de cette partie de l'étude sont rapportés dans le Chapitre 2 (Figure 2.5). Les essais en

voie sèche ont été réalisés en triplicatas à 258°C, avec une pression de gaz de 4 à 5 bar pendant 30 min. Les résultats obtenus en phase sèche sont présentés au Tableau 1.1. Comme il n'y a pas eu de formation de carbonates dans la phase solide, les calculs sont basés sur la composition du gaz avant et après réaction

Tableau 1.10 Enlèvement du CO₂ par les échantillons d'anorthosite et de béton en condition sèche

Échantillon	Enlèvement CO ₂ (%)
Bloc de béton	4,6 ± 2,3
Béton à agrégats (1)	12,2 ± 2,1
Béton à agrégats (2)	5,3 ± 3,4
Anorthosite-Bignell	3,9 ± 1,4
Anorthosite-Bouchard	15,2 ± 3,1
Anorthosite-Général Électrique	15,2 ± 1,2
Anorthosite- Charlesbourg	12,9 ± 4,8

La tendance générale des résultats d'enlèvement de CO₂ en phase sèche est faible pour les différents types d'échantillons. Des taux d'enlèvement du CO₂ maximum près de 15% et 12% pour les échantillons d'anorthosite et les échantillons de résidus de béton, respectivement. Ces faibles rendements pourraient être attribuables à la lenteur de la cinétique de la carbonatation en voie sèche et au fait que le réacteur serait non adéquat pour un procédé gaz-solide. Il serait ainsi intéressant d'employer un réacteur à lit fluidisé qui permet d'augmenter la surface de contact entre particules solides et gaz. D'après K Lackner (2003), l'augmentation de la température permettrait d'accroître la vitesse réactionnelle. Cependant, cela ne serait pas intéressant d'un point de vue énergétique.

Les mêmes échantillons ont été testés en phase aqueuse. Les tests ont été réalisés en triplicatas à température ambiante, sous une pression de 10,5 bar, une densité de pulpe de 15% (correspondant à un ratio L/S: 6,66) pendant 15 min. Le Tableau 1.11 résume les résultats de ces essais.

Tableau 1.11 Enlèvement du CO₂ par les échantillons de béton en condition aqueuse

Échantillon	Enlèvement CO ₂ (%)
Bloc Béton	51,6 ± 4,8
Béton à agrégats (1)	55,9 ± 7,2
Béton à agrégats (2)	66,0 ± 9,4
Anorthosite-Bignell	24,3 ± 2,4
Anorthosite-Bouchard	31,1 ± 1,2
Anorthosite-Général Électrique	34,1 ± 8,4
Anorthosite- Charlesbourg	32,2 ± 1,9

Les rendements obtenus en phase aqueuse sont plus élevés que ceux en phase sèche avec des taux d'enlèvement entre 24 et 34%, pour les échantillons d'anorthosite et entre 51 et 66% pour les échantillons de béton. Le meilleur taux de conversion du CO₂ en carbonates solides a été obtenu avec le béton à agrégats (2) avec un ratio 0,023 g CO₂ conv/g éch.

La différence en termes de réactivité entre les résidus d'anorthosite et de béton en phase aqueuse peut être corrélée à leur capacité respective de libérer le calcium. Cette capacité est reliée à la structure minérale dans le cas des anorthosites. L'andésine est le principal minéral potentiellement réactif en carbonatation minérale. Ce minéral appartient à la famille des tectosilicates ayant une structure en charpente (en réseau tridimensionnel d'unité de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ou $(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8^{1-}(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_8^{2-}$) comme représenté à la Figure 1.6. Cette structure serait à l'origine d'une faible réactivité des anorthosites en carbonatation minérale, tandis que le béton présente des phases réactives en carbonatation, à savoir la portlandite (Ca(OH)₂) et les silicates de calcium hydratés (C-S-H) (Thouvenot *et al.*, 2013). La comparaison de réactivité entre ces deux types d'échantillons est discutée en plus de détails au Chapitre 2 (section 2.2.1.3).

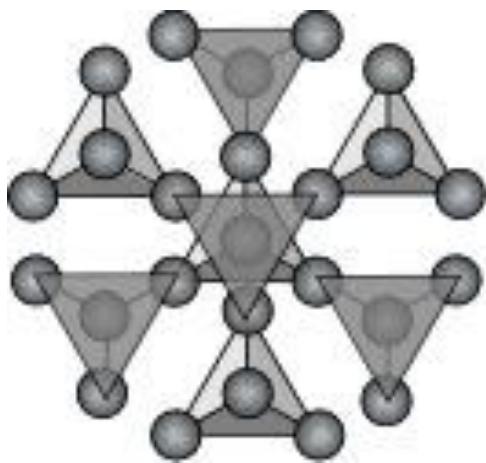


Figure 1.6 Structure atomique des tectosilicates (Nelson, 2014) (dans ce modèle, les tétraèdres de silicium partagent leurs quatre atomes d'oxygène avec les autres tétraèdres formant une structure en charpente)

Ces essais préliminaires ont permis d'établir que la carbonatation en voie aqueuse serait plus intéressante qu'en voie sèche d'un point de vue rendement réactionnel et conditions opératoires avec le réacteur employé. D'un autre côté, les échantillons de béton seraient plus efficaces que les échantillons d'anorthosites.

1.4.2 Étude et optimisation des paramètres expérimentaux avec les échantillons de scories et de béton

Suite à l'utilisation du plan d'expériences Box-Behnken, un total de 29 essais ont été menés avec l'échantillon de béton à agrégats (2), et un autre résidu alcalin: les scories de four à arc électrique. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante. Les articles 2 et 3 présentent le plan d'expériences établi par le logiciel (Design Expert 9.0.3), ainsi que les résultats obtenus pour les échantillons de scories (Chapitre 3, Tableau 3.6) et de béton (Chapitre 4, Tableau 4.3). Des essais complémentaires ont été effectués pour les échantillons de scories dans le but d'apporter plus de compréhension sur les effets de certains paramètres sur le déroulement de la réaction.

1.4.2.1 Étude de la carbonatation des scories EAF

1.4.2.1.1 *Résultats des essais de Box-Behnken avec les scories*

Les paramètres influençant le rendement réactionnel relevés de l'analyse ANOVA (Chapitre 3, Tableau 3.3) sont: la pression du gaz, le ratio L/S et le ratio G/L.

L'augmentation de la pression a permis d'améliorer le rendement: masse de CO₂ réagi/échantillon (Chapitre 3, Figure 3.2). Cela peut être corrélé à la loi de Henry stipulant que l'accroissement de la pression d'un gaz permet d'augmenter sa quantité dissoute dans la phase aqueuse (Équation 1.17) et ainsi la quantité de CO₂ réagi en carbonatation.

L'augmentation du ratio L/S a aussi présenté un effet positif sur la réponse CO₂ réagi/échantillon dans la gamme de ratio testée (Chapitre 3, Figure 3.2). Les suspensions très concentrées (L/S 2,5:1) ont montré un faible ratio CO₂ réagi/échantillon. La dilution du milieu à un ratio L/S 10:1 permettrait d'obtenir des ratios CO₂ réagi/échantillon plus intéressants. L'effet de ce paramètre est discuté en plus de détails dans une gamme de dilution plus large dans la section 1.4.2.1.2.

L'augmentation du ratio G/L a également permis une amélioration du rendement réactionnel (Chapitre 3, Figure 3.2). Cela peut être attribué au fait que pour une même pression de gaz appliquée et une même température, selon la loi des gaz parfaits, le nombre de moles de gaz présent est plus important pour un volume de gaz plus grand. De ce fait, une plus grande quantité de gaz serait mise en contact avec la phase liquide ce qui améliorera sa concentration dans la phase aqueuse.

Le pH final des suspensions (mesuré après réaction) sont compris entre 6,49 et 10,54 (les variations du pH sont reportées à l'annexe VII). Le pH final est essentiellement influencé par la concentration de la suspension (Essai 2/Essai 14 et Essai 11/Essai 22). En effet, la diminution du ratio L/S est corrélée à des pH finaux élevés. Cela peut être expliqué par le fait que les phases minérales tel que la portlandite (Ca(OH)₂) et les di-silicates de calcium (Ca₂SiO₄) se trouvent en plus grande quantité dans le cas des suspensions concentrées. Cela implique dissolution plus importante de ces phases, ce qui accroît la concentration des ions OH⁻ associée à une augmentation du pH.

L'optimisation des paramètres réactionnels réalisée avec le logiciel Design-Expert dans le but d'améliorer le rendement réactionnel tout en minimisant la pression du gaz appliquée correspond aux conditions suivantes: pression totale du gaz: 155 psi (10,67 bar), temps de réaction: 10 min, ratio L/S de 10:1 et ratio G/L de 3:1. Des tests en triplicata ont été réalisés

dans ces conditions et les résultats expérimentaux confirment les valeurs prédites par le logiciel : 0,073 g CO₂ réagi/g éch pour la valeur prédite et 0,067 ± 0,004 g CO₂/g éch pour la valeur expérimentale.

1.4.2.1.2 Étude approfondie de l'influence des paramètres réactionnels sur la carbonatation minérale des scories

La modélisation réalisée par la méthode Box-Behnken a permis l'optimisation du rendement réactionnel et la compréhension globale des effets des paramètres dans un cadre limité. Cette partie de l'étude complètera la caractérisation du processus d'une manière plus approfondie dans des gammes de paramètres plus larges.

Pour cela, des expériences ont été réalisées en faisant varier un facteur à la fois à savoir la pression du gaz (155 psi (10,69 bar) – 400 psi (27,56 bar), le ratio L/S (4:1–20:1) et le temps (2–120 min). Les conditions opératoires de base sont les suivantes: pression du gaz (155 psi), temps de réaction (10 min), ratio L/S (10:1) et ratio G/L (3:1).

L'effet de la variation de chaque paramètre a été évalué sur: l'enlèvement du CO₂ (%) (le résultat est basé sur l'analyse du gaz), le CO₂ réagi/éch (CO₂ converti et dissous/échantillon), le CO₂ conv/échantillon, le CO₂ dissous/échantillon, le pH de la suspension finale et la concentration des principaux éléments dissous dans la partie liquide après réaction. Les résultats au complet sont présentés dans la section 3.3.2 au Chapitre 3 (Figures 3.3 à 3.5).

- Effet du temps de réaction**

L'analyse ANOVA réalisée avec l'outil statistique (JMP) a montré que pour des durées de réaction entre 2 et 120 min, le temps a un effet significatif sur tous les résultats considérés, sauf pour la concentration du silicium dans la phase liquide (Chapitre 3, Tableau 3.7). Les résultats de l'effet du temps sont présentés au Chapitre 3 (Figure 3.3). Une efficacité de conversion du CO₂ de 32,7% (correspondant à 0,08 g CO₂ conv./g éch et 0,11 g CO₂ réagi/g éch) par rapport au potentiel théorique maximum de carbonatation (0,26 g CO₂/g éch) a été obtenue après 2 h de réaction. .

Il faut noter qu'à 155 psi (10,69 bar), la quantité de CO₂ introduite (0,79 g) est inférieure à la quantité nécessaire pour atteindre 100% de conversion (1,95 g de CO₂ calculée pour 7,5 g de résidus et une capacité de conversion de 0,26 g CO₂/g éch). Dans ce cas, il serait plus approprié de considérer l'efficacité relative de conversion par rapport au maximum théorique

possible dans ces conditions. Le ratio de conversion atteint après 2 h représentera ainsi 80,7% en terme d'efficacité relative (par rapport au maximum théorique relatif aux conditions testées: 0,11 g CO₂/g éch), ce qui est un très bon rendement.

L'analyse de la concentration des éléments dans la phase liquide après réaction met en évidence une importante lixiviation du silicium plutôt constante dans le temps (800-1000 mg/L).

- **Effet de la pression du gaz**

L'effet positif de l'augmentation de la pression sur la masse du CO₂ réagi (converti et dissous)/masse éch est en accord avec ce qui a été trouvé lors des essais de la matrice Box-Behnken (Analyse Anova au Chapitre 3Tableau 3.9 et représentation de l'effet de la pression au Chapitre 3, Figure 3.5). Le meilleur ratio du CO₂ réagi/g éch est de 0,091 (correspondant à 0,066 g CO₂ conv./g éch). Ce résultat a été obtenu avec une pression de gaz de 400 psi (27,57 bar). Le Tableau 1.12 présente les valeurs de l'efficacité de conversion globale du CO₂ (par rapport au potentiel théorique des scories: 0,26 g CO₂/g éch) et l'efficacité de conversion relative à chaque condition de pression (par rapport au potentiel théorique recalculé pour chaque condition en se basant sur la masse du CO₂ introduite).

Il est clair qu'en termes d'efficacité relative, les essais avec une pression de 155 psi (10,68 bar) présentent le meilleur résultat (62,2%) malgré la valeur la moins importante en terme d'efficacité de conversion globale du CO₂ (20,0%).

Tableau 1.12 Efficacité de conversion en carbonates globale et relative pour les différentes pressions

Pression (bar)	Potentiel théor. relatif (g CO ₂ conv./g éch)	Potentiel mesuré (g CO ₂ conv./g éch)	Efficacité conv. globale (%)	Efficacité conv. relative (%)
10,68	0,11	0,052 ± 0,006	20,0	62,2
17,23	0,17	0,066 ± 0,007	21,4	32,8
27,57	0,27	0,076 ± 0,007	25,5	24,4

Les résultats ont également démontré que la concentration de calcium dans la phase liquide a augmenté avec la pression allant de 656 mg/L à une pression de 155 psi (10,68 bar), jusqu'à 1316 mg/L à 400 psi (27,57 bar) (Chapitre 3, Figure 3.5). L'augmentation de la pression permettrait de dissoudre plus de CO₂ dans la phase liquide entraînant une lixiviation plus importante du calcium à partir de la matrice. Par ailleurs, la concentration en silicium n'est pas

affectée par la variation de la pression avec une moyenne de 1 077 mg/L. Cela pourrait être dû à une dissolution maximale atteinte correspondant à un taux de lixiviation de 13,8% par rapport au silicium présent dans la phase solide initialement.

- Effet du ratio Liquide/Solide (L/S)**

Cette série d'expériences a permis de mieux comprendre l'effet de la variation du ratio L/S sur les différents résultats obtenus. Les résultats au complet sont présentés à la figure 1.7.

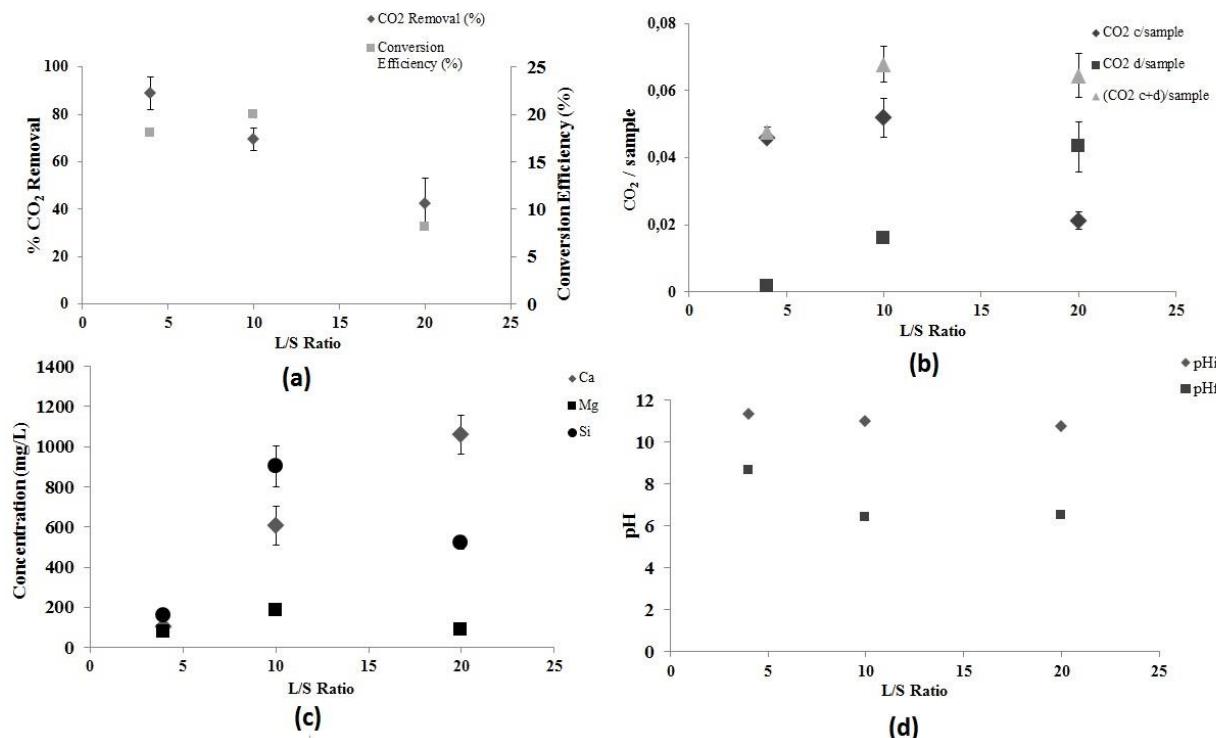


Figure 1.7 Effet de la variation du ratio L/S Ratio sur: (a) Enlèvement CO₂ (%), Efficacité de conversion (%); (b) CO₂ /échantillon (g/g); (c) Concentrations éléments (mg/L); (d) pH

Le meilleur pourcentage d'enlèvement du CO₂ a été obtenu avec les suspensions de ratio L/S 4:1 (89,0%). Dans ce cas, le CO₂ enlevé se trouve presque totalement sous forme solide. Ce résultat pourrait être corrélé à une cinétique rapide de la dissolution et de la précipitation du calcium en carbonates dans le cas des suspensions concentrées.

Le ratio L/S 4:1 présente la limite inférieure pour l'obtention d'un ratio CO₂ réagi/éch acceptable vu que le CO₂ entrant a été quasiment enlevé en totalité sous forme de carbonates. À partir

d'un certain ratio L/S, l'augmentation de la masse du solide par rapport au liquide n'aurait plus d'effet d'amélioration en terme d'enlèvement du CO₂ engendrant une diminution du ratio CO₂ réagi/éch. Cela explique les résultats obtenus lors des essais de Box-Behnken pour les suspensions ayant un ratio L/S 2,5:1.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire dans un milieu très dilué (ratio L/S 20:1), le CO₂ réagi/éch se trouve en grande proportion sous forme dissoute (63,9%) et plus modérément sous forme de carbonates (36%).

Concernant le ratio L/S 10:1, le CO₂ enlevé se trouve essentiellement sous forme solide (75%). À partir de ces observations, le ratio L/S de 10:1 semble présenter un bon compromis avec un taux de conversion du CO₂ enlevé et une concentration acceptable de la suspension.

Le Tableau 1.13 recense les valeurs des efficacités de conversion globales du CO₂ (se rapportant au potentiel théorique de la carbonatation des scories: 0,26 g CO₂/g éch) et les efficacités relatives au maximum pouvant être atteintes pour la pression du gaz testée lors de ces essais (0,11 g CO₂/g éch).

Tableau 1.13 Efficacité de conversion globale et relative, ratio calcium réactif/calcium initial et masse du calcium non réactif pour les différents ratios L/S

Ratio L/S	Efficacité conv. globale (%)	Efficacité conv. relative (%)	Ratio Ca _r /Ca _i	Masse Ca non réactif (g)
4:1	18,1	41,8	0,19 ± 0,01	3,59 ± 0,05
10:1	19,9	47,2	0,23 ± 0,02	1,38 ± 0,04
20:1	8,2	19,3	0,17 ± 0,02	0,07 ± 0,02

Le ratio Ca_r/Ca_i représente la masse de calcium réactif (dissous dans la phase aqueuse et converti en carbonates) par rapport à la masse du calcium présent initialement dans le résidu.

Les meilleurs résultats en terme d'efficacité globale, relative et de ratio Ca_r/Ca_i ont été obtenus avec des suspensions de ratio L/S 10:1 et 4:1. Par ailleurs, l'importante masse de calcium non réagi semble présenter le principal inconvénient dans le cas de L/S 4:1. En effet, l'objectif reste de maximiser le rendement tout en minimisant le besoin en matière solide.

Concernant les éléments dissous dans la phase liquide, la concentration du calcium a augmenté avec la dilution du milieu réactionnel. Dans le cas des suspensions avec un ratio L/S de 20:1, le calcium lixivié se trouve essentiellement sous forme dissoute. À l'inverse, dans le cas de la suspension avec un ratio L/S de 4:1, la concentration du calcium est très faible. Cette

observation peut être corrélée au fait que la majorité du calcium lixivé dans le milieu a été précipité sous forme de carbonates. Par ailleurs, on note que la concentration du silicium est la plus faible avec le ratio 4:1, cela pourrait être expliqué par la formation rapide de silice colloïdale qui ne passe pas dans la phase liquide après l'étape de filtration. Cette hypothèse a été confirmée en comparant le pourcentage massique du silicium présent dans la phase aqueuse pour deux ratios L/S testés dans les essais Box-Behnken avec les scories (10:1 et 2,5:1). Les résultats, présentés à l'Annexe IX, montrent bien que dans le cas des suspensions concentrées, le silicium se trouve en moindre importance dans la phase liquide.

À partir des résultats obtenus suite aux essais suivants la matrice de Box-Behnken et ceux lors des essais complémentaires, il est clair que des ratios L/S très faibles (2,5:1) ou élevés (20:1) semblent impacter négativement le rendement réactionnel.

Une importante masse initiale de solide introduite peut ainsi donner des rendements d'enlèvement de CO₂ presque totaux avec l'avantage d'une conversion quasi-complète du CO₂ introduit en carbonates. Cependant, l'utilisation de telles suspensions nécessite de très grandes quantités de matière solide et engendre des résidus non réactifs en plus grande quantité ce qui est un inconvénient à grande échelle. De plus, cela peut causer des difficultés au niveau du mélange, de l'homogénéisation et du pompage de la suspension.

1.4.2.1.3 *Déroulement de la carbonatation des scories*

Des simulations ont été réalisées avec le logiciel PHREECQ pour les conditions opératoires étudiées (pression totale du gaz: 155 psi (10,68 bar), ratio L/S 10:1 et ratio G/L 3:1). Le di-silicate de calcium a été pris comme phase minérale impliquée dans la réaction. Étant donné l'absence d'informations exactes sur la teneur des résidus en phases minérales, une gamme de ratio molaire (ratio molaire du di-silicate de calcium par rapport à l'ensemble de phases solides présentes) entre 0,002 et 0,01 a été testée. En se basant sur la comparaison du pH final prédict et expérimental, le ratio 0,002 était le plus approprié. Les résultats de la simulation bien qu'indicatifs, ont donné des concentrations élevées en calcium et silicium dans la phase liquide, ainsi que la possibilité d'une précipitation de la calcite (avec un indice de saturation de 1,95) et la formation de la silice amorphe (avec un indice de saturation de 1,15).

D'un autre côté, les analyses au DRX (Figure 3.6) soulignent la diminution de l'intensité du pic des di-silicates de calcium dans le cas des scories réagies comparées aux scories brutes (Figure 3.1). À l'inverse, un important pic de calcite apparaît dans le cas des résidus réagis.

Des analyses au MEB ont été réalisées pour compléter l'étude. Des sections polies des échantillons de scories carbonatées (après un batch simple de 10 min à 155 psi avec L/S 10:1) ont été analysées en microscopie électronique à balayage couplée à une analyse chimique semi-quantitative (EDS). La Figure 1.8 montre la présence des phases silicatées contenant essentiellement du calcium, du silicium et de l'oxygène (b, e, g). Il est également possible de voir le mélange de phases dans les parties (a et c) contenant du silicium, du calcium et du fer, de l'aluminium et du magnésium, ainsi que des phases constituées essentiellement de fer (d). Par ailleurs, il est intéressant de voir des couches claires (f et h) autour des parties de silicates de calcium (e et g). L'analyse de la partie (h) a montré principalement la présence des éléments calcium, oxygène et carbone. Cela suggère la formation d'une couche de carbonates de calcium autour des particules. Ces observations rejoignent les résultats obtenus par Huijgen *et al.* (2005b). Il a été rapporté dans leur étude que la diffusion du calcium serait entravée par la formation des couches de carbonates de calcium qui constituerait une couche de passivation.

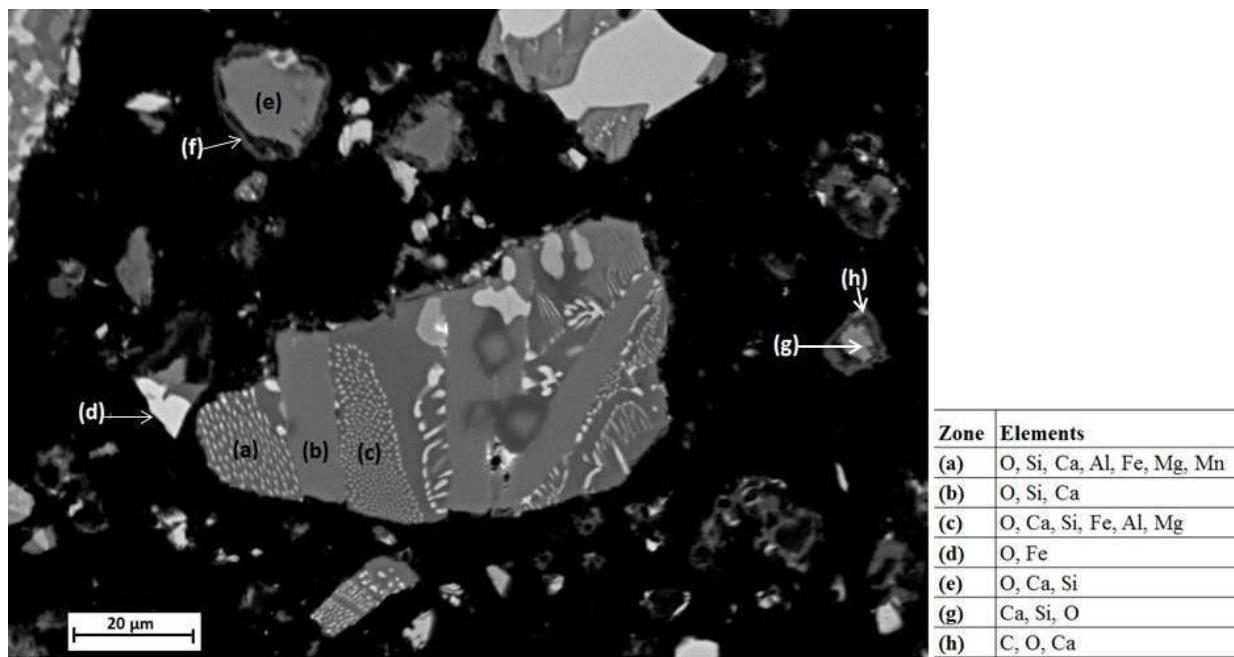


Figure 1.8 Observation de lames polies en microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés d'un échantillon de scories après réaction

L'introduction du CO₂ acidifie le milieu permettant ainsi la dissolution des di-silicates de calcium, ce qui engendre une lixiviation du calcium et silicium. Le calcium précipite par la suite sous forme de calcite à la surface des particules solides. Par ailleurs, peu de temps (moins d'une heure) après la filtration de la suspension (après réaction), une formation de gel colloïdal a été observée dans la partie du liquide séparé. Ce produit a été filtré, séché puis analysé au MEB couplé à l'analyse chimique (EDS) dans le but d'identifier les produits formés (Figure 1.9). L'échantillon provient d'un essai de carbonatation en batch simple réalisé pendant 10 min. L'analyse chimique semi-quantitative montre principalement la présence du silicium et de l'oxygène dans les amas constitués (Figure 1.9 (a) et (b)). Le silicium lixivié lors de la réaction des scories avec le CO₂ se réarrangerait se forme de silice colloïdale dans la phase liquide. La présence de carbonates de calcium est également possible vu la présence d'éléments calcium et carbone dans les précipités formés (Figure 1.9 (c)).

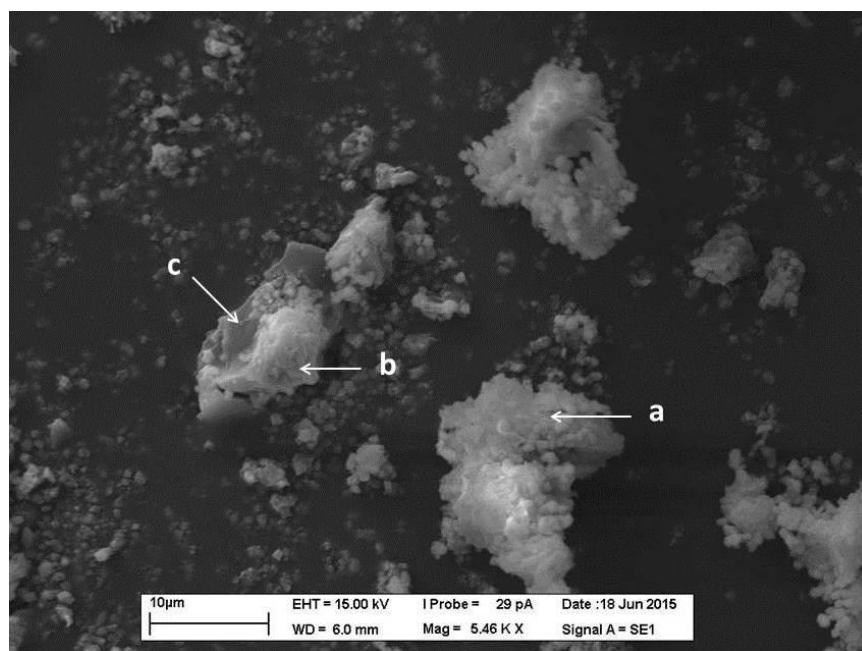


Figure 1.9 Observation en microscopie électronique à balayage en électrons secondaires du précipité formé dans la phase aqueuse après filtration

1.4.2.1.4 Procédé de carbonatation des scories avec des batchs successives de gaz

Dans cette partie de l'étude, la mise en contact de la même matière solide avec trois batchs successives de gaz a été testée. Dans un premier temps, la même suspension a été contactée avec trois batchs successives de gaz de 10 min sans renouvellement de l'eau de réaction entre

les batchs (Figure 1.10). Dans un second temps, l'eau de réaction a été renouvelée entre les batchs de gaz (Figure 1.11). La troisième méthodologie emploie le renouvellement de l'eau de réaction ainsi que le broyage de la matière afin d'évaluer leurs effets sur la réactivité du matériel (Figure 1.12). Il est à noter, que seulement deux batchs successives de gaz avec renouvellement de l'eau et broyage du solide ont été testées vu la différence peu significative en terme d'enlèvement de CO₂ observée entre la première et la deuxième batch.

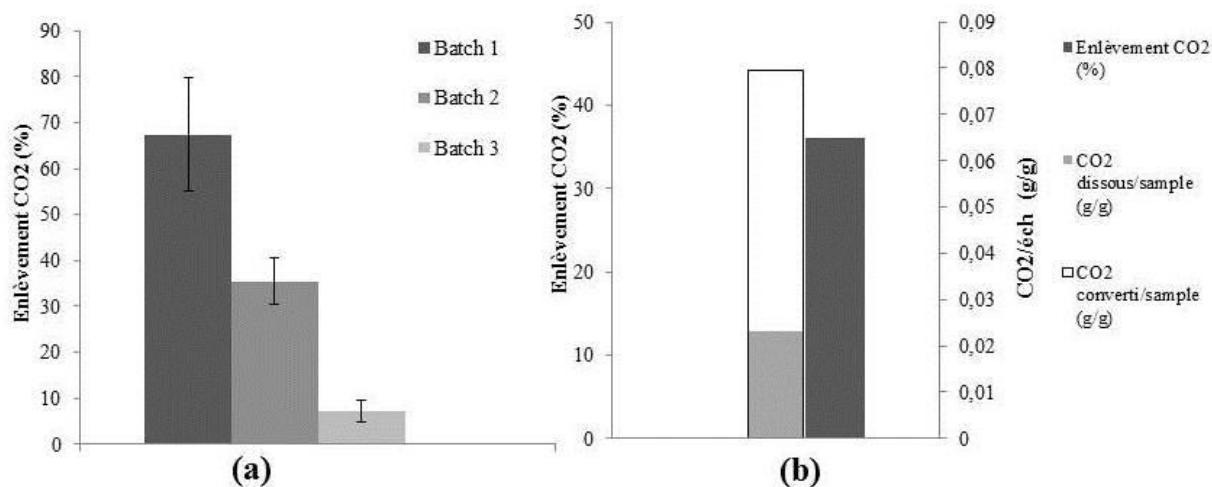


Figure 1.10 (a) Enlèvement CO₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz; (b) Enlèvement CO₂ total (%), CO₂ converti/échantillon, CO₂ dissous/échantillon (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3)

La Figure 1.10 montre que l'enlèvement du CO₂ baisse au fil des batchs. Une diminution de moitié entre la batch 1 et 2 est observée suivie d'une valeur très faible au niveau de la batch 3 (7% enlèvement de CO₂).

Suite au renouvellement de l'eau de procédé entre les batchs (Figure 1.11 (a)), il y a eu une amélioration de l'enlèvement du CO₂ à la deuxième et la troisième batch en comparaison au premier procédé appliqué. Il est également clair que la différence réside dans la masse du CO₂ dissous dans le milieu (Figure 1.11 (b)).

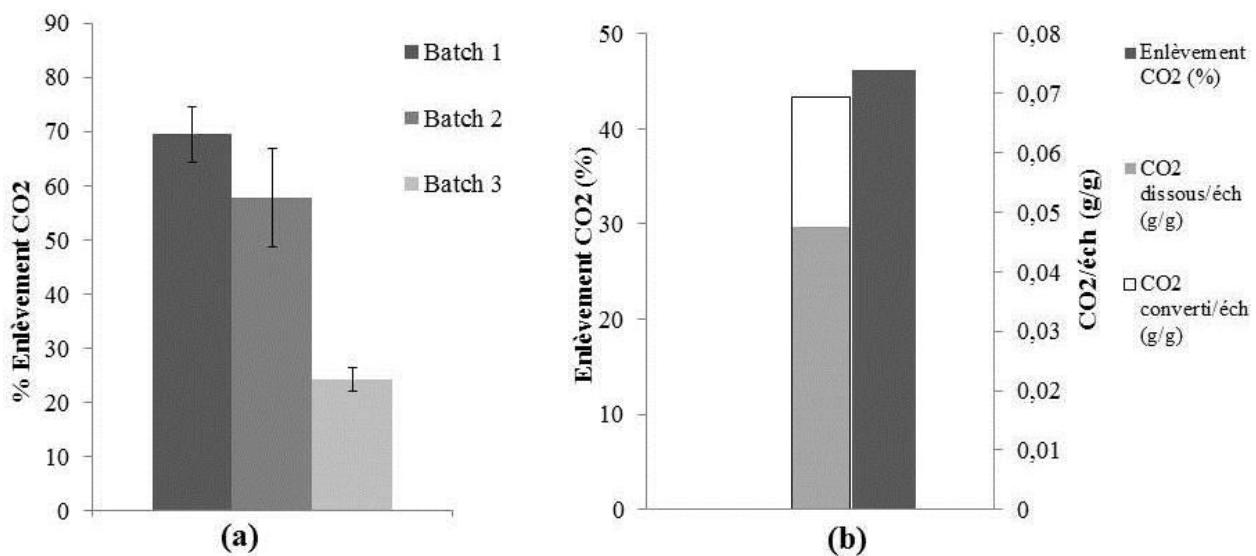


Figure 1.11 (a) Enlèvement du CO₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz avec renouvellement de l'eau; (b) Enlèvement du CO₂ total (%), CO₂ converti/échantillon et CO₂ dissous/échantillon (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3)

Comparé au batch simple, les procédés en batch successives sans et avec renouvellement de l'eau ont amélioré le CO₂ conv/échantillon de 0,052 g/g à 0,079 g/g et 0,069 g CO₂ conv/g éch, respectivement. En ce qui concerne le ratio masse de CO₂ dissous/échantillon, il y a eu une augmentation de 0,016 pour un batch simple à 0,023 et 0,047 pour les procédés à batchs successives sans et avec renouvellement de l'eau du procédé, respectivement.

Par ailleurs, l'application du broyage au résidu réactionnel entre la batch 1 et la batch 2 n'a pas amélioré le rendement réactionnel (Figure 1.12). En effet, l'enlèvement à la deuxième batch de gaz est de 41,7%, ce qui est n'est pas aussi important que le résultat obtenu avec le renouvellement de l'eau seulement. Pour la masse du CO₂ conv/échantillon, elle est de 0,05 g/g et celle du CO₂ dissous total/échantillon est de 0,031 g/g éch.

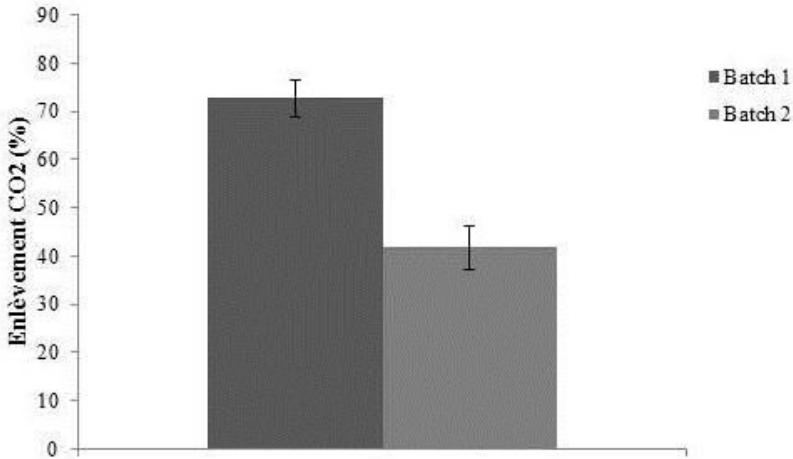


Figure 1.12 Enlèvement CO₂ (%) pour deux batchs successifs de gaz avec renouvellement de l'eau et broyage entre les batchs (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3)

En résumé, un ratio de conversion de 0,079 g CO₂/g éch a été obtenu au bout de 30 min de réaction avec le procédé comprenant les batchs successives de gaz sans renouvellement de l'eau. Ce résultat est comparable aux travaux relevés de la littérature utilisant des scories d'aciérie. En effet, Li *et al.* (2012) ont obtenu 0,077 g CO₂/g éch suivant un procédé indirect qui implique une étape de dissolution du matériel solide de 2 h, 100% CO₂, un ratio L/S de 20 : 1 et un débit gazeux de 5 000 mL/min. Uibu *et al.* (2011) ont, quant à eux, obtenu 0,087 g CO₂/g éch. Le procédé étudié inclue une étape de dissolution de 65 min suivie d'une précipitation au contact du CO₂ de 37 min. R Baciocchi *et al.* (2015a) ont pu atteindre un ratio de 0,28 g CO₂/g éch après 24 h de réaction, à 100°C avec 100% CO₂ sous une pression de 10 bar et un ratio L/S de 5 :1. Aussi, dans les travaux de Mun *et al.* (2013), une obtention de 0,09 g CO₂/g éch a été rapportée avec un procédé impliquant des étapes de dissolution et précipitation de 1 h et avec l'utilisation de réactifs chimiques

Ainsi, les présents résultats démontrent la possibilité d'atteindre des rendements de séquestration comparables aux travaux antérieurs, mais moyennant un procédé direct, sans concentration du CO₂ au préalable, sans utilisation de réactifs chimiques et dans des conditions opératoires modérées.

1.4.2.1.6 Essais préliminaires de carbonatation des scories avec une alimentation continue en gaz

Dans cette section, la suspension à un ratio L/S de 10:1 a été mise en contact avec le flux de gaz en continu en testant deux pressions du gaz: 50 psi (3,44 bar) et 100 psi (6,9 bar). Deux débits gazeux ont été étudiés: 23 mL/min et 100 mL/min. Le débit de 23 mL/min a été calculé en se basant sur un temps de séjour du gaz de 10 min (pour un volume occupé du gaz dans la cuve de 225 mL). Les résultats obtenus sont reportés au Tableau 1.14. Les essais ont été réalisés en duplicates.

Tableau 1.14 Résultats des essais semi-continus obtenus avec les scories

Pression gaz (psi)	Débit (mL/min)	CO ₂ conv./éch (g/g)	CO ₂ dis./éch (g/g)	CO ₂ réagi/éch (g/g)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Si (mg/L)	Durée (min)
50	23	0,083	0,028	0,11	916	347	295	250
50	100	0,082	0,028	0,11	1040	270	520	57,1
100	23	0,110	0,028	0,14	1044	387	266	305
100	100	0,094	0,033	0,13	1283	319	796	83,4

L'accroissement de la pression a modérément augmenté le CO₂ conv/échantillon et la concentration du calcium dans la phase aqueuse après réaction. Par ailleurs, la variation du débit a un effet sur la durée de la réaction. L'augmentation du débit de gaz appliqué résulte en une diminution du temps réactionnel. Cela implique qu'il est possible de traiter la même masse de CO₂ en une plus courte durée (305 min pour un débit de gaz de 23 mL/min et 83,4 min pour un débit de gaz de 100 mL/min, à 100 psi). Il est à noter que la durée de la réaction a été définie comme étant le temps nécessaire pour l'atteinte d'un état de saturation du système se traduisant par l'absence de traitement du gaz entrant (la quantité de CO₂ dans le gaz sortant devient égale à celle à l'entrée).

Les résultats obtenus suggèrent la possibilité de travailler à basse pression (50 psi) et le maintien d'une même réactivité avec un débit plus important (100 mL/min).

L'alimentation en continu avec le gaz à un débit de 23 mL/min avec une pression de 100 psi (6,9 bar) a permis d'atteindre une efficacité de carbonatation de 42,3% comparé au potentiel théorique maximal (0,26 g CO₂/g éch) après 304 min de réaction.

1.4.2.2 Étude de la carbonatation du béton usé

1.4.2.2.1 *Résultats des essais de Box-Behnken avec le béton usé*

Dans cette partie, les expériences correspondantes à la matrice Box-Behnken ont été réalisées avec le béton à agrégats 2. La matrice des expériences réalisées et les résultats sont présentés au Chapitre 4 (Tableau 4.2).

L'analyse ANOVA (Chapitre 4, Tableau 4.3) a permis d'identifier les paramètres significatifs par rapport au rendement réactionnel (masse CO₂ dissous et conv./masse échantillon). Il s'agit de la pression du gaz, des ratios L/S et G/L. Des corrélations positives ont été obtenues avec la pression, le ratio G/L et le ratio L/S sur le rendement réactionnel (g CO₂ réagi/g éch) (Chapitre 4, Figure 4.2).

Les valeurs du pH final des suspensions après réaction varient entre 5,97 et 12,02 sont reportées à l'annexe VIII. L'important effet de la concentration de la suspension sur le pH final a été également relevé comme dans le cas des scories. En effet, l'augmentation de la concentration du milieu a été associée à un accroissement du pH final. Cela peut être expliqué par une dissolution plus importante de la portlandite (Ca(OH)₂).

Les conditions de l'essai favorisant le rendement réactionnel et diminuant la pression du gaz après modélisation correspondent à une pression de 144 psi (9,93 bar), un ratio L/S de 10, ratio G/L de 2,43 et un temps de réaction de 10 min. La réponse prédictive par le logiciel est de 0,042 g CO₂ réagi/g éch. Les essais ont donné une valeur de 0,037 g CO₂ réagi/g éch (0,028 g CO₂ converti en carbonates/g éch), ce qui est plutôt en accord avec le modèle de prédiction.

Des simulations utilisant le logiciel PHREEQC ont été faites en se basant sur ces conditions. Les tests ont concerné la portlandite (Ca(OH)₂) d'une part et les C-S-H 1,6 (Ca_{1,6}SiO_{3,6}:2,58H₂O) d'autre part, pour représenter les phases cimentaires potentiellement réactives en carbonatation minérale. Vu l'absence de données précises sur la composition du béton en portlandite et en C-S-H, des ratios molaires entre 0,002 et 0,007 ont été utilisés pour réaliser les simulations (le choix du ratio s'est basé sur la comparaison du pH final prédict et expérimental de la suspension). La calcite et le CaCO₃.H₂O(s) sont les phases susceptibles de précipiter dans ces conditions.

Par ailleurs, les résultats de l'analyse DRX sur les résidus réactionnels ne renseignent pas sur la formation de calcite vu que l'intensité du pic correspondant est toujours la plus importante (comme dans le cas du béton brut). Le résultat de l'analyse thermogravimétrique (Chapitre 4,

Figure 4.3) a par ailleurs permis de montrer une décomposition plus prononcée du CaCO₃ pour le béton réagi comparativement au béton brut. Cela confirme ainsi la formation de carbonates de calcium après réaction (en accord avec les analyses du carbone). Il est également à prendre en considération, le fait qu'il y a eu formation de particules de calcite (comme démontré dans le Chapitre 2, Figure 2.2) au niveau des précipités formés dans la phase liquide (correspondant au même type de béton). Cela veut dire que la calcite représenterait la principale phase formée dans ces conditions.

1.4.2.2.2 *Étude du rendement réactionnel de la fraction fine du béton*

L'objectif de cette partie était de séparer et d'utiliser la pâte de ciment durcie potentiellement plus réactive en carbonatation que le béton dans son unité. En effet, il a été reporté que la vitesse de carbonatation d'un béton frais à base de granulats de recyclage est d'autant plus rapide lorsqu'elle implique la fraction fine du béton (Kuosa, 2012). Ce constat met en avant l'importante réactivité de la fraction fine en carbonatation minérale. Dans les travaux de You *et al.* (2011) et Mun *et al.* (2013), la fraction < 200 µm issus du recyclage du béton a représenté la partie cimentaire du béton. D'après de Juan *et al.* (2009), Gokce *et al.* (2011) et Silva *et al.* (2014), l'emploi de plusieurs étapes de séparation du béton recyclé permettrait de réduire le mortier attaché aux gros agrégats. La pâte de ciment se trouverait en grande partie dans la fraction fine du béton obtenue lors de l'opération du recyclage (Martins *et al.*, 2013).

Ainsi, l'optimisation du concassage du béton et le tamisage ont permis la séparation de la fraction fine du béton (ou poudre de béton) du reste de la matrice.

La Figure 1.13 présente l'aspect du béton brut concassé (Figure 1.13 (a)), des granulats séparés (Figure 1.13 (b)) et de la fraction fine du béton obtenue après concassage et tamisage < 500 µm (Figure 1.13 (c)).



Figure 1.13 Aspect des matériaux: (a) béton brut concassé en entier, (b) granulats issus du concassage optimisé et de la séparation de la fraction > 2 mm, (c) fraction fine du béton issus du tamisage < 500 µm

Les morceaux de béton brut concassés en entier (sans optimisation du concassage) (Figure 1.13 (a)) représentent un mélange de pâte de ciment et d'agrégats grossiers, tandis que les agrégats séparés après optimisation de la distance des mâchoires du concasseur suivie d'un tamisage (Figure 1.12 (b)) renferment majoritairement les granulats entourés d'une couche de la pâte de ciment durcie. La fraction > 2 mm constitue 62% de la masse initiale du béton. D'un autre côté, la fraction fine du béton obtenue après une séparation < 500 µm représente 6% du béton brut. Par ailleurs, des essais d'attrition sont en cours pour compléter le procédé afin de récupérer au maximum la pâte de ciment et de produire des agrégats grossiers plus purs.

Les compositions chimiques des différentes parties du béton issues du concassage et tamisage sont reportées au Chapitre 4 (Tableau 4.1). Les analyses au DRX du béton brut (entier) et de la fraction fine du béton sont présentées au Chapitre 4 (Figure 4.2). Le pic correspondant à la calcite est beaucoup plus important dans le cas du béton brut comparé à la fraction fine du béton. Les agrégats grossiers utilisés pour la fabrication du béton seraient essentiellement de nature calcaire (CaCO_3). La section polie du béton brut, présentée dans les parties (a, b, c) de l'Annexe X, met en évidence la présence de particules composées essentiellement de calcium, carbone et oxygène (qui représenteraient les agrégats calcaires). Ainsi, la fraction > 2 mm correspondrait à un mélange d'agrégats calcaires, de gravier et de pâte de ciment liée. Par ailleurs, les résultats de la DRX montrent que la fraction fine contient plus de quartz comparé au béton brut. Ceci serait attribuable au sable utilisé comme agrégat fin dans la fabrication du béton (pouvant passer à travers un tamis de 500 µm).

La fraction fine du béton non broyée et broyée, ainsi que les granulats sélectionnés purs (pratiquement sans pâte de ciment autour) broyés ont été testés dans les mêmes conditions (pression gaz: 144 psi; ratio L/S 10:1; ratio G/L 2,43, durée: 10 min). Un blanc de réaction (eau seulement) a été aussi réalisé dans ces conditions.

Les résultats sont présentés au Chapitre 4 (Figure 4.4). Il a été trouvé que la fraction fine du béton broyée est plus réactive (74,8% d'enlèvement du CO₂ correspondant à 0,057 g CO₂ réagi/g éch) que le béton brut (54,2% d'enlèvement du CO₂ correspondant à 0,034g CO₂ réagi/g éch). La différence en termes de réactivité entre les échantillons de béton brut broyé et fraction fine de béton broyée reviendrait à la présence d'une plus grande quantité de granulats non réactifs dans la matrice du béton brut. L'analyse au MEB-EDS de la fraction fine du béton au niveau des parties (b, c, d, e) est présentée à l'Annexe X. Cela confirme la présence de phases silicatées contenant du calcium, des phases de Ca(OH)₂ ainsi que des particules de quartz.

D'un autre côté, les gros agrégats broyés ont démontré une différence de réactivité non significative par rapport au blanc réactionnel (34,6% et 27,25% d'enlèvement de CO₂ respectivement). Ce résultat confirme l'inertie de ces matières en carbonatation minérale.

Par ailleurs, la différence de réactivité entre la fraction fine broyée (taille moyenne particules : 32,60 µm) et non broyée du béton (taille moyenne : 253,25 µm) n'est pas significative en terme de CO₂ réagi/échantillon (pour la fraction fine non broyée: 60% enlèvement CO₂ correspondant à 0,041g CO₂ réagi/g éch)). De ce fait, il serait également intéressant d'utiliser la poudre non broyée dans un procédé de carbonatation couplé au recyclage du béton pour éviter les consommations énergétiques du broyage.

1.4.2.2.3 Procédé de carbonatation de la fraction fine broyée du béton en phase aqueuse avec des batchs successives de gaz

Les résultats obtenus avec le procédé en batch successives de gaz sans renouvellement de l'eau du procédé (Figure 1.13) présentent la même allure en terme d'évolution de l'enlèvement du CO₂ que dans le cas des scories. En effet, il y a une diminution marquante à partir de la première à la troisième batch (de 71,2% à 14,6%). L'enlèvement total du CO₂ (sur toute la période) est de 41,5% correspondant à 0,051 g CO₂ conv/g éch et 0,0125 g CO₂ dissous/g éch (pour un total de CO₂ réagi/éch: 0,059).

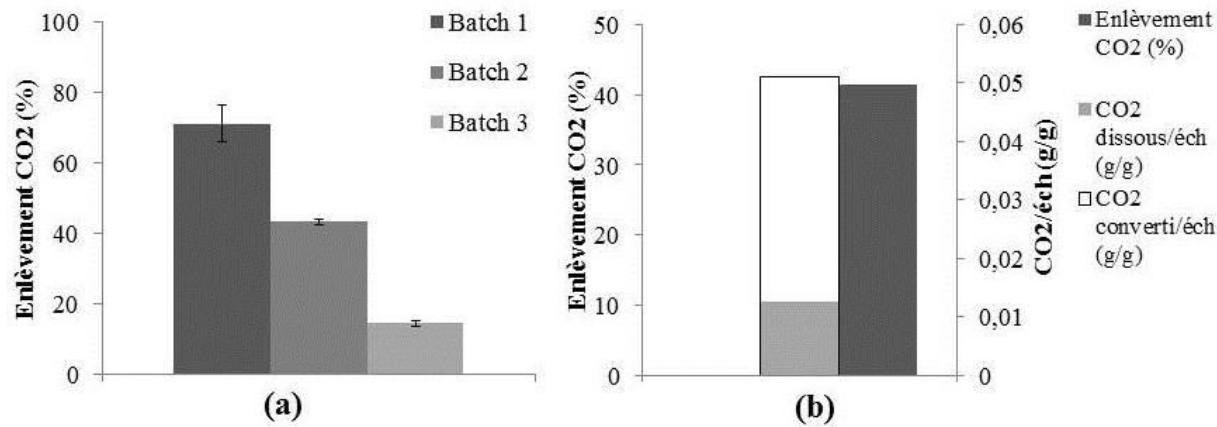


Figure 1.14 (a) Enlèvement CO₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz ; (b) Enlèvement CO₂ total et CO₂ conv/échantillon de poudre de béton (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 9,93 bar, L/S : 10, G/L : 2,4)

Les Figures 1.5 et 1.16 montrent une amélioration au niveau de la troisième batch par rapport à la première méthode empruntée. En effet, 31,7% et 35,5% d'enlèvement ont été obtenus à la troisième batch lors de la deuxième et troisième méthode adoptée. Cela reviendrait à une dissolution plus importante du CO₂ dans la phase aqueuse lors du renouvellement de l'eau réactionnelle.

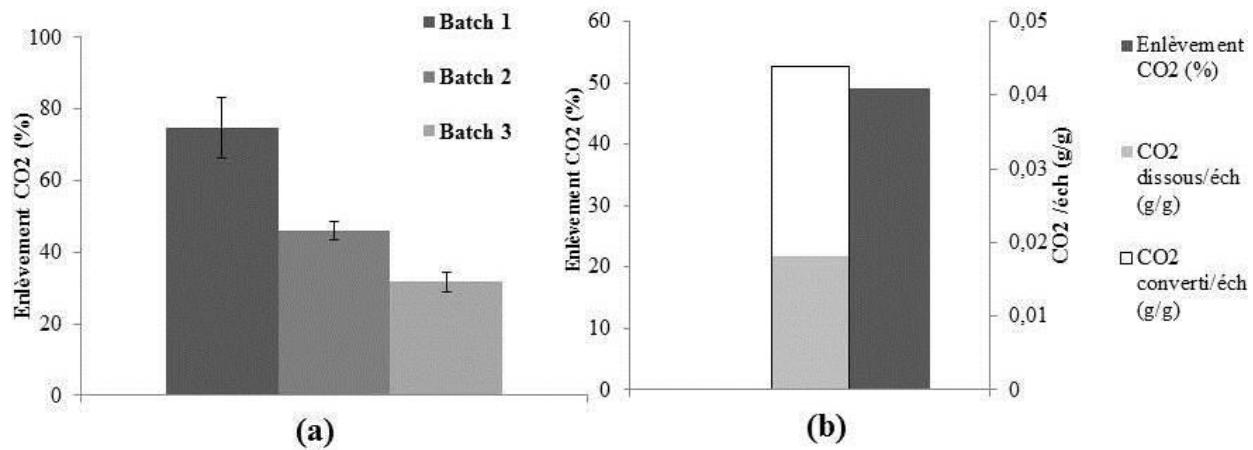


Figure 1.15 (a) Enlèvement CO₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz avec renouvellement de l'eau entre les batchs ; (b) Enlèvement CO₂ total, CO₂ conv/échantillon de poudre de béton et CO₂ dissous/échantillon de poudre de béton (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3)

Globalement, il y a eu une augmentation du CO₂ conv/échantillon par rapport au batch simple en passant de 0,047 g CO₂ conv/g éch à 0,051 g CO₂ conv/g éch et 0,054 g CO₂ conv/g éch pour les batch successives sans et avec renouvellement de l'eau et broyage entre les batchs. Pour le CO₂ dissous/échantillon, il y a eu une amélioration de 0,009 pour un simple batch à 0,013 en batchs successives sans renouvellement de l'eau; 0,018 avec renouvellement eau et 0,027 pour le procédé avec renouvellement de l'eau et broyage entre les batchs.

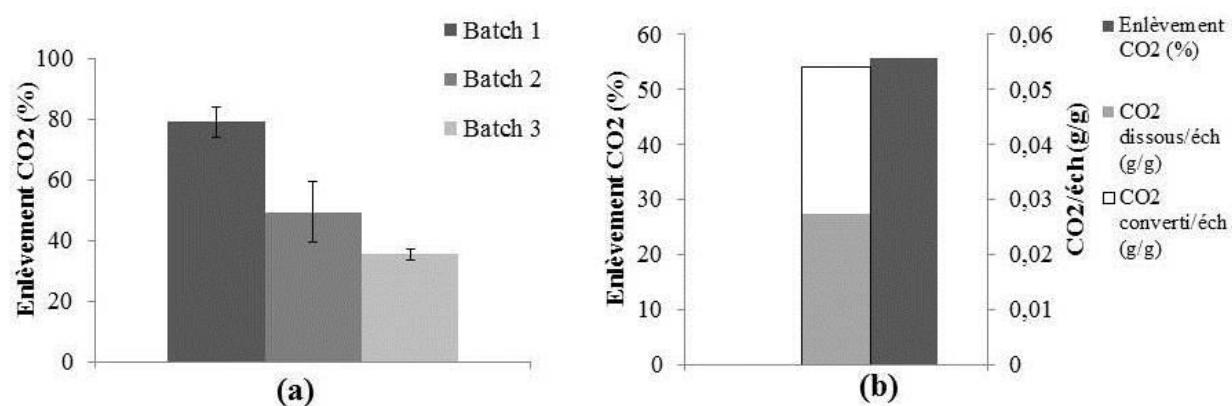


Figure 1.16 (a) Enlèvement CO₂ (%) pour les trois batchs successives de gaz avec renouvellement de l'eau et broyage entre les batchs ; (b) Enlèvement CO₂ total, CO₂ conv/échantillon de poudre de béton et CO₂ dissous/échantillon de poudre de béton (Conditions opératoires : Température ambiante, Pression totale : 10,7 bar, L/S : 10, G/L : 3)

L'amélioration du rendement réactionnel n'est pas aussi important que dans le cas des scories (valeur maximale de fraction de la poudre fine de béton: 0,054 g CO₂ conv/g éch et 0,079 g CO₂ conv/g éch pour les scories). Il faut prendre en considération le fait que le potentiel théorique maximal dans le cas de la fraction fine du béton est de 0,13 g CO₂/g éch et 0,26 g CO₂/g éch pour les scories.

Par ailleurs, suivant le troisième procédé avec la fraction fine du béton (correspondant à 0,054 g CO₂/g éch), il y a eu obtention de 43,5% en termes d'efficacité de conversion du CO₂ en carbonates. Il pourrait être conclu que l'application de batchs successives de gaz améliorerait modérément le rendement réactionnel par rapport à un batch simple dans le cas de la fraction fine du béton.

1.4.2.2.4 Essais préliminaires de carbonatation de la fraction fine du béton avec alimentation continue en gaz

Le Tableau 1.15 présente les résultats obtenus lors des essais semi-continus (avec une alimentation continue en gaz) avec la fraction fine du béton broyée. La pression et le débit de gaz ne semblent pas avoir un impact important sur le rendement réactionnel. En effet, les valeurs du CO₂ conv/échantillon demeurent entre 0,062 g/g et 0,077 g/g. Par ailleurs, comme dans le cas des scories, l'augmentation du débit gazeux diminue significativement la durée de la réaction. Cela reviendrait à l'introduction d'une plus grande quantité de CO₂ permettant d'accélérer la cinétique de la réaction.

Tableau 1.15 Résultats des essais semi-continus obtenus avec la fraction fine du béton

Pression gaz (psi)	Débit (mL/min)	CO ₂ conv./éch(g/g)	CO ₂ dis./éch (g/g)	CO ₂ réagi/éch (g/g)	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Si (mg/L)	Durée (min)
50	23	0,062	0,018	0,08	555	121	51,0	201
50	100	0,07	0,01	0,08	546	102	65,5	52,3
100	23	0,077	0,012	0,09	604	123	42,5	267
100	100	0,06	0,02	0,08	694	125	72,9	50,0

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour les scories, il est clair que la concentration du silicium dissous est beaucoup moins importante dans le cas de la poudre de béton. Bien que les scories contiennent une quantité initiale moins importante de silicium, la concentration de ce dernier dans la phase aqueuse est beaucoup plus importante. Les gammes de concentrations du silicium sont entre 245-795 mg/L et 42-73 mg/L pour les scories et la poudre de béton respectivement.

Le mécanisme de libération du calcium à partir des silicates de calcium serait accompagné d'une dissolution du silicium dans le cas des scories mais pas dans le cas de la fraction fine du béton. Pour cette dernière, le silicium est faiblement dissous à partir de la matrice silicatée, il formerait probablement un squelette de silice décalcifiée à la surface des particules. En effet, il a été reporté pour le cas du béton, que la décalcification des phases calciques hydratées (nommées C-S-H) entraîne le réarrangement progressif du silicium restant la surface, menant à la formation progressive de la silice (Rostami *et al.*, 2012, Sevelsted *et al.*, 2015, Slegers *et al.*, 1976).

Par ailleurs, Mun *et al.* (2013) ont obtenu un résultat de 0,06 g CO₂ enl/g éch avec les déchets de ciment. Le procédé utilisé est à deux étapes et implique l'emploi de l'acide acétique et l'EDTA pour l'extraction du calcium à partir de la matrice puis de la soude lors de l'étape de précipitation. Ce procédé présente l'avantage de produire du carbonate de calcium d'une grande pureté ayant une valeur ajoutée. Par contre, la mise en œuvre d'un procédé indirect en utilisant des réactifs chimiques peut représenter un inconvénient à son application.

Comparé à ces travaux antérieurs, les résultats obtenus dans la présente étude sont intéressants vu la simplicité du procédé proposé et les conditions opératoires modérées. De plus, l'intégration du procédé dans le processus de recyclage du béton de démolition permettrait d'atteindre un double objectif: la valorisation des granulats naturels du béton et la valorisation de la fraction fine qui n'est pas sujette à une réutilisation habituellement.

1.4.3 Estimation énergétique des procédés de carbonatation

1.4.3.1 Cas du procédé avec les scories

Un scénario a été établi en se basant sur un procédé utilisant une suspension de scories avec un ratio L/S de 10 : 1, un temps de résidence de la pulpe de 30 min et un temps de résidence du gaz de 10 min (en se référant aux résultats obtenus avec les batchs successives de gaz sans renouvellement de l'eau). Le cas d'une aciéries produisant une quantité de scories de 500 000 t/an a été pris comme exemple. L'usine traitera l'équivalent de 66 t scories/h. La source de l'énergie électrique considérée est l'hydro-électricité. Comme les scories seraient produites par la source même émettrice de CO₂, il n'y aura pas d'énergie associée au transport à considérer dans ce cas.

Le Tableau 1.16 présente les résultats de l'étude. La consommation énergétique a été principalement reliée aux étapes de concassage et broyage de la matière première avec 30,4 kWh/t de scories traitée. L'énergie globale nécessaire est de 391,14 kWh/t de CO₂ séquestré.

Par ailleurs, dans leur étude, Huijgen *et al.* (2007) ont considéré l'efficacité énergétique du procédé de carbonatation des scories d'aciérie dans les conditions opératoires suivantes: 200°C, d < 38 µm, 20 bar de CO₂ pur, L/S 5:1, temps de résidence: 15 min). Une conversion de 67% de la phase calcique initiale (CaSiO₃) a été prise en compte. Les résultats de l'étude ont démontré que les étapes de broyage et de compression du gaz étaient les plus énergivores. L'efficacité énergétique relevée revient à 69%. Le procédé consomme 754 kWh/t de CO₂ traité.

Ainsi, dans la présente étude, la consommation d'énergie est moins importante que le procédé de Huijgen *et al.* (2007) (593,69 kWh/t de CO₂ séquestré versus 754 kWh/t de CO₂ traité)

En termes de bilan de traitement de CO₂ total, le procédé émet 10,79 kg CO₂/t de CO₂ traité. Cela représente une efficacité énergétique considérable.

Tableau 1.16 Impact des étapes du procédé des scories sur l'efficacité de séquestration du CO₂

Etape procédé	Type énergie	Consommation énergie (KWh/t matériel)	Kg CO ₂ émis/t CO ₂ enlevé	Impact sur le potentiel de séquestration (%)
Transport matière solide	Diesel	0,0	0,00	0,00
Concassage	Électricité	15,120	3,97	0,40
Broyage	Électricité	15,120	3,97	0,40
Convoyeur à vis	Électricité	0,14	0,00	0,00
Pompes (eau procédé)	Électricité	0,606	0,01	0,00
Réacteur de carbonatation	Électricité	0,051	0,01	0,00
Compresseur de gaz	Électricité	10,27	2,69	0,27
Centrifugeuse	Électricité	4,96	0,13	0,01
Pompes de transfert	Électricité	0,67	0,01	0,00
Total		46,9	10,79	1,08

1.4.3.2 Cas du procédé avec le béton de démolition

La ville de Montréal a été prise en exemple pour la production de débris de construction et de démolition (Chartier *et al.*, 2006). Une quantité annuelle de 332 200 t de résidus/an a été utilisée pour les calculs. Cela revient à l'emploi de 39 t de béton/h.

Le scénario de base consiste en un procédé impliquant le traitement d'un lot de béton complet avec une pression de gaz à 144 psi (9,93 bar), un ratio L/S de 10 : 1. Le temps total de la réaction est de 10 min. Le transport de la matière première a été considéré faisable par camion dans un périmètre de 50 km pour transférer les matières vers l'industrie émettrice de CO₂ (cimenteries, etc.).

Dans le cas de Katsuyama *et al.* (2005), la compression du gaz est à l'origine de 53% de la demande énergétique du procédé avec 223 kWh/t de CO₂ traité. Le procédé dans son ensemble consomme 421 kWh/t de CO₂ traité. Alors que dans le procédé considéré dans la

présente étude, vu les importantes quantités de béton requises, le transport représente un frein considérable à l'application du procédé. Tout le processus nécessite 1817,85 kWh/t de CO₂ traité. Le transport consomme 26,36% de l'énergie nécessaire. Le concassage et broyage consomment 64,73%. Il serait ainsi de mise d'envisager la réalisation de l'étape de concassage sur le site même des chantiers de démolition et sa réutilisation dans les zones environnantes. D'après les résultats présentés au Tableau 1.17, le transport figure comme le principal responsable des émissions du CO₂ avec une amputation de 36,43% du potentiel de séquestration total. L'étape de la carbonatation minérale en elle-même, ne présente pas une importante source d'émissions du CO₂ comparé aux études antérieures.

Tableau 1.17 Impact des étapes du procédé du béton sur l'efficacité énergétique

Étape du procédé	Type énergie	Consommation énergie (kWh/t matériel)	Kg CO ₂ émis/t CO ₂ enlevé	Impact sur le potentiel de séquestration (%)
Transport matière solide	Diesel	13,4	364,29	36,43
Concassage	Électricité	16,477	12,19	1,22
Broyage	Électricité	16,477	12,19	1,22
Convoyeur à vis	Électricité	0,16	0,01	0,00
Pompes (eau du procédé)	Électricité	0,606	0,043	0,00
Réacteur de carbonatation	Électricité	0,145	0,010	0,00
Compresseur de gaz	Électricité	2,94	0,21	0,02
Centrifugeuse	Électricité	0,010	0,35	0,04
Pompes de transfert	Électricité	0,67	0,05	0,01
Total		50,9	389,35	38,93

1.5 Conclusions et recommandations

La possibilité d'utiliser les résidus calciques, à savoir les composés anorthositiques, les scories d'aciérie et le béton de démolition, suivant un procédé direct à température ambiante pour la carbonatation minérale d'un gaz de combustion a été étudiée à l'échelle du laboratoire.

Les résultats préliminaires ont démontré que la voie de la carbonatation aqueuse est plus prometteuse que la voie sèche. D'un autre côté, ces essais ont également mis en évidence la meilleure réactivité du béton de démolition par rapport aux résidus anorthositiques. Cette différence de réactivité a été expliquée par la structure minérale en charpente de l'andésine (limitant la dissolution du calcium). Par ailleurs, le béton et les scories d'aciérie présentant des phases minérales facilement réactives en carbonatation ont fait l'objet de la suite de l'étude.

L'influence des paramètres opératoires à température ambiante a été étudiée pour les échantillons de béton et les scories d'aciérie. L'augmentation de la pression et des ratios et G/L ont permis d'améliorer le ratio CO₂ réagi/éch (g/g). La compréhension de l'effet du ratio L/S a été plus approfondie lors des études complémentaires dans une gamme de dilution plus importante. Les suspensions très diluées (L/S 20:1) favorisent la présence du CO₂ séquestré essentiellement sous forme dissoute dans la phase aqueuse, ce qui n'est pas désirée, tandis que pour les suspensions hautement concentrées (L/S 2,5:1), l'enlèvement du CO₂ est maximal et ce dernier se retrouve essentiellement sous forme de carbonates. Cependant, l'importante masse de matériel introduite défavorise le ratio CO₂ réagi/échantillon et engendre des quantités plus importantes en terme de matière non réactives.

Concernant les résultats obtenus avec les scories, un rendement de 0,052 g CO₂ conv/g éch correspondant à 0,067 g CO₂ réagi/g éch a été obtenu au bout de 10 min de réaction, sous une pression totale de 155 psi, un ratio L/S 10:1 et G/L 3:1. Les essais réalisés avec trois batchs successives de gaz ont permis d'atteindre 0,079 g CO₂ conv/g éch correspondant à une efficacité de conversion du CO₂ de 30,4% en comparaison au potentiel théorique maximal de la carbonatation du CO₂ avec les scories. Les analyses au DRX et MEB-EDS des échantillons de scories réagies ont permis d'identifier le déroulement de la réaction. Les di-silicates de calcium et la portlandite sont les principales phases réactives en carbonatation. La dissolution du CO₂ favorise la lixiviation des éléments calcium et silicium. Le calcium précipite sous forme de carbonates à la surface des particules solides.

En ce qui concerne les résultats obtenus avec le béton, il a été démontré que la fraction fine du béton broyée obtenue à partir du procédé de séparation des agrégats a été plus réactive que

le béton brut. En effet, 0,057 g CO₂ réagi/g éch a été obtenu avec la poudre de béton comparé à 0,034 g CO₂/g éch pour le béton brut broyé. Cette différence de réactivité reviendrait à la présence d'une quantité plus importante de phase réactive dans le cas de la fraction fine du béton comparée au béton entier. En effet, ce dernier renferme plus d'aggrégats non-réactifs dans sa structure. Ce procédé permettrait la valorisation d'une part de la fraction fine issue du procédé de recyclage du béton et d'autre part des agrégats grossiers.

Les résultats de cette étude ont démontré la possibilité de séquestrer du CO₂ suivant un procédé simple avec des conditions opératoires modérées. Les rendements de carbonatation sont comparables avec les études antérieures employant des procédés à plusieurs étapes, avec des températures et pression beaucoup plus grandes et parfois nécessitant la concentration au préalable du gaz.

Pour la suite de l'étude, il serait intéressant d'envisager la valorisation des sous-produits obtenus après la réaction pour les scories et le béton. Pour les échantillons de scories, la possibilité de récupérer la silice amorphe formée après réaction serait une piste intéressante dans une optique de revente. Il serait également important de prendre en considération le potentiel de valorisation des résidus carbonatés comme substituant des granulats fins dans la fabrication du béton. Cela devrait intégrer les essais mécaniques, de durabilité, d'absorption du béton pour juger de la qualité du béton obtenu.

Concernant les travaux sur le béton, une optimisation de l'attrition des agrégats grossiers afin de décrocher la pâte de ciment présente à leur surface, est en cours d'étude. Cela permettrait à la fois de récupérer plus de matière réactive et de produire des agrégats potentiellement valorisables dans la fabrication du béton. La fraction fine > 500 µm et < 2 mm devrait être étudiée également pour évaluer son potentiel en valorisation (mélange d'agréagats fins et de pâte de ciment durcie). Par ailleurs, la forte demande énergétique du procédé utilisant le béton est en majeure partie due au transport de grandes quantités de matière première. Cet aspect représente le principal frein à une application industrielle. Il serait par ailleurs intéressant d'envisager un procédé de concassage et de séparation de la fraction fine sur le site même de démolition. Les agrégats recyclables pourraient être sujets à la revente. Cela permettrait de limiter les quantités de matières à transporter en considérant uniquement la fraction fine du béton. L'étude et l'optimisation du procédé en mode continu (avec une alimentation continue en suspension et en gaz) serait importante pour les travaux futurs. Par la suite, la mise à l'échelle pilote et l'étude énergétique et économique exhaustive seraient de mise en vue d'une application à échelle industrielle.

1.6 Références

- Abe Y, Iizuka A, Nagasawa H, Yamasaki A & Yanagisawa Y (2013) Dissolution rates of alkaline rocks by carbonic acid: Influence of solid/liquid ratio, temperature, and CO₂ pressure. *Chem. Eng. Res. Des.* 91(5):933-941.
- Adaska W & Taubert D (2008a) Beneficial uses of cement kiln dust. in *50th Cement Industry Technical Conference*Miami, Floride).
- Adaska WS & Taubert DH (2008b) Beneficial uses of cement kiln dust. *Cement Industry Technical Conference Record, 2008 IEEE*. IEEE, p 210-228.
- Alonso M, Calvo J & Hidalgo A (2010a) Development and application of low-pH concretes for structural purposes in geological repository systems. *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste*. p 286.
- Alonso M, García Calvo J, Hidalgo A & Fernández Luco L (2010b) 10 - Development and application of low-pH concretes for structural purposes in geological repository systems. *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste*, Ahn J & Apted MJ (Édit.) Woodhead Publishing, <http://dx.doi.org/10.1533/9781845699789.3.286>. p 286-322.
- Amrhein C & Suarez DL (1988) The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. *Geochim Cosmochim Ac* 52(12):2785-2793.
- Arrhenius S (1896) XXXI. On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 41(251):237-276.
- Assima GP, Larachi F, Molson J & Beaudoin G (2014) Impact of temperature and oxygen availability on the dynamics of ambient CO₂ mineral sequestration by nickel mining residues. *Chemical Engineering Journal* 240:394-403.
- Baciocchi R, Costa G, Di barstolomeo E, Polettini A & Pomi R (2010) Carbonation of stainless steel slag as a process for CO₂ storage and slag valorization. *Waste and Biomass Valorization* 1(4):467-477.
- Baciocchi R, Costa G, Di Gianfilippo M, Polettini A, Pomi R & Stramazzo A (2015a) Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO₂ uptake and effects on mineralogy. *J. Hazard. Mater.* 283:302-313.
- Baciocchi R, Costa G, Polettini A & Pomi R (2009a) Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage. *Energy Procedia* 1(1):4859-4866.
- Baciocchi R, Costa G, Polettini A & Pomi R (2015b) Effects of thin-film accelerated carbonation on steel slag leaching. *J. Hazard. Mater.* 286(0):369-378.
- Baciocchi R, Costa G, Polettini A, Pomi R & Prigobbe V (2009b) Comparison of different reaction routes for carbonation of APC residues. *Energy Procedia* 1(1):4851-4858.
- Baciocchi R, Polettini A, Pomi R, Prigobbe V, Von Zedwitz V & Steinfeld A (2006) CO₂ Sequestration by Direct Gas–Solid Carbonation of Air Pollution Control (APC) Residues. *Energy Fuels* 20(5):1933-1940.
- Bao W, Li H & Zhang Y (2010) Selective leaching of steelmaking slag for indirect CO₂ mineral sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(5):2055-2063.
- Béarat H, McKelvy MJ, Chizmeshya AVG, Gormley D, Nunez R, Carpenter RW, Squires K & Wolf GH (2006) Carbon Sequestration via Aqueous Olivine mineral Carbonation: Role of Passivating Layer Formation. *Environmental Science & Technology* 40(15):4802-4808.
- Ben Ghacham A, Cecchi E, Pasquier L, Blais J & Mercier G (2015) CO₂ sequestration using waste concrete and anorthosite tailings by direct mineral carbonation in gas–solid–liquid and gas–solid routes. *J. Environ. Manage.* 163:70-77.

- Berg A & Banwart SA (2000) Carbon dioxide mediated dissolution of Ca-feldspar: implications for silicate weathering. *Chem Geol* 163(1-4):25-42.
- Berner RA, Lasaga AC & Garrels RM (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effect on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Am. J. Sci* 283(7):641-683.
- Berryman EJ, Williams-Jones AE & Migdisov AA (2015) Steel slag carbonation in a flow-through reactor system: The role of fluid-flux. *Journal of Environmental Sciences* 27(0):266-275.
- Bertos M, Simons S, Hills C & Carey P (2004) A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *J. Hazard. Mater.* 112(3):193-205.
- Bhanage BM & Arai M (2014) *Transformation and Utilization of Carbon Dioxide*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 388 p
- Bird M & Talbert J (2008) Waste stream reduction and re-use in the pulp and paper sector. Washington State Department of Ecology Industrial Footprint Project. *Center for Sustainable Economy*. www.sustainable-economy.org.
- Birkeland PW (1974) Pedology, weathering, and geomorphological research.
- 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.
- Bodor M, Santos RM, Cristea G, Salman M, Cizer Ö, Iacobescu RI, Chiang YW, Van Balen K, Vlad M & Van Gerven T (2015) Utilization of Carbonated BOF Slag as Partial Replacement of Aggregate in Cement Mortars.
- Bonenfant D, Kharoune L, Sauve S, Hausler R, Niquette P, Mimeaule M & Kharoune M (2008) CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(20):7610-7616.
- Bonfils B (2012) *Mécanismes et verrous de la carbonatation minérale du CO₂ en voie aqueuse*. (Université de Toulouse, France).
- Brady P & Carroll S (1994) Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: possible implications for climate control. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58(7):1853-1856.
- Brinckerhoff P (2011) Accelerating the uptake of CCS: industrial use of captured carbon dioxide. *New York*.
- Bye GC (1999) *Portland cement: composition, production and properties*. Thomas Telford,
- Cappai G, Cara S, Muntoni A & Piredda M (2012) Application of accelerated carbonation on MSW combustion APC residues for metal immobilization and CO₂ sequestration. *J. Hazard. Mater.* 207:159-164.
- Cement Sustainability Initiative (2009) *Recycling Concrete: Executive Summary*, <http://www.wbcsdcement.org/pdf/CSI-RecyclingConcrete-Summary.pdf>
- Chang E-E, Chiu A-C, Pan S-Y, Chen Y-H, Tan C-S & Chiang P-C (2013a) Carbonation of basic oxygen furnace slag with metalworking wastewater in a slurry reactor. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12:382-389.
- Chang E (2007) Assessing the increasing trend in Northern Hemisphere winter storm track activity using surface ship observations and a statistical storm track model. *Journal of Climate* 20:5607-5628.
- Chang E, Chen C, Chen Y, Pan S & Chiang P (2011a) Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. *J. Hazard. Mater.* 186(1):558-564.
- Chang E, Chiu A, Pan S, Chen Y, Tan C & Chiang P (2013b) Carbonation of basic oxygen furnace slag with metalworking wastewater in a slurry reactor. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12:382-389.

- Chang E, Pan S, Chen Y, Chu H, Wang C & Chiang P (2011b) CO₂ sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor. *J. Hazard. Mater.* 195:107-114.
- Chang E, Pan S, Chen Y, Tan C & Chiang P (2012) Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed. *J. Hazard. Mater.* 227:97-106.
- Chartier L, D'Aoust M, Vachon JF, Varin JM & Bossé D (2006) Étude sur la problématique de la gestion des débris de construction et démolition et des autres encombrants dans l'Agglomération de Montréal (TEKNIKA HBA).
- Chun Y, Naik T & Kraus R (2007) Carbon dioxide sequestration in concrete in different curing environments. *Proceedings of the Coventry University International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Coventry*. p 18-24.
- Corinaldesi V & Moriconi G (2009) Influence of mineral additions on the performance of 100% recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials* 23(8):2869-2876.
- Costa G, Baciocchi R, Polettini A, Pomi R, Hills C & Carey P (2007) Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues. *Environmental monitoring and assessment* 135(1-3):55-75.
- Dananjayan RRT, Kandasamy P & Andimuthu R (2015) Direct mineral carbonation of coal fly ash for CO₂ sequestration. *Journal of Cleaner Production*.
- De Belie N, Robeyst N, Van Gemert D & Imamoto K (2007a) 2.2 Recycling of construction materials. *Environment*:11-23.
- De Belie N, Robeyst N, Van Gemert D & Imamoto K (2007b) 2.2 Recycling of construction materials. *Environment*:12.
- de Juan MS & Gutiérrez PA (2009) Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate. *Construction and Building Materials* 23(2):872-877.
- Domone P & Illston J (2010) *Construction materials: their nature and behaviour*. CRC Press,
- Doucet F (2010) Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation. *minerals Engineering* 23(3):262-269.
- Dri M, Sanna A & Maroto-Valer MM (2014) mineral carbonation from metal wastes: Effect of solid to liquid ratio on the efficiency and characterization of carbonated products. *Applied Energy* 113:515-523.
- Duan Z & Sun R (2003) An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.* 193(3):257-271.
- Dunsmore H (1992) A geological perspective on global warming and the possibility of carbon dioxide removal as calcium carbonate mineral. *Energy Convers. Manage.* 33(5):565-572.
- El-Naas MH, El Gamal M, Hameedi S & Mohamed A-MO (2015) CO₂ sequestration using accelerated gas-solid carbonation of pre-treated EAF steel-making bag house dust. *J. Environ. Manage.* 156:218-224.
- Eloneva S, Teir S, Salminen J, Fogelholm C-J & Zevenhoven R (2008) Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy* 33(9):1461-1467.
- Fang Y & Chang J (2015) Microstructure changes of waste hydrated cement paste induced by accelerated carbonation. *Construction and Building Materials* 76:360-365.
- Fernández AI, Chimenos JM, Segarra M, Fernández MA & Espiell F (1999) Kinetic study of carbonation of MgO slurries. *Hydrometallurgy* 53(2):155-167.
- Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, da Silva EGP, Portugal LA, dos Reis PS, Souza AS & dos Santos WNL (2007) Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597(2):179-186.

- Gautier Q (2012) *Cinétiques de précipitation de minéraux carbonatés magnésiens, influence de ligands organiques et conséquences pour la séquestration minérale du CO₂*. (Paris Est).
- Gerdemann SJ, Dahlin DC, O'Connor WK, Penner LR & Rush G (2004) Ex-situ and in-situ mineral carbonation as a means to sequester carbon dioxide. (Albany Research Center (ARC), Albany, OR).
- Global Greenhouse Gas Reference Network (2015) *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide.*, <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- Gokce A, Nagataki S, Saeki T & Hisada M (2011) Identification of frost-susceptible recycled concrete aggregates for durability of concrete. *Construction and Building Materials* 25(5):2426-2431.
- Gonen T & Yazicioglu S (2007) The influence of mineral admixtures on the short and long-term performance of concrete. *Building and Environment* 42(8):3080-3085.
- Gout R, Oelkers EH, Schott J & Wick A (1997) The surface chemistry and structure of acid-leached albite: New insights on the dissolution mechanism of the alkali feldspars. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 61(14):3013-3018.
- Gu W, Bousfield DW & Tripp CP (2006) Formation of calcium carbonate particles by direct contact of Ca (OH)₂ powders with supercritical CO₂. *J.Mater.Chem.* 16(32):3312-3317.
- Gunning P, Hills C & Carey P (2009) Production of lightweight aggregate from industrial waste and carbon dioxide. *Waste Manage* 29(10):2722-2728.
- Gunning P, Hills C & Carey P (2010) Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste Manage* 30(6):1081-1090.
- Haneefa KM, Santhanam M & Parida F (2013) Review of concrete performance at elevated temperature and hot sodium exposure applications in nuclear industry. *Nucl. Eng. Des.* 258:76-88.
- Hangx S (2005) Subsurface mineralisation. Rate of CO₂ mineralisation and geomechanical effects on host and seal formations. Behaviour of the CO₂-H₂O system and preliminary mineralisation model and experiments.
- Hangx S & Spiers C (2009) Reaction of plagioclase feldspars with CO₂ under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* 265(1-2):88-98.
- Helgeson HC, Murphy WM & Aagaard P (1984) Thermodynamic and Kinetic Constraints on Reaction-Rates among minerals and Aqueous-Solutions .2. Rate Constants, Effective Surface-Area, and the Hydrolysis of Feldspar. *Geochim Cosmochim Ac* 48(12):2405-2432.
- Huijgen W & Comans R (2003) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review. (Energy research Centre of the Netherlands ECN, Petten (Netherlands)).
- Huijgen W & Comans R (2005a) mineral CO₂ sequestration by carbonation of industrial residues. Literature review and selection of residue. (Energy research Centre of the Netherlands ECN, Petten (Netherlands)).
- Huijgen W, Comans R & Witkamp G (2007) Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Conversion and Management* 48(7):1923-1935.
- Huijgen W, Ruijg G, Comans R & Witkamp G (2006a) Energy Consumption and Net CO₂ Sequestration of Aqueous mineral Carbonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(26):9184-9194.
- Huijgen W, Witkamp G & Comans R (2005b) mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 39(24):9676-9682.
- Huijgen W, Witkamp G & Comans R (2006b) Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science* 61(13):4242-4251.

- Huntzinger DN, Gierke JS, Kawatra SK, Eisele TC & Sutter LL (2009) Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. *Environmental Science & Technology* 43(6):1986-1992.
- Ibrahim A-R, Vuningoma JB, Hu X, Gong Y, Hua D, Hong Y, Wang H & Li J (2012) High-pressure gas-solid carbonation route coupled with a solid ionic liquid for rapid synthesis of rhombohedral calcite. *The Journal of Supercritical Fluids* 72:78-83.
- Iizuka A, Fujii M, Yamasaki A & Yanagisawa Y (2004) Development of a New CO₂ Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43(24):7880-7887.
- IPCC (2007) The Physical Science Basis. in *The Intergovernmental Panel on Climate Change 2007: Fourth Assessment Report*.
- IPCC (2013) The Physical Science Basis. in *The Intergovernmental Panel on Climate Change 2013: Fifth Assessment Report*.
- Jo H, Jang Y & Young Jo H (2012) Influence of NaCl on mineral carbonation of CO₂ using cement material in aqueous solutions. *Chemical Engineering Science* 80(0):232-241.
- Kabasci S, Althaus W & Weinsbach PM (1996) Batch-Precipitation of Calcium-Carbonate from Highly Supersaturated Solutions. *Chem. Eng. Res. Des* 74(7):765-772.
- Kashef-Haghghi S & Ghoshal S (2009) CO₂ sequestration in concrete through accelerated carbonation curing in a flow-through reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(3):1143-1149.
- Kashef-Haghghi S & Ghoshal S (2013) Physico-Chemical Processes Limiting CO₂ Uptake in Concrete during Accelerated Carbonation Curing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(16):5529-5537.
- Katsuyama Y, Yamasaki A, Iizuka A, Fujii M, Kumagai K & Yanagisawa Y (2005) Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO₃) from waste cement using pressurized CO₂. *Environ. Prog.* 24(2):162-170.
- Keller W (1954) The bonding energies of some silicate minerals. *Am. mineral.* 39(9-10):783-793.
- Khaitan S, Dzombak DA & Lowry GV (2009) Mechanisms of neutralization of bauxite residue by carbon dioxide. *Journal of Environmental Engineering* 135(6):433-438.
- Kirchofer A, Becker A, Brandt A & Wilcox J (2013) CO₂ mitigation potential of mineral carbonation with industrial alkalinity sources in the United States. *Environmental science & technology* 47(13):7548-7554.
- Ko M-S, Chen Y-L & Jiang J-H (2015) Accelerated carbonation of basic oxygen furnace slag and the effects on its mechanical properties. *Construction and Building Materials* 98:286-293.
- Kodama S, Nishimoto T, Yamamoto N, Yogo K & Yamada K (2008) Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy* 33(5):776-784.
- Kojima T, Nagamine A, Ueno N & Uemiya S (1997) Absorption and fixation of carbon dioxide by rock weathering. *Energy Convers. Manage.* 38:S461-S466.
- Kuosa H (2012) Reuse of recycled aggregates and other C&D wastes. (Research Report, Project-Advanced Solutions for Recycling COmplex and New Materials, 2010–2012, VTT).
- Lackner K (2003) A guide to CO₂ sequestration. *Science* 300(5626):1677.
- Lackner K, Butt D & Wendt C (1997) Progress on binding CO₂ in mineral substrates. *Energy Convers. Manage.* 38:S259-S264.
- Lackner K, Wendt C, Butt D, Joyce E & Sharp D (1995) Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20(11):1153-1170.
- Lagache M (1976) New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200 C in CO₂ charged water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40(2):157-161.

- Lee J, Xi Y, Willam K & Jung Y (2009) A multiscale model for modulus of elasticity of concrete at high temperatures. *Cement and Concrete Research* 39(9):754-762.
- Levenspiel O (1999) Chemical reaction engineering. *Industrial & engineering chemistry research* 38(11):4140-4143.
- Li G, Yao F, Liu P & Yan C (2015) Long-term carbonation resistance of concrete under initial high-temperature curing. *Mater Struct* 10.1617/s11527-015-0686-3:1-8.
- Li J, Zhang H, Xu A, Cui J, He D & Tian N (2012) Theoretical and Experimental on Carbon Dioxide Sequestration Degree of Steel Slag. *Journal of Iron and Steel Research, International* 19(12):29-32.
- Lide D (2000) *Handbook of chemistry and physics*, CRC. États-Unis
- Lin PC, Huang CW, Hsiao CT & Teng H (2008) Magnesium hydroxide extracted from a magnesium-rich mineral for CO₂ sequestration in a gas-solid system. *Environ. Sci. Technol.* 42(8):2748-2752.
- Luce RW, barstlett RW & Parks GA (1972) Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36(1):35-50.
- Marini L (2006) *Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling*. Elsevier,
- Meima JA, van der Weijden RD, Eighmy TT & Comans RNJ (2002) Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. *Appl. Geochem.* 17(12):1503-1513.
- Montes-Hernandez G, Chiriac R, Toche F & Renard F (2012) Gas-solid carbonation of Ca(OH)₂ and CaO particles under non-isothermal and isothermal conditions by using a thermogravimetric analyzer: Implications for CO₂ capture. *Int. J. Greenh. Gas Control* 11(0):172-180.
- Montes-Hernandez G, Daval D, Chiriac R & Renard F (2010) Growth of nanosized calcite through gas-solid carbonation of nanosized portlandite under anisobaric conditions. *Crystal Growth & Design* 10(11):4823-4830.
- Montes-Hernandez G, Perez-Lopez R, Renard F, Nieto J & Charlet L (2009) mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *J. Hazard. Mater.* 161(2):1347-1354.
- Mun M & Cho H (2013) mineral carbonation for carbon sequestration with industrial waste. *Energy Procedia* 37:6999-7005.
- Munz IA, Brandvoll Ø, Haug TA, Iden K, Smeets R, Kihle J & Johansen H (2012) Mechanisms and rates of plagioclase carbonation reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 77(0):27-51.
- Nyambura MG, Mugera GW, Felicia PL & Gathura NP (2011) Carbonation of brine impacted fractionated coal fly ash: Implications for CO₂ sequestration. *J. Environ. Manage.* 92(3):655-664.
- O'Connor WK, Dahlin DC, Nilsen DN, Gerdemann SJ, Rush GE, Walters RP & Turner PC (2001) *Research status on the sequestration of carbon dioxide by direct aqueous mineral carbonation*. Medium: ED p. <http://www.osti.gov/scitech//servlets/purl/897885-g7JKh5/>
- O'Connor W, Dahlin D, Rush G, Gerdemann S, Penner L & Nilsen D (2005a) Aqueous mineral carbonation. *Final Report, DOE/ARC-TR-04 2*.
- O'connor W, Dahlin D, Rush G, Gerdemann S, Penner L & Nilsen D (2005b) Aqueous mineral carbonation. *Final Report, DOE/ARC-TR-04-002 (March 15, 2005)*.
- Oelkers E, Gislason S & Matter J (2008) mineral carbonation of CO₂. *Elements* 4(5):333-337.
- Oelkers E & Schott J (2001) An experimental study of enstatite dissolution rates as a function of pH, temperature, and aqueous Mg and Si concentration, and the mechanism of pyroxene/pyroxenoid dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(8):1219-1231.

- Paces T (1973) Steady-state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rocks. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 37:2641–2663.
- Pan S-Y, Chang 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.
- Pan S-Y, Chiang P-C, Chen Y-H, Tan C-S & Chang E-E (2014) Kinetics of carbonation reaction of basic oxygen furnace slags in a rotating packed bed using the surface coverage model: Maximization of carbonation conversion. *Applied Energy* 113:267-276.
- Papadakis VG (2000) Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research* 30(2):291-299.
- Pasquier L, Mercier G, Blais J, 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. *Appl. Geochem.* 50:66-73.
- Pasquier L, Mercier G, Blais J, 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. *Environ. Sci. Technol.* 48(9):5163-5170.
- Perez-Lopez R, Montes-Hernandez G, Nieto J, Renard F & Charlet L (2008) Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere. *Applied Geochemistry* 23(8):2292-2300.
- Prigobbe V, Polettini A & Baciocchi R (2009) Gas-solid carbonation kinetics of air pollution control residues for CO₂ storage. *Chemical engineering journal* 148(2):270-278.
- Proctor DM, Fehling KA, Shay EC, Wittenborn JL, Green JJ, Avent C, Bigham RD, Connolly M, Lee B, Shepker TO & Zak MA (2000) Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags. *Environ. Sci. Technol.* 34(8):1576-1582.
- Rahmani O, Tyrer M & Junin R (2014) Calcite precipitation from by-product red gypsum in aqueous carbonation process. *RSC Advances* 4(85):45548-45557.
- Regnault O, Lagneau V, Catalette H & Schneider H (2005) Experimental study of pure mineral phases/supercritical CO₂ reactivity. Implications for geological CO₂ sequestration. *C R Geosci* 337:1331-1339.
- Regnault O, Lagneau V & Schneider H (2009) Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. *Chem.Geol.* 265(1):113-121.
- Romanov V, Soong Y, Carney C, Rush GE, Nielsen B & O'Connor W (2015) mineralization of Carbon Dioxide: A Literature Review. *ChemBioEng Reviews*.
- Rostami V, Shao Y, Boyd AJ & He Z (2012) Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. *Cement and Concrete Research* 42(1):186-193.
- Ruckenstein E & Shulgin I (2002) Salting-out or-in by fluctuation theory. *Industrial & engineering chemistry research* 41(18):4674-4680.
- Said A, Mattila H-P, Järvinen M & Zevenhoven R (2013) Production of precipitated calcium carbonate (PCC) from steelmaking slag for fixation of CO₂. *Applied Energy* 112:765-771.
- Salman M, Cizer Ö, Pontikes Y, Snellings R, Vandewalle L, Blanpain B & Van Balen K (2015) Cementitious binders from activated stainless steel refining slag and the effect of alkali solutions. *J. Hazard. Mater.* 286:211-219.
- Sanna A, Dri M, Hall MR & Maroto-Valer M (2012) Waste materials for carbon capture and storage by mineralisation (CCSM)—A UK perspective. *Applied Energy* 99:545-554.
- Sanna A, Uibu M, Caramanna G, Kuusik R & Maroto-Valer M (2014) A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chem. Soc. Rev.* 43(23):8049-8080.

- Santos RM, François D, Mertens G, Elsen J & Van Gerven T (2013) Ultrasound-intensified mineral carbonation. *Applied Thermal Engineering* 57(1):154-163.
- Sass BM, Gupta N, Ickes JA, Engelhard MH, Baer DR, Bergman P & Byrer C (2001) Interaction of rock minerals with carbon dioxide and brine: a hydrothermal investigation. *First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 15*.
- Seifritz W (1990) CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345(6275):486-486.
- Sevelsted TF & Skibsted J (2015) Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by ¹³C, ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research* 71:56-65.
- Shao Y, Mirza M & Wu X (2006a) CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete. *Can. J. Civil. Eng.* 33(6):776-784.
- Shao Y, Mirza M & Wu X (2006b) CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete. *Can J Civil. Eng.* 33(6):776-784.
- Shao Y, Rostami V, He Z & Boyd A (2014a) Accelerated Carbonation of Portland Limestone Cement. *J. Mater. Civ. Eng.* 26(1):117-124.
- Shao Y, Rostami V, Jia Y & Hu L (2014b) Feasibility Study on Replacing Steam by Carbon Dioxide for Concrete Masonry Units Curing. *Masonry 2014*, ASTM International.
- Shi C (2004) Steel slag—its production, processing, characteristics, and cementitious properties. *Journal of Materials in Civil Engineering*.
- Short N, Purnell P & Page C (2001) Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes. *Journal of materials science* 36(1):35-41.
- Shuto D, Nagasawa H, Izuka A & Yamasaki A (2014) A CO₂ fixation process with waste cement powder via regeneration of alkali and acid by electrodialysis. *RSC Advances* 4(38):19778-19788.
- Silva RV, de Brito J & Dhir RK (2014) Properties and composition of recycled aggregates from construction and demolition waste suitable for concrete production. *Construction and Building Materials* 65:201-217.
- Sipilä J, Teir S & Zevenhoven R (2008) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007. *Report VT* 1:2008.
- Slegers PA & Rouxhet PG (1976) Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research* 6(3):381-388.
- Stolaroff JK, Lowry GV & Keith DW (2005) Using CaO-and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management* 46(5):687-699.
- Stumm W & Morgan JJ (2012) *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons,
- Sun Y, Yao M-S, Zhang J-P & Yang G (2011) Indirect CO₂ mineral sequestration by steelmaking slag with NH₄Cl as leaching solution. *Chemical Engineering Journal* 173(2):437-445.
- Sundquist E, Burruss R, Faulkner S, Gleason R, Harden J, Kharaka Y, Tieszen L & Waldrop M (2008) Carbon Sequestration to Mitigate Climate Change.
- Tan K (1998) Principles of Soil Chemistry. CRC Press, Third Edition Ed. p Third Edition.
- Teramura S, Isu N & Inagaki K (2000) New building material from waste concrete by carbonation. *J. Mater. Civ. Eng.* 12(4):288-293.
- Thouvenot P, Bildstein O, Munier I, Cochebin B, Poyet S, Bourbon X & Treille E (2013) Modeling of concrete carbonation in deep geological disposal of intermediate level waste. *EPJ Web of Conferences* 56:05004.
- Turley W (2002) Personal Communication between William Turley, Construction Materials Recycling Association and Philip Groth of ICF Consulting.).

- Uibu M & Kuusik R (2009) mineral trapping of CO₂ via oil shale ash aqueous carbonation: controlling mechanism of process rate and development of continuous-flow reactor system. *Oil shale* 26(1):40-58.
- Uibu M, Kuusik R, Andreas L & Kirsimäe K (2011) The CO₂-binding by Ca-Mg-silicates in direct aqueous carbonation of oil shale ash and steel slag. *Energy Procedia* 4:925-932.
- Uliasz-Bocheńczyk A & Pomykała R (2011) mineral sequestration of CO₂ with the use of cement waste. *Energy Procedia* 4:2855-2860.
- Utsunomiya S, Murakami T, Kadohara H & Tsukimura K (1999) The effect of partial pressure of carbon dioxide on anorthite dissolution. *mineral. J.* 21(1):1-8.
- Van Alphen K, Hekkert MP & Turkenburg WC (2010) Accelerating the deployment of carbon capture and storage technologies by strengthening the innovation system. *Int. J. Greenh. Gas Control* 4(2):396-409.
- Vargas AMM, Martins AC & Almeida VC (2012) Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 195-196:173-179.
- Veetil S, Pasquier L, Blais J, Cecchi E, Kentish S & Mercier G (2015) Direct gas-solid carbonation of serpentinite residues in the absence and presence of water vapor: a feasibility study for carbon dioxide sequestration. *Environ. Sci. Pollut. Res.*:1-10.
- Walker JC, Hays P & Kasting J (1981) A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of the Earth's surface temperature. *Journal of Geophysical Research* 86(C10):9776-9782.
- Wang B, Zheng Y, Yan R, Zheng C, Shao J & Qiu J (2007) A new indicator for determining the fast chemical reaction stage of CaO carbonation with CO₂. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 2(3):197-202.
- Wang Q & Yan P (2010) Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag. *Construction and Building Materials* 24(7):1134-1140.
- Wilburn DR & Goonan TG (1998) Aggregates from natural and recycled sources; economic assessments for construction applications; a materials flow study. (US Dept. of the Interior, US Geological Survey).
- Wong S & Bioletti R (2002) Carbon dioxide separation technologies. *Alberta Research Council*.
- World Steel Association (2014) Statistics archive.).
- Yadav VS, Prasad M, Khan J, Amritphale S, Singh M & Raju C (2010) Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *J. Hazard. Mater.* 176(1):1044-1050.
- Yamasaki A, Iizuka A, Kakizawa M, Katsuyama Y, Nakagawa M, Fujii M, Kumagai K & Yanagisawa Y (2006) Development of a carbon sequestration process by the carbonation reaction of waste streams containing calcium or magnesium. *Fifth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, May*. p 8-11.
- Yetilmezsoy K, Demirel S & Vanderbei R (2009) Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by *Pistacia vera* L.: Box-Behnken experimental design. *J. Hazard. Mater.* 171(1-3):551-562.
- You K-S, Lee S-H, Hwang S-H & Ahn J-W (2011) Effect of CO₂ carbonation on the chemical properties of waste cement: CEC and the heavy metal adsorption ability. *Materials transactions* 52(8):1679-1684.
- Zaelke D, Young O & Andersen SO (2011) Scientific Synthesis of Calera Carbon Sequestration and Carbonaceous By-Product Applications. *Consensus Findings of the Scientific Synthesis Team, Donald Bren School of Environmental Science and Management, University of California, Santa Barbara*, 64pp.

Zevenhoven R, Eloneva S & Teir S (2006) Chemical fixation of CO₂ in carbonates: routes to valuable products and long-term storage. *Catal. Today* 115(1):73-79.

Zevenhoven R & Kavaliauskaitė I (2004) mineral Carbonation for Long-Term CO₂ Storage: An Exergy Analysis. *Int. J. Thermo* 7:23-31.

Zevenhoven R & Kavaliauskaitė I (2010) mineral carbonation for long-term CO₂ storage: an exergy analysis. *Int. J. Thermo* 7(1):23-31.

Article 1

CO₂ sequestration using waste concrete and anorthosite tailings by direct mineral carbonation in gas-solid-liquid and gas-solid routes

Alia Ben Ghacham^a, Emmanuelle Cecchi^a, Louis-César Pasquier^a,
Jean-François Blais^a, Guy Mercier^{a,*}

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

* Corresponding author.

E-mail address: louis-cesar.pasquier@ete.inrs.ca

Ben Ghacham A., E. Cecchi, L.C. Pasquier, J.F. Blais et G. Mercier (2015). CO₂ sequestration using waste concrete and anorthosite tailings by direct mineral carbonation in gas-solid-liquid and gas-solid routes. *Journal of Environmental Management* 163, 70-77. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.08.005.

2 CO₂ sequestration using waste concrete and anorthosite tailings by direct mineral carbonation in gas-solid-liquid and gas-solid routes

2.1 Résumé

La carbonatation minérale représente une alternative prometteuse pour la séquestration du CO₂. Dans cette étude, la capacité de séquestration du CO₂ par des matériaux calciques disponibles, à savoir le béton de démolition et les résidus d'anorthosite a été évaluée suivant les voies de carbonatation sèche et aqueuse. Cela vise l'identification du type de résidu le plus réactif et la meilleure voie de carbonatation dans un objectif ultime de développement d'un procédé économiquement viable. Le béton de démolition représente un résidu produit en grande quantité suite aux travaux de construction et de démolition. Ce matériel peut représenter une matière première intéressante pour la séquestration minérale vu sa disponibilité à travers les pays. Les résidus d'anorthosite, représentant des matières naturelles, sont disponibles en grande quantité dans la région du Québec (Canada). Ainsi, dans cette étude, le béton de démolition et les résidus d'anorthosite sont présentés comme des matières premières potentielles. Les échantillons ont été concassés, broyés, puis mis en réaction selon la voie sèche ou aqueuse avec un mélange gazeux renfermant 18,2% de CO₂. Les résultats ont démontré la possibilité d'enlèvement de 66% du CO₂ entrant avec l'utilisation du béton de démolition comme matière première et suivant la voie de carbonatation aqueuse. Par ailleurs, les résultats obtenus avec les résidus d'anorthosite étaient moins significatifs avec 34% d'enlèvement maximal du CO₂. Cette différence en terme de réactivité a été attribuée à la disponibilité du calcium. Les anorthosites présentent une structure en charpente où le calcium est piégé. Cela pourrait causer la faible dissolution du calcium dans la phase aqueuse en comparaison aux échantillons de béton. Une optimisation du procédé devrait être faite dans le but d'améliorer le rendement réactionnel et de développer un procédé applicable. Dans la deuxième partie de l'étude concernant la carbonatation gaz-solide, les résultats de l'enlèvement du CO₂ n'ont pas dépassé les 15%, ce qui n'est pas intéressant pour une mise à l'échelle du procédé. Ainsi, les résultats obtenus avec les échantillons de béton de démolition en phase aqueuse ont été intéressants. En effet, 34,6% du CO₂ introduit a été converti en carbonates

après 15 min de réaction avec le gaz, sans ajout d'additifs chimiques et sous une pression de gaz modérée.

Mots clés: Séquestration CO₂; Carbonatation minérale; Béton de démolition; Résidus d'anorthosite; Mélange gazeux industriel.

2.2 Abstract

Mineral carbonation (MC) represents a promising alternative for sequestering CO₂. In this work, the CO₂ sequestration capacity of the available calcium-bearing materials waste concrete and anorthosite tailings is assessed in gas-solid-liquid and gas-solid routes using 18.2% flue CO₂gas. The objective is to screen for a better potential residue and phase route and as the ultimate purpose to develop a cost-effective process. The results indicate the possibility of removing 66% from inlet CO₂ using waste concrete for the aqueous route. However, the results that were obtained with the carbonation of anorthosite were less significant, with 34% as the maximal percentage of CO₂ removal. The difference in terms of reactivity could be explained by the accessibility to calcium. In fact, anorthosite presents a framework structure wherein the calcium is trapped, which could slow the calcium dissolution into the aqueous phase compared to the concrete sample, where calcium can more easily leach. In the other part of the study concerning gas-solid carbonation, the results of CO₂ removal did not exceed 15%, which is not economically interesting for scaling up the process. The results obtained with waste concrete samples in aqueous phase are interesting. In fact, 34.6% of the introduced CO₂ is converted into carbonate after 15 min of contact with the gas without chemical additives and at a relatively low gas pressure. Research on the optimization of the aqueous process using waste concrete should be performed to enhance the reaction rate and to develop a cost-effective process.

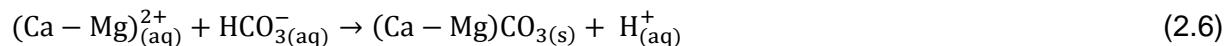
Keywords: CO₂ sequestration; Mineral carbonation, Waste concrete; Anorthosite tailings; Flue gas composition

2.3 Introduction

The increasing amount of greenhouse gases (GHG) in the atmosphere is responsible for climate change. The global average concentration of CO₂ increased from 270 ppm in 1750 to 403.3 ppm in 2015 (Global Greenhouse Gas Reference Network, 2015, IPCC, 2013). This value could increase to 1200 ppm in 2100 (Jo *et al.*, 2012). CO₂ issued from the combustion of fossil fuels represents 57% of the global anthropogenic emissions of GHG (IPCC, 2007). Therefore, it is important to develop efficient and economic technologies for the reduction of anthropogenic CO₂. MC is an alternative approach for reducing CO₂. This approach mimics the natural process of rock weathering. MC is a reaction of a metal oxide with CO₂ to form carbonates (Equation 2.1):



The main advantage of MC compared to the other proposed storage technologies is that it represents the only known form of permanent CO₂ storage with environmentally benign carbonation products (K Lackner *et al.*, 1995) .(K Lackner *et al.*, 1995) . The MC mechanisms under aqueous conditions could be summarized the following three main steps: CO₂ dissolution in the aqueous phase (Equations 2.2, 2.3, 2.4), the leaching of divalent ions from the mineral matrix (Equation 2.5) and carbonate precipitation (Equations 2.6, 2.7) (Huijgen *et al.*, 2005b).



or



The natural minerals containing alkaline earth metal are interesting due to their good sequestration potential (olivine forsterite: 0.55 g CO₂/g sample, serpentine lizardite: 0.4 g CO₂/g sample, wollastonite: 0.36 g CO₂/g sample) (O'Connor *et al.*, 2005a). However, the principal drawback of using natural materials is the necessity of mining (Huijgen *et al.*, 2005b, Sanna *et al.*, 2014). Thus, the use of alkaline waste materials has been studied (cement kiln dust, steel slags, etc.), demonstrating that these materials represent good alternatives to natural feedstock. The use of these materials might enable a reduction of the energy consumption related to mining (Huijgen *et al.*, 2005b, Meima *et al.*, 2002). Alkaline wastes could be essentially valued in niche applications. The proximity between the CO₂ emitter and the residues sources reduce transportation costs. The principal sources of the studied alkaline residues are iron and steelmaking slags (E Chang, 2007, Huijgen *et al.*, 2005b), cement kiln waste (CKD) (Huntzinger *et al.*, 2009) and alkaline combustion ash coal (Montes-Hernandez *et al.*, 2009, Nyambura *et al.*, 2011).

According to the Cement Sustainability Initiative, 30 billion tons of concrete were consumed in 2006 compared to 2 billion tons in 1950 (Cement Sustainability Initiative, 2009).

The increasing concrete consumption indirectly contributes to the increase in concrete residue generation. As a result, the management of waste concrete may become problematic, and the valorization of this residue seems to be necessary. MC is a common phenomenon naturally affecting concrete. MC causes adverse effects on the structure (friability and corrosion of reinforced concrete). The MC mechanism of concrete is based on the diffusion of atmospheric CO₂, which dissolves into carbonic acid, inducing a pH decrease inducing calcium ion leaching from the solid phase. The products of carbonation (mainly CaCO₃) precipitate thereafter in the pore space (Bertos *et al.*, 2004). This characteristic could be exploited as a carbon sink. In the current research, the use of cementitious materials as a MC feedstock has generally focused on concrete curing (EE Chang *et al.*, 2011a, Kashef-Haghghi *et al.*, 2013, Shao *et al.*, 2006a, Teramura *et al.*, 2000). However, the major problem with this route concerns the blockage of pores with precipitated calcium carbonate and, thus, the limitation of the reaction of calcium with carbonate ions (Kashef-Haghghi *et al.*, 2013).

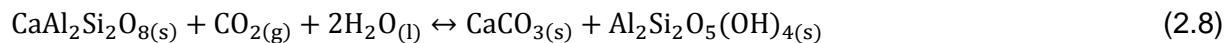
In contrast to accelerated carbonation curing, the aqueous suspension of cement in mixed reactors does not present interparticle pores and a higher surface area of particle is exposed to

the dissolved CO₂ (Kashef-Haghghi *et al.*, 2013). Thus, the carbonation of the suspension could enhance the leaching of reactive elements, essentially calcium, unlike paste concrete curing, which is limited by pore obstruction.

Otherwise, Katsuyama *et al.* (2005) studied the MC of waste cement to produce pure calcium carbonate. This process is an indirect process that allows 60% calcium extraction. However, this process requires a CO₂ concentration. Moreover, Huntzinger *et al.* (2009) found an approximately 70% carbonation efficiency under ambient temperature and pressure with 0.33 as the liquid-solid ratio and 5-15% CO_{2(g)} with cement kiln dust (CKD). However, the operatory time was more than 3.3 days which is not viable for an industrial application. Furthermore, a typical dust composition contains in general a mean of 55.5% CaCO₃ as non-calcined limestone (Wayne Adaska *et al.*, 2008a). Thus, the availability of reactive calcium could be greatly affected. Given that most previous studies used CKD or concrete curing in the field of MC with cementitious materials, we chose to test waste concrete, which could represent a promising material.

However, the selection of anorthosite tailings as MC feedstock is based on its high availability in the region of Québec, especially in the anorthosite complex of Saint-Urbain in the region of Charlevoix (QC, Canada). Generally, anorthosite is a rock containing more than 90% of feldspar plagioclase minerals. These minerals are the most abundant in the earth's crust (Munz *et al.*, 2012). Feldspar plagioclase is considered a solid solution due to its variable composition between two pure poles: anorthite (calcic pole: CaAl₂Si₂O₈) and albite (sodic pole: NaAlSi₃O₈).

A general carbonation reaction of the anorthite can be formulated as follows (Hangx *et al.*, 2009, Munz *et al.*, 2012, Oelkers *et al.*, 2008):



This reaction occurs during natural weathering and diagenetic processes (Brady *et al.*, 1994, Hangx *et al.*, 2009)

This reaction involves plagioclase dissolution coupled with the precipitation of secondary minerals (Munz *et al.*, 2012). Thus, it could be interesting to develop this potential on accelerated MC in a reactor. However, most studies of anorthosite investigated its reactive behavior after the injection of CO₂, referring to geological sequestration for the accurate

prediction of long-term confinement using supercritical CO₂ (Munz *et al.*, 2012). The influence of CO₂ on plagioclase dissolution was also discussed in many studies (Marini, 2006, Sass *et al.*, 2001, Utsunomiya *et al.*, 1999). However, few studies are interested in the use of anorthosite as feedstock material in ex situ MC under low pressure and ambient temperature for aqueous route or for solid-gas route.

Concerning gas-solid MC, this route was first studied by (K Lackner *et al.*, 1995) This route is considered an adsorption of CO₂ leading to its mineralization during its interaction with oxide or hydroxide bivalent cations (Montes-Hernandez *et al.*, 2012). The best results reported in dry gas-solid conditions from previous studies were obtained using pure CO₂ with a 57% conversion efficiency in the study of R Baciocchi *et al.* (2006) and using nanoparticle Ca(OH)₂ with a 96.1% carbonation efficiency in the study of Montes-Hernandez *et al.* (2012). In addition, an indirect method including the extraction of a reactive component from the matrix gave 26% carbonation with serpentinite in the study of Lin *et al.* (2008). In this context, we choose to study other type of feedstock materials with flue gas composition on gas-solid MC.

The objective of this work was to estimate the sequestration potential of anorthosite tailings and waste concrete under aqueous and dry conditions using flue composition gas. The final aim will be to develop a cost-effective process after screening the best residues and routes based on the results presented in this work.

2.4 Materials and methods

2.4.1 Methodology

Batch tests were conducted in a mini bench top reactor (model 4560) from Parr Instrument Company®. The experimental conditions tested on aqueous route, specifically pulp density, gas pressure and reaction duration, are based on a previous study of Pasquier *et al.* (2014a), who used serpentinite residues as feedstock material.

First, the materials are crushed with the jaw crusher (C-RC-335) then ground using the vibratory disc mill (Retsch RS200). The powder is mixed with distilled water to obtain a suspension of 15 wt% pulp density and placed in the reactor vessel. Then, the gaseous mixture is introduced in the reactor. The gas composition mimics a cement plant-like flue gas containing 4.0 vol% O₂ and 18.2 vol% CO₂ balanced with N₂ (Linde Canada). Once the desired pressure is reached, all of the valves of the reactor are closed during the reaction time. After reaction, the gas is sampled using a Tedlar Bag (3.8 L). The CO₂ concentration in the exiting gas was measured with an Infrared CO₂ analyzer (Quantek Instruments). Tests were conducted at ambient temperature and at a global pressure of 10.34 bar, for 15 min under 600 rpm agitation. Once the gas is removed, the slurry is filtered using 934-AH filters (porosity: 1.5 µm). An aliquot of liquid phase is set in a 1 mL vial for C_{inorg} analysis using a Schimadzu TOC-VCPh equipped with NDIR detection. Another sample of filtrate is acidified at 5% of HNO₃ for ICP-AES analysis. The solid residue is oven-dried at 60°C for 24 h and analyzed to determine its carbon content by CHNS (Leco). The precipitates that formed in the aqueous phase after the reaction were analyzed to determine their morphology and elemental composition with MEB-EDS (Zeiss EVO50).

Tests were also conducted on a dry route with anorthosite and concrete residues. The mass of the sample that was introduced into the vessel was calculated with respect to the stoichiometry of the reaction (2.9).



Based on the preliminary study of Veetil *et al.* (2015) using serpentinite residues, tests were performed in triplicate at 258°C, with a gas pressure between 4 and 5 bar for 30 min. After the

reaction, the gas composition was analyzed, and the C_{inorg} was measured in the solid residue. The experimental scheme is presented in the supplementary material section.

2.4.2 Material

Waste concrete samples that were used in this study were collected from a Québec City éco-centre. The samples are issued from construction and demolition activities. Three batches samples were used: two different concretes with aggregates (CA(1) and CA(2)) and one cinder block. Four types of anorthosite residue samples were used. Three of these residues came from three old ilmenite mines (Bignell mine, Bouchard mine and General Electric mine). These residues were taken from the Saint-Urbain anorthositic complex in the region of Charlevoix (QC, Canada). The fourth residue comes from an old amphibolite quarry in Charlesbourg (QC, Canada). After crushing and grinding, the granulometry of the samples was determined by using Horiba LA-950V2, Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer. The results of the granulometry analysis are presented the supplementary material section.

The chemical composition of the samples was characterized using an ICP-AES (Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES) after alkaline fusion with Lithium Metaborate (Claisse). The percentage of the initial inorganic carbon content was determined by CHNS analysis. Anorthosite samples contain a concentration of CaO between 3.78 (Charlesbourg mine) and 9.65% (Bignell mine) (Table 2.1).

Table 2.1 Chemical characterization of anorthosite samples

Anorthosite sample	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SiO ₂ (%)	TiO ₂ (%)	LOI ^(a) (%)
Bignell	30.2 ± 4.68	9.65 ± 1.52	0.83 ± 0.10	0.84 ± 0.12	0.15 ± 0.02	0.01 ± 0.00	5.66 ± 0.82	0.02 ± 0.00	58.0 ± 8.00	0.11 ± 0.00	0.18
Bouchard	24.9 ± 0.13	7.95 ± 0.04	0.79 ± 0.01	2.23 ± 0.06	0.53 ± 0.003	0.01 ± 0.00	5.71 ± 0.06	0.16 ± 0.01	54.9 ± 0.40	1.05 ± 0.02	2.46
General Electric	24.3 ± 0.70	8.19 ± 0.23	3.29 ± 0.023	3.91 ± 0.012	0.87 ± 0.34	0.01 ± 0.00	5.24 ± 0.16	0.11 ± 0.00	52.0 ± 1.65	5.91 ± 0.09	2.17
Charlesbourg	13.9 ± 0.45	3.78 ± 0.099	0.74 ± 0.040	0.78 ± 0.068	0.51 ± 0.051	0.01 ± 0.00	3.39 ± 0.11	0.01 ± 0.00	78.6 ± 1.05	0.05 ± 0.01	0.65

^(a) Loss On Ignition.

The chemical composition of concrete samples shows significant calcium content of approximately 20-26% of CaO (Table 2.2).

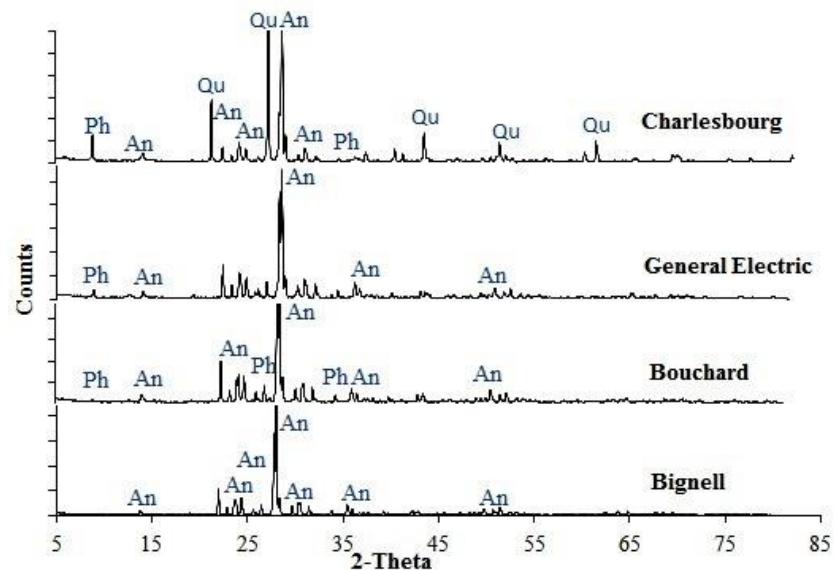
Table 2.2 Chemical characterization of concrete samples

Concrete sample	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	TiO ₂ (%)	C _{inorg} ^(b) (%)	LOI (%)
Cinder block	8.47	20.7	1.74	3.20	1.28	1.63	48.5	0.98	0.69	3.19 ± 0.39	15.4
CA (1)	6.23	26.4	1.74	2.57	1.18	1.39	37.9	1.10	0.45	3.46 ± 0.18	21.3
CA (2)	8.10	26.8	2.18	2.10	0.63	1.39	45.2	1.12	0.34	3.00 ± 0.18	17.2

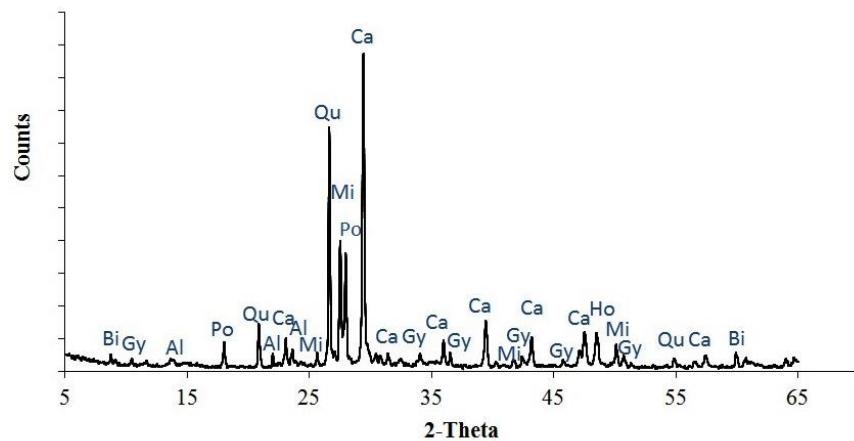
^(b) % Inorganic carbon in the residue before carbonation.

The mineral composition of samples was determined with Siemens D5000 X-Ray Diffractometer with copper anode x-ray tube (2θ between 0 and 80°). The rotational speed of the sample during analysis was 33 rpm. Figure 2.1 (a) represents the results XRD analysis pattern for the anorthosite tailings and shows the presence of andesine ($\text{Na}_{0.7-0.5}\text{Ca}_{0.3-0.5}\text{Al}_{1.3-1.5}\text{Si}_{2.7-2.5}\text{O}_8$) as the principal mineral in all of the samples. The XRD analysis of the concrete with aggregates (CA2) (Figure 2.1 (b)) shows the presence of natural minerals, such as Albite, Microcline, Biotite and Hornblende, probably from various natural aggregates that are present in the concrete. This sample contains calcium carbonate, which could come from the limestone aggregate that is present in the structure of the sample and/or the product of the atmospheric MC of the concrete. The analysis also shows the presence of portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), which is the reactive phase for

MC in the cement. Other phases that were not detected by X-RD but that are commonly present in concrete could be present, such as calcium silicate hydrate (C-S-H).



(a)



(b)

Figure 2.1 (a). mineralogical composition of anorthosite residues; (b). mineralogical composition of concrete CA (2). mineral phases: Al (Albite), An (Andésine), Bi (Biotite), Ca (Calcite), Cl (Clinochlore), Gy (Gypsum), Hornblende (Ho), Mi (Microcline), Ph (Phlogopite), Po (Portlandite) Qu (Quartz)

2.4.3 Calculations

- CO₂ removal (%)

As the composition of CO₂ in the gas before and after reaction is known, the percentage of CO₂ removed is calculated as follows:

$$\% \text{ CO}_2 \text{ removal} = \frac{\text{mass CO}_{2(i)} - \text{mass CO}_{2(f)}}{\text{mass CO}_{2(i)}} * 100 \quad (2.10)$$

The mass of CO₂ in the gas is calculated using the ideal gas law.

- Calcium initially present as calcium carbonate in raw samples (g)

$$\text{Initial carbonated calcium mass} = n \text{ C inorg}(i) * M \text{ Ca} \quad (2.11)$$

$$\text{With number of moles C inorg} = \left(\left(\frac{\% \text{ C inorg}(i) * \text{sample mass}}{100} \right) / M \text{ Ci} \right)$$

% C inorg (i): percentage of initial inorganic carbon present in the raw sample that was analyzed with CHNS

M: molar mass (g/mol)

- Mass CO₂ converted into carbonate (g)

$$\text{Converted CO}_2 \text{ mass} = \left(\frac{C \text{ inorg formed mass}}{M \text{ C}} \right) * M \text{ CO}_2 \quad (2.12)$$

-Theoretical carbonation capacity (g CO₂/g sample)

$$\text{Theoretical carbonation capacity} = \left(\frac{\text{calcium mass per g of sample}}{M \text{ Ca}} \right) * M \text{ CO}_2 \quad (2.13)$$

This calculation excluded calcium that was initially carbonated for concrete samples.

- Carbonation efficiency:

$$\% \text{ Efficiency} = \frac{(CO_2 \text{ converted mass}/\text{sample mass}) * 100}{\text{Theoretical carbonation capacity}} \quad (2.14)$$

- Mass calcium converted into carbonate (g)

$$\text{converted calcium mass} = n(C_i \text{ inorg converted}) * M_{Ca} \quad (2.15)$$

- Ratio of reacted calcium/initial calcium (Car/Cai)

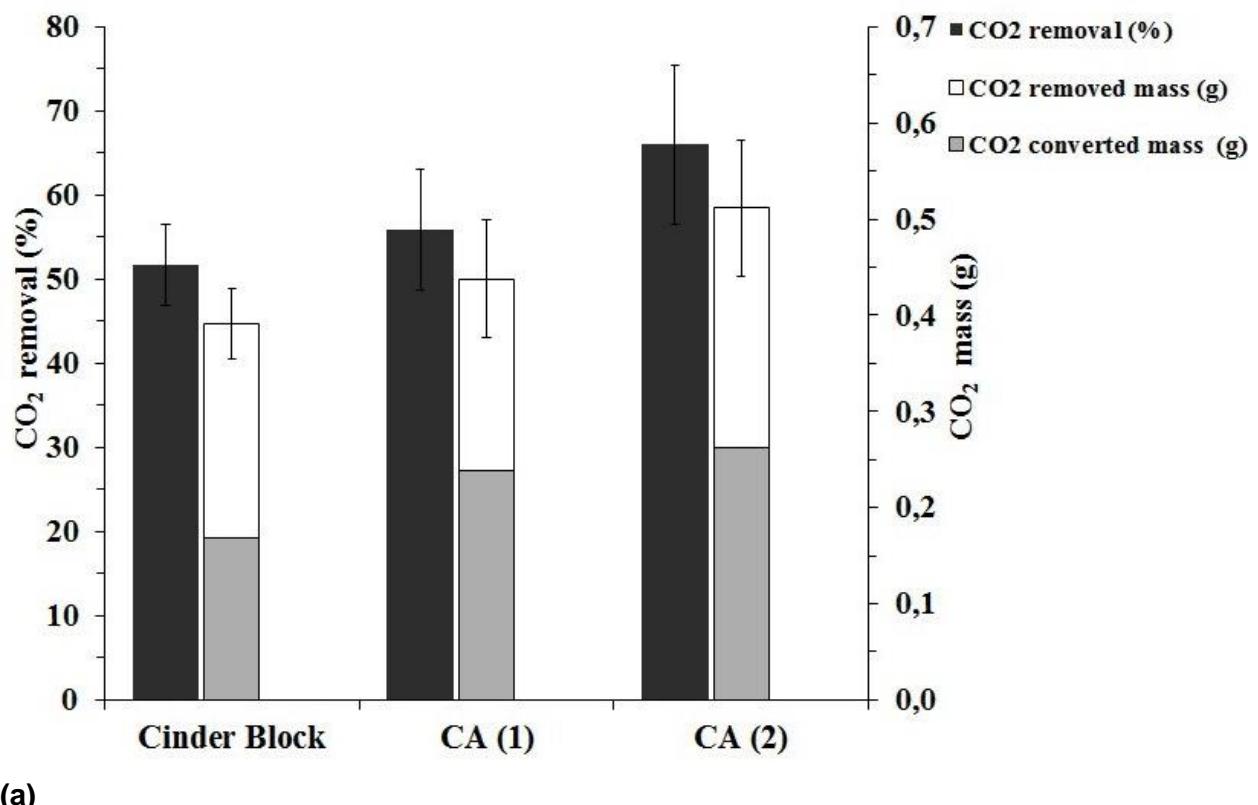
$$Ca_r/Ca_i = \frac{(dissolved \text{ calcium mass} + converted \text{ calcium mass})}{initial \text{ calcium mass}} \quad (2.16)$$

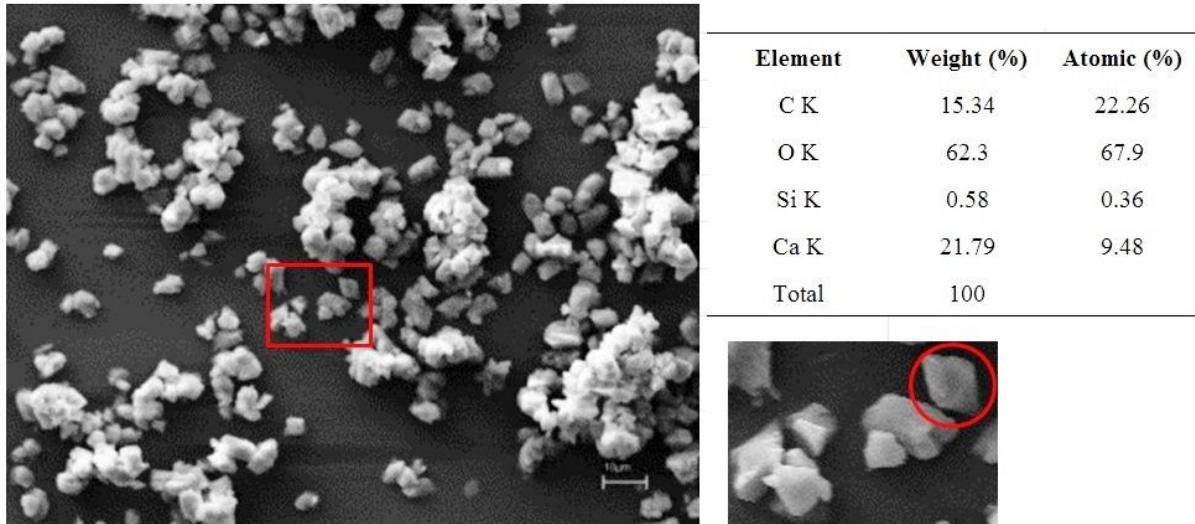
2.5 Results and discussion

2.5.1 Aqueous route

2.5.1.1 CO₂ removal with concrete samples

Figure 2.2 presents the results that were obtained with waste concrete samples in the batch reactor under aqueous conditions. The presented data represent the mean value of triplicate assays. The results are between 0.39 and 0.51 g of CO₂ removed (0.77 g CO₂ was introduced) based on the composition of gas before and after reaction. The inorganic carbon content measurement (with CHNS) gives the percentage of CO₂ that was fixed in the residue. Therefore, using equation (12), it was possible to estimate the CO₂ that was converted into carbonate (Figure 2.2 (a)).





(b)

Figure 2.2 (a) CO₂ removal, total CO₂ removed mass and CO₂ converted into carbonate mass. (b) SEM observations and EDS analysis of formed precipitates in the liquid phase with concrete CA (2)

The results that were obtained with cinder block, CA(1) and CA(2) are 0.015, 0.021 and 0.023 g CO₂ converted/g sample, respectively. The reactivity between concrete samples is not significantly different. The relatively best CO₂ removal was obtained with concrete CA(2). In this case, the mass of CO₂ that was estimated as carbonate was 0.26 g, indicating that 34.6% of the introduced CO₂ is converted into carbonate within 15 min (considering that the mean mass of introduced CO₂ is 0.77 g). According to Table 2.3, this result corresponds to 0.023 g CO₂ converted /g sample. This value represents 23.6% of the total theoretical sequestration potential. Compared to the study of Gunning *et al.* (2010) with a 25% efficiency of removed CO₂ (compared to the theoretical potential) using cement bypass dust (CBD) over 72 h and using pure CO₂, our results seem to be interesting given that reaction time is 15 min using the flue gas composition.

Table 2.3 Carbonation efficiency of concrete samples

Sample	CO ₂ converted mass/ sample mass (E) ^(c)	CO ₂ converted mass/ sample mass (Th) ^(d)	Efficiency (%)
Cinder Block	0.015	0.04	40.6
CA (1)	0.021	0.08	26.1
CA (2)	0.023	0.10	23.6

^(c): Experimental; ^(d): Theoretical.

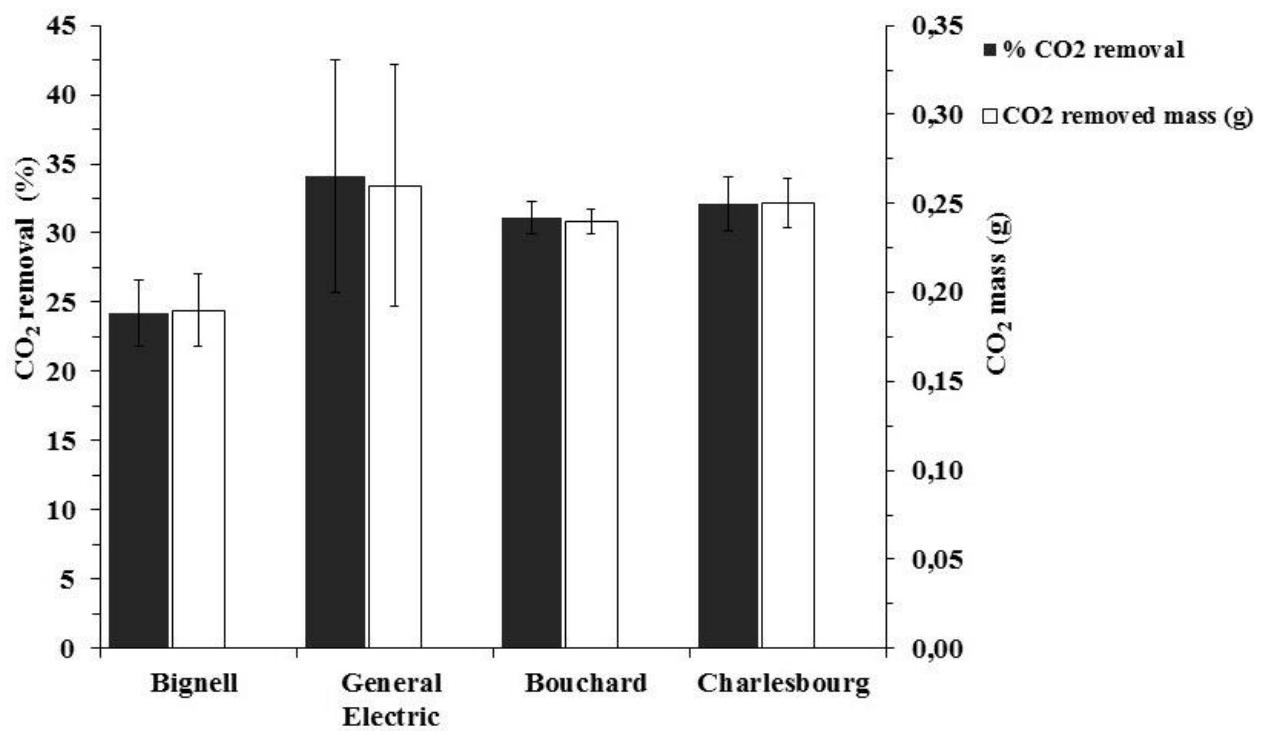
Some part of the CO₂ remained dissolved in the aqueous phase and was determined using Total Inorganic Carbon (TIC) measurements, estimated at 0.066 g CO₂ at the end of the reaction, representing 8.6% of the introduced CO₂ and 11.1% of the total removed CO₂ in the case of concrete CA(2). Moreover, the presence of carbonates highlighted by the inorganic carbon content shows that the three steps of CO₂ dissolution, Ca solubilization and carbonate precipitation occurred within the 15 min reaction time.

Then, 48 h after the end of the reaction, precipitates were formed in the liquid phase at ambient temperature. The precipitate that was obtained after the reactions that were performed with CA(2) was analyzed by SEM-EDS to determine its morphology and composition. Figure 2.2 (b) shows the presence of rhombohedral crystals. The EDS chemical analysis highlights the presence of calcium, oxygen and carbon. Because calcite is the more thermodynamically stable polymorph under ambient temperature and atmospheric pressure, it could be assumed that calcite is the formed precipitate (Kabasci *et al.*, 1996).

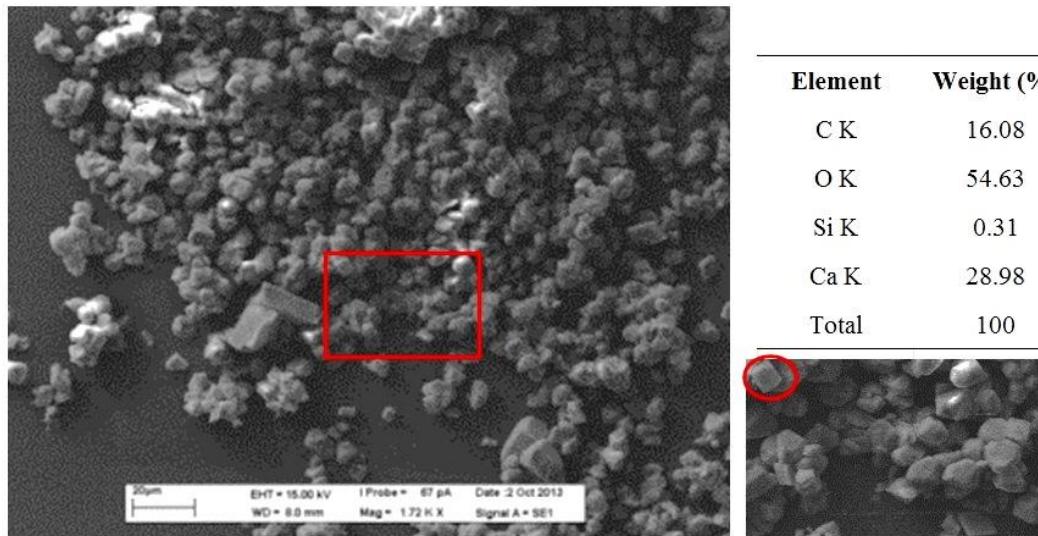
This study shows that a total of 0.045 g CO₂/g sample could be sequestered in 15 min based on the composition of the inlet and outlet of gas. Furthermore, 34.6% of the introduced CO₂ was converted to calcium carbonate using waste concrete. These results are promising compared to those of previous studies in which the operating conditions included a long reaction time, a higher gas pressure or the use of non-representative waste material.

2.5.1.2 CO₂ removal with anorthosite residues

The reaction with anorthite was simulated using PHREEQC (geochemical equilibrium modeling software) to determine the products present at equilibrium. A relative stoichiometry of 0.4 (mole anorthite/mole sample) was chosen in the initial simulation because andesine could be considered as solid solution with a mean composition of 40% anorthite (Mineral Data). The potential phases obtained are Al(OH)₃, calcite, aragonite and kaolinite. Figure 2.3 (a) shows the CO₂ uptake percentage and the mass of CO₂ that was removed. However, values of inorganic carbon in samples of the final solid were mostly below the detection limit (<0.05%). For this reason, the mass of converted CO₂ was not calculated for the andesine tests. The CO₂ removal is in the range of 24-34% corresponding to 0.19-0.26 g of removed CO₂. These results are relatively low compared to those of the concrete samples. Otherwise, Hangx *et al.* (2009) in their study of CO₂ geological storage in plagioclase-bearing sediments found that clay precipitation can proceed or accompany carbonate precipitation. In most of these experiments, the precipitation of clays (kaolinite and smectite or illite), boehmite, and hydrotalcite phase dominated, and fewer carbonate was detected. The results of Sass *et al.* (2001) also show that very little carbonate formed. The lower conversion rate of CO₂ into carbonate as obtained in the actual study seems agree with these previous works. This result could be related to the clay precipitation causing passivation and thus limiting the reactive elements leaching from the mineral matrix under the tested conditions. The higher conversion of plagioclase at high gas pressure agreed with faster dissolution rates (Brady and Carroll, 1994; Berg and Banwart, 2000; Carroll and Knauss, 2005). The low CO₂ conversion rates could thus be enhanced by applying a higher gas pressure with a longer operation time and/or with the use of chemical additives to ensure a better material dissolution.



(a)



(b)

Figure 2.3 (a) CO₂ removal and total CO₂ removed mass for anorthosite residues on aqueous route. (b) SEM observations and EDS analysis of formed precipitates in the liquid phase with General Electric anorthosite

While few carbonates in the final residues were observed for andesine assays, the amount of CO₂ that was removed from the gas phase (24-34%) can be explained by the water uptake. Based on the reference test using only water, the CO₂ removal was 20.7%. In the light of this result, we can assume that a large part of CO₂ removal is only due to the dissolution of CO₂ in water. The CO₂ dissolution could cause the leaching of calcium ions because of the induced solution acidification. Indeed, a precipitate was formed after 48 h in the aqueous phase that was obtained from slurry filtration. The analysis with MEB-EDS that is presented in Figure 2.3 (b) shows the presence of rhombohedral crystals. The composition of the precipitate is similar to the concrete representing calcite.

Thus, despite the difficulty of precipitation within the reactor with anorthosite residues, calcite was formed in the liquid phase. Thus, it could be interesting to study a two-step process comprising anorthosite dissolution when contacting CO₂ with the slurry; thereafter, the precipitation of liquid phase was supersaturated with calcium and carbonates - bicarbonate ions. This supersaturation could permit the production of pure calcium carbonate with added value. However, an exhaustive economic study should be performed.

2.5.1.3 Comparison between concrete and anorthosite sample results

In the light of the previously discussed results, the concrete samples were by far more reactive than anorthosite under similar conditions. In this section, the ratio of the mass of reacted calcium (i.e., the sum of calcium converted into carbonate and calcium dissolved in the aqueous phase) per initial mass of calcium in the raw material (Ca_r/Ca_i) was used to reflect the capacity of the sample to present available calcium for carbonation (equation 16). The mass of calcium that was converted into carbonate was calculated using Equation 2.17. Figure 2.4 represents the means of the removed CO₂ mass as a function of the reacted calcium/initial calcium ratio (Ca_r/Ca_i) for all of the samples.

- Mass calcium converted into carbonate (g)

$$\text{converted calcium mass} = n(\text{Cinorg converted}) * M \text{ Ca} \quad (2.17)$$

- Ratio reacted calcium/initial calcium (Ca_r/Ca_i)

$$\text{Ca}_r/\text{Ca}_i = \frac{\text{dissolved calcium mass} + \text{converted calcium mass}}{\text{initial calcium mass}} \quad (2.18)$$

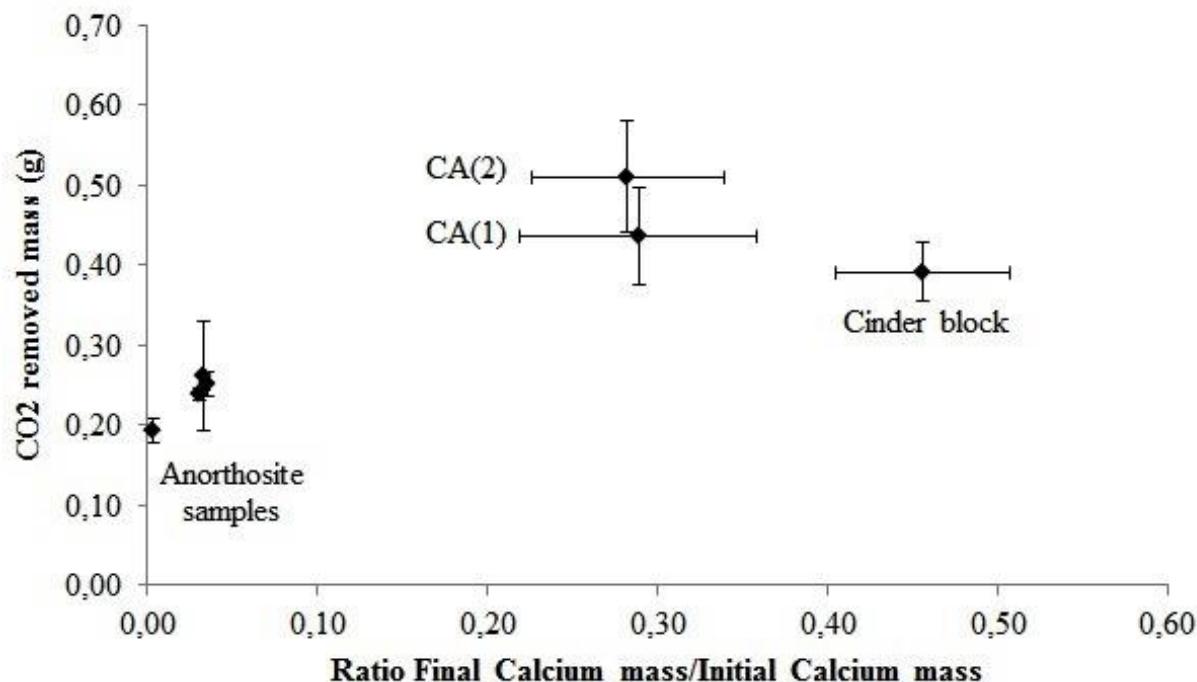


Figure 2.4 CO_2 removed mass as a function of reacted Calcium/initial Calcium ratio (Ca_r/Ca_i)

The anorthosite samples present a ratio <0.035 , and the mass of removed CO_2 is <0.26 g. The concrete samples present a calcium ratio >0.28 and a mass of removed $\text{CO}_2 >0.39$. To explain these observations, a statistical analysis was performed using JMP software to study the relationship between the mass of removed CO_2 (as response) and the calcium ratio (as a variable). Values in triplicates were fed, and a bivariate analysis coupled to simple regression was performed to study the variable effect. In our case, the obtained p value was <0.0001 , which confirmed that calcium availability had a significant effect on the mass of CO_2 removed. This result suggests that the difference in reactivity between concrete samples and anorthosite is related to their potential to dissolve calcium for the reaction. However, andesine belongs to the tectosilicate group: framework silicate. The structure of andesine contains an infinite 3-dimensional network of $(\text{SiO}_4)^{4-}$ or $(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8^{1-}(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_8^{2-}$ building blocks. Tan (1998) reported

that the increasing silica tetrahedral through oxygen sharing enhances the resistance to weathering. In addition, the classification that was proposed by Keller (1954) and Birkeland (1974) for the silicate groups depending on their resistance against weathering based on their structure confirmed that tectosilicates are less reactive. Therefore, according to this classification, the lower reactivity of andesine could be explained by its structure in framework, which probably inhibits the availability of calcium.

Concerning the concrete samples, calcium-bearing phases are formed during the cement hydration process: calcium silicate hydrate (C-S-H) and portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). The atmospheric carbonation of concrete involves these hydrate phases and the CO_2 that is dissolved in the aqueous phase (Thouvenot *et al.*, 2013). Portlandite is the most soluble hydrated phase (1.6 g/L), giving a pH of 12.6 in the concrete (Alonso *et al.*, 2010). In addition, portlandite exhibits a strong reactivity to CO_2 and could be entirely recrystallized into calcite in a short amount of time (Gu *et al.*, 2006, Olivier Regnault *et al.*, 2005, O Regnault *et al.*, 2009) following the mass-balance equation:



According to this information, it could be clearly concluded that the calcium that is contained in concrete is more likely to react in carbonation than anorthosite residues. Our results are consistent with Abe *et al.* (2013), who reported that calcium extraction from wollastonite (inosilicate) was more difficult compared to concrete. The presence in wollastonite of tetrahedral SiO_4 units forming a framework reduces accessibility to calcium and thus limits the extraction of reactive elements (here calcium). The higher silicon contents in the alkaline rocks could also decrease the extraction rate due to the formation of a passivation layer of silicon oxide on the solid particle (Abe *et al.*, 2013).

2.5.2 Results of the dry route assays

The Figure 2.5 shows the percentage of CO_2 removal from the gas phase and the mass of CO_2 that was removed under dry conditions with concrete and anorthosite samples. The data represent the mean values of triplicate assays. For anorthosite samples, the CO_2 removal is between 3.9% for Bignell Anorthosite, corresponding to 0.007 g of removed CO_2 , and 15.2% for Bouchard anorthosite, with 0.026 g of removed CO_2 . For concrete samples, the CO_2 removal is between 4.6% (cinder block), corresponding to 0.008 g CO_2 removed, and 12.2% for concrete

CA(1), with 0.020 g CO₂ removed. The results show a low CO₂ sequestration potential for both anorthosite and concrete samples.

CHNS analysis shows values lower than detection limit, which confirmed the low or absence of carbonated products.

Relatively high variation in the present results could be related to the low gas pressure applied and then a low gas adsorption which could lead to a variation in the gas analysis.

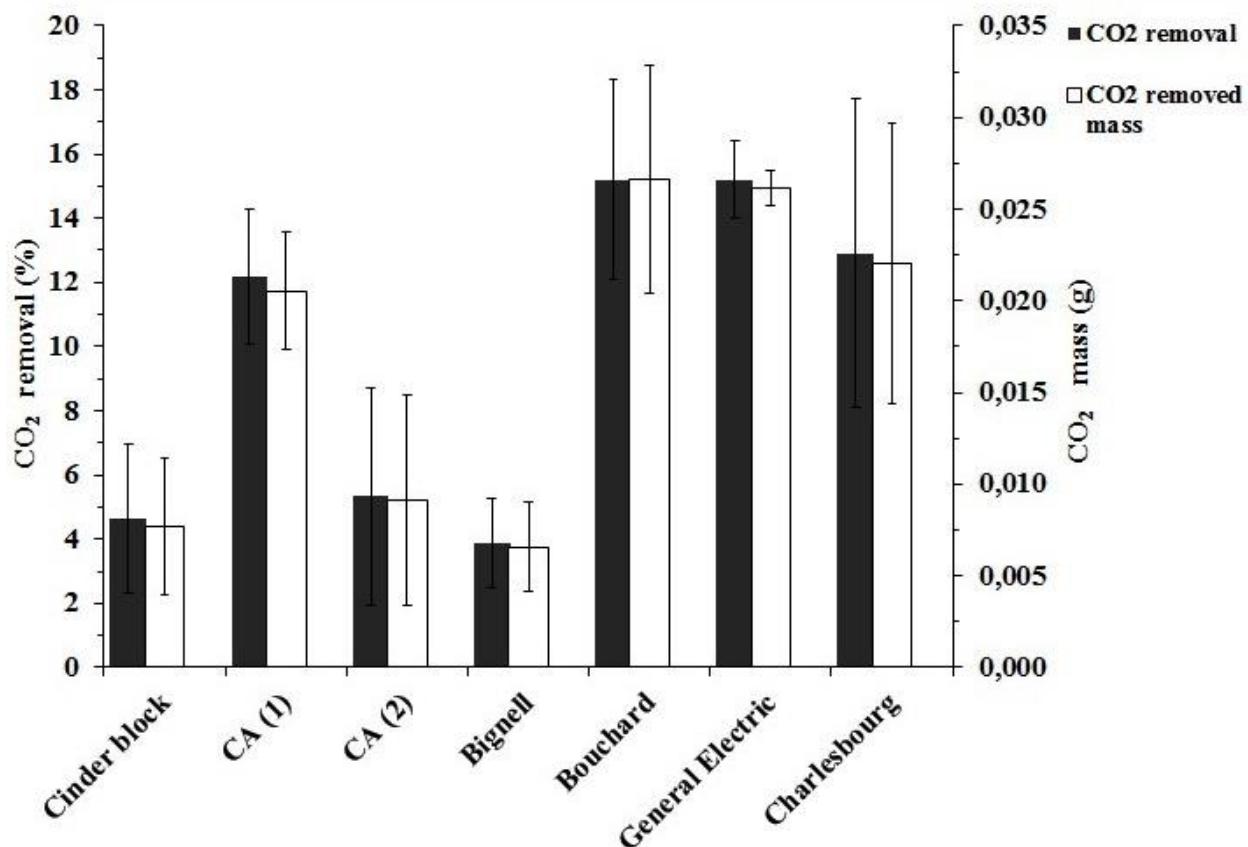


Figure 2.5 CO₂ removal and mass CO₂ removed in gas-solid route

The use of non-concentrate CO₂ and a relatively short reaction time in our experiments could explain the low sequestration of the samples under dry conditions. Furthermore, the use of a stirred tank reactor may not be suitable for offering a good gas-solid contact. A pressurized fluidized bed reactor could be an alternative for improving this route. Moreover, as reported by

Zevenhoven *et al.* (2010), the direct gas-solid carbonation route seems to have slow kinetics, and the use of expensive conditions is mitigated due to the reaction efficiency and economic balance.

2.6 Conclusion

The objective of this study was to evaluate the CO₂ sequestration capacity of waste concrete samples and anorthosite mining tailings, which represent low-cost feedstock available for MC in the province of Quebec.

The aqueous route was much more efficient for CO₂ sequestration than was the dry route for both concrete and anorthosite residues. This study shows that waste concrete samples are more reactive than are anorthosite tailings in the aqueous route. These results could be explained by the presence of phases that are susceptible to dissolving and reacting with CO₂, mainly portlandite (Ca(OH)₂) and calcium silicates. The lower reactivity of andesine could be associated to its structure in framework, which probably inhibits the availability of calcium.

The preliminary results indicate that concrete samples have a potential for MC in aqueous phase without chemical additives under moderate pressure and ambient temperature using flue gas composition.

2.7 Supplementary materials

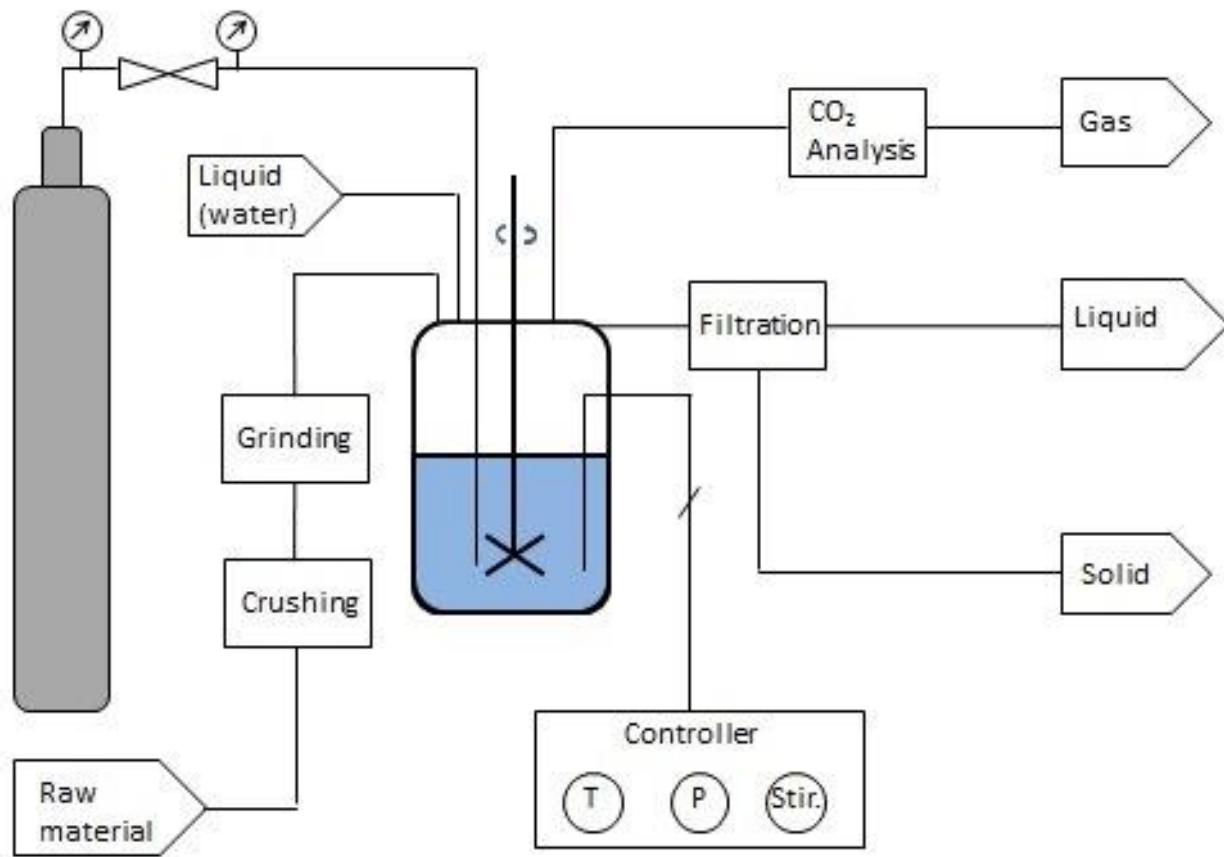


Figure 2.6 Schematic representation of experimental steps

Table 2.4 Particle size characteristics of grinded materials

Sample	Mean size (μm)	Median (μm)
Cinderblock	34.4 ± 3.6	12.8 ± 0.1
CA(1)	36.7 ± 12.2	6.5 ± 2.1
CA(2)	21.4 ± 7.0	14.5 ± 1.8
Bignell Anorthosite	16.0 ± 2.0	5.5 ± 0.9
Bouchard Anorthosite	16.7 ± 1.1	5.0 ± 0.5
General Electric Anorthosite	19.2 ± 3.1	5.4 ± 1.0
Charlesbourg Anorthosite	55.6 ± 10.4	25.2 ± 4.6

2.8 References

- Abe, Y., Iizuka, A., Nagasawa, H., Yamasaki, A., Yanagisawa, Y. 2013. Dissolution rates of alkaline rocks by carbonic acid: Influence of solid/liquid ratio, temperature, and CO₂ pressure. *Chem. Eng. Res. Des.* 91, 933-941.
- Adaska, W., Taubert, D., 2008. Beneficial uses of cement kiln dust. in *50th Cement Industry Technical Conference* Miami, Florida).
- Alonso, M., Calvo, J., Hidalgo, A., 2010. Development and application of low-pH concretes for structural purposes in geological repository systems, *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste*. p 286.
- Baciocchi, R., Polettini, A., Pomi, R., Prigobbe, V., Von Zedwitz, V.N., Steinfeld, A. 2006. CO₂ Sequestration by Direct Gas-Solid Carbonation of Air Pollution Control (APC) Residues. *Energy Fuels.* 20, 1933-1940.
- Bertos, M.F., Simons, S.J.R., Hills, C.D., Carey, P.J. 2004. A review of accelerated carbonation technology in the treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂. *J. Hazard. Mater.* 112, 193-205.
- Birkeland, P.W. 1974. Pedology, weathering, and geomorphological research.
- Brady, P.V., Carroll, S.A. 1994. Direct effects of CO₂ and temperature on silicate weathering: possible implications for climate control. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58, 1853-1856.
- Cement Sustainability Initiative. 2009. *Recycling Concrete: Executive Summary.* <http://www.wbcsdcement.org/pdf/CSI-RecyclingConcrete-Summary.pdf>
- Chang, E.E., Chen, C.H., Chen, Y.H., Pan, S.Y., Chiang, P.C. 2011. Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. *J. Hazard. Mater.* 186, 558-564.
- Chang, E.K.M. 2007. Assessing the increasing trend in Northern Hemisphere winter storm track activity using surface ship observations and a statistical storm track model. *Journal of Climate.* 20, 5607-5628.
- Global Greenhouse Gas Reference Network. 2015. *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide.* <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>
- Gu, W., Bousfield, D.W., Tripp, C.P. 2006. Formation of calcium carbonate particles by direct contact of Ca(OH)₂ powders with supercritical CO₂. *J. Mater. Chem.* 16, 3312-3317.
- Gunning, P.J., Hills, C.D., Carey, P.J. 2010. Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste Manage.* 30, 1081-1090.
- Hangx, S.J.T., Spiers, C.J. 2009. Reaction of plagioclase feldspars with CO₂ under hydrothermal conditions. *Chem. Geol.* 265, 88-98.
- Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.J., Comans, R.N.J. 2005. mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9676-9682.
- Huntzinger, D.N., Gierke, J.S., Kawatra, S.K., Eisele, T.C., Sutter, L.L. 2009. Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 43, 1986-1992.
- IPCC, 2007. The Physical Science Basis. The Intergovernmental Panel on Climate Change 2007: Fourth Assessment Report
- IPCC, 2013. The Physical Science Basis. The Intergovernmental Panel on Climate Change 2013: Fifth Assessment Report
- Jo, H., Jang, Y.N., Jo, H.Y. 2012. Influence of NaCl on mineral carbonation of CO₂ using cement material in aqueous solutions. *Chem. Eng. Sci.* 80, 232-241.

- Kabasci, S., Althaus, W., Weinspach, P.M. 1996. Batch-Precipitation of Calcium-Carbonate from Highly Supersaturated Solutions. *Chem. Eng. Res. Des.* 74, 765-772.
- Kashef-Haghghi, S., Ghoshal, S. 2013. Physico-Chemical Processes Limiting CO₂ Uptake in Concrete during Accelerated Carbonation Curing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 5529-5537.
- Katsuyama, Y., Yamasaki, A., Iizuka, A., Fujii, M., Kumagai, K., Yanagisawa, Y. 2005. Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO₃) from waste cement using pressurized CO₂. *Environ. Prog.* 24, 162-170.
- Keller, W. 1954. The bonding energies of some silicate minerals. *Am. mineral.* 39, 783-793.
- Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce, E.L., Sharp, D.H. 1995. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy.* 20, 1153-1170.
- Lin, P.C., Huang, C.W., Hsiao, C.T., Teng, H. 2008. Magnesium hydroxide extracted from a magnesium-rich mineral for CO₂ sequestration in a gas-solid system. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2748-2752.
- Marini, L., 2006. *Geological sequestration of carbon dioxide: thermodynamics, kinetics, and reaction path modeling*, Elsevier, (Eds.)
- Meima, J.A., van der Weijden, R.D., Eighmy, T.T., Comans, R.N.J. 2002. Carbonation processes in municipal solid waste incinerator bottom ash and their effect on the leaching of copper and molybdenum. *Appl. Geochem.* 17, 1503-1513.
- Montes-Hernandez, G., Chiriac, R., Toche, F., Renard, F. 2012. Gas-solid carbonation of Ca(OH)₂ and CaO particles under non-isothermal and isothermal conditions by using a thermogravimetric analyzer: Implications for CO₂ capture. *Int. J. Greenh. Gas Control.* 11, 172-180.
- Montes-Hernandez, G., Perez-Lopez, R., Renard, F., Nieto, J., Charlet, L. 2009. Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *J. Hazard. Mater.* 161, 1347-1354.
- Munz, I.A., Brandvoll, Ø., Haug, T.A., Iden, K., Smeets, R., Kihle, J., Johansen, H. 2012. Mechanisms and rates of plagioclase carbonation reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 77, 27-51.
- Nyambura, M.G., Mugera, G.W., Felicia, P.L., Gathura, N.P. 2011. Carbonation of brine impacted fractionated coal fly ash: Implications for CO₂ sequestration. *J. Environ. Manage.* 92, 655-664.
- O'Connor, W., Dahlin, D., Rush, G., Gedermann, S., Penner, L., Nilsen, D. 2005. Aqueous mineral carbonation. Final Report, DOE/ARC-TR-04. 2.
- Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J. 2008. Mineral carbonation of CO₂. *Elements.* 4, 333-337.
- Pasquier, L.C., Mercier, G., Blais, J.F., Cecchi, E., Kentish, S. 2014. Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Appl. Geochem.* 50, 66-73.
- Regnault, O., Lagneau, V., Catalette, H., Schneider, H. 2005. Experimental study of pure mineral phases/supercritical CO₂ reactivity. Implications for geological CO₂ sequestration. *C R Geosci.* 337, 1331-1339.
- Regnault, O., Lagneau, V., Schneider, H. 2009. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. *Chem. Geol.* 265, 113-121.
- Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R., Maroto-Valer, M. 2014. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chem. Soc. Rev.* 43, 8049-8080.
- Sass, B.M., Gupta, N., Ickes, J.A., Engelhard, M.H., Baer, D.R., Bergman, P., Byrer, C., 2001 Interaction of rock minerals with carbon dioxide and brine: a hydrothermal investigation. *First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 15.*
- Shao, Y., Mirza, M., Wu, X. 2006. CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete. *Can. J. Civil. Eng.* 33, 776-784.
- Tan, K., 1998 Principles of Soil Chemistry, CRC Press, Third Edition (Eds.). p Third Edition.

- Teramura, S., Isu, N.,Inagaki, K. 2000. New building material from waste concrete by carbonation. *J. Mater. Civ. Eng.* 12, 288-293.
- Thouvenot, P., Bildstein, O., Munier, I., Cochebin, B., Poyet, S., Bourbon, X.,Treille, E. 2013. Modeling of concrete carbonation in deep geological disposal of intermediate level waste. *EPJ Web of Conferences*. 56, 05004.
- Utsunomiya, S., Murakami, T., Kadohara, H.,Tsukimura, K. 1999. The effect of partial pressure of carbon dioxide on anorthite dissolution. mineral. *J.* 21, 1-8.
- Veetil, S., Pasquier, L.C., Blais, J.F., Cecchi, E., Kentish, S.,Mercier, G. 2015. Direct gas-solid carbonation of serpentinite residues in the absence and presence of water vapor: a feasibility study for carbon dioxide sequestration. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1-10.
- Zevenhoven, R.,Kavaliuskaite, I. 2010. mineral carbonation for long-term CO₂ storage: an exergy analysis. *Int. J. Thermo.* 7, 23-31.

Article 2

CO₂ sequestration by mineral carbonation of steel slags under ambient temperature: parameters influence and optimization

Alia Ben Ghacham, Louis-César Pasquier*, Emmanuelle Cecchi,
Jean-François Blais, Guy Mercier

INRS-ETE, 490 rue de la Couronne, Québec QC, G1K 9A9, CANADA

*Corresponding Author: louis-cesar.pasquier@ete.inrs.ca

(Soumis dans Waste Management, 09 Décembre 2015)

3 CO₂ sequestration by mineral carbonation of steel slags under ambient temperature: parameters influence and optimization

3.1 Abstract

This work focuses on the influence of different parameters on the efficiency of steel slag carbonation in slurry phase under ambient temperature. In the first part, a response surface methodology was used to identify the effect and the interactions of the gas pressure, liquid/solid (L/S) ratio, gas/liquid ratio (G/L) and reaction time on the CO₂ removed mass/sample mass and to optimize the parameters. In the second part, the parameters effect on the dissolution of CO₂ and its conversion into carbonates were studies more in detail. The results show that the pressure and the G/L ratio have a positive effect on both the dissolution and the conversion of CO₂. These results have been correlated with the higher CO₂ mass introduced in the reactor. On the other hand, an important effect of the L/S ratio on the overall CO₂ removal and more specifically on the carbonate precipitation has been identified. The best results were obtained L/S ratios of 4:1 and 10:1 with respectively 0.046 and 0.052 g CO₂ carbonated mass/sample mass. These yields were achieved after 10 min reaction, at ambient temperature and 10.68 bar of total gas pressure following direct gas treatment.

Keywords: Steel slag; Aqueous mineral carbonation; Flue gas composition; Response surface methodology; Parameters influence.

3.2 Résumé

Ce travail s'intéresse à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur l'efficacité de la carbonatation des scories à température ambiante. Dans la première partie, la méthodologie de surface de réponse a été utilisée pour identifier l'effet global de la pression du gaz, du ratio L/S, du ratio G/L et de la durée de réaction sur le CO₂ réagi/échantillon (g/g) et d'optimiser les paramètres. Dans la deuxième partie de l'étude, les effets des paramètres ont été étudiés en plus de détails, afin de comprendre leurs impacts sur la dissolution du CO₂ sa précipitation en carbonates. Les résultats montrent que la pression du gaz et le ratio G/L avaient des effets positifs sur la dissolution et la conversion du CO₂. Ces résultats ont été associés à l'augmentation de la quantité de gaz introduit dans le réacteur. D'un autre côté, un important effet du ratio L/s a été relevé sur l'enlèvement global du CO₂ et spécifiquement sur la précipitation des carbonates. Les meilleurs rendements ont été obtenus avec des ratios L/S de 4 : 1 et 10 : 1 avec 0.046 and 0.052 g CO₂ converti/g échantillon. Ces résultats ont été obtenus après 10 min de reaction, à température ambiante, sous une pression totale de 10.68 bar, suivant un procédé de carbonatation direct.

Mots clés: Scories d'aciérie; Carbonatation minérale en phase aqueuse; Mélange gazeux simulant les gaz de combustion industriels; Méthodologie de surfaces de réponse; Influence des paramètres.

3.3 Introduction

CO₂ sequestration remains an important challenge. It engages all of the stakeholders involved in the emissions of anthropogenic CO₂, especially industries. Among the proposed approaches, mineral carbonation (MC) represents an encouraging alternative, essentially due to its safe and permanent storage of CO₂. MC allows the capture of gaseous CO₂ into solid carbonates following reaction with calcium and/or magnesium oxides and silicates (K Lackner *et al.*, 1997). Several natural and industrial waste materials have been identified as potential feedstock for MC based on their high magnesium and/or calcium content. The use of alkaline residues is beneficial considering that they are usually available next to CO₂ emitter sources (Bobicki *et al.*, 2012). In addition, it is expected that the carbonation of alkaline industrial residues is faster than that of predominantly magnesium-rich minerals (Huijgen *et al.*, 2003).

Steel slag is a by-product obtained after the separation of the melted steel from the impurities in the steel furnaces from the conversion of iron to steel in a basic oxygen furnace or from the melting of scrap to make steel in an electric arc furnace (Shi, 2004). The annual production of crude steel was estimated at 1.67×10^9 t in 2014 (World Steel Association, 2014). It is evaluated that the production of one ton of crude steel generates 125.8 kg of basic oxygen furnace (BOF) and 168.6 kg of electric arc furnace (EAF) slags (R Baciocchi *et al.*, 2015b).

In general, slags are composed of a complex melt of calcium, iron, silicon, aluminum, magnesium and manganese in the form of oxides and silicates (Bonenfant *et al.*, 2008). The reactivity of steel slags in MC is essentially due to the presence of calcium oxides, calcium hydroxide and calcium silicates. Steel slag has been identified as a promising feedstock material because of its potential in MC in several previous studies (R Baciocchi *et al.*, 2015a, Berryman *et al.*, 2015, Bodor *et al.*, 2015, Bonenfant *et al.*, 2008, EE Chang *et al.*, 2012, Dri *et al.*, 2014, Huijgen *et al.*, 2005a, Li *et al.*, 2012, Mun *et al.*, 2013, Arshe Said *et al.*, 2013, Sun *et al.*, 2011, Uibu *et al.*, 2011). Bodor *et al.* (2015) obtained a sequestration yield of 0.162 g CO₂/g sample under 90°C and 20 bar of gas pressure using 100% CO₂ for 2 h following a wet process. R Baciocchi *et al.* (2015a) achieved a sequestration yield of 0.28 g CO₂/g sample under 100°C with $p\text{CO}_2 = 10$ bar (100% CO₂) for 24 h. In addition, Dri *et al.* (2014) reported a 79% calcium conversion into carbonates via an indirect process, using ammonium disulfate for 3 h of dissolution duration and 1 h of precipitation. Huijgen *et al.* (2005b) obtained a calcium conversion of 74% at 100°C and $p\text{CO}_2 = 19$ bar (100% CO₂.)

Therefore, in most of the previous studies, the use of steel slag in MC implied high pressure (> 20 bar) and high temperature (> 100 °C) reaction conditions (R Baciocchi *et al.*, 2015a, Nyambura *et al.*, 2011), long reaction times (> 30 min) (Berryman *et al.*, 2015), the use of chemical additives (Arshe Said *et al.*, 2013) and concentrated CO₂ (Huijgen *et al.*, 2005b, Sun *et al.*, 2011). Operating at higher CO₂ partial pressure permits to maintain beyond a certain threshold a sufficient CO₂ dissolution and thus a better MC efficiency. On the other hand, temperature has a double effect: as the solid dissolution is enhanced but the gas solubility is decreased (Huijgen *et al.*, 2006b). Globally, the cation leaching from the solid media stands as the major limiting step. Indirect carbonation scheme proposes to dissociate the leaching from carbonation step. Generally, acid or chemical additives such as ammonium salts, are used to dissociate the solid and thus generating a solution of dissolved species, that will react with CO₂ to form carbonates (Arshe Said *et al.*, 2013).

However, the interpretation of the L/S ratio effect on the reaction rate was different across several of the previous studies (EE Chang *et al.*, 2011a, Dri *et al.*, 2014, Arshe Said *et al.*, 2013). This is essentially due to the variation of the process studied and the L/S ratio range tested from one study to another. For example, the study of Dri *et al.* (2014) implies an indirect process involving an extraction step of calcium with a varying L/S ratio (from 20 to 66). From this work, the enhancement of the solution dilution permits better extraction and thus results in better carbonation efficiency. However, EE Chang *et al.* (2011a) has associated the increase of the L/S ratio with the decrease of the calcium conversion efficiency.

Numerous studies have examined the effect of different parameters on the reaction efficiency in slurry carbonation (EE Chang *et al.*, 2011a, Dri *et al.*, 2014, Huijgen *et al.*, 2005b), but few among them were interested in studying the carbonation efficiency by combining a low gas pressure range, under ambient temperature, with a short reaction time and using flue gas composition.

In the present work, Electric Arc Furnace (EAF) steel slag was selected for testing with aqueous MC. The effect of the L/S (wt./wt.) on the carbonation mechanism following a direct process route was studied in a range between 2.5:1 and 20:1. The effects of pressure, reaction time and G/L (vol./vol.) ratio were also explored at ambient temperature.

In the first part of the study, we propose to optimize the reaction yield based on a Response Surface Methodology (RSM) with the CO₂ removed (dissolved + converted)/sample (wt./wt.) as a response. Experiments were realized using a Box-Behnken matrix. Such a method allows for identification of the significant factors and their effect on the response and highlights the optimal

conditions. Then, these conditions have been complemented by tests that vary one parameter at a time to investigate each parameter's effect over the carbonation process in more detail.

3.4 Materials and methods

3.4.1 Materials

The EAF slag samples were collected from the Arcelor Mittal steel plant situated in Contrecoeur, Québec, Canada. Prior to their use, they were stored in sealed containers to avoid atmospheric weathering. The remaining steel pieces contained in the material were manually removed. Then, the material was crushed and ground. Crushing and grinding were performed using a jaw crusher (C-RC-335), and with a disc mill (Retsch RS200) respectively. The samples' granulometry was determined by a Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer (Horiba LA-950V2). The mean size obtained after triplicate measurements is 24.0 µm. The BET single point method with nitrogen was used to determine the specific surface area, which was $0.42 \pm 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$.

Table 3.1 Chemical composition of EAF slag

Chemical composition	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	MnO (%)	SiO ₂ (%)	C _t ^(a) (%)	Particle size (µm)	Specific area (m ² /g)
EAF slag	6.73	33.19	38.19	9.43	3.62	16.71	0.046	24.04	0.42

^(a)C_t: total Carbon.

The chemical composition of the sample was characterized using an ICP-AES (Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES) after alkaline fusion with lithium metaborate (Claisse). The percentage of the carbon content before and after reaction was determined by CHNS analysis (Leco®). Table 3.1 show that the EAF slag sample is highly rich in CaO (33.19%).

The XRD results (Fig. 3.1) highlight the presence of calcium silicate (Ca₂SiO₄), wustite (FeO), magnetite (Fe²⁺ Fe²⁺ O₄), portlandite (Ca(OH)₂) and calcium aluminum oxide (Ca₃Al₂O₆) as the dominant mineralogical phases in the sample.

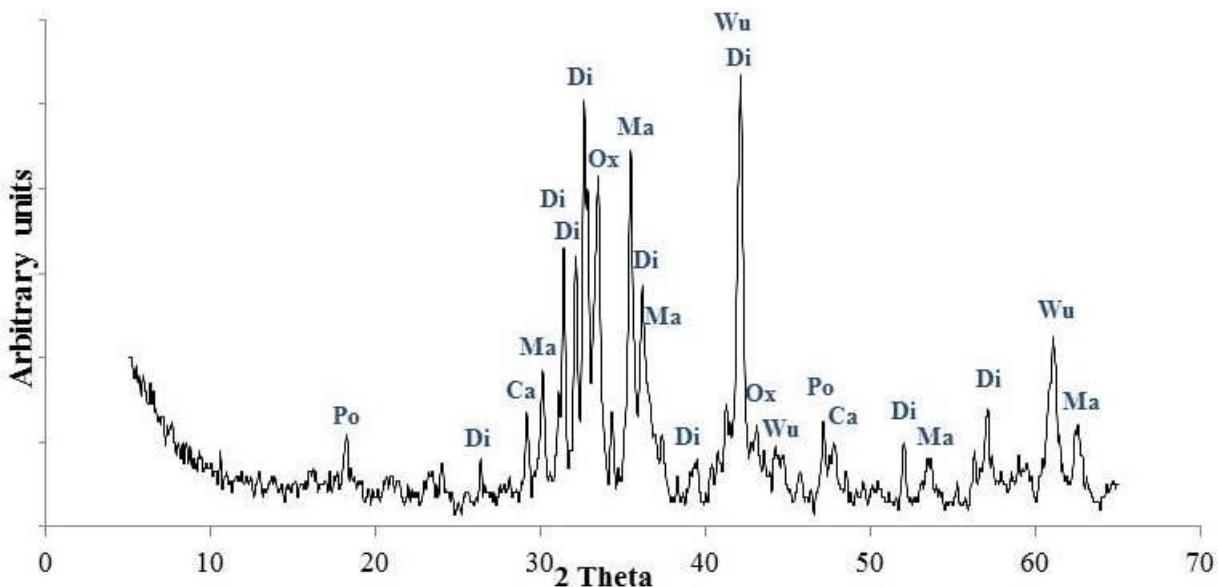


Figure 3.1 XRD pattern of EAF slag: (Po) Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); (Ca) Ca (CaCO_3); (Ma) Magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$); (Di) Calcium disilicate (Ca_2SiO_4); (Wu) Wustite (FeO); (Ox) Calcium aluminum oxide ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)

3.4.2 Mineral carbonation tests

Batch tests were performed in a 300 ml stirred reactor (model 4560, Parr Instrument Company®) with a 600-rpm stirring speed. All experiments were conducted at ambient temperature. The gas used contains 4.0 vol% O₂ and 18.2 vol% CO₂ balanced with N₂ to mimic an average steel plant flue gas composition (Linde Canada). The gas was fed following a batch mode. Once the reaction time completed, the CO₂ concentration in the outlet gas was determined using an Infrared CO₂ analyzer (Quantek Instruments). The slurry was filtered with 934-AH filters (porosity: 1.5 µm). A sample of the filtrate was set in a 1-mL vial for C_{inorg} analysis using a Shimadzu TOC-VCPh equipped with NDIR detection. Another sample of the liquid phase was acidified with 5% HNO₃ for ICP-AES analysis. The solid residue was oven-dried at 60°C for 24 h and analyzed to determine its carbon content by CHNS (Leco). The L/S ratio was adjusted by changing the mass of solid sample added within the liquid phase. The G/L ratio was modified by adjusting the total volume of liquid and calculated knowing that the total volume of the vessel is 300 ml.

Experimental Design Response Surface Methodology (RSM) was employed to study the effect of the selected parameters and to optimize the reaction efficiency, using Design Expert 9.0.3

(Stat-ease, Inc. Minneapolis, USA). Four factors in three levels were studied: the gas pressure, the Liquid/Solid (L/S) ratio, the Gas/Liquid (G/L) ratio and the reaction time. The CO₂ removed (converted+dissolved)/sample (w/w) was used in the analysis as the response variable. The number of experiments (N) needed was determined as N = 2k (k – 1) + C₀, where k represents the number of factors (k = 4) and C₀ is the number of central points (C₀ = 5) (Ferreira *et al.*, 2007).

Table 3.2 presents the values of the different parameters tested. The total gas pressure (8.27 - 19.3 bar) has been chosen lower than 20 bar to reduce energy consumption due to compression. The reaction time tested was between 10 and 30 min for a realistic industrial reaction duration. The L/S and G/L ranges considered are 2.5:1 – 10:1 and 1:1 – 3:1, respectively. The experiments suggested by the Box–Behnken design are presented in the supplementary materials (Table 3.6).

Table 3.2 Range and levels of process parameters

Independent variables	Coded symbols	Levels		
		-1	0	1
Time (min)	A	10	15	30
Pressure (bar)	B	8.27	13.78	19.3
Liquid/Solid ratio (w/w)	C	2.5	4	10
Gas/Liquid ratio (v/v)	D	1	2	3

After optimization using the Box-Behnken design, additional experiments were realized to complete the interpretation of the gas pressure, L/S ratio and reaction time effects. These experiments were completed under optimized conditions by varying one parameter at a time. An ANOVA test was realized using JMP software after simple regression to evaluate the significance of the factor on each result.

The samples' mineral composition before and after reaction was analyzed with a Siemens D5000 X-Ray Diffractometer with a copper anode X-ray tube (2θ between 0 and 65°).

3.4.3 Calculations

The objective was to understand the parameters' influence on: the %CO₂ removal, CO₂ removed/sample (g/g), CO₂ converted/sample (g/g), CO₂ dissolved/sample (g/g), and element concentration (mg/L) in the aqueous phase.

- CO₂ removal (%)

As the composition of CO₂ in the gas before and after reaction is known, the percentage of CO₂ removed is calculated as follows:

$$\% \text{CO}_2 \text{ removal} = \frac{\text{mass CO}_{2(i)} - \text{mass CO}_{2(f)}}{\text{mass CO}_{2(i)}} * 100 \quad (3.1)$$

The mass of CO₂ in the gas is calculated using the ideal gas law

- Mass CO₂ converted into carbonate (g)

$$\text{Converted CO}_2 \text{ mass} = \left(\frac{C \text{ formed mass}}{M C} \right) * M \text{ CO}_2 \quad (3.2)$$

- Mass CO₂ dissolved in the aqueous phase (g)

$$CO_2 \text{ dissolved}(g) = \left(\frac{C \text{ inorg dissolved in the aqueous phase}}{M C} \right) \times MCO_2 \quad (3.3)$$

- Mass CO₂ dissolved in the aqueous phase (g)

$$CO_2 \text{ removed}(g) = CO_2 \text{ dissolved mass} + \text{mass CO}_2 \text{ converted mass} \quad (3.4)$$

-Theoretical carbonation capacity (g CO₂/g sample)

$$\text{Theoretical carbonation capacity} = \left(\frac{\text{calcium mass per g of sample}}{M Ca} \right) * MCO_2 \quad (3.5)$$

- Carbonation efficiency:

$$\% \text{Carbonation efficiency} = \frac{(CO_2 \text{ converted mass}/\text{sample mass}) * 100}{\text{Theoretical carbonation capacity}} \quad (3.6)$$

- Mass calcium converted into carbonate (g)

$$\text{converted calcium mass} = n(C \text{ converted}) * M Ca \quad (3.7)$$

3.5 Results and discussion

3.5.1 Statistical analysis of the general factorial design

The detailed results obtained after the Box-Behnken matrix experiments are presented in the supplementary materials (Table 3.6). The best CO₂ removed/sample was obtained after 20 min of reaction with 13.78 bar, an L/S of 10:1 and a G/L ratio of 3:1 (0.088 g CO₂ removed/sample). Alternately, the lowest response (0.012 g CO₂ removed/sample) was obtained under two conditions: 20 min of reaction duration with 13.78 bar, an L/S ratio of 2.5:1, and a G/L ratio of 1:1; and under 20 min with 8.27 bar, an L/S ratio of 4:1, and a G/L ratio of 1:1.

The analysis of variance (ANOVA), given in the Table 3.3, indicates that the quadratic model is statistically significant (Prob. > F is lower than 0.0001). The initial total pressure (B), L/S ratio (C), and G/L ratio (D) have values of "Prob. > F" less than 0.0500, which means that they are significant. We note that the time is not a significant parameter in these conditions. Nevertheless, in the light of the literature, we understand that the time range studied was not appropriate to evaluate the reaction time effect. The effect of the time in a larger range is thus further discussed in the next section.

Table 3.3 Statistical results with ANOVA for Response Surface Quadratic model

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F value	p-value Prob>F	
Model	0.0115	14	0.0008	30.56	<0.0001	significant
A: Time	0.0001	1	0.0001	2.53	0.13	not significant
B: Gas Pressure	0.0021	1	0.0021	65.14	<0.0001	significant
C: L/S	0.0069	1	0.0069	245.01	<0.0001	significant
G/L	0.0014	1	0.0014	59.84	<0.0001	significant
AB	0.0000	1	0.0000	0.46	0.51	not significant
AC	0.0000	1	0.0000	0.24	0.63	not significant
AD	0.0002	1	0.0002	2.64	0.13	not significant
BC	0.0000	1	0.0000	1.17	0.30	not significant
BD	0.0000	1	0.0000	1.83	0.20	not significant
CD	0.0001	1	0.0001	3.63	0.08	not significant
A^2	0.0000	1	0.0000	0.00	0.99	not significant
B^2	0.0002	1	0.0002	7.54	0.16	not significant
C^2	0.0002	1	0.0002	7.31	0.02	not significant
D^2	0.0005	1	0.0005	0.85	0.37	not significant
Residual	0.0004	14	0.0000			
Lack of Fit	0.0003	10	0.0000	5.09	0.065	not significant
Pure Error	0.0000	4	0.0000			
Cor Total	0.0119	28				

^(b) $R^2 = 0.97$; predicted $R^2 = 0.72$; adjusted $R^2 = 0.94$; adequation precision= 21.55.

The equation in terms of coded factors can be used to make predictions about the response for given levels of each factor. The coded equation is appropriate for identifying the relative impact of the factors by comparing the factor coefficients (Vargas *et al.*, 2012). The mathematical equation as calculated by the Design-expert software is presented below:

$$CO_2 \text{ removed}_{\text{sample}} = +0.056 + 0.0028 \times A + 0.014 \times B + 0.023 \times C + 0.014 \times D + 0.002 \times AB + 0.0022 \times AC - 0.004 \times AD + 0.025 \times BC + 0.0035 \times BD + 0.0044 \times CD - 3.088 E^{-05} \times A^2 - 0.0055 \times B^2 - 0.009 \times C^2 - 0.002D^2 \quad (3.8)$$

Figure 3.2 shows a response surface contour plot that highlights the variable effects on the CO₂ removed/sample.

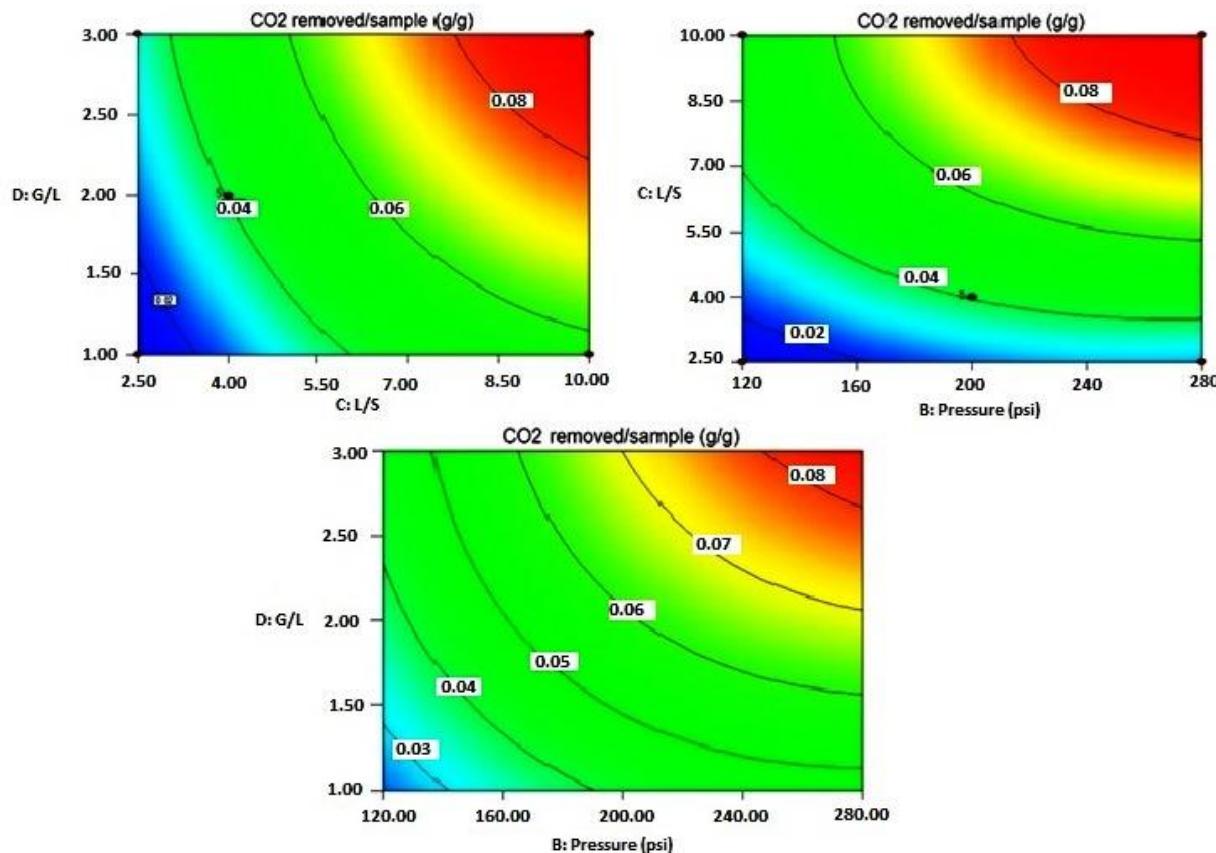


Figure 3.2 Response surface contour plot presenting the factors effects on the response CO₂ removed/sample

Fig. 3.2 shows a response surface contour plot that highlights the profile of the response variable. The enhancement of the pressure increases the response (CO₂ removed/sample). This could be explained by Henry's law, which refers to the enhancement of the gas concentration in the aqueous phase depending on the partial pressure at equilibrium. The increase of the dissolved gas concentration in the aqueous phase would also promote the carbonate precipitation. Nevertheless, the effect of the CO₂ pressure on the pH suspension should be taken into consideration which affects the carbonates equilibria. The presence of the carbonates species is favored by alkaline pH. However, results obtained show an enhancement

in term of CO₂ removed mass/sample mass even the slight decrease of the pH under higher gas pressure. The present results are in agreement with Azdarpour *et al.* (2015), Santos *et al.* (2013b), who reported that the higher CO₂ pressure is followed by an increase of the CO₂ solubility as a consequence of the formation and dissociation of carbonic acid and therefore associated with an increasing of the carbonate/bi-carbonate ions. Therefore, more carbonates/bi-carbonates will react with calcium ions. Hence, higher CO₂ dissolution and carbonation occurs. Fig. 3.2 shows an increase of the CO₂ removed mass/sample mass with the L/S ratio. To better explain this observation, Table 3.4 presents selected runs from the Box-Behnken matrix presenting the CO₂ removed mass/sample mass, CO₂ converted mass/sample mass and CO₂ dissolved mass/sample mass. The results are presented in pairs with an L/S ratio of 2.5:1 and 10:1.

Table 3.4 Effect of L/S ratio variation

Run	Time (min)	Pressure (psi)	L/S	G/L	CO _{2c} /sample ^(a)	CO _{2d} /sample ^(b)	CO _{2r} /sample ^(c)
9	20	19.30	2.5	2	0.032	0.0004	0.033
19	20	19.30	10	2	0.047	0.0264	0.073
15	20	8.27	2.5	2	0.013	0.0002	0.013
1	20	8.27	10	2	0.032	0.0093	0.041
11	30	13.79	2.5	2	0.023	0.0001	0.023
22	30	13.79	10	2	0.064	0.0174	0.081

^(c) CO₂ c/sample: CO₂ converted/sample, ^(d) CO₂ d/sample: CO₂ dissolved/sample, ^(e) CO₂ r/sample: CO₂ reacted/sample (reacted= converted+dissolved).

The results observed show that the decrease of L/S until 2.5 reduces both the CO₂ converted/sample and CO₂ dissolved/sample. In contrast, the increase of the slurry dilution tends to enhance the ratio of the CO₂ converted and dissolved per unit mass of initial material.

However, runs 9 and 11 (corresponding to an L/S of 2.5:1) presented a higher CO₂ converted mass (g) with 1.28 g and 0.92 g, respectively, compared to runs 19 and 22 (corresponding to an L/S of 10:1) with 0.47 g and 0.64 g, respectively. For these comparisons, the same initial mass of CO₂ was introduced: 1.3 g for runs 9 and 19 and 0.94 g for runs 11 and 22. It is clear that, in the case of an L/S ratio of 2.5:1, almost all the CO₂ introduced in the reactor was removed in carbonated form. Then, the increase of the slurry concentration permits the enhancement of the conversion of the CO₂ introduced into carbonates. However, CO₂ converted mass/sample mass

and CO₂ removed mass/sample mass are low for an L/S ratio of 2.5:1, which is not interesting. Therefore, the dilution of the media enhances both the CO₂ dissolved mass/sample and CO₂ converted mass/sample mass, such dilution effect remains applicable in the L/S ratio range tested (2.5:1 – 10:1). In the next section, the effect of the L/S ratio in a larger range will be further discussed.

Fig. 3.2 shows that the response increases with the G/L ratio. To further explain this observation, selected runs representing the sample parameter values with different G/L ratios (1:1 and 3:1) are compared in terms of the CO₂ converted/sample and CO₂ dissolved/sample (Table 3.5).

Table 3.5 Effect of G/L ratio variation

Run	Time (min)	Pressure (psi)	L/S	G/L	CO ₂ c/ sample	CO ₂ d/ sample	CO ₂ r/ sample
4	20	8.27	4	1	0.011	0.0003	0.012
17	20	8.27	4	3	0.027	0.0009	0.027
29	30	13.79	4	1	0.026	0.0041	0.030
24	30	13.79	4	3	0.035	0.0090	0.044

The results show that the increase of the G/L ratio permits to attain a higher CO₂ removed/sample. This observation could be explained by the fact that, at the same pressure, a larger volume and consequently higher gas mass was introduced into the reactor. Therefore, a greater absorption of the gas at the liquid/solid interface is obtained. However, the G/L ratio affect the final pH. Therefore, the equilibrium conditions for CO₂ and carbonate phases would be also affected. In fact, under the same operatory conditions, the increase of G/L ratio diminishes the final pH of the aqueous phase. Despite this, higher results were obtained under G/L ratio of 3:1 which highlights the considerable effect of the higher gas quantity introduced on the reaction efficiency.

Using the Box-Behnken software, the optimization aimed to minimize the gas pressure and to enhance the CO₂ reacted/sample. The L/S and G/L ratios were left within the range. Following this methodology, the reaction parameter values proposed are: 10 min of reaction with a total gas pressure of 10.68 bar, L/S of 10:1, and G/L of 3:1. The response predicted was 0.073 g CO₂ removed/g sample. The experimental result obtained in these conditions was 0.067 ± 0.004 g CO₂ removed/g sample.

3.6 Analysis of parameter effects in the additional tests

3.6.1 Effect of carbonation time

As the range of time chosen for the optimization in the previous section was not sufficient to properly determine the effect of the reaction time on the response, we have chosen to refine this part. In this manner, the variation of the reaction was studied from 2 to 120 min using the optimized parameters.

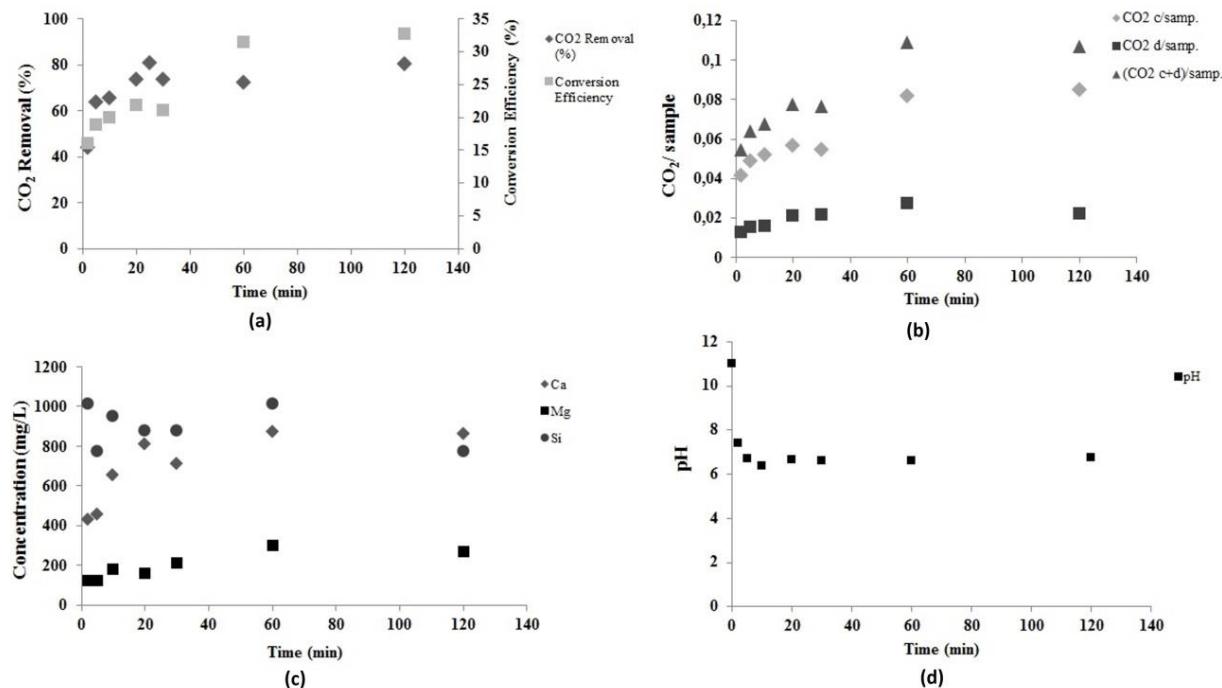


Figure 3.3 Time variation effect on: (a) CO₂ Removal (%), Conversion Efficiency (%); (b) CO₂/sample (g/g); (c) Elements concentration (mg/L); (d) pH

Fig. 3.3 presents the results obtained in terms of CO₂ removal, CO₂ removed/sample, CO₂ converted/sample, CO₂ dissolved/sample, conversion efficiency and pH. It should be noted that the conversion efficiency is related to the maximum theoretical carbonation capacity of the steel slag sample (based on its calcium content: 0.26 g CO₂/g sample).

The effect of the reaction time on the CO₂ removal (%) is significant with a Prob. > F of 0.011 (supplementary materials, Table 3.7). According to Fig. 3a, the increase of the reaction duration

permits an enhancement of the CO₂ removal essentially between 2 minutes and 30 minutes. It can be seen that during the first minutes of the reaction, the CO₂ removed is mainly present into dissolved form (Fig 3.3.b). After 20 min of reaction, 0.057 g of CO₂ converted/sample was reached, corresponding to a 73.58% CO₂ removal and 21% calcium conversion efficiency. An exponential aspect of the CO₂ converted is more pronounced than the CO₂ dissolved curve. This shows that the CO₂ is quickly transformed into carbonates. This observation could be related to the fact that, in the fresh sample, portlandite (Ca(OH)₂) and the di-calcium silicate (Ca₂SiO₄) phases reacted easier in the first stage, as discussed in the work of Huijgen *et al.* (2005b)..

The highest CO₂ converted mass/sample mass was obtained after 120 min of reaction with 0.085. This value represents 32.66% of the theoretical carbonation potential of the sample. However, in the tested conditions, the introduced CO₂ and the sample masses correspond to 0.79 g and 7.5 g respectively. Then, the maximum conversion potential in these conditions is 0.11 g CO₂/g sample rather than 0.26 g CO₂/g sample. The calculations of the conversion potential in this case are based on the sample calcium content; assuming that 1 mole of calcium present in the initial material mass reacts with 1 mole of CO₂. Therefore, 80.70% of the carbonation efficiency is achieved after 120 minutes of reaction.

Results show that both calcium and magnesium concentrations in the liquid phase increased with the reaction time. As the dissolution and precipitation reactions are concomitants, the increasing of element concentrations highlights the progress of these two reactions. Concerning the silicon concentration, it varied between 800 mg/L and 1000 mg/L. From the JMP test (Table A.4), the Prob. > F is 0.36. Then, it is clear that the variation is not significant. On the other hand, the silicon concentration measured in the aqueous phase reflects the remaining dissolved elements considering the fact that dissolution and precipitation often occurs in the same time. After 2 min of reaction, the concentration of silicon is 962 mg/L. Therefore, we obtain 12.32% dissolution of the silicon initially present in the sample, and this value remains almost the same even after 120 min of reaction. This observation is in accordance with the study of Bao *et al.* (2010), which concerns the leaching of steel slag in acidic conditions using acetic acid. In fact, in this previous work, it has been demonstrated that the silicon is leached under lower temperatures and that its concentration in the aqueous solution largely increased for a few minutes and then remained constant (Bao *et al.*, 2010). The results obtained in this work are consistent with our interpretation.

3.6.1.1 Effect of the L/S ratio

Fig. 3.4 presents results relating to the effect of the L/S ratio variation between 4:1 and 20:1. The tested range is larger than the one tested in the Box-Behnken matrix to gain a better understanding.

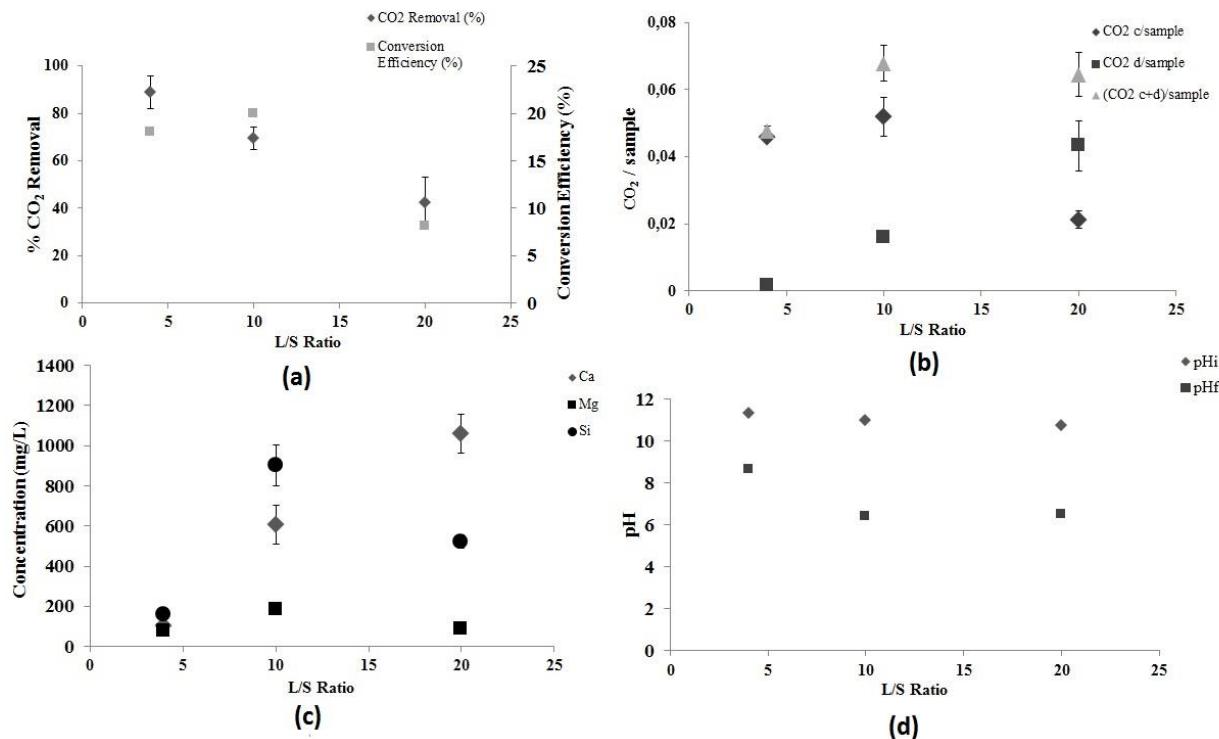


Figure 3.4 L/S Ratio variation effect on: (a) CO₂ Removal (%), Conversion Efficiency (%); (b) CO₂/sample (g/g); (c) Elements concentrations (mg/L); (d) pH

The ANOVA test was performed using JMP software after simple regression to evaluate the significance of the factor on each result (Supplementary Materials, Table 3.8). The results show that the L/S ratio presents a significant effect on the CO₂ removal (%), CO₂ removed mass/sample mass, CO₂ converted mass/sample mass and CO₂ dissolved mass/sample mass. Fig. 3.4a shows that the CO₂ removal decreases linearly ($R^2 = 0.99$) with the enhancement of the L/S ratio. The use of an L/S of 4:1 results in 89.04% of CO₂ removal, while the use of an L/S of 20:1 presents 42.39% of CO₂ removal. This observation highlights the fact that the mass of CO₂ removed is higher when the suspension is more concentrated. As reported in the work of

Jo *et al.* (2012), increasing the suspension concentration leads to the increase of CO₂ sequestered due to the raise in the extracted calcium concentration.

In Fig. 3.4b, we can see that the CO₂ removed/sample increases with the increase of the L/S ratio from 4:1 to 10:1, which is in accordance with the results obtained with the Box-Behnken experiments previously discussed. However, with an L/S ratio of 20:1, we observe a slight decrease in the CO₂ removed/sample. These results are interesting because, depending on the L/S ratio, the distribution of the CO₂ converted/sample and CO₂ dissolved/sample varied. From Fig. 3.4b, we can see that, for an L/S ratio of 4:1, the CO₂ removed was essentially converted into carbonates. Also, with an L/S ratio of 10:1, the CO₂ removed/sample (wt./wt.) is found primarily in the converted CO₂/sample and to a lesser extent in the dissolved CO₂/sample. However, when the L/S ratio reaches 20:1, we observe the opposite trend, with more CO₂ dissolved than converted into carbonates.

Therefore, the precipitation of CO₂ into carbonates becomes considerable with an L/S ratio of 10:1. Nevertheless, as reported in the previous section (Box-Behnken statistical analysis), the L/S ratio of 2.5:1 was not appropriate in term of the CO₂ converted mass/sample mass compared to suspensions with an L/S of 10:1 due to the important solid mass introduced. Concerning the elements concentrations, Fig 3.4c shows a linear relation between the calcium concentration in the aqueous phase and the L/S ratio. The higher concentration of calcium in a diluted suspension (L/S 20:1) could be linked to a lower carbonate precipitation (higher calcium and CO₂ concentration in the aqueous phase compared to the L/S ratio of 10:1 and 4:1). Otherwise, the decrease of the ratio is related to a lower calcium concentration in the aqueous phase after reaction. This observation could be explained by the precipitation of most of the dissolved calcium from the slag matrix in the case of the concentrated suspension.

Therefore, the carbonate precipitation efficiency is affected by the slurry concentration. The present results highlight the fact that the precipitation is favored with suspensions of L/S ratio 10:1 and 4:1. Therefore, for more concentrated suspensions, more important calcium dissolution in the first time of reaction could explain the faster precipitation.

Regarding the silicon and magnesium concentrations, low values were obtained for the L/S ratio of 20:1. This observation is due to the lower quantities initially present at higher dilution rate. However, even in the case of the concentrated slurry (L/S 4:1), low concentrations of silicon in the aqueous phase is obtained. This result could be due to the fast silicon precipitation as amorphous silica for the concentrated slurries. As the dissolution and precipitation reactions are both competing; it seems that in the case of the slurry of L/S 4:1, the precipitation is favored.

Fig. 3.4e presents the pH values before and after carbonation for each L/S ratio studied. We note that the initial pH (pH_i) is not different. However, the pH values after reaction (pH_f) are higher in the case of the more concentrated suspensions, with 8.65 for the L/S ratio of 4:1 and 6.37 and 6.50 for an L/S of 10:1 and 20:1, respectively. This could be explained by the higher buffering capacity for an L/S ratio of 4:1.

Based on the actual results, the increase of the slurry concentration would permit a faster carbonate precipitation. Therefore, it could be assumed that the precipitation kinetic is higher in the case of concentrated slurries. In fact, the higher concentration allows a better mass transfer between carbonates and bi-carbonates and the dissolved calcium, including a greater conversion rate.

Our results are also in agreement with the previous work of Huijgen *et al.* (2005b) which found that the decrease of the L/S from 20:1 to 4:1 enhances the conversion of the CO_2 into carbonates. Additionally, EE Chang *et al.* (2011b) reported that the increase of the L/S ratio could inhibit the carbonation reaction due to the presence of excessive water, which represents a mass transfer barrier. However, Arshe Said *et al.* (2013) demonstrated that the decrease of the slurry concentration until 5 g/L (L/S 200:1) allows obtaining the best calcium extraction efficiency (the material tested was a steelmaking slag and a solution of ammonium salt was used for the extraction under 30°C).

The present work highlighted the fact that the dilution of the slurry in carbonation, (as is the case with an L/S ratio of 20:1) disadvantages the precipitation rate. However, for the most concentrated slurries, the calcium and CO_2 are mainly precipitated into carbonates. The pH could also have an impact on the reaction efficiency. At pH 6.5, the equilibrium is between $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$. While, at pH of 8.65, the HCO_3^- is the main dissolved form present, which favored the precipitation of carbonates. On the other hand, the slurry concentration affects the importance of calcium dissolution at the beginning of the reaction. Consequently, for more concentrated slurries, dissolution and precipitation occurs concurrently and the most of dissolved calcium is precipitated into carbonates. For the more diluted systems (L/S ratio 20:1), the calcium and CO_2 dissolution are the more favored.

The L/S ratio of 10:1 seems to present a good compromise by presenting relatively good CO_2 conversion with a feasible concentration that is practicable on a larger scale and avoiding potential plugging and stirring problems related to concentrated suspensions as reported in the work of Huijgen *et al.* (2005a). The present results complement anterior studies and highlight the fact that both decreasing and increasing of the L/S ratio until a certain limits (inferior: 2.5:1 and

superior: 20:1) have a negative effect on the carbonation efficiency in term of CO₂ removed/sample (wt./wt.).

3.6.1.2 Effect of pressure

Fig. 5 shows the effect of total pressure on the results (CO₂ removal (%), conversion efficiency (%), CO₂ removed/sample, CO₂ dissolved/sample, CO₂ converted/sample, calcium, magnesium and silicon concentrations in the aqueous phase).

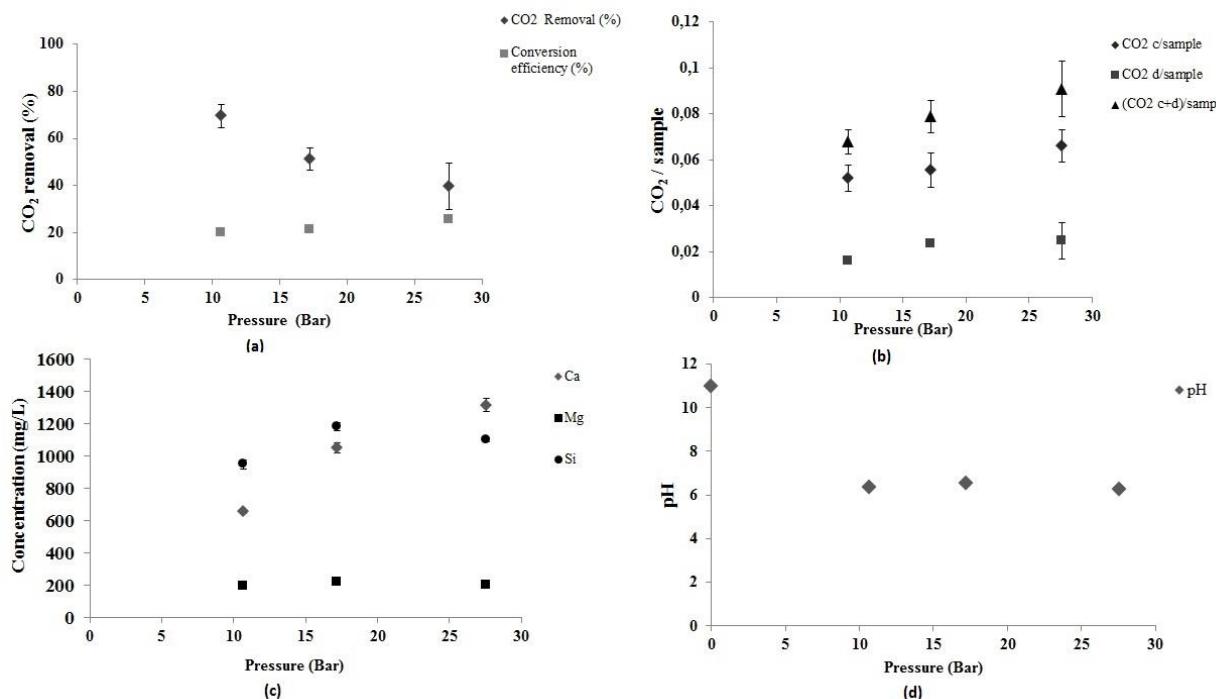


Figure 3.5 Pressure gas variation effect on: (a) % CO₂ Removal; (b) CO₂/sample; (c) Elements concentrations (mg/L); (d) % Conversion efficiency, pH

The ANOVA was also used to evaluate the significance of the pressure on the different results studied (Supplementary Materials, Table 3.9). The gas pressure has a significant effect on all results except for the silicon concentration. The CO₂ removal (%) (Fig. 3.5a) decreases linearly with the pressure. This result is explained by the fact that, in similar conditions (L/S ratio, G/L ratio and reaction duration), and in the case of a higher CO₂ partial pressure (pCO₂), the

quantity of CO₂ introduced will be more important. Then, the capacity of the same suspension in term of CO₂ removal will be less important when the mass of gas introduced is higher.

According to Fig. 3.5b, we can see that the trend is inverted (compared to the CO₂ removal (%)) with higher CO₂ converted mass/sample mass and CO₂ removed mass/sample mass in the case of higher pressure. The calcium concentration also increases under higher pressure. These results are in accordance with Henry's law. Therefore, the acidification of the media based on the dissociation of the carbonic acid leads to higher dissolution of the calcium from the matrix. In this sense, the work of Katsuyama *et al.* (2005) implied a high CO₂ pressure (30 bar) for the calcium extraction step due to the media acidification. Thereafter, the precipitation step involved a lower gas pressure (1 bar). Moreover, the work of Gerdemann *et al.* (2004), Rahmani *et al.* (2014) highlighted the fact that the increase of CO₂ pressure enhances the gas dissolution and the carbonation rate.

On the other hand, both the silicon and magnesium concentrations (Fig. 3.5c) are not affected by the gas pressure variation. This could be due to the achievement of the maximal leaching capacity with 200 mg/L for the magnesium and approximately 1000 mg/L for the silicon.

3.6.2 Reactional products

Simulation of the steel slags MC reaction was conducted using the PHREECQ software. Operatory conditions tested are: 10.68 bar of total gas pressure, L/S ratio of 10:1 and G/L ratio of 3:1. The dicalcium silicate (Larnite: Ca₂SiO₄) was used as the reactive mineral phase. Due to the unavailability of accurate data on the mineral phase's content in the steel slags, a molar ratio from 0.002 to 0.01 was tested (molar ratio of the dicalcium silicate compared to the total mineral phases present). The value of 0.002 was selected based on the predicted final pH of the slurry, which corresponds to the pH obtained during experimental tests. Simulations results reflect the equilibrium and provide information on the reaction evolution. High calcium and silicon concentrations in the aqueous phase, and a possible calcite (with saturation index 1.95) and amorphous silica (saturation index 1.15) formation are predicted.

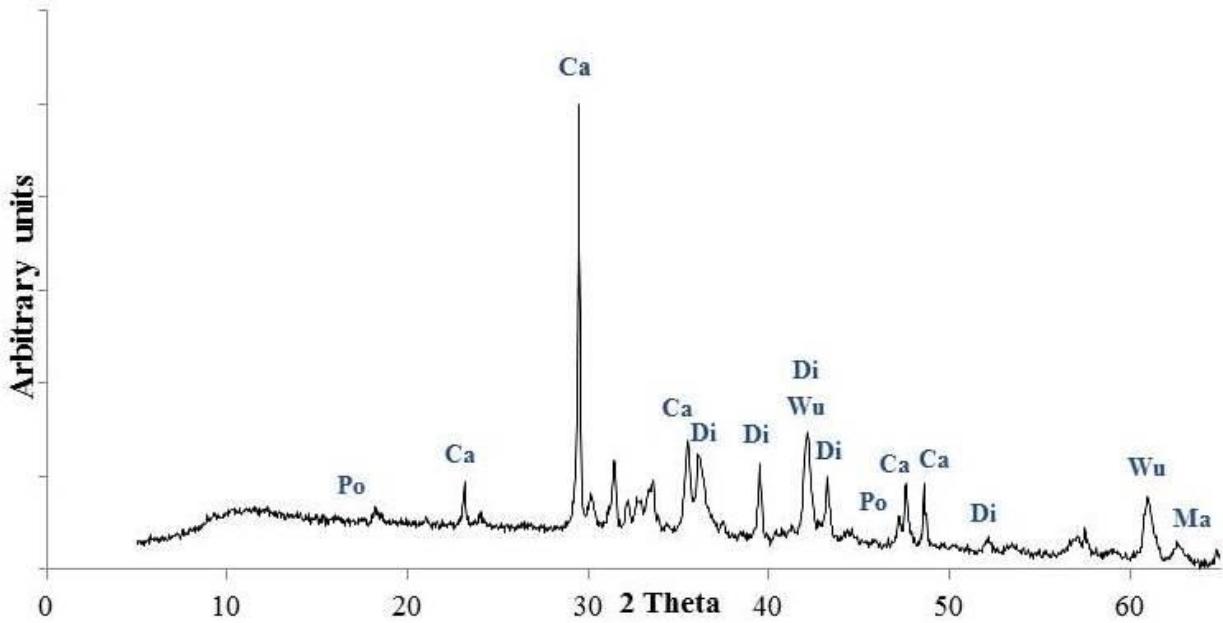


Figure 3.6 XRD pattern of carbonated EAF slag: (Po) Portlandite (Ca(OH)_2); (Ca) Ca (CaCO_3); (Ma) Magnetite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4$); (Di) Calcium disilicate (Ca_2SiO_4); (Wu) Wustite (FeO); (Ox) Calcium Aluminium Oxide ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)

On the other hand, the XRD pattern of the carbonated steel slag in the considered operatory conditions is presented in Fig. 3.6. Comparing these results with the non-carbonated material (Fig. 3.1), the peaks of the Ca_2SiO_4 and Ca(OH)_2 phases initially presented are significantly higher in the raw material. In contrast, the calcite signature, which is almost absent in the initial material, appeared in the residue after reaction. This observation essentially highlights the facts that the reactive phases (Ca_2SiO_4 and Ca(OH)_2) are consumed and that the calcite is the principal carbonate formed under these conditions.

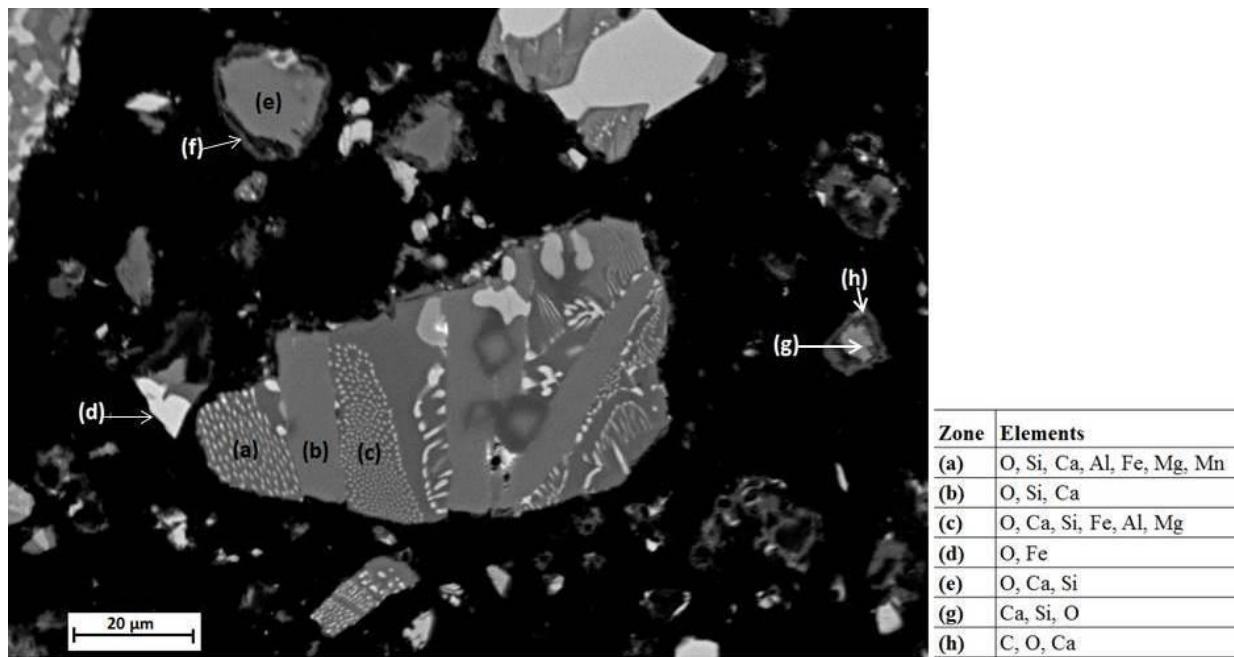


Figure 3.7 SEM observation (a) Raw slag; (b) Carbonated slag, (c) Precipitate, (d) Zoom on part of the carbonated slag (b)

SEM analysis was performed on the polished section of the reacted residue (Fig.3.7). The zones (b), (e) and (g) correspond to calcium silicate phases due to the main presence of calcium and silicon. It is also possible to identify the mixture of mineral phases containing silicon, calcium, iron, aluminum (a, c). Other particles are essentially composed of iron phase (d). It is interesting to observe lighter layers (f, h) surrounding calcium silicates particles (e, g). The semi-quantitative chemical analysis of the zone (h) highlights the presence of calcium, oxygen and carbon. This suggests the formation of calcium carbonates layer delineating the particles.

Additionally, the SEM observation of the non-reacted and reacted material (corresponding to the following operatory conditions : 10.68 bar of total gas pressure, 10 minutes of reaction, L/S of 10:1, G/L 3:1) (Fig.3.8 (a), (b), (d)) shows the presence of precipitated particles on the grain surface of the reacted samples. These results agree with those of Huijgen *et al.* (2005b) who worked under 100°C and 19 bar of pure CO₂. The reaction mechanism appears to be identical as the product precipitates at the particles' surface. In their work, the calcium diffusion would be impeded by the formed passivation layer.

Fig. 8 (c) presents the SEM analysis performed on the precipitate obtained in the liquid phase after the filtration step of the reacted slurry. The product was formed in less than 1 h under ambient temperature in the filtered aqueous phase in a closed bottle after the MC reaction.

Then, it was recovered after filtration and drying at 60°C. The chemical composition of the product (using EDS analysis) shows that zone (1) contains mainly calcium while zones (2, 3) presented silicon as a major component. Therefore, the formation of calcite and amorphous silica is possible.

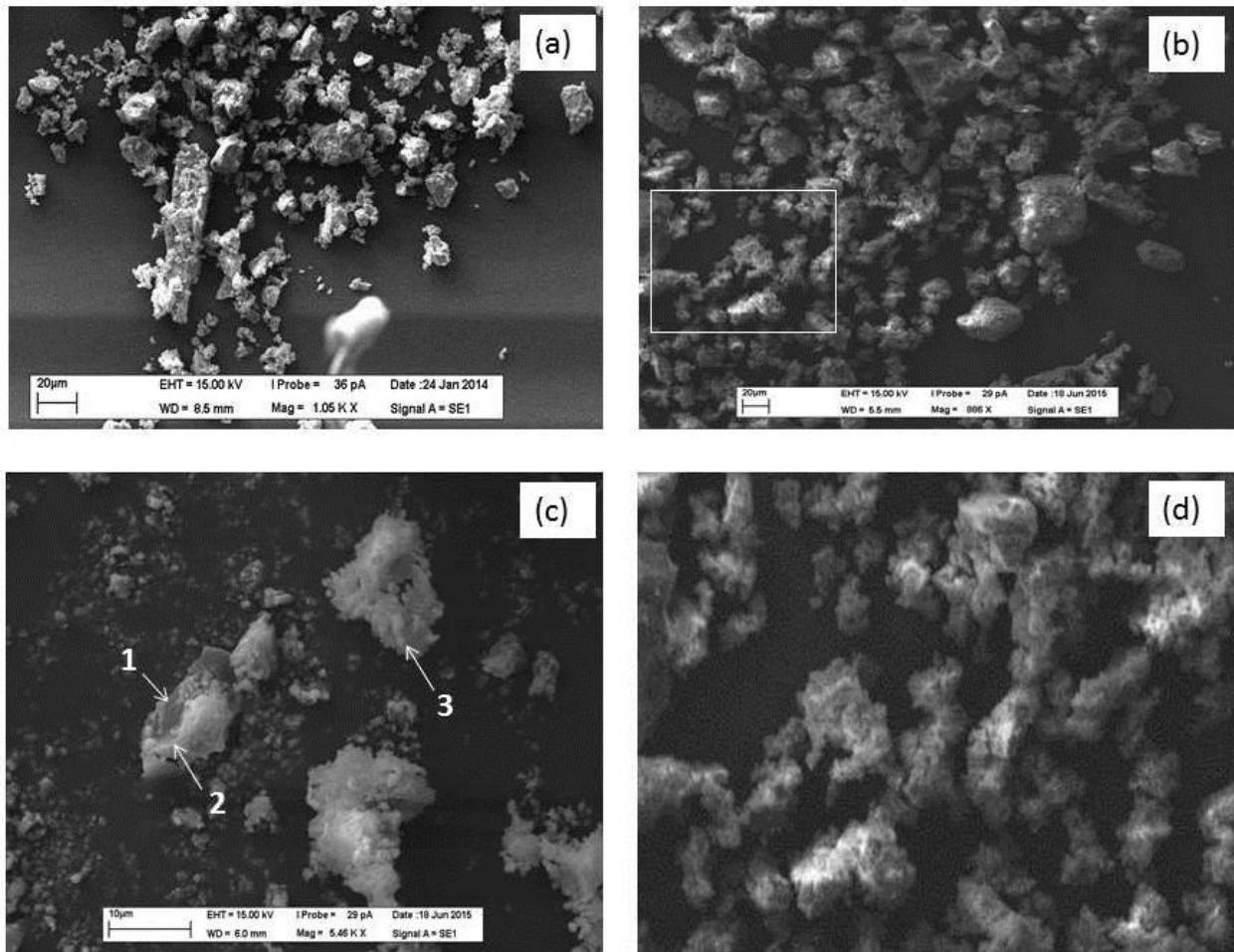


Figure 3.8 SEM observation (a) Raw slag; (b) Carbonated slag, (c) Precipitate, (d) Zoom on part of the carbonated slag (b)

3.7 Comparison of the present study with anterior works

In their study R Baciocchi *et al.* (2015a) obtained a sequestration yield of 0.28 g CO₂/g sample using EAF steel slags after 24h, under 100 °C, with 100% CO₂ and 10 bar of total pressure, with a L/S 5:1. Li (2012) reported a sequestration yield of 0.077 g CO₂/g sample following an indirect process using NH₄Cl for the precipitation step and a dissolution step of 2 hours under ambient

temperature, with 100% CO₂ and gas pressure of 15 bar and L/S 20:1 under continuous process. Chang (2011) obtained 68% of calcium conversion under discontinuous process of 1 hour, 160 °C, with 100% CO₂, 48.2 bar and a L/S ratio of 10:1. While the previous results are higher or in a similar range with this study, the long reaction time, the use of additives or the high temperatures and pressures conditions represents a limitation to a possible industrial application.

The present study shows the possibility to obtain interesting reactivity towards direct aqueous carbonation under moderate conditions. The process eliminates the CO₂ separation, compression, heating and the use of additives. Even if the results are relatively lower compared to the anterior studies, the use of moderate conditions allows good compromise based on the energy requirements. The optimal operatory conditions using flue gas composition under ambient temperature are: 10 minutes of reaction duration, 10.69 bar of total gas pressure, G/L of 3:1 and a range of L/S ratio between 4:1 and 10:1. In fact, it represents a good compromise between moderate conditions and an interesting sequestration yield of 0.05 g CO₂ converted/g sample.

The utilization of steel slags in such conditions should be further developed in order to investigate the energetic balances and operating cost evaluated.

3.8 Conclusions

The focus of this manuscript was to investigate and optimize the process parameters to increase the MC reaction under ambient temperature and a low range of gas pressure.

The results show that the L/S ratio has a relevant effect on the reaction efficiency. It has been demonstrated that a low L/S ratio permits a good precipitation rate but requires a huge quantity of initial material, which represents its main drawback by decreasing the ratio CO₂ removed mass/sample mass. On the other hand, the diluted media disadvantages the carbonates precipitation. The optimal L/S ratio was found to be 10:1. Under these conditions, the carbonate precipitation was enhanced, leading to a higher CO₂ sequestration rate. The results concerning pressure's effect validated its positive correlation with the carbonation efficiency. A relatively good conversion result of 0.05 g CO₂ converted/g sample was obtained under milder conditions for the direct treatment of a flue gas without the use of additives. These results are promising regarding the operatory conditions tested. However, an exhaustive energetic study should be realized, and a continuous mode should be tested.

3.9 Supplementary materials

Table 3.6 Design matrix for experimental factors and response

Run	Time (min)	Pressure (psi)	L/S (w/w)	G/L (v/v)	Response:CO ₂ removed/sample (w/w)
1	20 (0)	8.27 (-1)	10 (+1)	2	0.041
2	20 (0)	13.79 (0)	2.5 (-1)	3	0.030
3	20 (0)	19.30 (+1)	4 (0)	3	0.060
4	20 (0)	8.27 (-1)	4 (0)	1	0.012
5	20 (0)	13.79 (0)	4 (0)	2	0.041
6	10 (-1)	8.27 (-1)	4 (0)	2	0.021
7	10 (-1)	13.79 (0)	4 (0)	3	0.050
8	20 (0)	13.79 (0)	10 (+1)	1	0.052
9	20 (0)	19.30 (+1)	2.5 (-1)	2	0.033
10	10 (-1)	19.30 (+1)	4 (0)	2	0.044
11	30 (+1)	13.79 (0)	2.5 (-1)	2	0.023
12	20 (0)	13.79 (0)	4 (0)	2	0.036
13	20 (0)	13.79 (0)	4 (0)	2	0.036
14	20 (0)	13.79 (0)	10 (+1)	3	0.088
15	20 (0)	8.27 (-1)	2.5 (-1)	2	0.013
16	10 (-1)	13.79 (0)	10 (+1)	2	0.072
17	20 (0)	8.27 (-1)	4 (0)	3	0.027
18	10 (-1)	13.79 (0)	2.5 (-1)	2	0.015
19	20 (0)	19.30 (+1)	10 (+1)	2	0.073
20	30 (+1)	8.27 (-1)	4 (0)	2	0.020
21	10 (-1)	13.79 (0)	4 (0)	1	0.019
22	30 (+1)	13.79 (0)	10 (+1)	2	0.081
23	20 (0)	13.79 (0)	2.5 (-1)	1	0.012
24	30 (+1)	13.79 (0)	4 (0)	3	0.044
25	20 (0)	19.30 (+1)	4 (0)	1	0.031
26	30 (+1)	19.30 (+1)	4 (0)	2	0.051
27	20 (0)	13.79 (0)	4 (0)	2	0.040
28	20 (0)	13.79 (0)	4 (0)	2	0.041
29	30 (+1)	13.79 (0)	4 (0)	1	0.030

Table 3.7 Statistical results with reaction time variation

Result	Prob.> F
% CO ₂ removal	0.011
(CO ₂ dissolved+ CO ₂ converted)/sample	0.0004
CO ₂ dissolved/sample	<0.0001
CO ₂ converted/sample	0.0011
Calcium (mg/L)	<0.0001
Magnesium (mg/L)	0.0011
Silica (mg/L)	0.3635

Table 3.8 Statistical results with L/S ratio variation

Result	Prob.> F
% CO ₂ removal	0.0001
(CO ₂ removed)/sample	<0.0338
CO ₂ dissolved/sample	<0.0001
CO ₂ converted/sample	0.0007
Calcium (mg/L)	<0.0001
Magnesium (mg/L)	<0.0001
Silica (mg/L)	0.0112

Table 3.9 Statistical results with gas pressure variation

Result	Prob.>F
% CO ₂ removal	0.0017
(CO ₂ dissolved+converted)/sample	0.0007
CO ₂ dissolved/sample	<0.0001
CO ₂ converted/sample	0.0255
Calcium concentration (mg/L)	<0.0001
Magnesium (mg/L)	0.9886
Silica concentration (mg/L)	0.1451

3.10 References

- Azdarpoor A, Asadullah M, Mohammadian E, Junin R, Hamidi H, Manan M & Daud ARM (2015) Mineral carbonation of red gypsum via pH-swing process: Effect of CO₂ pressure on the efficiency and products characteristics. *Chemical Engineering Journal* 264:425-436.
- Baciocchi R, Costa G, Di Gianfilippo M, Polettini A, Pomi R & Stramazzo A (2015a) Thin-film versus slurry-phase carbonation of steel slag: CO₂ uptake and effects on mineralogy. *Journal of hazardous materials* 283:302-313.
- Baciocchi R, Costa G, Polettini A & Pomi R (2015b) Effects of thin-film accelerated carbonation on steel slag leaching. *J. Hazard. Mater.* 286(0):369-378.
- Bao W, Li H & Zhang Y (2010) Selective leaching of steelmaking slag for indirect CO₂ mineral sequestration. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(5):2055-2063.
- Berryman EJ, Williams-Jones AE & Migdisov AA (2015) Steel slag carbonation in a flow-through reactor system: The role of fluid-flux. *Journal of Environmental Sciences* 27(0):266-275.
- Bobicki ER, Liu Q, Xu Z & Zeng H (2012) Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Prog Energ Combust* 38(2):302-320.
- Bodor M, Santos RM, Cristea G, Salman M, Cizer Ö, Iacobescu RI, Chiang YW, Van Balen K, Vlad M & Van Gerven T (2015) Utilization of Carbonated BOF Slag as Partial Replacement of Aggregate in Cement Mortars.
- Bonenfant D, Kharoune L, Sauve S, Hausler R, Niquette P, Mimeaule M & Kharoune M (2008) CO₂ sequestration potential of steel slags at ambient pressure and temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 47(20):7610-7616.
- Chang E, Chen C, Chen Y, Pan S & Chiang P (2011a) Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. *J. Hazard. Mater.* 186(1):558-564.
- Chang E, Pan S, Chen Y, Chu H, Wang C & Chiang P (2011b) CO₂ sequestration by carbonation of steelmaking slags in an autoclave reactor. *Journal of Hazardous Materials* 195:107-114.
- Chang E, Pan S, Chen Y, Tan C & Chiang P (2012) Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed. *J. Hazard. Mater.* 227:97-106.
- Dri M, Sanna A & Maroto-Valer MM (2014) Mineral carbonation from metal wastes: Effect of solid to liquid ratio on the efficiency and characterization of carbonated products. *Applied Energy* 113:515-523.
- Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, da Silva EGP, Portugal LA, dos Reis PS, Souza AS & dos Santos WNL (2007) Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 597(2):179-186.
- Gerdemann SJ, Dahlin DC, O'Connor WK, Penner LR & Rush G (2004) Ex-situ and in-situ mineral carbonation as a means to sequester carbon dioxide. (Albany Research Center (ARC), Albany, OR).
- Huijgen W & Comans R (2003) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review. (Energy research Centre of the Netherlands ECN, Petten (Netherlands)).
- Huijgen W & Comans R (2005a) Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environmental Science & Technology* 39(24):9676-9682.
- Huijgen W, Witkamp G & Comans R (2005b) Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 39(24):9676-9682.
- Huijgen W, Witkamp G & Comans R (2006) Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chemical Engineering Science* 61(13):4242-4251.
- Jo H, Jang Y & Young Jo H (2012) Influence of NaCl on mineral carbonation of CO₂ using cement material in aqueous solutions. *Chemical Engineering Science* 80(0):232-241.

- Katsuyama Y, Yamasaki A, Iizuka A, Fujii M, Kumagai K & Yanagisawa Y (2005) Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO_3) from waste cement using pressurized CO_2 . *Environ. Prog.* 24(2):162-170.
- Lackner K, Butt D & Wendt C (1997) Progress on binding CO_2 in mineral substrates. *Energy Convers. Manage.* 38:S259-S264.
- Li J, Zhang H, Xu A, Cui J, He D & Tian N (2012) Theoretical and Experimental on Carbon Dioxide Sequestration Degree of Steel Slag. *Journal of Iron and Steel Research, International* 19(12):29-32.
- Mun M & Cho H (2013) Mineral carbonation for carbon sequestration with industrial waste. *Energy Procedia* 37:6999-7005.
- Nyambura MG, Mugera GW, Felicia PL & Gathura NP (2011) Carbonation of brine impacted fractionated coal fly ash: Implications for CO_2 sequestration. *J. Environ. Manage.* 92(3):655-664.
- Rahmani O, Tyrer M & Junin R (2014) Calcite precipitation from by-product red gypsum in aqueous carbonation process. *RSC Advances* 4(85):45548-45557.
- Said A, Mattila H-P, Järvinen M & Zevenhoven R (2013) Production of precipitated calcium carbonate (PCC) from steelmaking slag for fixation of CO_2 . *Applied Energy* 112:765-771.
- Santos RM, Van Bouwel J, Vandeveld E, Mertens G, Elsen J & Van Gerven T (2013) Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO_2 storage and waste valorization: effect of process parameters on geochemical properties. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17:32-45.
- Shi C (2004) Steel slag—its production, processing, characteristics, and cementitious properties. *Journal of Materials in Civil Engineering*.
- Sun Y, Yao M-S, Zhang J-P & Yang G (2011) Indirect CO_2 mineral sequestration by steelmaking slag with NH_4Cl as leaching solution. *Chemical Engineering Journal* 173(2):437-445.
- Uibu M, Kuusik R, Andreas L & Kirsimäe K (2011) The CO_2 -binding by Ca-Mg-silicates in direct aqueous carbonation of oil shale ash and steel slag. *Energy Procedia* 4:925-932.
- Vargas AMM, Martins AC & Almeida VC (2012) Ternary adsorption of acid dyes onto activated carbon from flamboyant pods (*Delonix regia*): Analysis by derivative spectrophotometry and response surface methodology. *Chemical Engineering Journal* 195–196:173-179.
- World Steel Association (2014) Statistics archive.).

Article 3

Valorisation of waste concrete in CO₂ mineral carbonation: parameters optimisation and concrete separation for a better reactivity

Alia Ben Ghacham, Louis-César Pasquier*, Emmanuelle Cecchi,
Jean-François Blais, Guy Mercier

INRS-ETE, 490 rue de la Couronne, Québec QC, G1K 9A9, CANADA

*Corresponding Author: louis-cesar.pasquier@ete.inrs.ca

(Article en préparation pour *Concrete and Cement Research*)

4 Valorisation of waste concrete in CO₂ mineral carbonation: parameters optimisation and concrete separation for a better reactivity

4.1 Résumé

La carbonatation minérale du CO₂ avec le béton de démolition peut représenter une approche intéressante comme moyen de recyclage de ce matériel. Dans la présente étude, les effets de la pression du gaz, du ratio L/S, du ratio G/L et de la durée de réaction ont été étudiés sur la séquestration chimique du CO₂. Ainsi, dans le but d'estimer le potentiel de réactivité du béton, la fraction fine (< 500 µm) qui pourrait être principalement constituée de pâte de ciment durcie a été séparée des agrégats grossiers inertes. La séparation a été effectuée moyennant le concassage et le tamisage. La fraction fine broyée a présenté une amélioration de la réactivité avec 75% d'enlèvement du CO₂ (correspondant à 0,057 g CO₂ enl/g éch) comparé à 54% d'enlèvement de CO₂ obtenu (correspondant à 0,034 g CO₂ enl/g éch) avec le béton brut. Les essais ont été réalisés à température ambiante, avec une pression de 144 psi (9,93 bar) pendant 10 minutes.

Mots clés: Déchets de béton; Mélange gazeux simulant gaz de cheminée industrielle; Carbonatation en phase aqueuse; Méthodologie de surface de réponse; Influence des paramètres.

4.2 Abstract

The mineral carbonation of CO₂ using waste concrete could represent an interesting approach as a means of recycling this material. In the present work, the effect of the gas pressure, Liquid/Solid (L/S) ratio (w/w), Gas/Liquid (G/L) ratio (v/v) and the reaction time on the CO₂ sequestration was studied. Then, in order to enhance the concrete reactivity potential, the fine concrete fraction (<500µm) which would contain mostly cement paste was separated from the inert coarse aggregates. Separation was realized by crushing and sieving. The concrete fine fraction (grounded) presented the better reactivity with 75% of CO₂ removal (corresponding to 0.057 g CO₂ removed/sample) compared to the raw concrete with 54% of CO₂ removal (corresponding to 0.034 g CO₂ removed/sample). Tests were realized under 144 psi of gas pressure (9.93 bar), at ambient temperature during 10 minutes.

Keywords: Waste concrete; Flue gas composition; Aqueous mineral carbonation; Response surface methodology; Parameters influence.

4.3 Highlights

- Gas pressure, liquid/solid and gas/liquid ratios are influencing parameters on the CO₂ removed/concrete sample (g/g).
- The separation of coarse aggregates allowed the enhancement of the material reactivity.
- 75% CO₂ removal was obtained using ground concrete fine fraction.
- The process allows the reuse of the fine fraction obtained from the concrete recycling operation.

4.4 Introduction

Carbon dioxide (CO_2) sequestration represents an important challenge involving various technologies known as Carbon dioxide Capture, Storage/and Utilization (CCS/U). Among them, the mineral carbonation (MC) is an attractive method allowing a safe and permanent CO_2 storage. This approach mimics the natural silicates weathering process involving the reaction between the CO_2 and the divalent cations (Ca^{2+} or Mg^{2+}), to form metal carbonates (Huijgen *et al.*, 2003).

An example of carbonation reactions involving CaO and MgO are presented in the equation (1) and (2):



Dry, wet and aqueous routes in MC were previously tested in anterior studies and results demonstrated that both of aqueous and wet routes are encouraging. The dry route kinetics is too slow and is associated with too high energy demands to be a viable process (Zevenhoven *et al.*, 2010). Alkaline wastes were identified as promising feedstock materials. The main interesting materials as listed in the review of Bobicki *et al.* (2012) are: steelmaking slags, cement kiln dust, waste cement, asbestos tailings, nickel tailings, red mud, MSWI bottom ash, MSWI fly ash/APC, coal fly ash, oil shale ash and alkaline paper mill waste.

The construction and demolition wastes (C&D wastes) are increasingly considered as a valuable source of engineering materials for the construction industry (Kuosa, 2012). It is reported that 40% of the C&D wastes is concrete (De Belie *et al.*, 2007b). The waste concrete obtained after construction and demolition activities is potentially reusable in the composition of a fresh concrete (Corinaldesi *et al.*, 2009). In general, only the coarse aggregates could be used in the production of concrete (Domone *et al.*, 2010). The finer material is not reused due to its larger absorption capacity leading a higher water demand for the new concrete (Domone *et al.*, 2010). Therefore, the finer concrete fraction could represent a waste to manage thereafter and is usually disposed off (Martins *et al.*, 2013). The MC could be an alternative or complementary solution for recycling the waste concrete.

Thouvenot *et al.* (2013) reported that cementitious materials are interesting in MC due to the presence of reactive phases especially portlandite (Ca(OH)_2) and calcium silicate hydrate (C-S-H). The table 1 summarizes the main processes carbonation studied with the use of cementitious materials and the obtained results. Research concerns in most cases concrete cure (Kashef-Haghghi *et al.*, 2009, Shao *et al.*, 2006a, Shao *et al.*, 2014, Short *et al.*, 2001, Teramura *et al.*) and the use of cement kiln dust (CKD) (Wayne S Adaska *et al.*, 2008b, Huntzinger *et al.*, 2009). Nevertheless, Katsuyama *et al.* (2005), Mun *et al.* (2013) and Shuto *et al.* (2015) have investigated the use of cement waste in an indirect MC process with the objective to produce pure calcium carbonate.

Table 4.1 Summary of mineral carbonation processes using cementitious materials as feedstock (L/S—liquid/solid, amb.— ambient)

Author	Type process	Material	Duration	T (°C)	Gaz composition	Pression (Bar)	Ratio L/S	Gas Flow	Results	Remarks
(Shuto et al., 2015)	-Discontinuous -Indirect	Waste cement	Calcium extraction: 40 min CaCO ₃ Precipitation: 30 min	amb.	100% CO ₂	-	-	-	Carbonates purity>94%	-Calcium extraction with HNO ₃ -Carbonates precipitation with NaOH
(Shao et al., 2014)	-Discontinuous -Indirect	Cement	2h	amb.	99.50% CO ₂	1.5	0.36	-	CO ₂ absorption : 12%/ cement weight	Concrete curing process
(Mun et al., 2013)	-Discontinuous -Indirect	Waste cement	Calcium Extraction : 1h CaCO ₃ Precipitation: 1h	amb.	100% CO ₂	amb.	10	1.5 mL/min	0.06 g CO ₂ /g cement	Calcium extraction with : EDTA and CH ₃ COOH.
(Uliasz-Bocheńczyk et al., 2011)	-Discontinuous -Indirect	Cement	14 days	20-25	100% CO ₂	9 à 10	-	-	Absorption: 0.31 gCO ₂ / g cement	Relative Humidity: 40%
(Gunning et al., 2010)	-Discontinuous -Direct	Cement	72 h	25	100% CO ₂	80	0.26	-	CO ₂ absorption : 30% / cement weight	Relative Humidity: 75%
(Kashef-Haghghi et al., 2009)	-Continuous -Direct	Cement	Concrete hydration: 180 min Carbonation.: 16 min	25	20% CO ₂ , 40% N ₂	0.2 (Pression CO ₂)	-	1.17 L/min	Carbonation efficiency: 18%	Concrete curing process
(Huntzinger et al., 2009)	-Discontinuous -Direct	Cement Kiln Dust (CKD)	8 h	amb.	5 à 15% CO ₂	amb.	0.3	-	Carbonation efficiency: 75- 80%	-
(Shao et al., 2006b)	-Discontinuous -Direct	Cement	2 h	amb.	100% CO ₂	5	0.15	-	CO ₂ absorption : 9%-16% per cement weight	Concrete curing process
(Katsuyama et al., 2005)	-Discontinuous -Indirect	Waste cement	Calcium extraction: 0- 120 min Precipitation:0-30 min	50-30	100% CO ₂	30-1	Ratio S/L: 0.29-2.9	-	Purity CaCO ₃ >98%	-
(Short et al., 2001)	-Discontinuous -Direct	Cement	24 h	60	100% CO ₂	93	0.6	-	Carbonatation efficiency: 16.2%	-
(Teramura et al., 2000)	-Discontinuous -Direct	Waste cement	0.8 - 100h	20	0.03 CO ₂	100% 1 - 4	0.25 - 0.5	-	Carbonation efficiency: 1.6- 16.5%	-

As presented in the table 3, the use of chemical additives, high gas pressure and temperature, long reaction durations and the use of concentrated CO₂; have been employed in order to achieve reasonable sequestration results with cementitious materials. However, these conditions could represent an important energetic and economical constraint for the process application.

On the other hand, in their studies, Renato Baciocchi *et al.* (2010) have investigated the carbonation of steel slags in milder conditions of pressure (3 Bar) and temperature (50°C), for 2 hours as reaction duration, using 100% CO₂. They demonstrated the possibility to achieve good results (0.13 g CO₂/g sample) in moderate conditions. Huntzinger *et al.* (2009) have also studied the mineral carbonation of CKD under ambient temperature and atmospheric pressure. Nevertheless, the best results were obtained with reaction duration of 8 hours, which couldn't be interesting for a process application. While these results are encouraging regarding the feasibility of carbonation process in milder conditions, these previous works used pure CO₂, thus requiring a flue gas capture step.

In our previous work, we've demonstrated that waste concrete obtained from the C&D activities is reactive in aqueous MC (Ben Ghacham *et al.*, 2015). The present study focuses on parameters effects over the concrete reactivity in aqueous mineral carbonation and considers the possibilities to enhance its reactivity in milder operational conditions.

4.5 Materials and methods

4.5.1 Methodology

Experiments were realized in aqueous route in a Mini bench top reactor (model 4560) from Parr Instrument Company® as illustrated in the Figure 4.1. The feedstock material is mixed with distilled water to attain the Liquid/Solid (L/S) ratio intended. Then the gas representing a cement plant flue gas: 18.2 % vol. CO₂, 4.0 % vol. O₂ balanced with N₂ (Linde Canada), is introduced in the reactor. At the end of the reaction, the concentration of the exiting gas is determined using an infrared CO₂ analyzer (Quantek Instruments). Then, the slurry is filtered with 934-AH filters (porosity: 1.5 µm). The liquid phase is analyzed for the Cinorg concentration (Schimadzu TOC-VCPh equipped with NDIR detection) and for its chemical composition after acidification (at 5% HNO₃) with ICP-AES analysis. The solid phase is oven-dried at 60°C for 24 h and analyzed to determine its carbon content by CHNS (Leco).

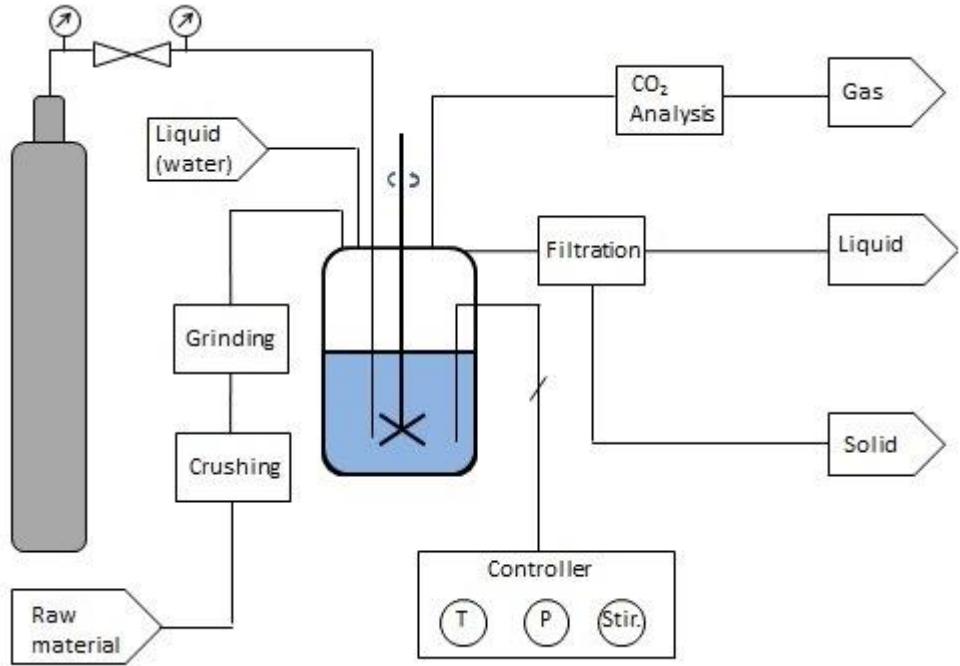


Figure 4.1 Experimental presentation of aqueous mineral carbonation (Pasquier et al., 2014a)

A thermogravimetry analysis (TGA) was realized for some samples of raw concrete and carbonated residue, in order to complete the results. TGA tests were carried out using a Perkin Elmer Diamond instrument. Heating was realized using a rate of 10°C/min to go up to 1000°C. The initial weight of samples was between 30 and 40 mg.

In the first part of the study, an experimental design was used for the Response Surface Methodology (RSM) employing the Design Expert 9.0.3 (Stat-ease, Inc. Minneapolis, USA) as software. This class of response surface design offers some advantage in requiring a fewer number of runs compared to the central composite circumscribed (CCC) design and for a central composite inscribed (CCI) design (Yetilmezsoy et al., 2009).

We intended to work under milder conditions comprising low pressure gas range and short reaction duration at ambient temperature. The studied factors are: the gas pressure (120-280 psi/ 8.25-19.30 Bar), the liquid/solid (L/S) ratio (w/w) (2.5:1 – 10:1), the gas/liquid (G/L) ratio (v/v) (1:1 – 3:1) and the reaction time (10 – 30 min). The objective of the study is to enhance the CO₂ removal capacity per unit sample mass. Therefore, the response chosen was the CO₂ removed (converted + dissolved) / sample (w/w).

The second part of the work aimed to the enhancement of the concrete reactivity by the recovery and the use of the hardened cement paste fraction. In general, the fresh concrete

formula contains 6-16% by volume of cement, 12-20% of water, 20-30% of fine aggregates and 40-55% of coarse aggregates (Domone *et al.*, 2010). During hardening, chemical reactions of hydration between cement and water will produce hardened cement which will bind the aggregates together (Domone *et al.*, 2010). Coarse aggregates are in general crushed rocks or gravel obtained from local sources (Domone *et al.*, 2010). These components could be inert in mineral carbonation. On the other hand, it is reported from the literature that the use of several mechanical stages of recycled concrete reduces the content of mortar attached to coarse aggregates. The cement paste would be accumulated in the fine fraction of the concrete (de Juan *et al.*, 2009, Gokce *et al.*, 2011, Silva *et al.*, 2014).

Therefore, in this present study, the coarse aggregates were separated by crushing and sieving the samples before carbonation. The crushing was performed by adjusting the operating distance of the jaw crusher (C-RC-335). Then, the separation was realized using 2 successive sieves. The first one with 2 mm mesh allowed the separation of the coarse aggregates. The second sieve, at 500 µm mesh, reinforces the separation of the finer concrete fraction. The fine concrete fraction was tested with and without grinding in order to compare their reactivity. The grinding was realized using the vibratory disc mill (Retsch RS200).

The third part of the study concerned tests realized by contacting the same slurry with successive gas batches (of 10 minutes) in order to estimate the enhancement of the material reactivity. The first methodology involves a successive gas batches without renewing water. The second implies renewing the liquid phase after each batch of gas and the third one includes both water renewing and material grinding between batches.

4.5.2 Material

The waste concrete samples were recovered from one of the eco-center of Québec city. Two concrete batches were used in the study. The concrete 1 utilized for the box-behnkhen runs and the concrete 2 was used for the section of the concrete separation. After grinding, samples were characterized for their chemical composition and for some samples for mineralogical composition using XRD.

Table 4.2 Samples chemical composition

	CaO (%)	FeO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	LOI (%)	Ct (%)	Weight (%)
Concrete 1	26.77	2.1	0.63	45.2	8.1	17.2	4.00	
Total concrete 2 (TC)	29.22	1.69	2.11	37.95	6.35	27.62	4.75	100
Coarse aggregates (CA) (> 2 mm)	38.42	1.17	1.29	20.66	2.65	35.63	7.8	62.63
Fine aggregates (FA) (2 mm > FA > 500 µm)	29.33	1.41	1.55	38.43	6.52	25.4	5.57	30.01
Fine concrete fraction (FC) (< 500 µm)	30.84	2.08	2.02	40.54	8.29	17.29	3.04	6.14

Table 4.2 presents the chemical composition of the different concrete fractions. Results show that samples are rich in CaO. The concrete 1, the total concrete 2 (TC) and the fine concrete fraction (FC) samples were analyzed for their mineralogical composition using XRD (Siemens D5000 X-Ray Diffractometer with copper anode x-ray tube, (2θ between 0 and 65). Results are presented in the Figure 4.2. For both batches of concrete, the dominant mineral phases include calcite, quartz and other natural minerals such as albite and microcline, which probably derived from the aggregates contained in the concrete structure. Unfortunately, the C-S-H phases generally present in the composition of the concrete have not been observed probably due to their amorphous nature. On the other hand, it is clear that the calcite peak present in the total concrete batch 2 is higher than the fine concrete fraction.

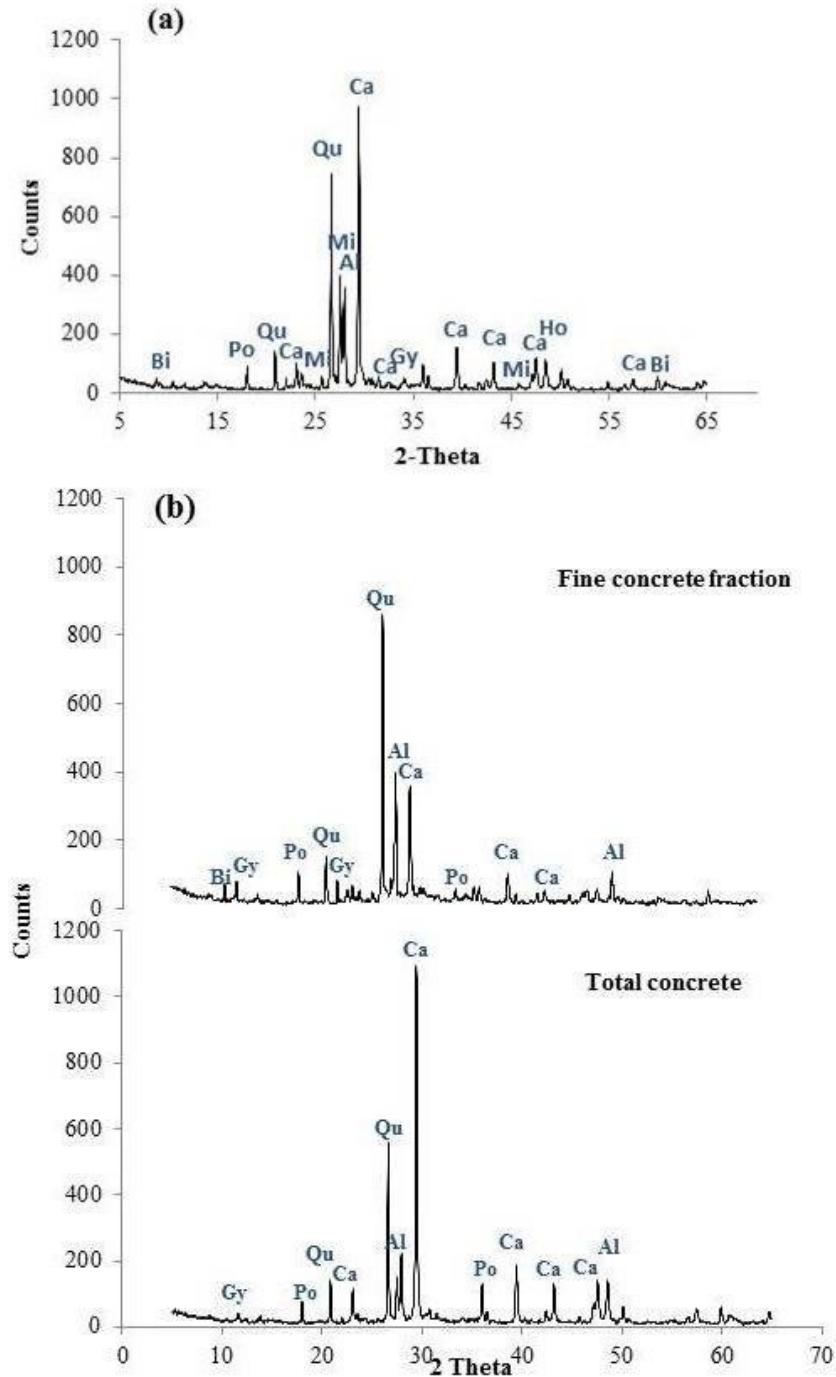


Figure 4.2 XRD pattern of (a) concrete 1; (b) concrete powder and total concrete 2: Bi (Biotite), Gy (Gypsum), Po (Portlandite), Qu (Quartz), Al (Albite), Mi (Microcline), Ca (Calcite), Ho (Hornblende)

4.5.3 Calculations

Formula used in the present work are reported from our previous work (Ben Ghacham *et al.*, 2015):

- CO₂ removal (%)

As the composition of CO₂ in the gas before and after reaction is known, the percentage of CO₂ removed is calculated as follows:

$$\% \text{ CO}_2 \text{ removal} = \frac{\text{mass CO}_{2(i)} - \text{mass CO}_{2(f)}}{\text{mass CO}_{2(i)}} * 100 \quad (4.3)$$

The mass of CO₂ in the gas is calculated using the ideal gas law.

- Calcium initially present as calcium carbonate in raw samples (g)

$$\text{Initial carbonated calcium mass} = n \text{ C inorg}(i) * M \text{ Ca} \quad (4.4)$$

$$\text{With number of moles C inorg} = \left(\left(\frac{\% \text{ C inorg}(i) * \text{sample mass}}{100} \right) / M \text{ Ci} \right)$$

% C inorg (i): percentage of initial inorganic carbon present in the raw sample that was analyzed with CHNS

M: molar mass (g/mol)

- Mass CO₂ converted into carbonate (g)

$$\text{Converted CO}_2 \text{ mass} = \left(\frac{\text{C inorg formed mass}}{M \text{ C}} \right) * M \text{ CO}_2 \quad (4.5)$$

-Theoretical carbonation capacity (g CO₂/g sample)

$$\text{Theoretical carbonation capacity} = \left(\frac{\text{calcium mass per g of sample}}{M \text{ Ca}} \right) * M \text{ CO}_2 \quad (4.6)$$

This calculation excluded calcium that was initially carbonated for concrete samples.

- Carbonation efficiency:

$$\% \text{ Efficiency} = \frac{(CO_2 \text{ converted mass}/\text{sample mass}) * 100}{\text{Theoretical carbonation capacity}} \quad (4.7)$$

- Mass calcium converted into carbonate (g)

$$\text{converted calcium mass} = n(C_{inorg} \text{ converted}) * M_{Ca} \quad (4.8)$$

4.6 Results and discussion

4.6.1 Box-Behnken statistical analysis

Table 4.3 presents the experiment matrix and response in term of CO₂ removed/sample obtained. The best response (0.078 g CO₂ removed/g sample) was obtained with: 20 minutes reaction time, 280 psi (19.30 Bar) of total gas pressure, L/S ratio of 10:1 and G/L ratio of 2:1. On the opposite case, the lower CO₂ removed/sample (0.010) was obtained with: 20 minutes reaction time, 100 psi (6.89 Bar) of gas pressure, L/S ratio of 2.5:1 and G/L ratio of 1:1. The comparison between these results emphasizes that the enhancement of the gas pressure, the L/S and G/L ratios have positive effects on the CO₂ removed/sample (g/g).

Table 4.3 Design matrix for experimental factors

Run	Time (min)	Pressure (psi)	L/S (w/w)	G/L (v/v)	Response:CO ₂ removed/ sample (w/w)
1	20 (0)	120 (-1)	10 (+1)	2	0.044
2	20 (0)	200 (0)	2.5 (-1)	3	0.031
3	20 (0)	280 (+1)	4 (0)	3	0.038
4	20 (0)	120 (-1)	4 (0)	1	0.012
5	20 (0)	200 (0)	4 (0)	2	0.029
6	10 (-1)	120 (-1)	4 (0)	2	0.020
7	10 (-1)	200 (0)	4 (0)	3	0.033
8	20 (0)	200 (0)	10 (+1)	1	0.042
9	20 (0)	280 (+1)	2.5 (-1)	2	0.027
10	10 (-1)	280 (+1)	4 (0)	2	0.034
11	30 (+1)	200 (0)	2.5 (-1)	2	0.021
12	20 (0)	200 (0)	4 (0)	2	0.027
13	20 (0)	200 (0)	4 (0)	2	0.040
14	20 (0)	200 (0)	10 (+1)	3	0.056
15	20 (0)	120 (-1)	2.5 (-1)	2	0.012
16	10 (-1)	200 (0)	10 (+1)	2	0.058
17	20 (0)	120 (-1)	4 (0)	3	0.039
18	10 (-1)	200 (0)	2.5 (-1)	2	0.023
19	20 (0)	280 (+1)	10 (+1)	2	0.078
20	30 (+1)	120 (-1)	4 (0)	2	0.022
21	10 (-1)	200 (0)	4 (0)	1	0.021
22	30 (+1)	200 (0)	10 (+1)	2	0.057
23	20 (0)	200 (0)	2.5 (-1)	1	0.010
24	30 (+1)	200 (0)	4 (0)	3	0.043
25	20 (0)	280 (+1)	4 (0)	1	0.026
26	30 (+1)	280 (+1)	4 (0)	2	0.041
27	20 (0)	200 (0)	4 (0)	2	0.038
28	20 (0)	200 (0)	4 (0)	2	0.039
29	30 (+1)	200 (0)	4 (0)	1	0.017

The statistical analysis obtained with the ANOVA (Table 4.4) showed that the significant factors are: the gas pressure, the L/S and G/L ratios. The Figure 4.3 illustrates the positive effect of the gas pressure, L/S and G/L ratios on the CO₂ removed/sample. The CO₂ partial pressure would enhance the dissolution of CO₂ in the aqueous phase according to Henry's law and therefore the reaction efficiency. The increase of the L/S ratio in the range tested improves the response. The increase of the slurry dilution would promote the dissolution and precipitation of the CO₂ per unit of mass of initial material in the tested range. The ratio of 10:1 seems to represent the better value. The enhancement of the G/L ratio increases the reaction efficiency. This observation could be explained by the greater gas quantity introduced in the reactor. In fact, under the same conditions of gas pressure and temperature, the enhancement of the gas volume would improve the dissolution of the gas and therefore the reaction efficiency.

Table 4.4 ANOVA results for Response Surface Quadratic model

Source	Degree of freedom	Sum of square	F value	p-value Pr> F	Conclusion
Model	14	0.005	20.85	5.64 E-07	significant
A- Time	1	5.22E-05	2.89	0.11	not significant
B- Pressure	1	0.0007	40.03	1.97E-5	significant
C- L/S	1	0.0029	163.92	4.05E-09	significant
D- G/L	1	0.00091	50.46	5.31E-06	significant
AB	1	1.03E-05	0.57	0.46	not significant
AC	1	3.23E-05	1.79	0.20	not significant
AD	1	7.08E-05	3.03	0.067	not significant
BC	1	1.64E-05	0.91	0.35	not significant
BD	1	7.63E-06	0.42	0.52	not significant
DC	1	3.84E-06	0.21	0.65	not significant
A^2	1	3.06E-05	1.69	0.21	not significant
B^2	1	5.08E-05	2.81	0.11	not significant
C^2	1	0.00015	8.53	0.001	significant
D^2	1	0.00018	9.96	0.007	not significant
Residual	14	0.000252			
Lack of Fit	10	0.0001	0.28	0.95	not significant
Pure Error	4	0.000148			
Cor Total	28	0.0055			

(a) $R^2 = 0.95$; predicted $R^2 = 0.85$; adjusted $R^2 = 0.91$; adequation precision= 17.50.

The mathematical equation as presented by Design-expert serves as the prediction for the response.

$$\frac{CO_2 \text{ removed}}{\text{sample}} = -0.010 + 3.080 E^{-004} \times A + 3.084 E^{-004} \times B - 1.54 E^{-003} \times C + 0.023 \times D - 2.008 E^{-006} \times AB - 1.895 E^{-005} \times AC + 4.207 E^{-004} \times AD - 1.687 E^{-006} \times BC - 1.726 E^{-005} \times BD + 6.530 E^{-005} \times CD - 2.172 E^{-005} \times A^2 - 4.371 E^{-007} \times B^2 + 2.164 E^{-005} \times C^2 - 5.262 E^{-003} D^2 \quad (4.10)$$

In order to yield a maximum CO₂ removed/sample, the parameters optimization was accomplished in favor of increasing the response and decreasing the gas pressure. In this way, the optimized reaction conditions proposed by the software are: 10 minutes reaction, total gas

pressure: 144 psi (10.68 Bar), L/S 10:1, G/L 2.43:1. The response predicted was: 0.042 CO₂ removed/sample (w/w). The experimental result was 0.037 CO₂ removed/sample (w/w) (corresponding to 0.031 g CO₂ converted/sample).

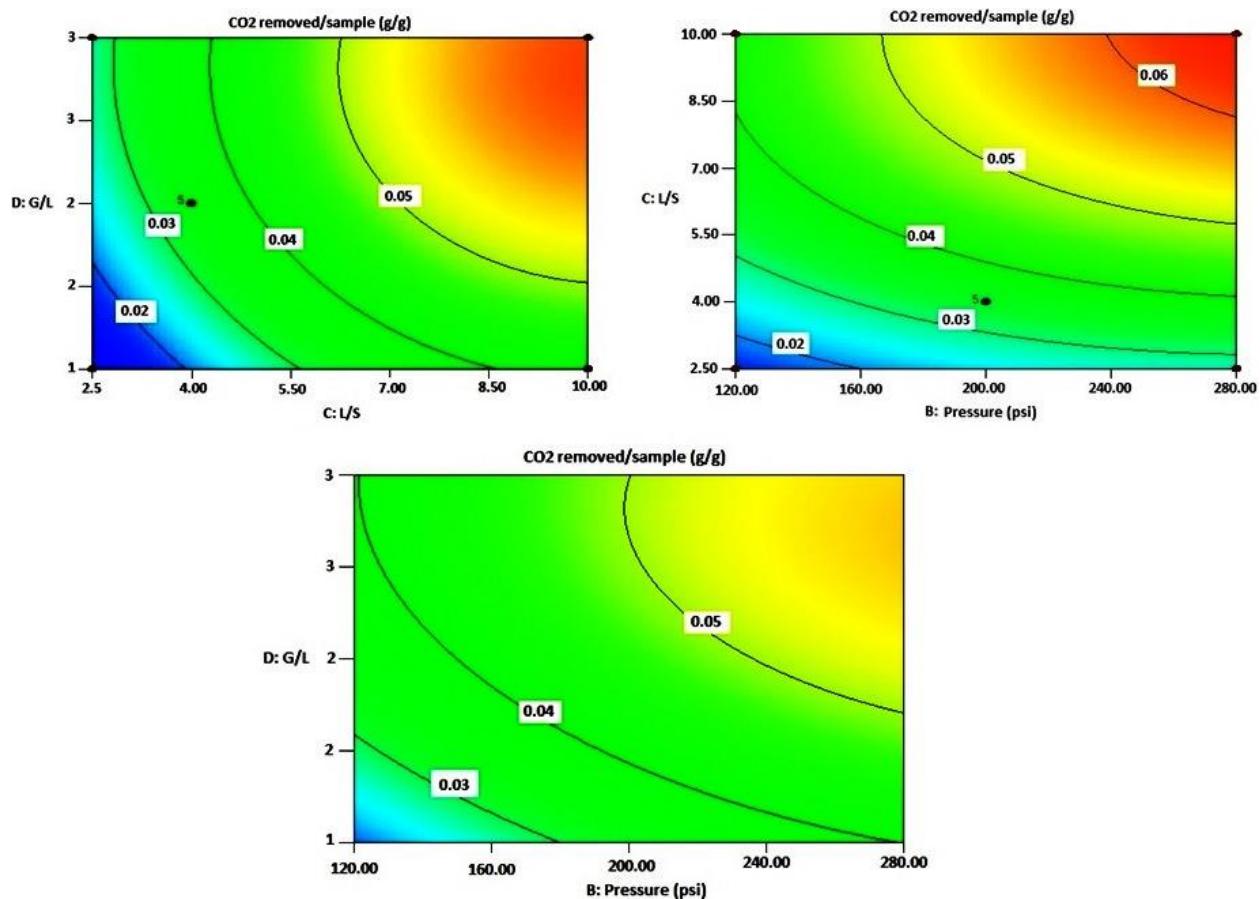


Figure 4.3 Factors effects on the response CO₂ removed/sample using response surface contour plot

Geochemical simulations were realized using PHREEQC software in order to predict the potentially precipitated phases under these conditions. Due to the lack of information concerning the molar ratio of mineral phases in the concrete, a range of molar ratio 0.002 et 0.007 was selected for both C-S-H 1.6 (Ca_{1.6}SiO_{3.6}: 2.58H₂O) and (Ca(OH)₂) representing the cementitious reactive phases. Simulation results using portlandite (Ca(OH)₂) as main mineral phase show that the potentially precipitated phases are mainly the calcite and aragonite with saturation index (SI) between 0.94-3.21 and 0.77-3.07 respectively. Concerning simulations realized with C-S-H,

the calcite, aragonite and $\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (s) are the thermodynamically favoured forms to precipitate (with SI between 1.64-3.99 for calcite and 1.47-3.8 for aragonite).

XRD analysis was realized on the reaction residue. However, as the calcite signature is initially high in the raw material, the enhancement of the peak intensity wasn't clearly observed for the reacted residue. In order to have more relevant information, a thermal analysis (TGA) has been made on the solid material before and after reaction. Results are presented in the Figure 4.4. and show a different trend for the samples in term of sample weight loss (%). The data interpretation was based on Lee *et al.* (2009) which summarized the temperature ranges corresponding to the thermal decomposition of the different mineral phases present in the hydrated cement paste. The Figure 4.4 highlights the differences between the reacted and unreacted samples. The dehydration of C-S-H and calcium hydroxide phases is higher in the case of the raw concrete. On the other hand, it could be observed that the decomposition curve between 640 and 830°C is greater for the carbonated sample. Even, if Lee *et al.* (2009) has presented the CaCO_3 decomposition peak in the range temperature of 640-800, Bye (1999) has noted the temperature of decomposition of calcite between 802 and 882.85°C. Then, the weight loss (%) between 640°C and 830°C for the reacted sample could be related to the CaCO_3 decomposition corresponding to both CaCO_3 present initially in the raw concrete and formed during the mineral carbonation reaction of the concrete. The mass loss obtained for the carbonated residue (corresponding to the calcium carbonate decomposition) is 2.64%, which represents 0.0264 g CO_2 converted into carbonates/g sample. Compared to the results obtained with the carbon analysis using CHNS, there is 20% of difference which could be attributed to the sum of experimental errors and analysis sensitivity.

These results suggest that the C-S-H and portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) phases present in the initial material have reacted during the mineral carbonation and were transformed into calcium carbonate.

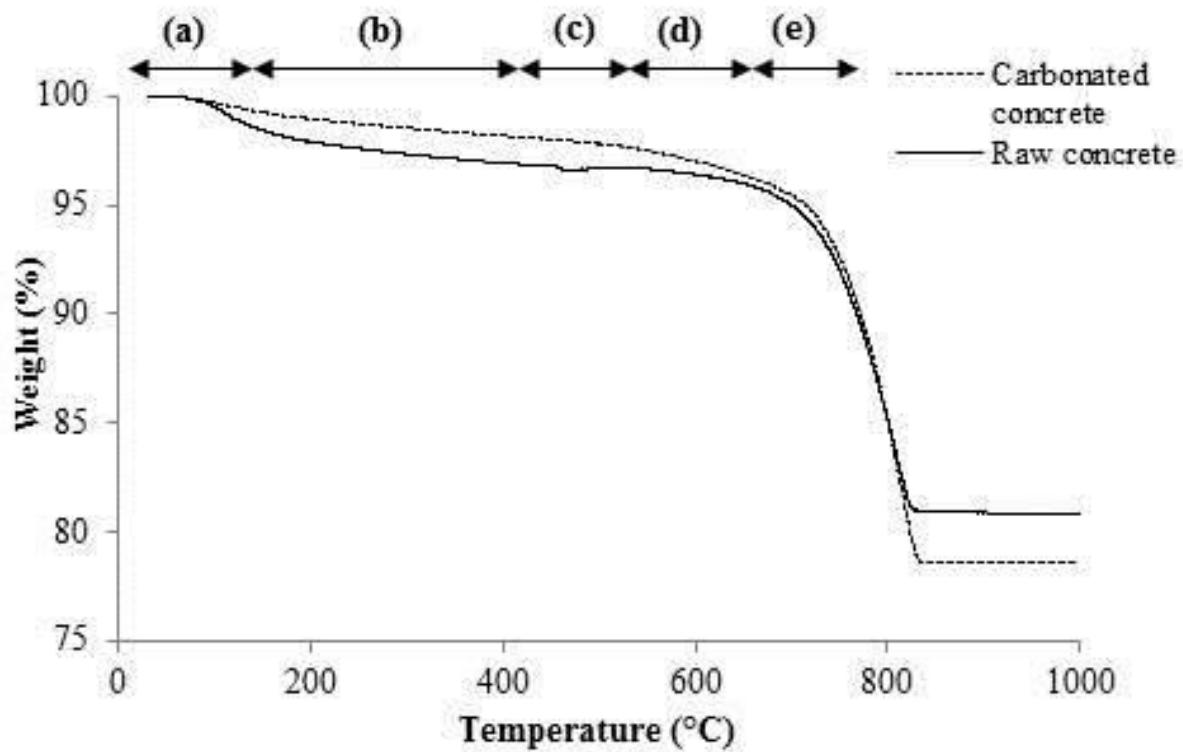


Figure 4.4 TGA decomposition data for raw concrete and carbonated concrete ((a) 20-120 °C: evaporation of free water and dehydration of C-S-H and ettringite, (b) 230-400 °C: dehydration of C-S-H and dehydration of Calcium Hydroxide, (c) 400-530 °C: dehydration of C-S-H and dehydration of Calcium Hydroxide, (d) 530-640 °C: dehydration of C-S-H and decomposition of poorly crystallized CaCO_3 , (e) 640-800 °C: dehydration of C-S-H and decomposition of CaCO_3).

4.6.2 Concrete separation and study of the fine concrete fraction reactivity in mineral carbonation

In this section, the fine concrete powder ($< 500 \mu\text{m}$) contained in the concrete matrix was separated following the steps illustrated in the Figure 4.5.

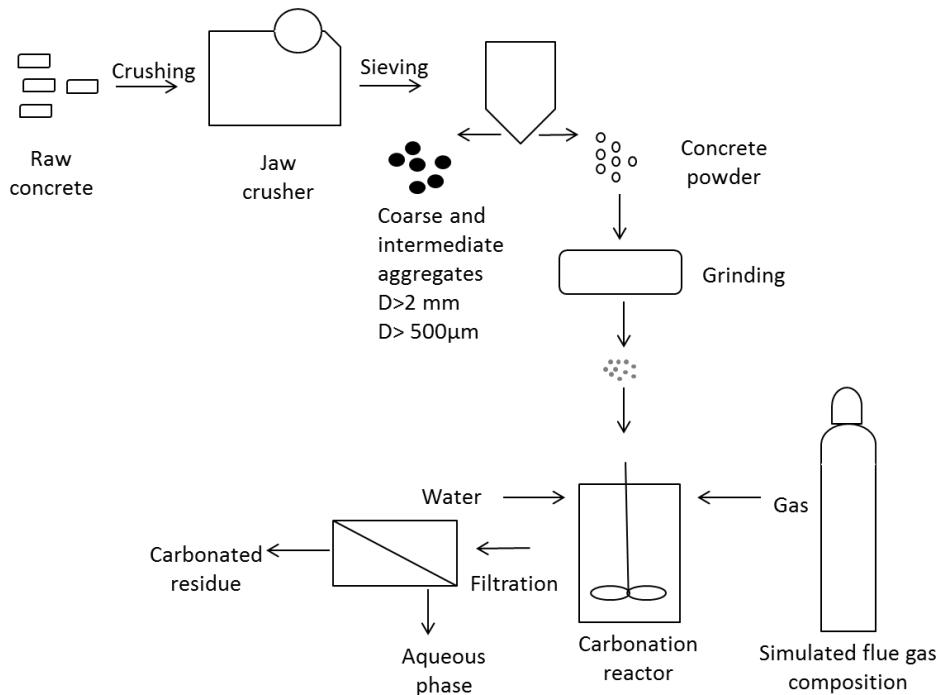


Figure 4.5 Concrete separation and carbonation process

Tests were realized with: ground total concrete (TC), ground fine concrete fraction (GFC) and non-ground fine concrete fraction (NGFC). The mean size of TC, NGFC and GFC are respectively 33.31 μm 253.25 μm and 32.60 μm .

In order to evaluate the coarse aggregates (CA) reactivity in the same experimental conditions, samples of pure CA were selected, crushed and ground as previously presented. Tests with only water (DW) were also realized to represent blank reaction. Tests were performed under optimal conditions with: L/S ratio 10:1, total gas pressure 144 psi and reaction time: 10 minutes. Results obtained are presented in the Figure 4.6.

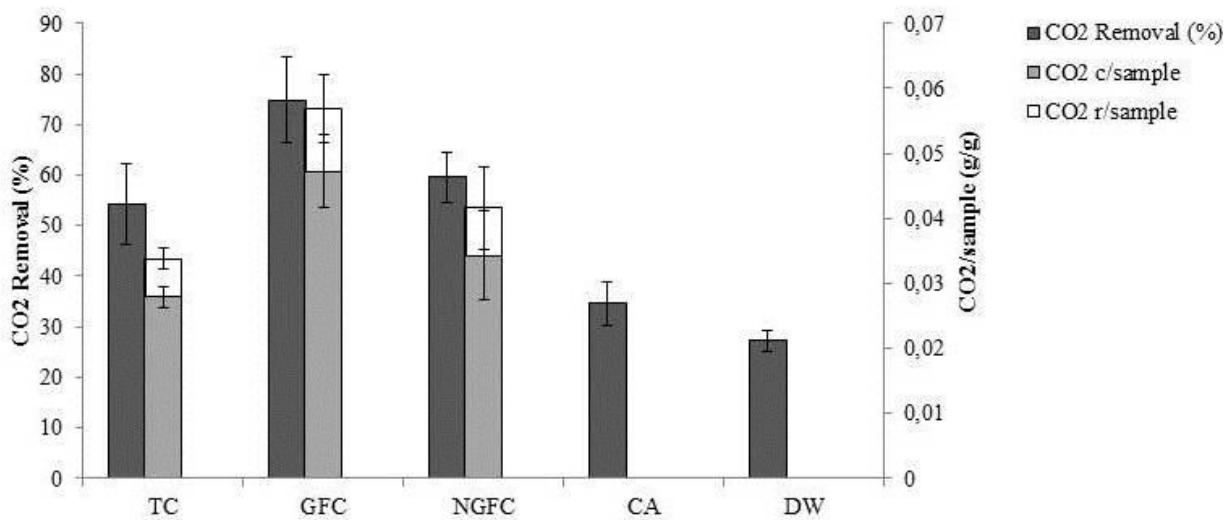


Figure 4.6 CO₂ removal with raw concrete, concrete powder, aggregates and distilled water

The GFC material presents the higher CO₂ removal with 74.79% and a CO₂ removed/sample ratio of 0.057. In comparison to the TC and NGFC samples showed a CO₂ removal of 54.16% and 59.55% corresponding to 0.034 and 0.043 g CO₂ removed /g sample respectively. We can also notice that CA sample and DW present CO₂ removal % close to 34.6% and 27.25% respectively.

In order to compare the results obtained, bivariate analysis coupled to simple regression was performed following an HSD analysis of Tukey-Kramer (average- to- average method) using JMP software. This method allows comparing the difference in term of CO₂ removal and CO₂ converted/sample between all the samples. The results are presented in the tables 4.5 and 4.6.

Table 4.5 Statistical comparison based on % CO₂ removal results

Material 1	Material 2	P-Value
GFC	DW	<0.001
GFC	CA	<0.001
NGFC	DW	0.0005
TC	DW	0.0020
NGFC	CA	0.0035
GFC	TC	0.0126
TC	CA	0.0176
GFC	NGFC	0.0680
CA	DW	0.5874
NGFC	TC	0.8064

Results obtained with GFC sample are significantly higher than TC samples. The presence of higher quantity per unit mass of coarse aggregates for the total concrete (TC) have an influence on the material reactivity compared to the fine concrete fraction.

According to the chemical composition, the coarse aggregates > 2 mm present 7.8 % of total carbon. On the other hand, in the Fig.4.2 (b), it is clear that the calcite peak present in the total concrete is higher than the fine concrete fraction. The difference in the calcite intensity peak (between the total concrete and the finer concrete fraction), and the higher initial carbon content in the coarse aggregates, suggested that the coarse aggregates present in the concrete composition have mostly a calcareous nature. Then, the calcium content in the CA is high but not reactive for MC as it is already under a carbonated form. Reactive calcium content would be greater in the FC compared to the TC. Therefore, as expected initially, the cement paste is mostly present in the fine concrete fraction. Concerning the comparison between NGFC and TC samples, both CO₂ removal and CO₂ converted/sample aren't significantly different. The comparison between GFC and NGFC in term of CO₂ removal (%) presents p-value: 0.07 (not significant difference) while for the CO₂ converted/sample, they're a bit different with p-value of 0.05. Then, we can consider that there is a relative difference in their reactivity. This observation could be due to the higher specific area (due to the difference in term of granulometry) which present the GFC compared to NGFC influencing the dissolution of the reactive elements (calcium essentially). In summary, the GFC presented the higher reactivity compared to other samples but isn't very different compared to NGFC. The conversion ratio of 0.047 CO₂

converted/sample obtained with GFC corresponds to 36.15% of efficiency (based on the theoretical carbonation capacity of 0.13). On the other hand, even if the reactivity is lower for the NGFC, its use could avoid the grinding which represent an intensive energy-demanding step as reported from the study of Huijgen *et al.* (2006a).

Table 4.6 Statistical comparison based on CO₂c/sample

Material 1	Material 2	P-Value
GFC	TC	0.0089
GFC	NGFC	0.0495
NGFC	TC	0.3505

4.6.3 Experiments with successive gas batches

Results obtained following successive gas batches processes with the same slurry are presented in the Figures 4.7, 4.8 and 4.9. The Figure 4.7 (a) shows a decrease in terms of CO₂ removal (%) between batch 1 and batch 3, from 71.17% to 14.62%. The total CO₂ removal of the introduced CO₂ mass (with 3 gas batches) is 41.5%, corresponding to 0.051 g CO₂ converted/sample (Figure 4.7 (b)).

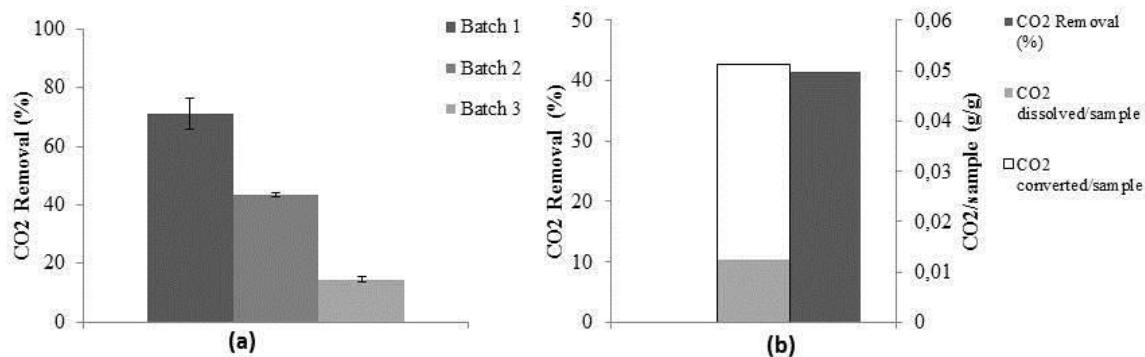


Figure 4.7 Experimental results for successive batches without water renewal (a) CO₂ Removal (%); (b) Total CO₂ Removal (%), CO₂ converted/sample and CO₂ dissolved/sample

However, following the second and third methodologies (Figure 4.8 and 4.9) including the water renewal between batches, there is an enhancement of the CO₂ removal especially for the third batch. This observation is due to the further dissolution of the gas in the fresh water while there is a saturation state in the first methodology which couldn't allow a higher dissolution. In fact, for

the CO₂ dissolved/sample, there is an enhancement from 0.009 for a simple batch to 0.013 for successive gas without renewing water methodology, 0.018 with renewing water and 0.027 for the process involving the renewing of water and grinding residue.

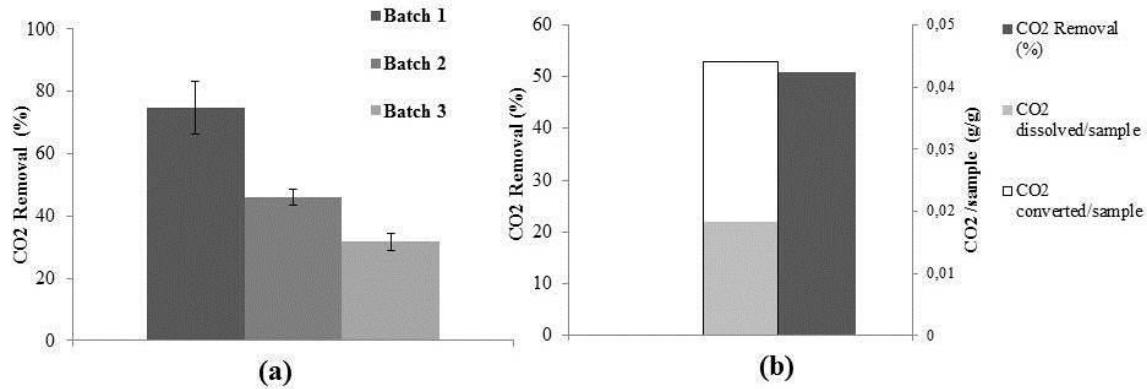


Figure 4.8 Experimental results for successive batches with water renewal (a) CO₂ Removal (%); (b) Total CO₂ Removal (%), CO₂ converted/sample and CO₂ dissolved/sample

Globally, the maximum CO₂ removal (%) of 55.57% is obtained following the methodology implying the water renewal and residue grinding between batches (Figure 4.9). It corresponds to 0.054 g CO₂ converted/sample. Overall, through these methodologies, there is a slight increase of the CO₂ converted/sample compared to a simple batch.

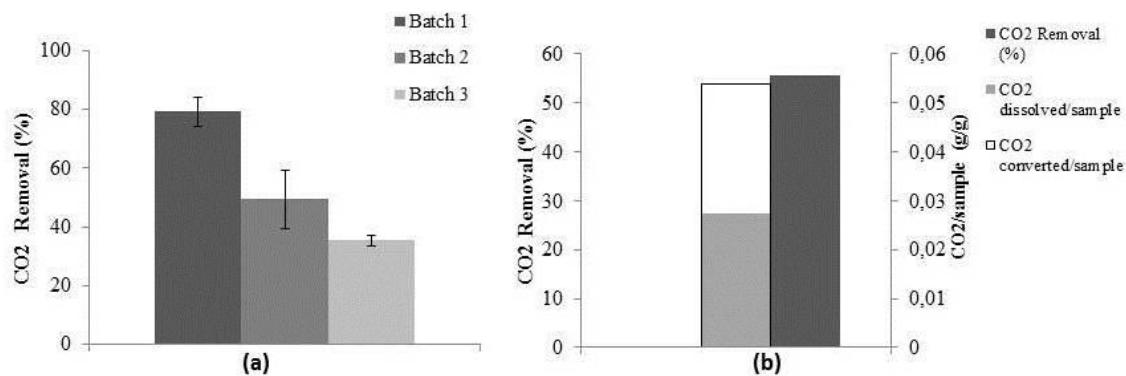


Figure 4.9 Experimental results for successive batches with water renewal and material grinding between batches (a) CO₂ Removal (%); (b) Total CO₂ Removal (%), CO₂ converted/sample and CO₂ dissolved/sample

As considered previously (Table 4.1), few studies have examined the possibility to use the waste concrete as feedstock material in MC. In the studies of Shuto *et al.* (2015) and Katsuyama *et al.* (2005) which were focused on the carbonate purity following indirect processes, the sequestration capacity of the waste concrete wasn't mentioned. Nonetheless, the required energy would be more important compared to the case of a simple and direct process.

However, Mun *et al.* (2013) obtained 0.06 g CO₂/g waste cement, following an indirect process with the use of chemical additives (EDTA and acetic acid) and pure CO₂, during 2h. Therefore, the present result shows a comparable sequestration rate with 0.047 g CO₂ converted/g sample achieved using of ground fine fraction after 10 minutes reaction following a simple batch and, 0.051 g CO₂ converted/g sample following three successive gas batches. Then, this study shows that it is possible to obtain a relatively good sequestration rate under a direct process and flue gas composition.

Moreover, the process involving the separation of coarse aggregates from the fine concrete fraction represents double advantages. First, the finer fraction contains more cement paste in its composition, which would be responsible for higher reactivity in MC. Secondly; it permits to recover coarse aggregates which limit the extraction process of natural aggregate for new concrete. As reported form a previous study, the extracting and crushing of natural aggregates require an important amount of energy and is responsible of more CO₂ emissions (Gokce *et al.*, 2011).

4.7 Conclusion

In the first part of this study, the experimental design using Box-Benken methodology has shown that the increasing of total gas pressure, G/L and L/S ratios allows enhancing the MC efficiency in mineral carbonation. In the second part, the separation of the larger sized aggregates present in the concrete matrix allowed to enhance the material reactivity especially with the smaller particles obtained after grinding. Moreover, the NGFC could be used as feedstock material in MC, which permits to avoid the grinding step. The process could be coupled to the recycling of coarse aggregates process.

However, the methodologies using three successive gas batches with the fine fraction slurry have slightly enhanced the sequestration potential of the material. Results obtained in the present study are promising. In fact, the sequestration rate was comparable to a previous research involving more sophisticated process.

4.8 References

- Adaska WS & Taubert DH (2008) Beneficial uses of cement kiln dust. *Cement Industry Technical Conference Record, 2008 IEEE*. IEEE, p 210-228.
- Baciocchi R, Costa G, Di Bartolomeo E, Polettini A & Pomi R (2010) Carbonation of stainless steel slag as a process for CO₂ storage and slag valorization. *Waste and Biomass Valorization* 1(4):467-477.
- Ben Ghacham A, Cecchi E, Pasquier L, Blais J & Mercier G (2015) CO₂ sequestration using waste concrete and anorthosite tailings by direct mineral carbonation in gas–solid–liquid and gas–solid routes. *J. Environ. Manage.* 163:70-77.
- 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.
- Bye GC (1999) *Portland cement: composition, production and properties*. Thomas Telford,
- Corinaldesi V & Moriconi G (2009) Influence of mineral additions on the performance of 100% recycled aggregate concrete. *Construction and Building Materials* 23(8):2869-2876.
- De Belie N, Robeyst N, Van Gemert D & Imamoto K (2007) 2.2 Recycling of construction materials. *Environment*:12.
- de Juan MS & Gutiérrez PA (2009) Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate. *Construction and Building Materials* 23(2):872-877.
- Domone P & Illston J (2010) *Construction materials: their nature and behaviour*. CRC Press,
- Gokce A, Nagataki S, Saeki T & Hisada M (2011) Identification of frost-susceptible recycled concrete aggregates for durability of concrete. *Construction and Building Materials* 25(5):2426-2431.
- Gunning P, Hills C & Carey P (2010) Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste Manage* 30(6):1081-1090.
- Huijgen W & Comans R (2003) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation. Literature Review. (Energy research Centre of the Netherlands ECN, Petten (Netherlands)).
- Huijgen W, Ruijg G, Comans R & Witkamp G (2006) Energy Consumption and Net CO₂ Sequestration of Aqueous Mineral Carbonation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45(26):9184-9194.
- Huntzinger DN, Gierke JS, Kawatra SK, Eisele TC & Sutter LL (2009) Carbon dioxide sequestration in cement kiln dust through mineral carbonation. *Environmental science & technology* 43(6):1986-1992.
- Kashef-Haghghi S & Ghoshal S (2009) CO₂ sequestration in concrete through accelerated carbonation curing in a flow-through reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(3):1143-1149.
- Katsuyama Y, Yamasaki A, Iizuka A, Fujii M, Kumagai K & Yanagisawa Y (2005) Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO₃) from waste cement using pressurized CO₂. *Environmental progress* 24(2):162-170.
- Kuosa H (2012) Reuse of recycled aggregates and other C&D wastes. (Research Report, Project-Advanced Solutions for Recycling Complex and New Materials, 2010–2012, VTT).
- Lee J, Xi Y, Willam K & Jung Y (2009) A multiscale model for modulus of elasticity of concrete at high temperatures. *Cement and Concrete Research* 39(9):754-762.
- Martins I, Müller A, di Maio A, Forth J, Kropp J, Angulo S & John V (2013) Use of fine fraction. *Progress of Recycling in the Built Environment*, Springer. p 195-227.
- Mun M & Cho H (2013) Mineral carbonation for carbon sequestration with industrial waste. *Energy Procedia* 37:6999-7005.

- Pasquier L, Mercier G, Blais J, Cecchi E & Kentish S (2014) Parameters optimization for direct flue gas CO₂ capture and sequestration by aqueous mineral carbonation using activated serpentinite based mining residue. *Appl. Geochem.* 50:66-73.
- Shao Y, Mirza M & Wu X (2006a) CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete. *Can. J. Civil. Eng.* 33(6):776-784.
- Shao Y, Mirza M & Wu X (2006b) CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete. *Can J Civil. Eng.* 33(6):776-784.
- Shao Y, Rostami V, Jia Y & Hu L (2014) Feasibility Study on Replacing Steam by Carbon Dioxide for Concrete Masonry Units Curing. *Masonry 2014*, ASTM International.
- Short N, Purnell P & Page C (2001) Preliminary investigations into the supercritical carbonation of cement pastes. *Journal of materials science* 36(1):35-41.
- Shuto D, Igarashi K, Nagasawa H, Iizuka A, Inoue M, Noguchi M & Yamasaki A (2015) CO₂ Fixation Process with Waste Cement Powder via Regeneration of Alkali and Acid by Electrodialysis: Effect of Operation Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54(25):6569-6577.
- Silva RV, de Brito J & Dhir RK (2014) Properties and composition of recycled aggregates from construction and demolition waste suitable for concrete production. *Construction and Building Materials* 65:201-217.
- Teramura S, Isu N & Inagaki K (2000) New building material from waste concrete by carbonation. *J. Mater. Civ. Eng.* 12(4):288-293.
- Thouvenot P, Bildstein O, Munier I, Cochebin B, Poyet S, Bourbon X & Treille E (2013) Modeling of concrete carbonation in deep geological disposal of intermediate level waste. *EPJ Web of Conferences* 56:05004.
- Uliasz-Bocheńczyk A & Pomykała R (2011) Mineral sequestration of CO₂ with the use of cement waste. *Energy Procedia* 4:2855-2860.
- Yetilmezsoy K, Demirel S & Vanderbei R (2009) Response surface modeling of Pb(II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design. *J. Hazard. Mater.* 171(1-3):551-562.
- Zevenhoven R & Kavaliauskaitė I (2010) Mineral carbonation for long-term CO₂ storage: an exergy analysis. *Int. J. Thermo* 7(1):23-31.

5 Annexe I: Carbonatation en phase aqueuse

Tableau 5.1 Travaux de carbonatation en phase aqueuse

Référence	Type de procédé	Matière	Temps	T (°C)	Composition gaz	Pression (bar)	Densité de pulpe ou Ratio L/S	Débit gaz (mL/min)	Particules (µm)	Résultats
(Dananjayan <i>et al.</i> , 2015)	Mode discontinu Carbonatation directe	Cendres volantes de charbon	2 h	Amb.	100% CO ₂	4	15	-	-	0,50 g CO ₂ /g éch
Pasquier (2014)	Mode discontinu Carbonatation Indirecte	Serpentine	12 batchs de gaz de 15 min	Amb.	18% CO ₂ , 4% O ₂ , balancé N ₂ ,	10,5	15	-	<75	0,55 g CO ₂ /g éch
Bonenfant <i>et al.</i> (2008a)	Mode continu Carbonatation indirecte	Scories d'aciérie	Dissol. 24 h Carbo. 24 h	20	15% CO ₂ , 85% N ₂	1	10	5	315-630	0,02 g CO ₂ /g éch
Huijgen <i>et al.</i> (2006)	Mode discontinu Carbonatation directe	Wollastonite	60 min	200	100% CO ₂	40	10	-	<38	Conversion: 72%
(O'connor <i>et al.</i> , 2005b)	Mode continu Carbonatation directe	Serpentine	30 min	255	100% CO ₂	152	15	-	-	Conversion: 78%

6 Annexe II : Caractérisation granulométrique des matériaux après broyage

Échantillon	Taille moyenne (μm)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Béton Brique	$34,4 \pm 3,6$	1,70	12,74	97,62
Béton à granulats (1)	$36,7 \pm 12,2$	1,50	13,18	95,31
Béton à granulats (2)	$21,4 \pm 7,0$	1,54	8,78	106,55
Béton à granulats (3)	$33,31 \pm 5,3$	1,62	10,24	98,43
Fraction fine béton broyée	$32,60 \pm 9,4$	2,20	17,81	111,35
Fraction fine béton non broyée	$253,25 \pm 29,4$	18,26	229,88	541,52
Anorthosite Bignell	$16,0 \pm 2,0$	0,90	5,46	45,07
Anorthosite Bouchard	$16,7 \pm 1,1$	0,90	6,49	45,67
Anorthosite Générale Électrique	$19,2 \pm 3,1$	1,10	6,74	54,15
Anorthosite Charlesbourg	$55,6 \pm 10,4$	3,22	27,36	160,04
Scories d'aciérie	$24,04 \pm 7,2$	2,85	12,51	66,17

7 Annexe III: Diffractogrammes des échantillons bruts

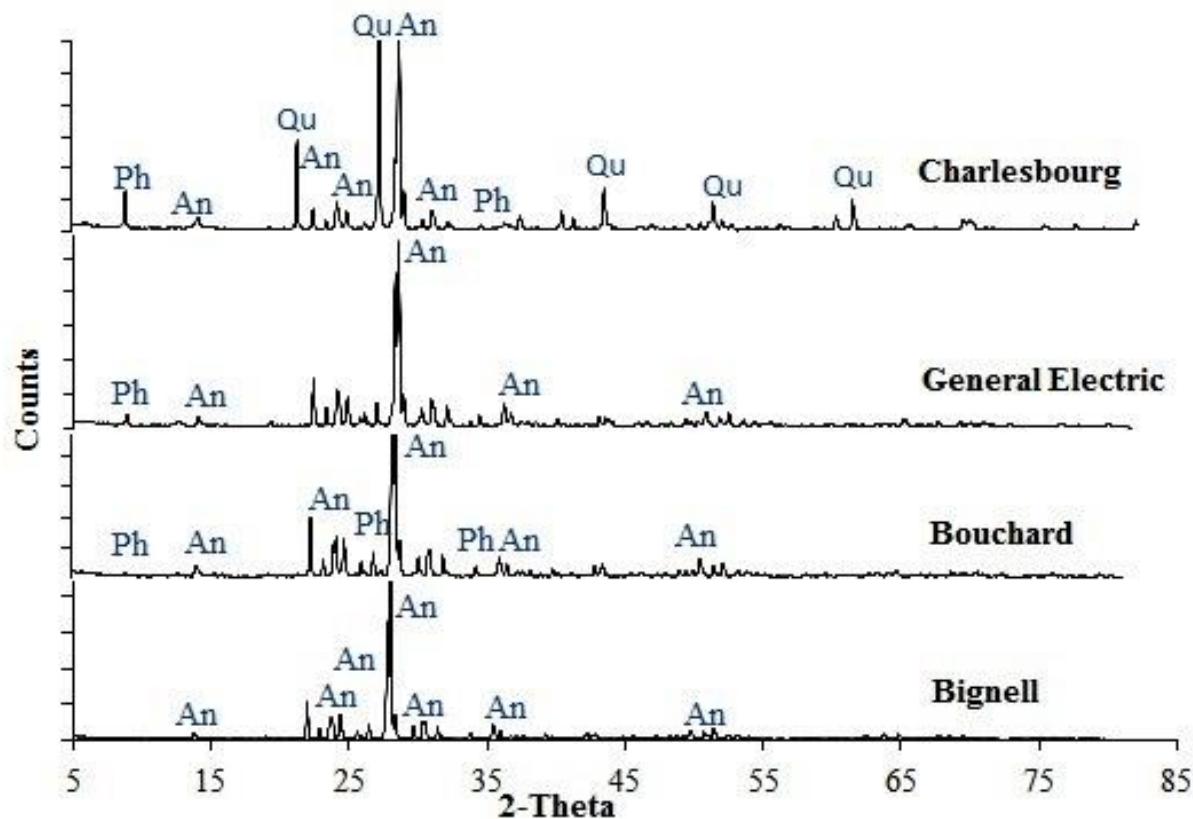


Figure 7.1 Diffractogramme des différents échantillons d'anorthosite: Ph:Phlogopite ($(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Al}, \text{Fe})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$); An: Andésine ($\text{Na}_{0.622}\text{Ca}_{0.368}\text{Al}_{1.2}\text{Si}_{2.71}\text{O}_8$); Qu:Quartz (SiO_2)

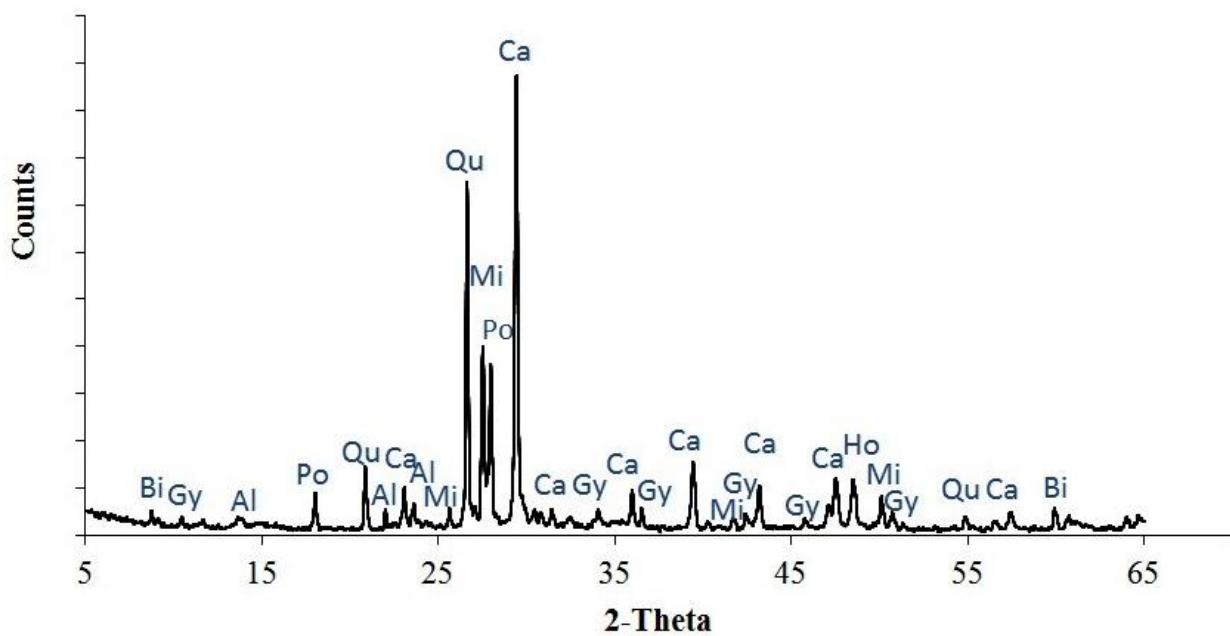


Figure 7.2 Diffractogramme de l'échantillon de béton à agrégats; Bi: Biotite ($KFeMg_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$); Gy: Gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Ca: Calcite ($CaCO_3$); Po: Portlandite ($Ca(OH)_2$); Mi : Microcline ($KAlSi_3O_8$); Qu: Quartz (SiO_2); Al: Albite ($NaAlSi_3O_8$); Ho: Hornlende ($K_{0.3}Na_{0.5}Ca_{1.7}Mg_{3.6}Fe_{1.1}Fe_{0.5}Ti_{0.2}Al_{1.9}Si_{6.4}O_{22}(OH)$)

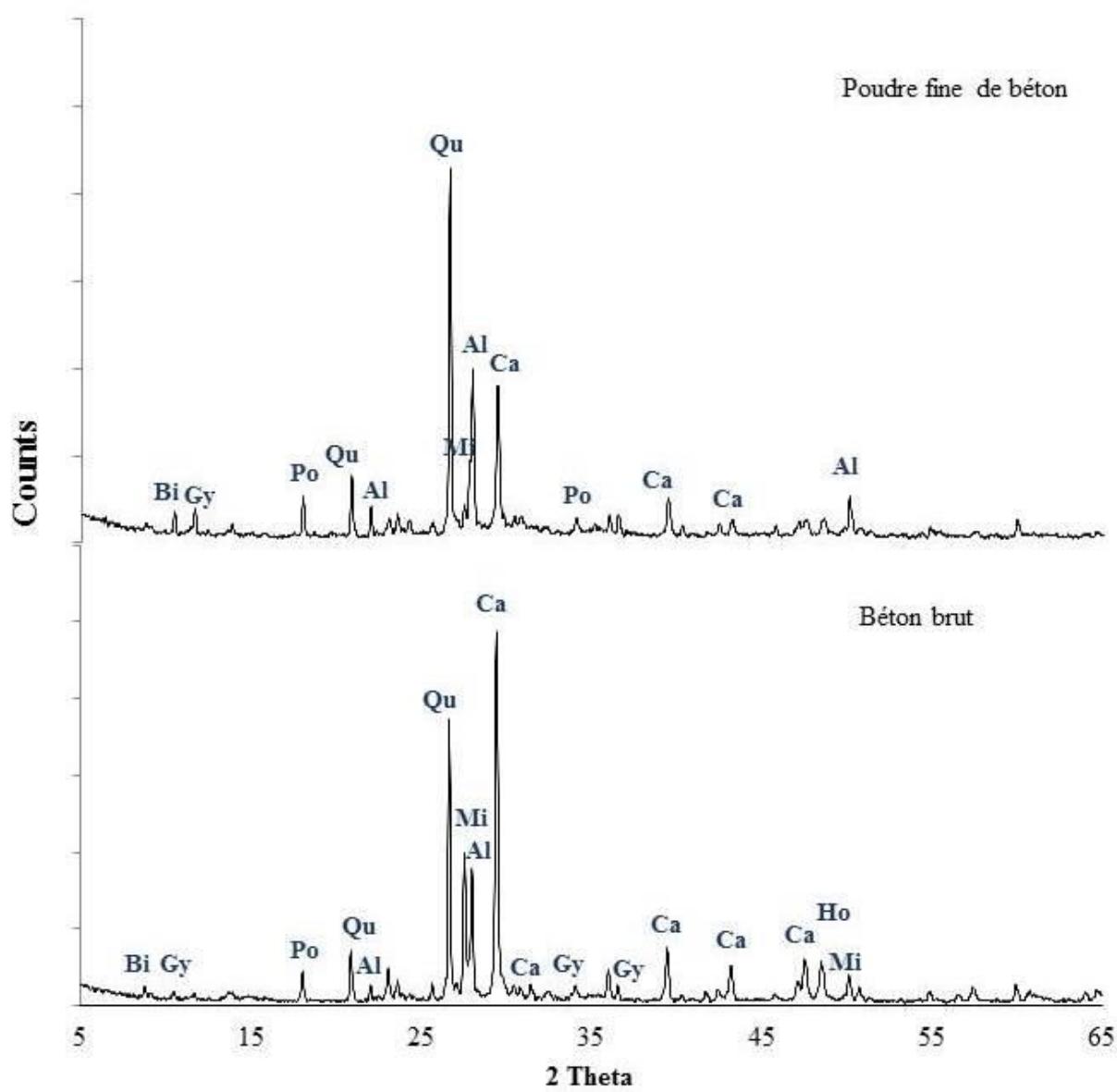


Figure 7.3 Diffractogrammes des échantillons de béton brut à agrégats et de la poudre fine de béton obtenue après séparation par concassage et tamisage du béton brut Bi: Biotite ($KFeMg_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$); Gy: Gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$); Al: Albite ($NaAlSi_3O_8$); Po: Portlandite ($Ca(OH)_2$); Qu: Quartz (SiO_2); Ca: Calcite ($CaCO_3$); Mi: Microcline ($KAalSi_3O_8$); Ho: Hornlende ($K_{0.3}Na_{0.5}Ca_{1.7}Mg_{3.6}Fe_{1.1}Fe_{0.5}Ti_{0.2}Al_{1.9}Si_{6.4}O_{22}(OH)$)

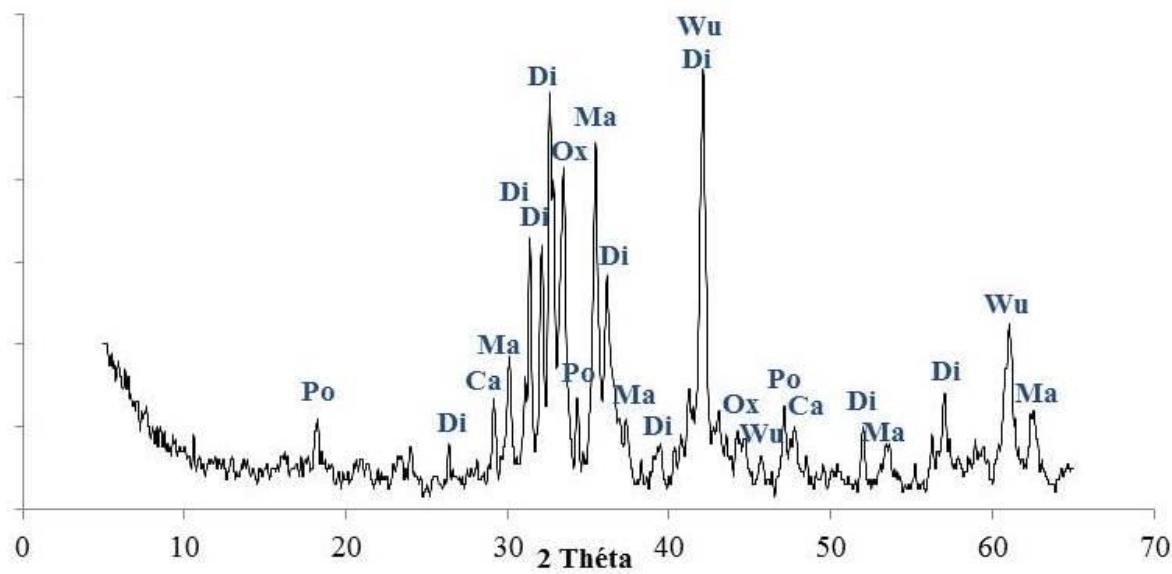
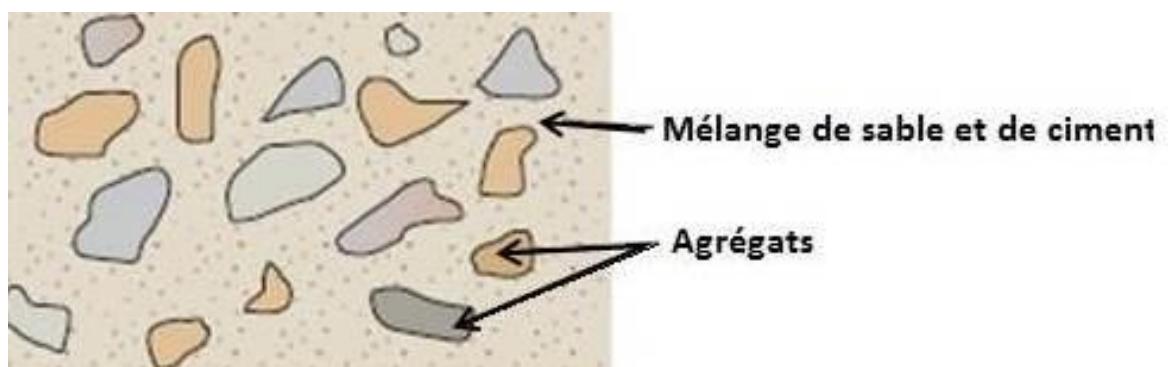


Figure 7.4 Diffractogramme de l'échantillon de scories brutes : Po : Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); Ca : Calcite (CaCO_3); Ma : Magnétite ($\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}\text{O}_4$); Di : Disilicate de calcium (Ca_2SiO_4); Wu : Wustite (FeO); Ox : Oxyde de calcium et aluminium ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$)

8 Annexe IV: Structure du béton



9 Annexe V: Formules de calcul pour dimensionnement des équipements et la consommation énergétique

- Dimensionnement des équipements (http://www.engineeringtoolbox.com/pumps-power-d_505.html)

$$\text{FAMU (m}^3/\text{h}) = (\text{FCAJ (m}^3/\text{jr}) \times 1.2 \times (\text{FASE}) \times 60 \text{ min/h}) / (\text{TEHU (min/h)} \times \text{FNHO (h/jr)}) \quad (9.1)$$

FAMU: Facteur multiplicatif

FCAJ: Capacité de traitement de l'usine (m³/jr)

FASE: Facteur de sécurité (ex. 20%)

TEHU: Temps horaire d'utilisation de l'équipement (min/h)

FNHO: Nombre d'heures d'opération par jour (h/jr)

- Consommation énergétique

• Consommation énergétique des pompes

$$P = q \times d \times g \times h / ((3.6 \times 10^6) \times n) \quad (9.2)$$

P: Puissance (KWh)

q: Débit (m³/h)

d : Densité du liquide (1000 kg/m³)

g : Gravité (9,81 m/s²)

h : Tête d'eau (33 m)

n : Efficacité de la pompe (0,6)

• Consommation énergétique des réacteurs agités (modèle résidus miniers)

$$P = \text{IMPN} \times (\text{DIIA}^{0.5}) \times (\text{IMRO}^3) \times \text{OVDA}/1000 \quad (9.3)$$

P: Puissance (KWh)

IMPN: Impeller power number

DIIA: Diamètre du réacteur (m)

IMRO: Vitesse de rotation de l'hélice (sec^{-1})

OVDA: Densité du mélange (kg/m^3)

- **Consommation énergétique des convoyeurs à vis (source : www.matche.com)**

$$\text{Puissance (kW)} = 0,3626 \times \text{Capacité (t/h)}^{0,7152} \quad (9.4)$$

- **Consommation énergétique des broyeurs (source : Ali baba, marque : Henan Yuhui Mining Machinery)**

Diamètre (mm)	Diamètre (pieds)	Capacité (t/h)	Puissance (kW)
900	2,95	1,33	18,5
1200	3,94	3,15	45
1500	4,92	3,50	90
1830	6,00	7,00	180
2200	7,22	16,00	370
2700	8,86	47,00	400
3200	10,50	84,50	800
3600	11,81	122,50	1000

- **Consommation énergétique des compresseurs (Source : Sullair)**

$$P \text{ (kW)} = 0.0081 \times \text{Capacité (L/min)}^{0,961} \times \text{(t/h)}$$

Faible capacité (100-500 psi)

Capacité (scfm)	Capacité (L/min)	Puissance (kW)
68,5	1939	11,19
79,2	2241	14,92
99,3	2810	18,65
140,0	3962	22,38
184,0	5207	29,84
250,0	7075	37,3
267,0	7556	44,76
376,0	10641	55,95
490,0	13867	74,6
1025,0	29008	149,2
1682,0	47601	298,4
2310,0	65373	335,7
3000,0	84900	447,6

10 Annexe VI: Équivalences de la consommation énergétique en émission de CO₂ (Hydro-Québec, 2016, toolbox)

Source énergie	Équivalence en g CO₂/kWh
Hydro-électricité	20,72
Gaz naturel (direct combustion)	206
Diesel	240

11 Annexe VII: Variation du pH avec les essais Box-Behkhen dans le cas des scories d'aciérie

Run	Temps	Pression (psi)	L/S	G/L	pHi	pHf
1	20	120	10	2	11,66	7,84
2	20	200	2,5	3	11,47	9,80
3	20	280	4	3	11,22	8,28
4	20	120	4	1	11,3	10,21
5	20	200	4	2	11,32	9,71
6	10	120	4	2	11,42	8,33
7	10	200	4	3	11,23	9,28
8	20	200	10	1	11,14	8,76
9	20	280	2,5	2	11,44	8,89
10	10	280	4	2	11,4	10,13
11	30	200	2,5	2	11,63	9,89
12	20	200	4	2	11,45	9,38
13	20	200	4	2	11,19	9,23
14	20	200	10	3	10,96	6,49
15	20	120	2,5	2	11,43	10,10
16	10	200	10	2	11,08	7,86
17	20	120	4	3	11,1	9,37
18	10	200	2,5	2	11,41	10,54
19	20	280	10	2	11,03	6,66
20	30	120	4	2	11,39	9,80
21	10	200	4	1	11,57	10,22
22	30	200	10	2	11,09	6,76
23	20	200	2,5	1	11,45	10,24
24	30	200	4	3	11,21	6,67
25	20	280	4	1	11,35	10,50
26	30	280	4	2	11,41	9,12
27	20	200	4	2	11,31	9,50
28	20	200	4	2	11,43	9,88
29	30	200	4	1	11,42	10,50

12 Annexe VIII: Variation du pH avec les essais Box-Behken dans le cas du béton

Run	Temps	Pression (psi)	L/S	G/L	pHi	pHf
1	20	120	10	2	12,19	6,46
2	20	200	2,5	3	12,36	9,70
3	20	280	4	3	12,29	6,22
4	20	120	4	1	12,35	12,04
5	20	200	4	2	12,3	9,86
6	10	120	4	2	12,15	11,36
7	10	200	4	3	12,2	6,29
8	20	200	10	1	12,22	6,53
9	20	280	2,5	2	12,38	10,49
10	10	280	4	2	12,3	8,36
11	30	200	2,5	2	12,4	11,36
12	20	200	4	2	12,31	9,35
13	20	200	4	2	12,39	9,19
14	20	200	10	3	12,2	5,97
15	20	120	2,5	2	12,46	11,80
16	10	200	10	2	12,26	6,01
17	20	120	4	3	12,26	9,76
18	10	200	2,5	2	12,42	11,38
19	20	280	10	2	12,34	6,70
20	30	120	4	2	12,48	10,12
21	10	200	4	1	12,61	11,40
22	30	200	10	2	12,32	6,19
23	20	200	2,5	1	12,48	11,09
24	30	200	4	3	12,19	6,32
25	20	280	4	1	12,59	11,40
26	30	280	4	2	12,54	6,88
27	20	200	4	2	12,46	10,90
28	20	200	4	2	12,48	10,24
29	30	200	4	1	12,52	11,76

13 Annexe IX

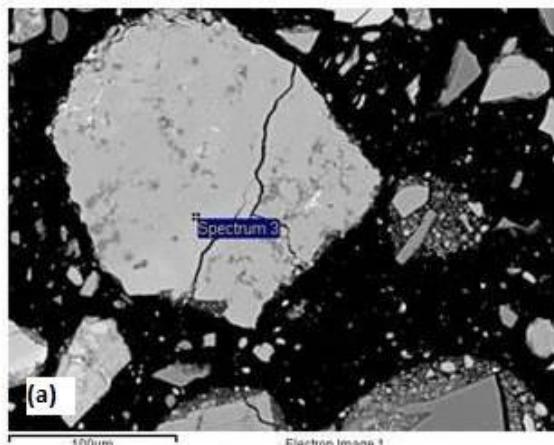
Tableau 13.1 Comparaisons du pourcentage de silicium présent dans la phase liquide en fonction du ratio L/S dans le cas des essais avec les scories

Essai	L/S	G/L	Pression (bar)	Temps de réaction (min)	Si phase liquide (%)
9	2,5	2	19,3	20	0,36
10	10	2	19,3	20	15,18
15	2,5	2	8,27	20	0,44
1	10	2	8,27	20	29,4
11	2,5	2	13,79	30	0,33
22	10	2	13,79	30	13,64

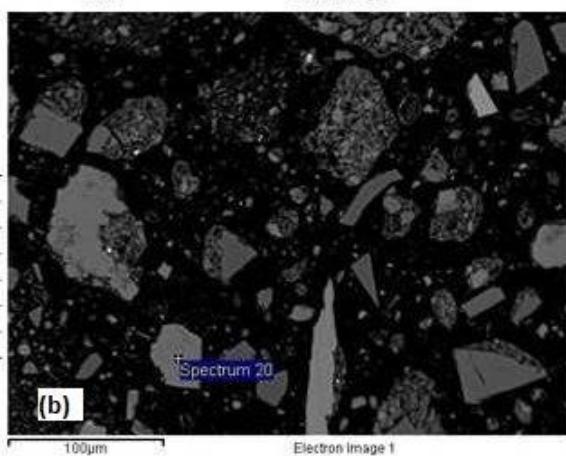
14 Annexe X

Figure 14.1 Sections polies de béton brut (a, b, c) et de poudre fine de béton (d,e,f,g)

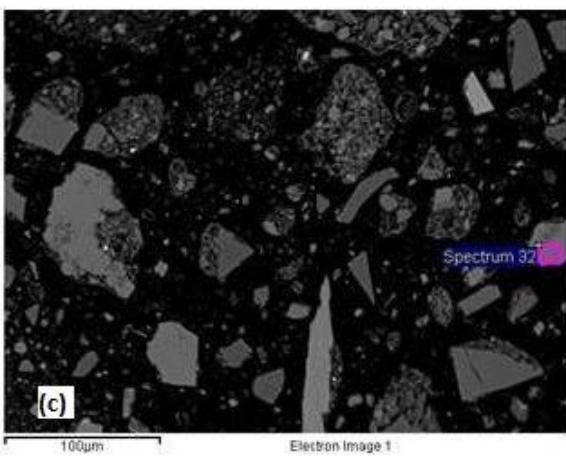
Element	Weight%	Atomic%
C	13.65	21.17
O	55.31	64.40
Ca	31.04	14.42
Totals	100.00	



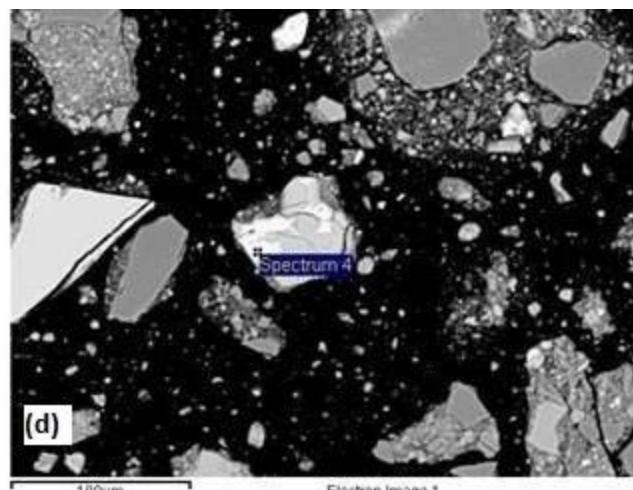
Element	Weight%	Atomic%
C	8.61	15.49
O	45.81	61.91
Mg	0.52	0.46
Ca	40.02	21.59
Au	5.04	0.55
Totals	100.00	



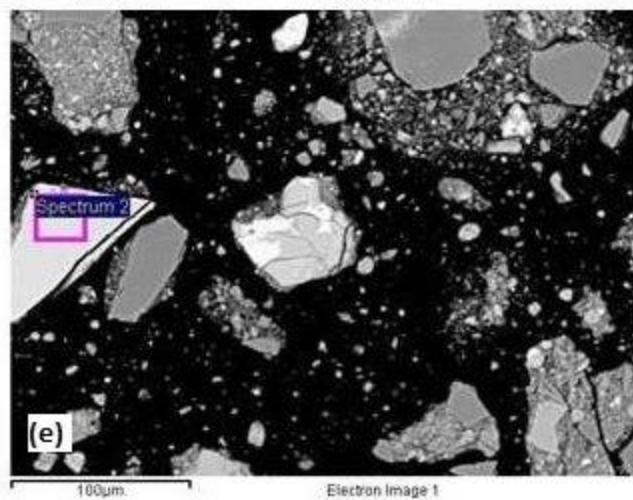
Element	Weight%	Atomic%
C	9.61	16.16
O	50.11	63.31
Mg	0.65	0.54
Ca	39.64	19.99
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
C	2.87	5.33
O	45.06	62.83
Mg	0.88	0.81
Al	0.47	0.39
Si	10.13	8.05
Ca	40.60	22.60
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
C	0.91	1.60
O	51.25	67.77
Na	0.82	0.76
Mg	4.76	4.14
Al	5.19	4.07
Si	17.07	12.86
K	1.14	0.61
Ca	6.59	3.48
Ti	1.00	0.44
Fe	11.28	4.27
Totals	100.00	



Element	Weight%	Atomic%
O	63.16	80.93
Mg	0.67	0.56
Ca	36.17	18.50
Totals	100.00	

