Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Génie des procédés et de l'environnement

Présentée et soutenue par :
Benjamin BONFILS

le : jeudi 29 mars 2012

Titre :

Mécanismes et verrous de la carbonatation minérale du CO2
en voie aqueuse

Ecole doctorale :
Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
LGC- UMR 5503

Directeur(s) de Thèse :
Florent BOURGOIS (LGC - INP de Toulouse)
Carine JULCOUR (LGC - INP de Toulouse)

Rapporteurs :

Faîçal LARACHI (Université de Laval, Québec, CA)
Bertrand FRITZ (LHYGES - Université de Strasbourg)

Membre(s) du jury :
Henri DELMAS (LGC - INP de Toulouse) - Président
Arnault LASSIN (BRGM - Orléans) - Membre
Pierre CHIQUET (TOTAL - CSTJF - Pau) - Membre
François GUYOT (IMPMC/IPGP) - Invité

L'hypothèse la plus élaborée ne saurait prévaloir sur la réalité la plus banale.

Frédéric Dard.

Remerciements :

L'ensemble de mon travail de thèse présenté dans ce manuscrit n'aurait pu être possible sans le conseil et le soutien de mes directeurs de thèse Carine Julcour et Florent Bourgeois que je tiens à remercier en premier lieu. Je suis tout particulièrement reconnaissant de leurs qualités scientifiques et humaines qui m'ont permis de m'épanouir dans le projet et qui m'ont guidé dans mes recherches, dans l'interprétation des résultats obtenus et dans la rédaction de ce manuscrit tout en maintenant une ambiance de travail motivante. Je tiens ensuite à remercier particulièrement François Guyot de l'Institut du Globe de Paris pour son expertise dans l'analyse des produits de réactions et ses connaissances précieuses sur les mécanismes géochimiques. J'adresse aussi mes remerciements à toute l'équipe technique du LGC qui m'a aidé à la réalisation de mes expérimentations : Jean-Louis Labat, Jean-Louis Nadalin, mais aussi toute l'équipe de la plateforme analytique : Marie-Line de Solan Bethmale, Christine Rey-Rouch, Colin Fourtet, Gwennaëlle Raimbeaux.

Ces travaux de thèse ont été cofinancés par le projet ANR CARMEX, dont je remercie les membres : Françoise Bodénan du Bureau de Recherches Géologiques et Minières pour avoir encadré le projet et avoir réussi à m'intégrer et à suivre mon travail tout au long de celui-ci, et Thierry Augé pour les analyses et les caractérisations complexes des produits; François Guyot de l'Institut de Physique du Globe de Paris; Charlotte Petiot, Laura Cassowitz et Aissa Boukary de la société Bio-Intelligence Service pour la réalisation de l'analyse du cycle de vie du procédé de carbonatation.

Je tiens à remercier ensuite la société TOTAL qui a financé ma bourse de doctorat : Claude Prébendé l'initiateur du projet, qui a ensuite été repris par Pierre Chiquet que je remercie particulièrement pour leur aide et l'intérêt qu'ils ont apporté à ce travail et qu'ils continueront à apporter au LGC je l'espère.

Je remercie l'ensemble des membres de mon jury pour leurs contributions et en particulier les rapporteurs Faïçal Larachi et Bertrand Fritz pour leur lecture attentive du manuscrit et leurs conseils pertinents, ainsi que Henri Delmas qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Enfin je tiens à remercier mes amis et collègues doctorants du LGC : Marianne le Bigaut, Marc Detournay, Andrès Cardozo, Gabriel Turzo, Harold Maffre, Fabien Laboulfie, Aurélie

Ninoue Marty Mc Fly, Anne-laure Bieber, Antoine Sam Aubin, Nicholas Lippiat, Romain Richard, Filipa, Jean Séb et tous les autres !

Plus généralement je remercie aussi: toutes les personnes présentes pendant la soutenance, le Mulligans pour avoir hébergé et abreuvé les jeudis soir de décompression car le jeudi c'est Mulli, Andrès mon partenaire de squash qui m'a défoulé pendant les moments difficiles, JB Seb Nico Marc et Jéro pour les voyages au bout du monde, l'équipe du TPT, les bulleurs de l'INPlongée, le casque Bose, San Antonio, les Plows, l'équipe des Loulous, ma Lulu, Pitou et Flyipo toujours présents, à Antoine et Aurore les canadiens. Enfin je remercie mes parents, ma sœur, ma tante et mes grands-mères pour leur soutien et pour avoir fait le déplacement pour la soutenance. Pour terminer, je remercie enfin Céline pour ses encouragements et sa présence indispensable, et pour le passionnant projet de vie qui nous attend dans l'autre hémisphère.

Table des matières :

Introduction **1**

I. Introduction – État de l'art - Bibliographie **1**

I.1. Généralités et état de l'art de la carbonatation minérale *1*

I.1.1. Introduction et contexte actuel de la capture et du stockage du dioxyde de carbone 1

I.1.2. Les principes fondamentaux 7

I.1.2.1. Les matériaux carbonatables 7

I.1.2.2. Les carbonates produits : nature et stabilité. 15

I.1.2.3. Les différentes voies de minéralisation 16

I.1.2.3.1. Comparaison des voies sèche et aqueuse 16

I.1.2.3.2. Voie « sèche » (gaz/solide) 19

I.1.2.3.3. Voie aqueuse en 2 étapes, avec changement de pH 20

I.1.2.3.4. Voie aqueuse « faiblement acide », avec additifs 21

I.1.3. Les mécanismes réactionnels de la voie aqueuse 24

I.1.3.1. Lixiviation 24

I.1.3.1.1. Solubilité des silicates 24

I.1.3.1.2. Mécanismes de lixiviation 25

I.1.3.1.3. Cinétiques de réaction de surface 29

I.1.3.2. Absorption du CO_2 et équilibres d'hydrolyse 33

I.1.3.3. Précipitation des carbonates 35

I.2. Analyse critique des connaissances existantes sur l'utilisation des additifs organiques pour la carbonatation directe en voie aqueuse *42*

I.3. Définition du sujet de thèse : *43*

II. Matériels et méthodes **45**

II.1. Introduction *47*

II.2. Dispositif expérimental et protocole opératoire *47*

II.3. Techniques analytiques *55*

II.3.1. Analyse du liquide 55

II.3.2. Analyses du solide 57
II.3.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) et couplage ATG - Infrarouge 58
II.3.2.2. Analyses spectroscopiques 60
II.3.2.3. Diffractométrie de rayons X 62
II.3.2.4. Granulométrie laser 63
II.3.2.5. Mesure de surfaces spécifiques 63
II.3.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse (EDX) 64
II.3.2.7. Microscopie électronique à transmission (MET), micro-coupes de particules (FIB) 65

II.4. Les matériaux utilisés 66
II.4.1. Origines et compositions 66
II.4.2. Préparation : broyage et tamisage 69

III. Etude de la carbonatation directe en voie aqueuse sans additif 75

III.1. Introduction et objectifs 77

III.2. Principaux résultats expérimentaux dans l'eau 77
III.2.1. Cas de référence : suspension diluée à 3 g/l et à 120°C 77
III.2.1.1. Evolution des concentrations en phase liquide 78
III.2.1.2. Analyse de la surface solide 80
III.2.2. Effet de la granulométrie 84
III.2.3. Effet de la concentration du solide 86
III.2.3.1. Résultats expérimentaux 86
III.2.3.2. Interprétation par les modèles théoriques de dissolution 89
III.2.4. Effet de la température 95
III.2.4.1. Analyse quantitative 95
III.2.4.2. Analyses qualitatives des particules 100
III.2.4.3. Interprétation des résultats par comparaison avec les modèles théoriques de dissolution 105

III.3. Conclusion 108

IV. Etude de la carbonatation minérale directe en voie aqueuse avec additifs 109

IV.1. Introduction 111

IV.2. Résultats expérimentaux (pour l'olivine) et discussions 111

IV.2.1. Cas de l'ion oxalate 111
IV.2.1.1. Essai préliminaire avec la suspension à 3 g/l 111
IV.2.1.2. Influence de la concentration d'olivine sur la carbonatation en présence d'oxalate 116
IV.2.1.3. Etudes de la cinétique de dissolution 119
IV.2.1.4. Effet de la température 126
IV.2.2. Comparaison avec les autres agents complexants 128
IV.2.3. Essais complémentaires avec un autre silicate magnésien (harzburgite) 131
IV.3. Modélisation des mécanismes réactionnels et cinétiques de réaction à l'aide d'un logiciel géochimique 132
IV.3.2. Analyse et vérification des données thermodynamiques. 133
IV.3.3. Modèle de dissolution contrôlée par la réaction chimique de surface 134
IV.3.3.1. Simulation de la distribution granulométrique 134
IV.3.3.2. Expression de la vitesse de dissolution 137
IV.3.4. Résultats des simulations 139
IV.3.4.1. Simulation de la dissolution en présence d'oxalate 139
IV.3.4.2. Simulation de la dissolution en présence de citrate 147
IV.4. Conclusions sur l'utilisation d'additifs complexant le magnésium 149
V. Conclusions et perspectives 155
V.1. Conclusions générales 155
V.2. Perspectives 158
Perspective n°1 : agent ne complexant pas le magnésium (catéchol) 158
Perspective n°2 : 160
Annexe I 162
Annexe II 179
Annexe III 185

Introduction

Les nombreuses techniques de capture et stockage du CO_2 étudiées aujourd'hui dans le but de limiter les émissions de gaz à effet de serre nécessitent encore des développements importants pour prouver leur efficacité. Contrairement aux solutions technologiques les plus matures, la carbonatation minérale est encore à un stade très amont de son développement. Cette solution pour limiter les émissions anthropiques du CO_2 présente l'avantage d'offrir un mode de capture et stockage pérenne du CO_2, mais aucune solution n'a encore véritablement été proposée à ce jour qui laisse entrevoir la possibilité d'un déploiement à grande échelle pour une réduction significative des émissions de CO_2.

Cette thèse, co-financée par la société TOTAL et l'Agence Nationale de Recherche (ANR) est l'une des clés de voûte du projet ANR-CARMEX (ANR-08-PCO2-002), dont l'objectif est d'étudier la place et le potentiel de cette voie de mitigation du CO_2, au travers de :

1) l'évaluation croisée de ressources minières et de sites d'émission de CO_2 (BRGM, TOTAL),

2) l'optimisation des procédés de carbonatation accélérée en une étape (LGC, TOTAL, IPGP, BRGM) :

- Etude de faisabilité de l'accélération chimique de la carbonatation minérale,
- Compréhension des mécanismes et verrous associés, par modélisation géochimique et caractérisation fine,

3) l'étude de faisabilité de l'accélération microbiologique (IPGP, BRGM),

4) l'analyse de cycle de vie de la filière en comparaison avec l'option stockage géologique (BIO- Intelligence Service, TOTAL, LGC, BRGM).

Les travaux reportés dans cette thèse sont le résultat de mon travail réalisé au Laboratoire de Génie Chimique et s'inscrivent au cœur de la tâche 2 du projet CARMEX tel que décrit ci-dessus. Dans ce cadre, ma thèse a bénéficié de l'appui de l'IPGP, du BRGM et de TOTAL pour la caractérisation des solides (par microscopie, spectrométrie de fluorescence X, diffractométrie de rayons X et plus encore).

Plus particulièrement, elle examine en détail les mécanismes de la carbonatation minérale du CO_2 en voie aqueuse et les verrous associés pour évaluer son potentiel en tant que procédé complémentaire du stockage géologique.

Le chapitre I établira dans un premier temps une analyse comparative des différentes techniques de minéralisation existantes pour sélectionner la voie d'étude, en prenant notamment en compte les pénalités énergétiques induites et les dépendances vis-à-vis d'utilités. Dans un second temps, une analyse critique ciblée de la littérature permettra à la fin de cette section de définir précisément le sujet de la thèse, qui porte sur la carbonatation minérale en voie aqueuse avec additifs.

Compte tenu de l'importance du travail expérimental de la thèse, le chapitre II passera en revue toutes les questions de matériels et de méthodes. Il détaillera le choix des matériaux de l'étude, ainsi que le protocole rigoureux d'analyses des phases solide et liquide mis en œuvre pour la compréhension des systèmes chimiques complexes en présence d'additifs.

Pour établir un cas de référence, le chapitre III abordera l'étude de la dissolution des silicates magnésiens et de la précipitation des carbonates de magnésium en milieu aqueux sans additif. Différents paramètres opératoires seront étudiés, comme la granulométrie, la concentration de solide et la température pour compléter les études bibliographiques et permettre de justifier l'étude du procédé de minéralisation avec additifs accélérateurs de la dissolution des minerais.

Le chapitre IV s'intéressera à la performance du procédé de carbonatation minérale en présence d'agents complexant du magnésium. Il tentera d'expliquer leur action en associant des mesures expérimentales quantitatives et qualitatives, et une simulation cinétique réalisée à l'aide d'un logiciel de spéciation géochimique. Cette section conduira à des conclusions importantes sur la faisabilité du procédé direct avec ces additifs organiques.

S'appuyant sur les résultats et conclusions de ce travail, de nouvelles perspectives sont proposées, avec quelques expérimentations spécifiques, pour tenter de lever les différents verrous et contraintes identifiés dans cette étude. Les résultats obtenus, même préliminaires, sont très encourageants.

Chapitre I

Introduction – Etat de l'art – Bibliographie

I.1. Généralités et état de l'art de la carbonatation minérale

I.1.1. Introduction et contexte actuel de la capture et du stockage du dioxyde de carbone

Comme indiqué sur la Figure I.1-b, le CO_2 est le principal gaz à effet de serre (GES) et nombreux sont les travaux qui statuent sur la corrélation entre l'augmentation du CO_2 dans l'atmosphère et le changement actuel du climat. De plus, il est aujourd'hui avéré (voir par exemple le quatrième rapport d'évaluation (AR4) du GIEC paru le 17 novembre 2007 [1]) que l'accroissement des émissions anthropiques de CO_2 contribue de manière significative à l'augmentation de la concentration de ce gaz dans l'atmosphère. Il apparait donc important de diminuer les émissions de CO_2 anthropiques vers l'atmosphère, et ainsi contribuer à réduire le déséquilibre entre la concentration en CO_2 de l'atmosphère et la capacité des puits naturels à absorber le CO_2 à l'échelle de la planète.

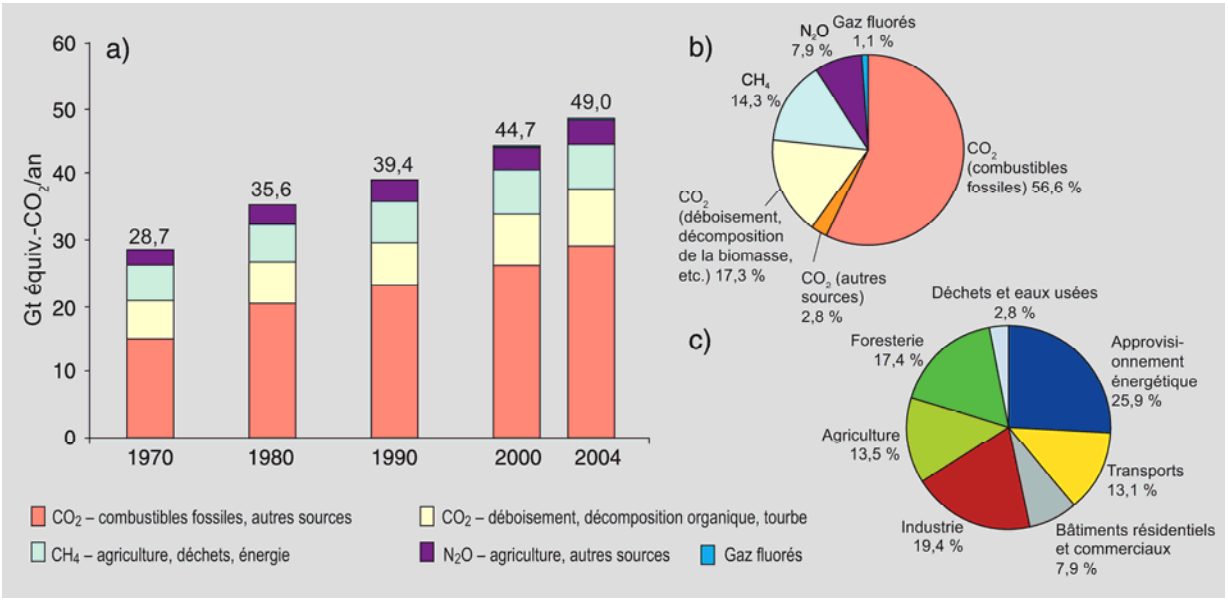


Figure I.1 – a) Émissions annuelles de GES anthropiques dans le monde, 1970–2004. b) Parts respectives des différents GES anthropiques dans les émissions totales de 2004, en équivalent CO_2. c) Contribution des différents secteurs aux émissions totales de GES anthropiques en 2004, en équivalent CO_2 [1].

Le consensus sur la nécessité et l'urgence de réduire les émissions anthropiques de CO_2 a conduit à la ratification du protocole de Kyoto par la quasi-totalité des pays du monde. Ce protocole fixe des objectifs de réduction par pays, chaque pays les déclinant à ses émetteurs individuels, et propose des mécanismes globaux de réduction des émissions de GES.

Aujourd'hui, les émissions anthropiques de CO_2 atteignent près de 50 Gt équivalent CO_2/an, dont les 2/3 sont des émissions effectives de CO_2 industriel ou proviennent de la combustion d'énergies fossiles pour le chauffage (Figure I.1-a et I.1-c). Des solutions technologiques dites de Capture et Stockage du CO_2 (ou CSC) sont développées pour concentrer et stocker le CO_2 provenant des gros émetteurs industriels de CO_2 (par ex. centrale électrique au charbon, cimenterie, aciérie). Certaines technologies sont aujourd'hui matures et mises en œuvre dans des démonstrateurs d'échelle industrielle, pour la capture en pré- et post-combustion ainsi que pour l'injection du CO_2 dans le sous-sol. En dépit des grandes capacités des réservoirs souterrains disponibles à la surface du globe pour l'enfouissement du CO_2, le stockage géologique n'est pas sans soulever des interrogations, qui concernent notamment leur stabilité dans le temps et leur acceptabilité sociale. Ces interrogations expliquent pour partie pourquoi les applications existantes, comme le projet d'injection mené par TOTAL [2, 3] sur le site de Rousse à coté de Pau (France), ne sont qu'au stade de démonstrateurs industriels.

Des voies alternatives existent, mais elles sont encore à l'état de recherche amont par comparaison à la maturité des technologies susmentionnées. Parmi ces alternatives figure la minéralisation, ou carbonatation minérale, qui consiste à piéger le CO_2 de manière pérenne dans un carbonate solide formé par réaction entre le CO_2 et un solide magnésien ou calcique, généralement un silicate naturel. Au-delà de l'abondance des minerais dits carbonatables et de leur occurrence relativement homogène à la surface du globe, un point fort de cette technique est l'élimination pure et simple du CO_2 sous une forme chimique très stable. Cette transformation du CO_2 n'est pas aussi évidente dans le cas du stockage géologique, puisque la minéralisation « naturelle » ne s'effectue que sous certaines conditions qui ne sont pas forcément présentes dans les réservoirs de stockage. Lackner [4] a d'ailleurs comparé graphiquement les différentes techniques de stockage en représentant leur capacité de stockage en rapport à la pérennité du stockage (Figure I.2) et la minéralisation y figure en tête.

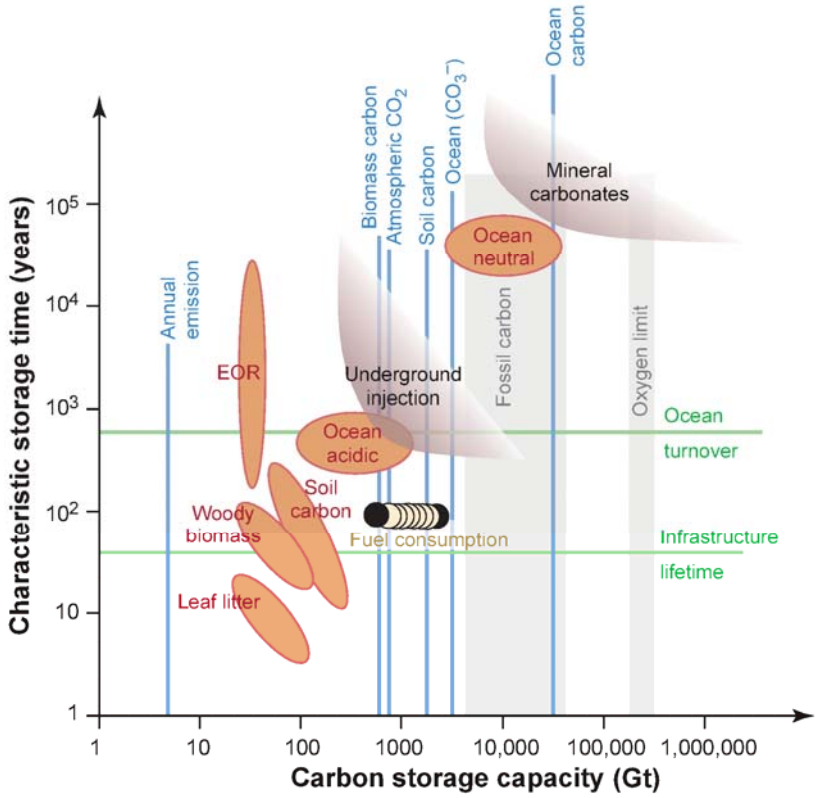


Figure I.2 – Etude comparative des méthodes de capture et stockage du dioxyde de carbone, selon les critères de capacité et de longévité du stockage, d'après Lackner [5].

La carbonatation minérale a été proposée pour la première fois en 1995 par Lackner et coll. [4]. Depuis 2000, on peut trouver de nombreuses publications sur le sujet, visant à étudier les différents paramètres et facteurs importants du procédé (voir § I.1.2, Principes fondamentaux).

Tout d'abord, il s'agit d'identifier les différentes sources de CO_2 potentielles que l'on peut traiter avec un procédé de carbonatation minérale. On s'intéressera ici essentiellement au cas du CO_2 produit par des centrales thermiques produisant de l'électricité. Il existe alors différentes options :

- Sans Capture, c'est-à-dire directement à partir de « fumées diluées en CO_2 ». En fonction de la source d'énergie, les fumées ont une concentration de 2-5% (combustion de gaz) à 10-15% (combustion de charbon), le charbon ayant une teneur en carbone plus élevée que le gaz naturel. Les autres composants des fumées (en proportions variables selon la source d'énergie) sont l'azote, la vapeur d'eau et des polluants tels que les NOx (oxydes d'azote) et les SOx (oxydes de soufre). On notera

ici le travail spécifique mené à l'ETH Zurich sur la carbonatation à partir de fumées diluées [6].

- Avec Capture, où deux concepts se distinguent :
  - 1- La Capture en post-combustion: la capture est réalisée après combustion avec de l'air, le CO_2 est alors séparé de l'azote par un procédé aux amines par exemple, produisant un CO_2 concentré à 99,5%.
  - 2- La Capture en pré-combustion, basée sur l'oxycombustion : le combustible est brûlé dans de l'oxygène pur, produit par une unité de séparation de l'air ou ASU (Air Separation Unit). Les fumées produites sont concentrées à 85-95% de CO_2 (le reste étant de l'oxygène non brûlé et de l'argon).

Il est un fait remarquable que les solutions de captage de CO_2 passent toutes par une consommation additionnelle d'énergie. De ce fait, l'efficacité des technologies de CSC se mesure en termes de « CO_2 évité », qui intègre le coût énergétique de la chaîne de CSC en équivalent CO_2. Cette notion, fondamentale pour comparer les solutions technologiques de captage du CO_2 notamment, est présentée en Figure I.3 pour le cas d'une centrale électrique. Le CO_2 évité est évalué en comparant les rejets d'une centrale avec et sans procédé de capture. En effet, le coût énergétique des procédés de capture ajoute au procédé global une pénalité, qui explique la différence entre le CO_2 capté et le CO_2 évité.

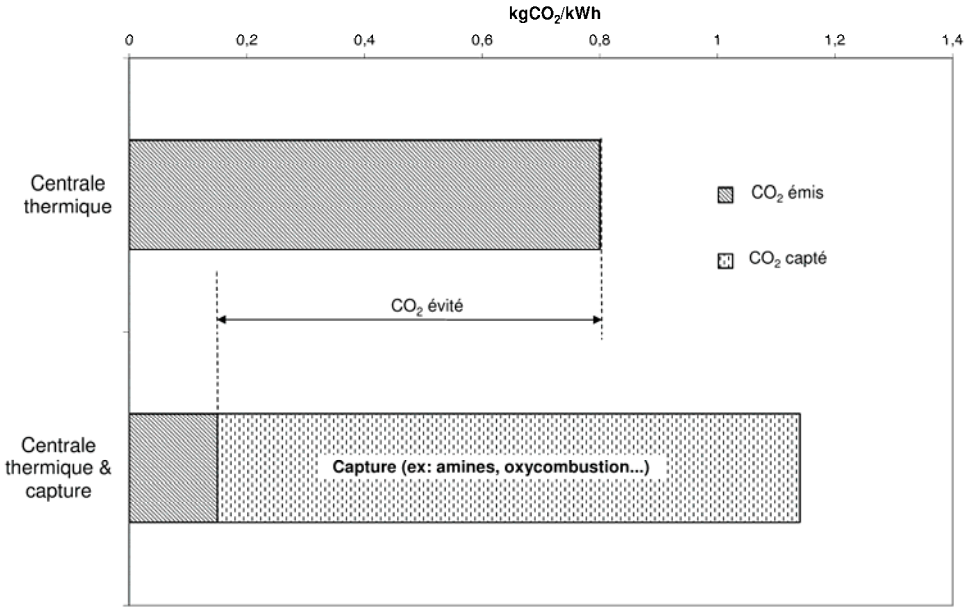


Figure I.3 – Capture de CO_2 et notion de « CO_2 évité ».

Une limitation de la représentation de la Figure I.3 est qu'elle ne précise pas l'avenir du CO_2 capturé. Il est donc intéressant de comparer selon ce critère la minéralisation aux autres techniques de CSC, en tenant compte des pénalités induites pour la globalité de la chaîne CSC (voir Figure I.4).

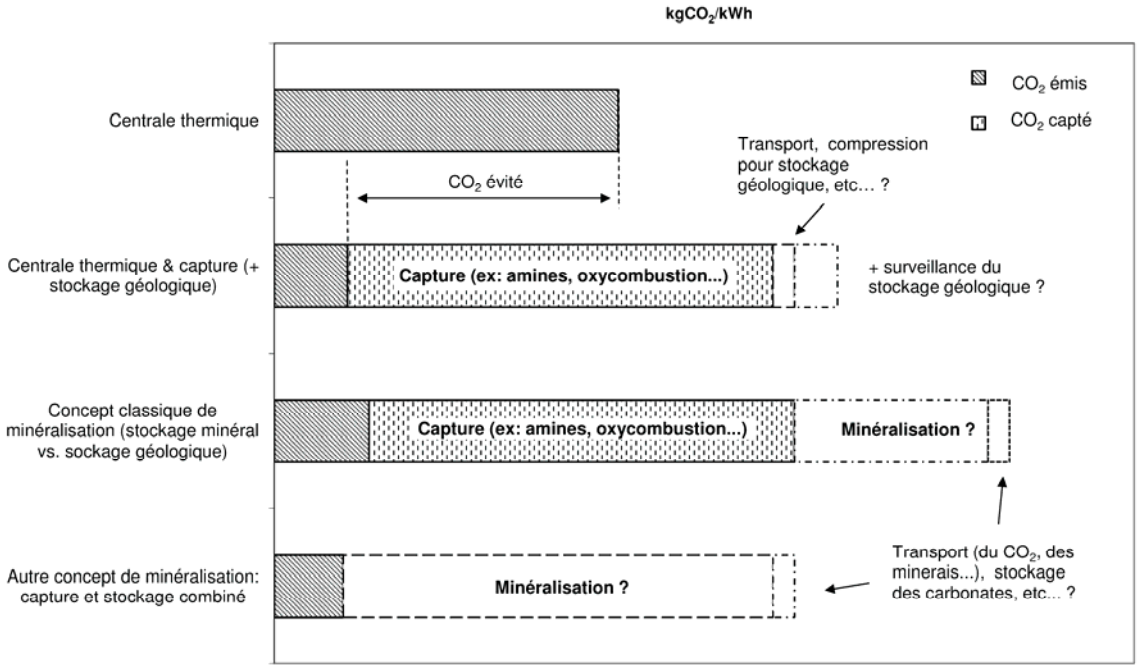


Figure I.4 – Concepts de minéralisation et comparaison aux autres solutions CSC.

La Figure I.4 illustre l'impact de la technique de stockage sur l'efficacité globale du procédé (exprimée en kg CO_2/kW). En effet, lorsque l'on parle de capture et stockage (implicitement géologique), peu d'informations sont disponibles sur l'impact du stockage géologique : quels sont les coûts engendrés par la surveillance des zones d'injection ? Qu'en est-il de l'intégrité des réservoirs ? … Il est donc intéressant de comparer sur la même base l'efficacité d'un procédé de carbonatation minérale, avec ou sans capture. Les valeurs des barres en pointillées pour la minéralisation ou le stockage géologique post-capture sont des estimations pour donner une idée de leur impact, mais ne sont basées sur aucune donnée chiffrée. La vision proposée par la Figure I.4 est une vision purement conceptuelle, dont la dimension quantitative est difficilement appréciable, si bien que la hauteur des segments est arbitraire. Pour fixer les idées, on estime que le captage aux amines nécessite une pénalité énergétique de 3,5-3,7 GJ/t-CO_2 environ pour la MEA (mono-éthanol-amine), comme montré par le projet CASTOR [7]. Selon que la minéralisation est envisagée en aval d'un procédé de capture ou bien en tant que procédé de capture, elle induira une pénalité énergétique qu'il faudra comparer aux autres options disponibles en termes de CO_2 évité. La mise en œuvre de la minéralisation sans capture amont, c'est-à-dire directement sur des fumées diluées, représente l'option la plus souhaitée, mais aussi la plus improbable. En effet, la faible pression partielle de CO_2 (inférieure à la pression atmosphérique) des fumées d'une centrale thermique conduit dans le cas de la minéralisation en voie aqueuse à une faible concentration en acide carbonique et en ions carbonates, d'où un taux de conversion faible et une pénalité énergétique plus élevée que dans le cas d'une minéralisation post-capture.

Ce travail de thèse portera sur la minéralisation envisagée en aval d'un procédé de capture du CO_2, c'est-à-dire à partir d'un flux de CO_2 pur et sous pression (20 bar). Cette situation est la plus favorable puisqu' elle permet de bénéficier de cinétiques rapides de réactions, comme explicité dans le paragraphe I.1.3, sur la présentation des mécanismes de réactions.

Même si le concept de procédé de carbonatation minérale ex-situ est récent, l'abondance de la littérature de ces dix dernières années reflète le vif intérêt suscité par cette voie de mitigation du CO_2. On peut ainsi trouver plusieurs synthèses bibliographiques sur le sujet, comme celle de Huijgen et Comans [8] (2003) suivie de la mise à jour de 2004 [9], ainsi que la synthèse plus récente (2008) de Sipilä et Teir [10]. L'intérêt de ces synthèses est que toutes les voies de carbonatation y sont répertoriées, explicitées et comparées. Mais si on compare le nombre de publications sur la carbonatation minérale à celui sur les techniques de capture, on

peut rel ativiser l 'importance ac cordée à cette alternative à l a chai ne C SC cl assique av ec stockage géologique. A titre d'e xemple, lors d e la d ernière c onférence du GH GT-10 en septembre 2010 à Amste rdam, sur les 77 sessions techniques présentées, seulement 2 étaient consacrées à l a c arbonatation m inérale (ex -situ et in-situ), soit 2,5 %. De mê me, se uls 10 posters y traitai ent de l a carbonatation minérale sur les 697 p résentés, soit 1,4 %. On notera qu'une con férence intern ationale est d édiée aux procédés de carbonatation ac célérée, dont la minéralisation du CO_2 e st l'un des thèmes phares. Il s'a git de l'ACEME (pour *Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering*), dont la de rnière é dition s'e st tenue en F inlande en d écembre 2010 d evant un e audienc e qui comptait 70 participants (le GHGT-10 comptait 160 0 participants). Des 15 projets financés en France p ar l'A gence Nationale de la Re cherche (ANR) su r la captur e et le stockage du CO_2 entre 2005 et 2008, seul le projet CARMEX dans lequel s'insc rit ce tr avail de thès e porte sur la ca rbonatation minérale ex-situ.

Tous ces chi ffres m ontrent l e ca ractère en core "niche", presqu e confidentiel, de l a minéralisation face au st ockage géol ogique. C ette s ituation s'e xplique principalement par l'état encore insuffisant de la connaissance des processus physiques et physico-chimiques mis en jeu, qui n'a pas encore permis d'identifier de voie de minéralisation dont les performances, en termes de CO_2 évité et de coût, soient acceptables et transposables à grande échelle.

I.1.2. Les principes fondamentaux

I.1.2.1. Les matériaux carbonatables

Dans un pr emier temps, nous avons compa ré la réactivité des différentes espèces chimiques d'un point de vue thermodynamique : les enthalpies libres stand ards de carbonatation (ΔG_r^0) ont été calculées à 298 K, puis à 393 K, pour les principaux métaux, alcalins, alcalino-terreux et métaux de transition pouvant former une espèce carbonate solide.

Les réactions prises en compte sont celles des formes oxyde (MO) et hydroxyde ($M(OH)_2$) de ces m étaux av ec l e C O_2 : $MO + CO_2 \rightarrow MCO_3$ et $M(OH)_2 + CO_2 \rightarrow MCO_3 + H_2O$ où M= Zn, Fe, M g, Ca, Sr… Ces réactions ne correspondent pas exactement aux réactions mises en jeu dans le procéd é : l'oxyde MO est génér alement présent dans une matrice complexe. Il

est toutefois intéressant de comparer la formation des carbonates d'un point de vue thermodynamique en se basant sur ces réactions simplifiées.

L'enthalpie libre permet de calculer la constante d'équilibre de la réaction selon :

$$K^0(T) = \exp\left(-\Delta G_r^0(T)/(RT)\right) \quad \text{(I.1)}$$

Une valeur élevée de K^0, donc une valeur fortement négative de ΔG_r^0, indique un équilibre favorable à la formation des carbonates.

L'évolution de cette constante d'équilibre avec la température est donnée par la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta H_r^0(T)}{RT^2} \quad \text{(I.2)}$$

Les enthalpies et entropies de réaction (ΔH_r^0 et ΔS_r^0) ont d'abord été calculées à 298 K à partir respectivement des enthalpies et entropies de formation des différentes espèces impliquées (source : CRC Handbook of Chemistry and Physics).

Les enthalpies libres de réaction ont ensuite été calculées à 298 K en utilisant la formule :

$$\Delta G_r^0(298) = \Delta H_r^0(298) - 298 \times \Delta S_r°(298) \quad \text{(I.3)}$$

Ensuite, en utilisant la loi de Van't Hoff (équation I.3) et en négligeant les variations de ΔH_r^0 dans le domaine de températures considéré, l'enthalpie libre de réaction a été estimée à 393 K pour comparaison. La Figure I.5 et la Figure I.6 indiquent les valeurs de ΔG_r^0 calculées aux deux températures pour différents carbonates.

Il est important ici de noter que les réactions des espèces Na, Rb, K, Cs, Li impliquent 2 atomes de chaque espèce pour la formation d'un seul carbonate ($Li_2O + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3$ ou encore $Na_2(OH)_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$) et les enthalpies libres associées sont représentées différemment sur les graphiques pour les différencier.

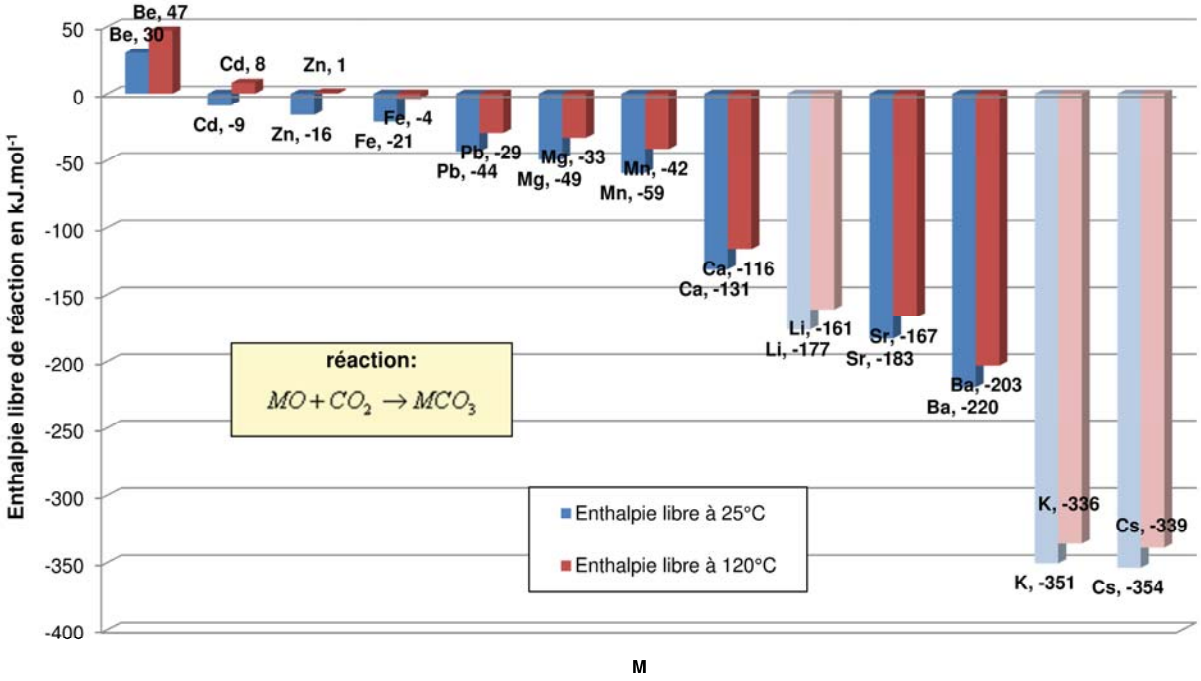


Figure I.5 - Enthalpies libres de réaction à partir de la forme oxyde (à 298 K et 393 K).

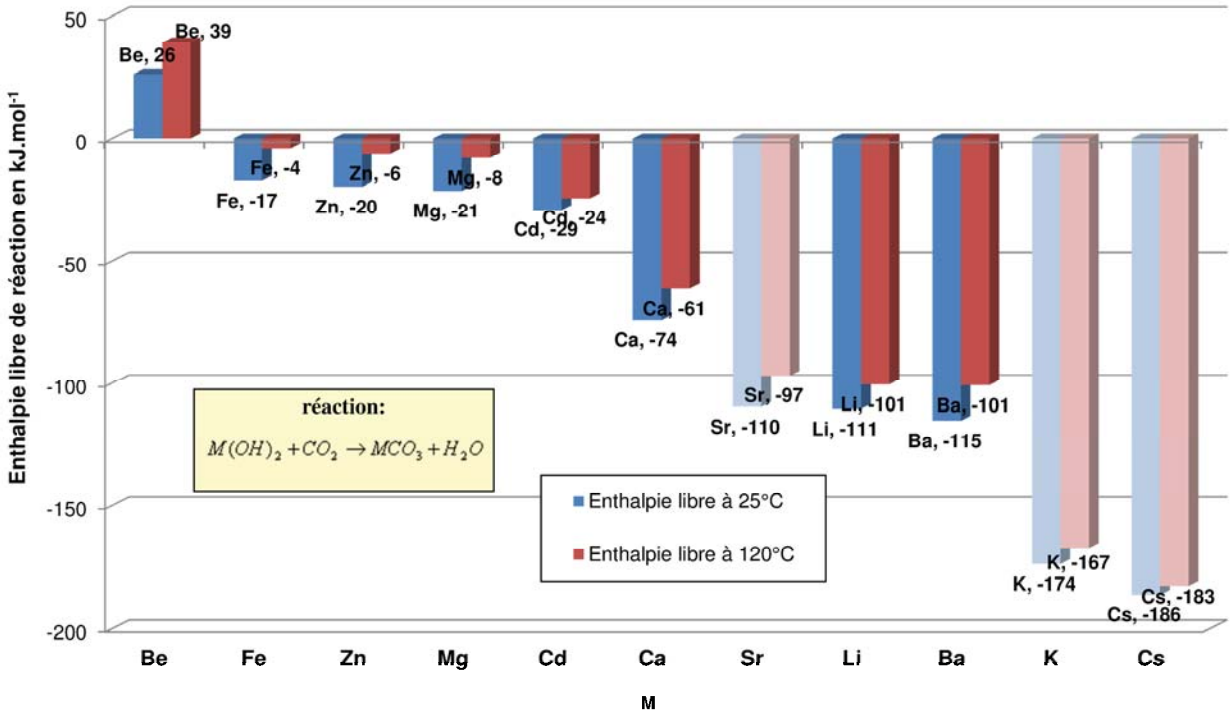


Figure I.6 - Enthalpies libres de réaction à partir de la forme hydroxyde (à 298 K et 393 K).

On remarque donc que le magnésium et le calcium ne sont pas les composés les plus réactifs. Toutefois, parmi les composés les plus réactifs, Li, Cs et K, utilisent 2 moles de métal par mole de carbonate et leurs carbonates sont relativement solubles dans l'eau, donc

moins stables (voir § I.1.2.2). Quant à Ba et Sr, ils sont peu abondants dans la nature. Il est donc justifié de porter son attention sur le magnésium et le calcium, de par leur réactivité et leur très grande disponibilité dans les minerais naturels qui composent l'écorce terrestre. Conformément à leur caractère exothermique, les réactions de carbonatation sont défavorisées thermodynamiquement par une élévation de température. Les variations de ΔG_r^0 sont assez similaires pour les différentes espèces, si bien que l'ordre de réactivité reste le même à 393 K.

Historiquement, les premières études menées sur la carbonatation minérale se sont naturellement concentrées sur des matériaux riches en magnésium et en calcium.

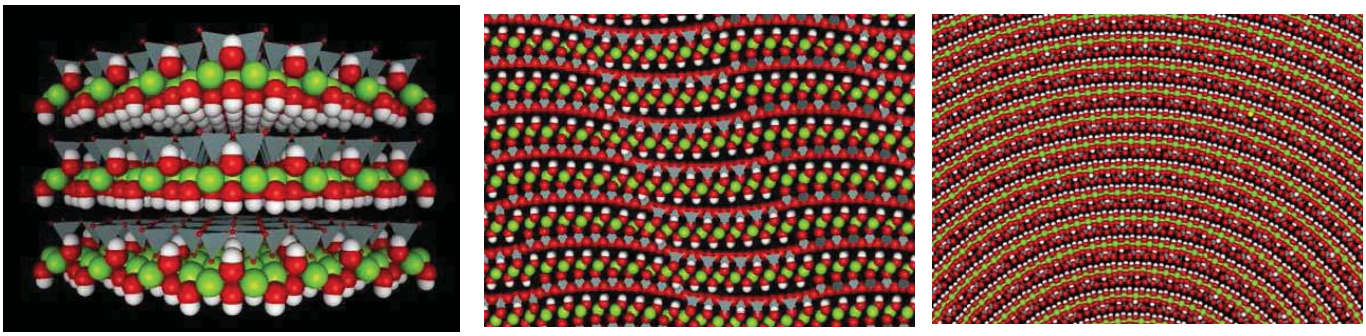
On retrouve donc parmi ces matériaux carbonatables :

- des matériaux naturels : serpentine (antigorite, lizardite, chrysotile), olivine (forstérite, enstatite), wollastonite …
- des résidus miniers : ils sont l'objet de l'étude menée par le BRGM dans le projet CARMEX ; leur attrait réside dans le fait qu'ils sont disponibles sans extraction minière lourde et sous la forme de particules souvent finement broyées. De plus, les carbonater à des fins de captage de CO_2 serait une forme de valorisation de ces déchets (voir tâche 1 du projet CARMEX)
- des résidus industriels : laitiers d'aciérie, saumures, cendres volantes …

Matériaux naturels :

Parmi les matériaux naturels, on compte les roches mafiques et ultramafiques, qui sont constituées de magnésium, de silicium et de fer. Il existe toutefois une grande diversité de compositions de ces matériaux naturels, et donc vraisemblablement de réactivités. Les principales études se sont tournées vers les matériaux « modèles » les plus abondants : serpentine ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) et olivine (Mg_2SiO_4).

La Figure I.7 rappelle la structure des trois principales formes sous lesquelles se présente la serpentine disponible à la surface du globe :



Lizardite Antig orite Chry sotile

Figure I.7 – Types de structure cristalline pour la serpentine [11].

La composition théorique de la serpentine est $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Cependant, la proportion de magnésium dans la serpentine varie selon sa provenance. Le Tableau I.1 donne des exemples de compositions (exprimées en pourcentage d'oxydes) de différentes serpentines des Etats-Unis. Il est donc nécessaire de mesurer (par spectrométrie de fluorescence X par exemple) la composition exacte du minerai que l'on souhaite carbonater. Les caractéristiques des matériaux utilisés dans la partie expérimentale de la thèse sont présentées au chapitre II.

	Barnes Hill	Mad River	Mad River	Waterbury
SiO_2	38,30 41,60		38,80 43,10	
TiO_2	0,01 0,01		0,08 0,01	
Al_2O_3	1,14 0,36		1,60 1,06	
Fe_2O_3	5,93 3,85		8,20 1,07	
FeO 2,25		4,46	n.a.	5,22
MnO	0,09 0,07		0,09 0,11	
MgO	38,30 37,10		32,80 37,10	
CaO	0,23 0,36		3,60 0,00	
Na_2O	0,00 0,00		0,17 0,00	
K_2O 0,03		0,05 0,09		0,03
P_2O_5	0,01 0,01		0,06 0,01	
Cr_2O_3 0,30		0,12	n.a.	0,31
NiO 0,22		0,28	n.a.	0,22
H_2O (+)	10,73	11,32	n.a.	11,77
H_2O (-)	0,07	0,07	n.a.	0,11
CO_2 2,46		0,64	n.a.	0,08
LOI	13,19 11,96		14,40 11,85	
MgO/SiO_2	1,00 0,89		0,85 0,86	
FeO/Fe_2O_3 0,38		1,16		4,88

Tableau I.1 – Exemples de compositions de serpentines en % massique, d'après Goff et coll. [12].

Un calcul rapide et instructif, réalisé par Park [13], montre que 1 km^3 de roches ultramafiques peut potentiellement séquestrer 1 Gt de CO_2, d'où l'intérêt porté à ces matériaux. En effet, si on considère que la teneur en Mg est d'environ 25 % en masse pour une olivine ou une serpentine, cela représente $8 \cdot 10^{11}$ kg de Mg par km^3 de silicate (avec une masse volumique estimée à 3200 kg/m^3), soit à conversion totale $3{,}3 \cdot 10^{13}$ moles de $MgCO_3$ ou encore $1{,}4 \cdot 10^{12}$ kg d'équivalent CO_2, soit finalement 1,4 Gt de CO_2 piégés dans 1 km^3 de roche.

Si la capacité de stockage potentielle de ces matériaux est très élevée, il est toutefois nécessaire de tenir compte de leur disponibilité, de leur coût d'extraction, de leur réactivité et de notre aptitude à développer des procédés capables de tirer pleinement parti de leur réactivité. Ainsi, si les matériaux naturels sont beaucoup plus disponibles à la surface de la terre que les résidus miniers, leur coût d'extraction a été évalué à ~5 €/t [14]. Le coût d'extraction s'ajoute en tant que pénalité énergétique supplémentaire au procédé de minéralisation.

Pour ce qui est de leur disponibilité géographique, la Figure I.8 indique la répartition des roches mafiques et ultramafiques à la surface du globe. On observe que ces roches sont présentes de manière éparse sur certains continents seulement. Ceci peut être mis en doute car ces roches communes devraient être présentes plus uniformément. Ces interprétations ont donc motivé la mise à jour de cette cartographie des roches mafiques et ultramafiques à l'échelle de la planète, et l'addition des résidus miniers pour comparaison.

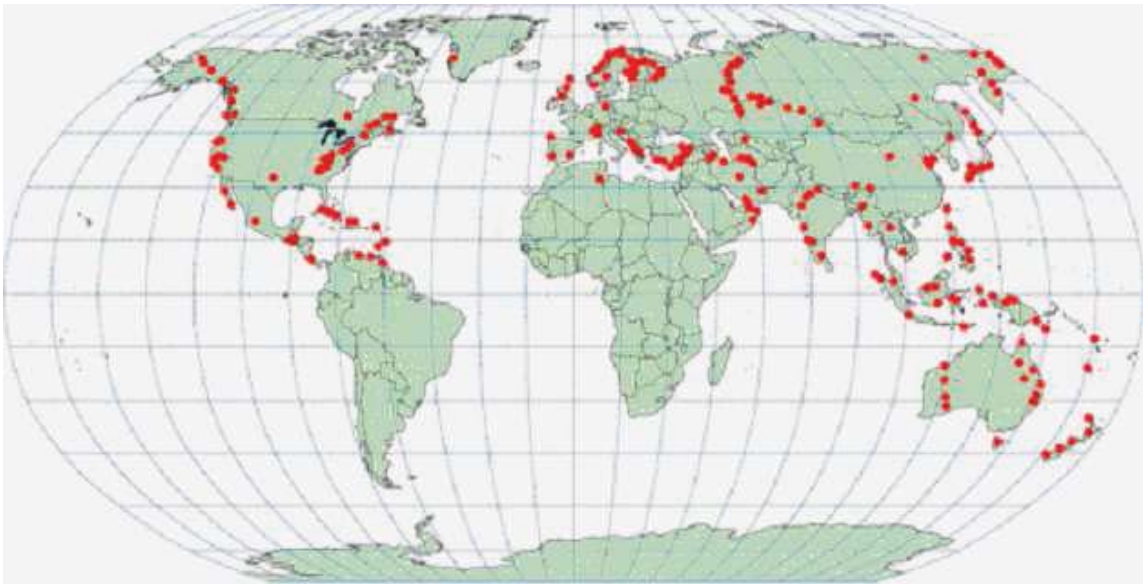


Figure I.8 - Distribution des roches mafiques et ultramafiques naturelles dans le monde (1995) [4].

Résidus miniers :

La cartographie précédente est relativement ancienne et ne tient pas compte des résidus miniers. Cela justifie que le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM), dans le cadre du projet CARMEX, la complète en y ajoutant les sites de résidus miniers carbonatables [15]. Ce travail réalisé, le BRGM a opéré une sélection de sites potentiellement intéressants pour la carbonatation minérale au moyen d'un système d'information géographique ou SIG dédié. Afin de minimiser les coûts énergétiques associés au transport (du minerai et/ou du CO_2), seuls les sites proches d'une source d'émission de CO_2 importante, c'est-à-dire supérieure à 1 M t-CO_2/an, ont été conservés. Après avoir répertorié l'ensemble des sites disposant de résidus miniers et les sources d'émissions de CO_2 dans le monde (Figure I.9), seuls les sites distants de moins de 300 km d'un point d'émission et constituant des gisements de résidus de classes 3 et 4, c'est-à-dire d'une capacité comprise entre 100 Mt et plusieurs milliards de tonnes, ont finalement été retenus (Figure I.10). Ils sont détaillés dans le Tableau I.2.

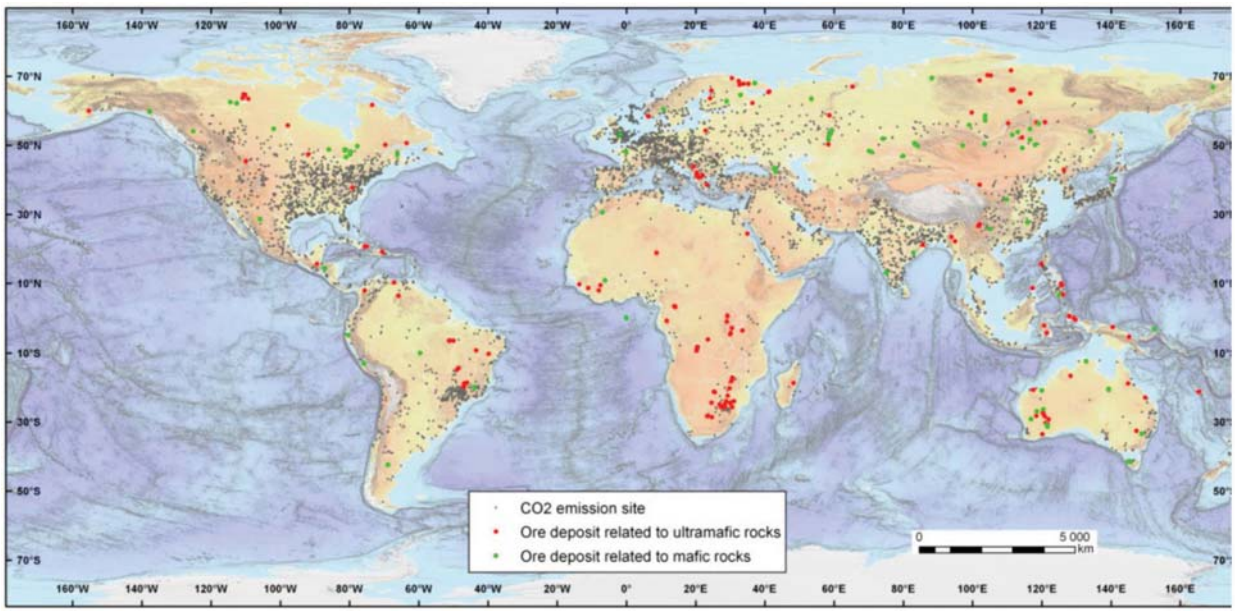


Figure I.9 – Cartographie de tous les sites d'émissions de CO_2 (points noirs) et des sites miniers disposant de roches ultramafiques (points rouges) et mafiques (points verts) de classe 3 et 4 [15, 16].

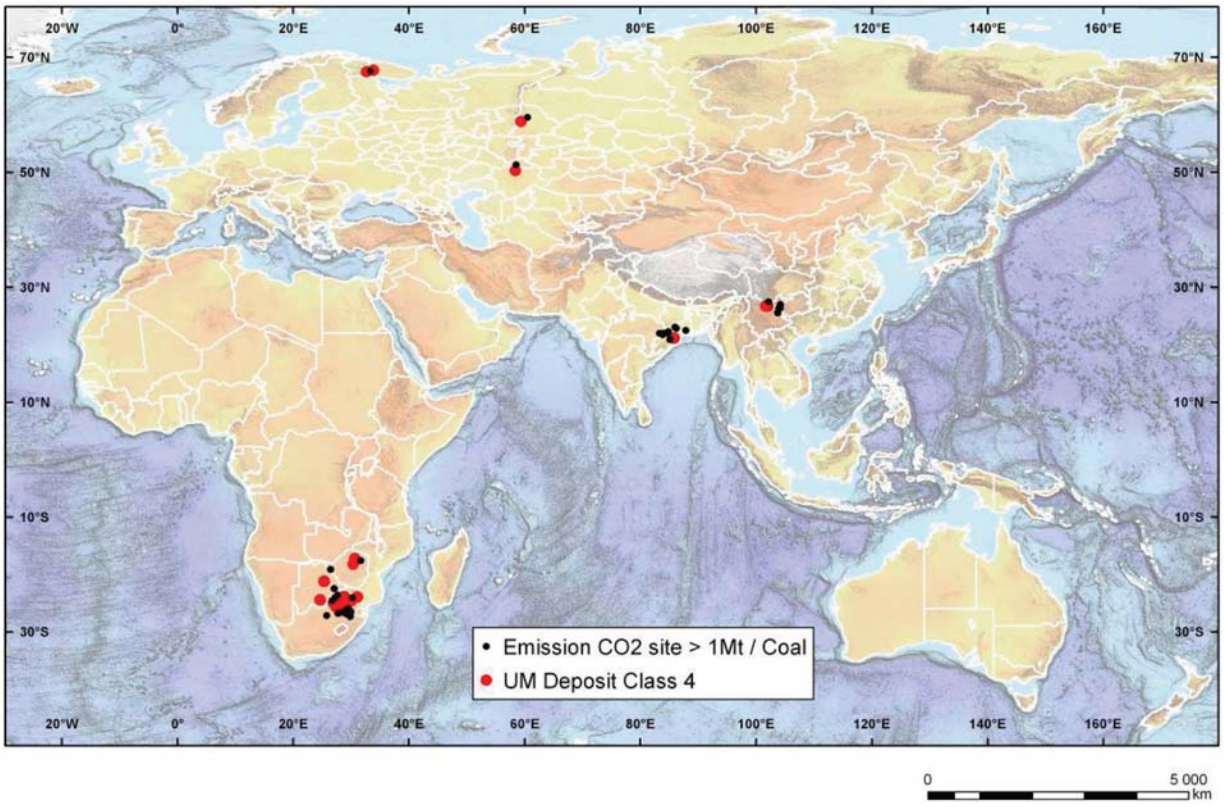


Figure I.10 – Sites retenus selon les critères de l'étude menée par le BRGM : sites de classe 4 distants de moins de 300 km d'une source d'émission supérieure à 1 Mt-CO_2/an [15].

Superlarge (class 4) UM ore deposits				CO_2 emission sites within 300 km					
Name	Country	Main commodity	Rocks	Distances (km)	CO_2 sites	Country	Total CO_2 kt/year	Main fuel	Estimated volume of waste
Jwaneng	Botswana	diamond	sandstone, shale, basalt, kimberlite, gneiss, granite	231 - 293	2	South Africa	7 500	coal	~ 250 Mt
Orapa	Botswana	diamond	shale, sandstone, conglomerate, calcrete, silcrete, kimberlite	248 - 279	1 2	Botswana Zimbabwe	7 700	coal	~ 350 Mt
Panzhihua	China	Fe	limestone, gabbro, peridotite, dunite, anorthosite, syenite	108 - 290	6 1	China India	50 000	coal	> 100 Mt
Kempirsai	Kazakhstan	Cr_2O_3	harzburgite, chromitite, serpentinite, dunite, gabbro, schist	175	1	Russia	1 179	coal	100 Mt
Kachkanarskoye	Russia	Fe, V_2O_5, TiO_2, PGE	pyroxenite, hornblendite, gabbro, plagioclasite, schist, amphibolite	197	1	Russia	2 439	coal	> 10 Bt
Premier	South Africa	diamond	kimberlite, quartzite, sandstone, felsite, norite, gabbro	108 - 282	14	South Africa	130 000	coal	> 1 Bt
Bushveld Nor	South Africa	Cr_2O_3	magnetitite, pyroxenite, diorite, anorthosite, norite, chromitite	130 - 281	6 1	South Africa Botswana	57 000	coal	> 1 Bt
Phalaborwa	South Africa	P_2O_5	pyroxenite, sovite, foskorite, glimmerite, granite, gneiss, regolith	85 - 299	2	South Africa	12 000	coal	> 1 Bt

Tableau I.2 – Caractéristiques des 8 sites retenus dans l'étude du BRGM : types de minerais, disponibilité, émissions de CO_2 des sites à proximité [15].

En dépit des incertitudes sur l'inventaire des déchets miniers, liées aux quantités réellement disponibles ou à la composition exacte des matériaux, cette étude a donc permis d'identifier des exploitations minières potentiellement favorables à la filière de carbonatation ex-situ du CO_2. Les conclusions sont que les sites potentiels où la carbonatation de résidus miniers peut être envisagée sont peu nombreux, mais ils présentent des avantages en termes de prétraitement des matériaux et donc de réactivité. Par ailleurs, les auteurs soulignent le fait que certains des sites retenus ne seront pas accessibles car des projets de réutilisation des résidus sont prévus. Cependant l'étude mériterait d'être poursuivie en intégrant d'autres facteurs, tels que la composition chimique et minéralogique des résidus miniers, les traitements mécaniques et chimiques subis (informations pas toujours aisément accessibles) et aussi des critères hydrographiques sur une sélection élargie de sites (pas seulement « Super Large ») [16].

Résidus industriels :

Comparés aux minéraux naturels, les résidus industriels tels que les laitiers d'aciérie ou les cendres volantes sont disponibles en quantités bien plus faibles. Ils font partie d'une catégorie à part, car ils présentent aussi des compositions, en métaux notamment, et des réactivités généralement bien supérieures à celles des matériaux naturels. Ces matériaux ne sont pas considérés dans cette étude. Le lecteur intéressé est invité à consulter les articles de Huijgen [17, 18] sur le sujet.

I.1.2.2. Les carbonates produits : nature et stabilité.

En vue d'effectuer un stockage du CO_2 sur le long terme, principal atout de la minéralisation, il faut s'assurer de la stabilité des carbonates produits. Beaucoup d'auteurs abordent ce sujet et caractérisent leurs produits de carbonatation. La principale expérience menée est généralement une analyse thermogravimétrique (ATG) pour déterminer la température à laquelle le CO_2 sera séparé du carbonate. Teir a consacré dans sa thèse [19] un chapitre entier à la démonstration de la stabilité des différentes formes de carbonates produits. Il souligne le fait que les carbonates de magnésium (et de calcium) sont stables en température jusqu'à 300°C et leur dissolution ne se produit que dans des conditions fortement acides.

La solubilité dans l'eau donne une information complémentaire sur la stabilité réelle des carbonates, qui peuvent être soumis aux intempéries ou infiltrations d'eau. Ainsi, comme indiqué au paragraphe I.1.2.1., les métaux alcalins ne sont pas utilisés dans les procédés de minéralisation car leurs carbonates, bien que plus stables thermodynamiquement, sont très solubles dans l'eau par rapport aux carbonates des alcalino-terreux (Tableau I.3) :

Solubilité dans l'eau des carbonates de métaux alcalins (solubilité élevée)		Solubilité dans l'eau des carbonates de métaux alcalino-terreux (solubilité très faible)	
Li_2CO_3 13	g/l (à 20°C)	$MgCO_3$	0,1 g/l (à 25°C)
Na_2CO_3	300 g/l (à20°C)	$CaCO_3$	0,015 g/l (à 25°C)
K_2CO_3 1,12	kg/l (à 20°C)	$SrCO_3$	0,11 g/l (à 25°C)
Cs_2CO_3	2,6 kg/l (à 20°C)	$BaCO_3$	0,02 g/l (à 20°C)

Tableau I.3 - Comparaison des solubilités des carbonates alcalins et alcalino-terreux [20].

Le stockage du CO_2 sous forme de carbonates alcalins n'est donc pas pérenne, puisque ces derniers seraient trop facilement lessivés.

A noter aussi que dans un procédé en voie aqueuse, la précipitation de ces carbonates alcalins ne pourrait s'envisager qu'après avoir évaporé une grande partie de l'eau, ce qui implique une consommation énergétique supplémentaire, en plus d'un stockage à l'abri de l'eau.

Au contraire, les très faibles solubilités des carbonates de Ca et Mg viennent conforter leur sélection pour le stockage à long terme de CO_2.

I.1.2.3. Les différentes voies de minéralisation

I.1.2.3.1. Comparaison des voies sèche et aqueuse

Il est important de dresser un panorama des techniques existantes de carbonatation minérale, comme cela a été réalisé dans les revues de littérature citées au-dessus. Le schéma de synthèse suivant est proposé dans la revue de Sipilä et coll. [10]. Il distingue carbonatation directe (en une étape) et indirecte, en voie sèche (gaz) et en voie liquide aqueuse :

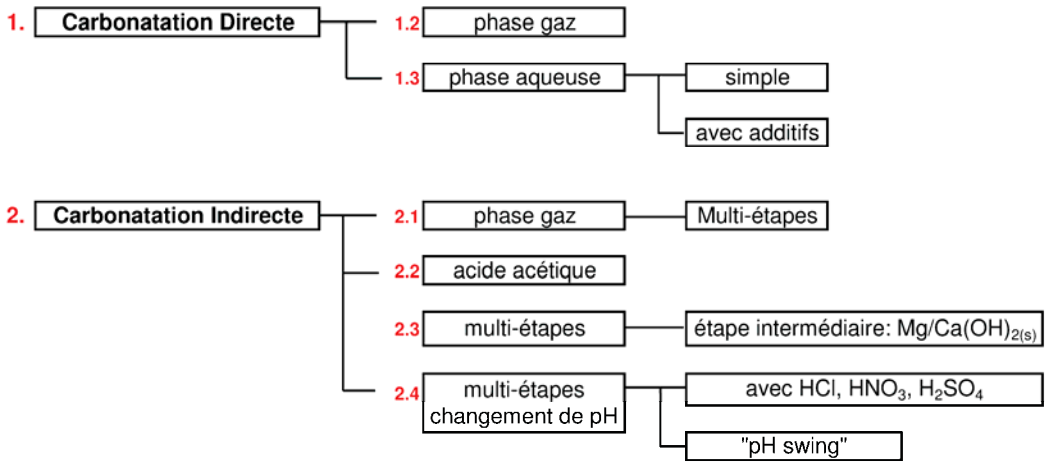


Figure I.11 – Les différentes routes de carbonatation, d'après Sipilä et coll. [10].

Quelques informations supplémentaires sont fournies dans le Tableau I.4 et les paragraphes qui suivent, mais nous renverrons le lecteur à l'annexe I pour le détail des différents procédés et leur comparaison énergétique (cf. note ci-dessous).

> Note explicative : Au début de la thèse, des fiches comparatives des différents procédés de carbonatation minérale décrits dans la littérature ont été réalisées afin de les comparer entre eux. Ces fiches sont disponibles en annexe I de la thèse et présentent le principe général de chaque procédé. Les procédés répertoriés sont plus ou moins matures et parfois un bilan énergétique y est associé. Toutefois, les résultats de la littérature ne sont souvent pas directement comparables entre eux, car ils ne sont pas donnés dans les mêmes unités ou n'incluent pas les mêmes pénalités. C'est pourquoi un tableau comparatif a dû être réalisé, qui inclut l'ensemble des pénalités énergétiques associées à chaque procédé évalué (exprimées en % d'énergie nécessaire à la carbonatation par rapport à la quantité d'énergie produite) sur la base d'un même cas de référence (pour une centrale électrique émettant 1 Mt-CO_2 par an). Ce tableau est aussi disponible en annexe I.

Tableau I.4 – Types de procédés pour la carbonatation minérale.

	Carbonatation voie « sèche » (gaz/solide)		
	1 étape		**Multi-étapes séparées**
Détails	directe (applications à des matériaux spécifiques, tels que des cendres d'incinérateur…)	directe sur chrysotile, avec ou sans humidité dans la phase gaz	1 – extraction solide/solide de Mg par le sulfate d'ammonium 2 – recyclage et production de $Mg(OH)_2$ 3 – carbonatation gaz/solide
Références	Zevenhoven et coll. [21, 22] Reddy et Argyle [23]	Larachi et coll. [24]	Fagerlund et Zevenhoven [25]
Intérêt et fiabilité	+	+	+++

	Carbonatation voie « aqueuse » (systèmes triphasiques gaz/liquide/solide)					
	1 étape		**Multi-étapes séparées**			
Détails	sans additif ou additifs inorganiques ($NaCl$, $NaHCO_3$)	additifs organiques accélérant la dissolution (agents complexants)	1 – extraction de Ca par l'acide acétique 2 – recyclage de l'acide après précipitation des carbonates	1 - dissolution de Mg par HCl ou H_2SO_4 2 – précipitation des carbonates en milieu basique par ajout d'une base	1 - Extraction de Mg par HCl 2 –$Mg(OH)_2$ produit par régénération de HCl 3- carbonatation de $Mg(OH)_2$	procédé « pH swing »
Références	O'Connor et coll. [26] Gerdermann et coll.[27] Chen et coll. [28]	Krevor [29-31], Park [32], Golubev et Pokrovsky [33], Olsen et Rimstidt [34], Prigiobbe et Mazzotti [35]	Kakizawa et coll. [36]	Teir [37], Hänchen [38]	Kohlmann et coll. [39]	Park et coll. [29, 40, 41]
Intérêt et fiabilité	++	+++	-	-	-	+

I.1.2.3.2. Voie « sèche » (gaz/solide)

La carbonatation gaz/solide directe a été principalement appliquée à des résidus miniers ou industriels, tels que des cendres volantes [23] ou la chrysotile [24]. Outre le fait de travailler sur des matériaux faiblement abondants, les principaux inconvénients de cette voie sont l'obtention de faibles taux de conversion à des températures élevées (300-500°C). On notera toutefois que ces derniers sont très variables selon l'humidité présente : Larachi et coll. [24] ont ainsi montré qu'à de faibles pressions de CO_2 (20-67 % molaire à pression atmosphérique), la conversion de la chrysotile pouvait varier entre 0,1 at.% et 2,5 at.% à 375°C selon que l'on utilise un gaz sec ou contenant jusqu'à 10% molaire d'eau. La présence d'eau est donc nécessaire à la carbonatation directe. De plus, les cinétiques de réaction étant bien plus rapides en voie aqueuse, nécessitant donc des températures plus faibles (plus favorables à la thermodynamique), la majorité des études se sont plutôt tournées vers la voie aqueuse.

Toutefois, certains travaux récents explorent la voie de carbonatation gaz/solide indirecte, qui passe par la formation de $Mg(OH)_2$ selon le schéma réactionnel suivant :

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4(s) \longrightarrow 3MgO(s) + 2SiO_2(s) + 2H_2O \qquad (I.4)$$

$$MgO(s) + H_2O \longleftrightarrow Mg(OH)_2(s) \qquad (I.5)$$

$$Mg(OH)_2(s) + CO_2 \longleftrightarrow MgCO_3(s) + H_2O \qquad (I.6)$$

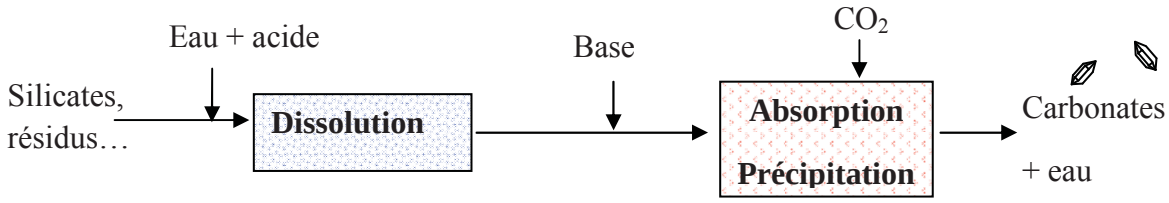
Ainsi le procédé multi-étapes proposé par Fagerlund et Zevenhoven [25] fait partie des plus intéressants d'un point de vue énergétique, mais il implique une étape de formation de l'hydroxyde selon une réaction solide/solide des silicates avec le sulfate d'ammonium, dont la faisabilité industrielle reste encore à démontrer.

Pour conclure, les synthèses de la littérature et les conférences sur le sujet (ACEME, GHGT) s'accordent pour considérer que **la voie la plus prometteuse pour le stockage du CO_2 par carbonatation minérale de matériaux abondants (tels que les silicates magnésiens) est la voie aqueuse.**

La voie aqueuse est donc la voie des études actuelles. Les cinétiques obtenues sont plus rapides et les conditions optimales de température sont plus modérées que la voie « sèche » : 70-180°C (contre 300-500°C). On peut distinguer deux voies principales pour la carbonatation en phase aqueuse, qui sont détaillées dans les paragraphes suivants.

I.1.2.3.3. Voie aqueuse en 2 étapes, avec changement de pH

La voie aqueuse consiste à extraire le magnésium (ou le calcium) de la matrice silicate sous la forme d'ions Mg^{2+} (ou Ca^{2+}) en phase aqueuse, afin de les faire réagir ensuite avec le dioxyde de carbone dissout sous forme d'ions bicarbonate HCO_3^-. La voie privilégiée pour la dissolution des silicates est la voie fortement acide car la serpentine et l'olivine sont solubles dans des solutions de pH acide à neutre (cf. §I.1.3.1.1) et surtout leur vitesse de dissolution est d'ordre positif par rapport à la concentration en protons (cf. § I.1.3.1.3). Par contre, la précipitation du carbonate nécessite un pH bien plus élevé (voir § I.1.3.3), et donc la neutralisation de l'acide résiduel. Le procédé peut alors être schématisé comme suit :



Teir et coll. [19, 37] ont étudié les mécanismes et cinétiques de dissolution des silicates magnésiens en présence de différents acides forts (HCl, H_2SO_4 et HNO_3) concentrés (2 M). Dans ces conditions, ils ont obtenu une dissolution totale de serpentine en 2h à 70°C (dans HCl), ce qui est particulièrement remarquable. Toutefois, les calculs énergétiques de ce procédé en 2 étapes, qui implique une neutralisation intermédiaire, conduisent à une pénalité énergétique très élevée si l'on inclut la régénération de ses acides et bases utilisés, par électrolyse par exemple comme proposée par les auteurs (cf. Annexe I - Fiche 5.2).

Park et coll. ont étudié (et breveté) un procédé dit " pH swing " [13, 29, 40, 41], au cours duquel un changement de pH progressif par paliers - de 2 à 9,5 - permet d'obtenir la séparation graduelle des différents produits de la dissolution (silice, oxydes de fer etc…) et enfin des carbonates au dernier palier. Toutefois aucun calcul énergétique n'a été réalisé et ce procédé n'a pas pu être intégré à notre tableau comparatif. La question de la régénération des acides et des bases est là aussi un verrou du procédé.

Un autre procédé de carbonatation multi-étapes a été proposé par Kohlmann et coll. [39] consistant en une dissolution dans un acide fort HCl. L'étape de régénération de cet acide, réalisée à 260°C, est basée ici sur l'évaporation de HCl de la solution acide issue de l'étape dissolution et concentrée en $MgCl_{2(aq)}$, et présente l'avantage de produire $Mg(OH)_2$ qui est

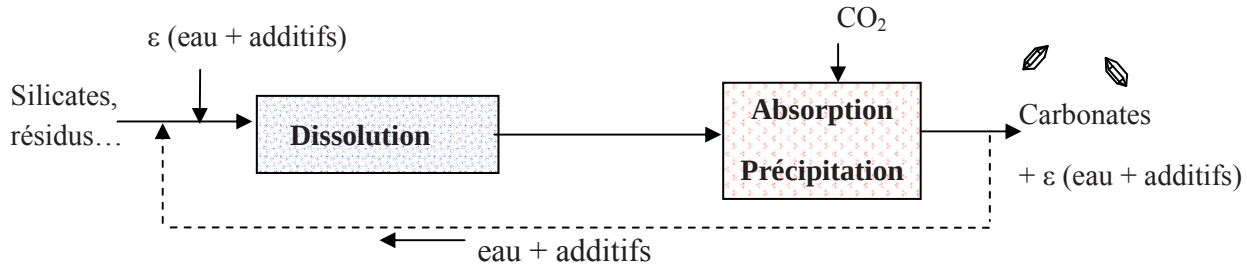
facilement carbonatable (selon une réaction exothermique). Cependant, la régénération de l'acide s'avère encore une fois trop pénalisante (400 MWth par jour) (cf. Annexe I - Fiche 4).

Au final, aucun des procédés en voie aqueuse avec changement de pH n'apparaît viable.

I.1.2.3.4. Voie aqueuse « faiblement acide », avec additifs

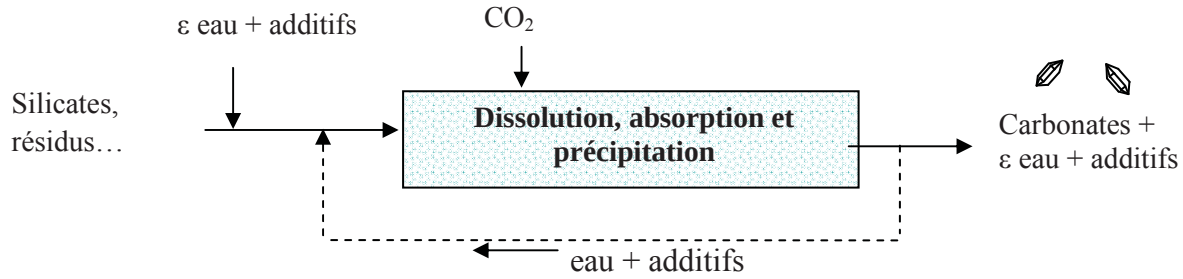
Afin de ne pas être contraint par l'ajout d'acide fort dans le procédé (qu'il faut ensuite neutraliser pour effectuer la précipitation), il faut donc trouver les conditions permettant d'accélérer la dissolution à pH plus élevé.

Le concept (idéalisé) du procédé avec additifs peut être représenté comme suit :



Les avantages de cette voie sont les suivants :

- il n'y a aucune consommation d'acide fort ou de base (qui étaient des consommables dans la voie précédente), et on utilise des additifs théoriquement recyclables ;
- les étapes d'absorption, de dissolution et de précipitation peuvent être réalisées simultanément dans le même contacteur, le CO_2 apportant alors l'acidité nécessaire à la dissolution des silicates.



La faisabilité de ce concept repose donc sur le fait qu'il existe des conditions de pH dans lesquelles la dissolution des silicates et la précipitation des carbonates peuvent coexister (voir

détails sur les solubilités des silicates et carbonates des sections I.1.3.1.1 et I.1.3.3 respectivement).

La carbonatation directe en voie aqueuse a fait l'objet de nombreuses études par différentes équipes de recherches à travers le monde, en particulier le National Energy Technology Laboratory (NETL) [26-28], l'Arizona State University (ASU) [11, 42-46] et l'Université de Colombia [30-32].

Dans les années 90, les chercheurs du NETL ont ouvert la voie de la carbonatation directe des silicates de magnésium en voie aqueuse avec additifs, plus précisément en utilisant une solution composée de 0,64 M de $NaHCO_3$ et 1 M de NaCl [26]. Dans un premier temps, ils ont cherché à optimiser les rendements de carbonatation et à quantifier les coûts du procédé global. A partir de ce système, les auteurs ont étudié les paramètres clés du procédé (la concentration de la suspension étant fixée à 15% massique) [26, 27] : type de minerai (olivine, serpentines : antigorite et lizardite), taille de particules (obtenue par broyage), prétraitement thermique des silicates hydroxylés de type serpentine (visant à augmenter la réactivité par déshydroxylation, i.e. perte de l'eau structurelle), concentration d'additifs ($NaHCO_3$/NaCl), temps de réaction, pression partielle de CO_2 et température. Ils ont ainsi identifié les conditions permettant d'obtenir le meilleur taux de carbonatation en 1 heure : température entre 155 et 180°C, pression de CO_2 entre 115 et 150 bar, particules de taille inférieure à 75 microns (sans toutefois préciser la granulométrie réelle). Dans ces conditions, en réacteur agité, ils ont obtenu pour une serpentine déshydroxylée (traitée thermiquement à 650°C pendant 2h) une conversion de 50% en 1 heure et de 65% en 12 heures, ainsi qu'un rendement de 80% en 6 heures pour leur olivine [27]. Ils ont montré par DRX que la magnésite est bien l'espèce dominante parmi les produits de la réaction, ce qui a confirmé la possibilité d'opérer la dissolution des silicates de magnésium et la précipitation des carbonates en une seule étape.

Le rôle de ces additifs inorganiques a été ensuite étudié plus en détail par Chen et coll. [28]. Sous une pression de CO_2 de 150 atm, l'ajout de 0,64 M de bicarbonate de sodium permet d'augmenter la concentration d'ions carbonate en solution par un facteur 10^5 par rapport à l'eau. Cela réduit donc fortement la concentration de Mg nécessaire pour atteindre la saturation de la magnésite. En outre, à cette pression élevée de CO_2, le tampon bicarbonate maintient un pH plus alcalin (5,4 contre 2,8 avec l'eau distillée seulement), ce qui favorise également la précipitation de magnésite. Le sel NaCl est ajouté pour abaisser l'activité des ions en solution (comme Mg^{2+}), ce qui améliore encore la dissolution des silicates de Mg.

McKelvy et coll. [46] ont complété ces résultats en testant différents sels inorganiques ($AHCO_3$ et ACl où A = Li, Na, K) à différentes concentrations dans le but d'améliorer la conversion de l'olivine. Malgré ces rendements intéressants, le recours à des pressions et températures aussi élevées, en plus du prétraitement thermique et du broyage fin des silicates de magnésium, constitue une solution encore trop coûteuse en énergie (cf. Annexe I – Fiche 2).

Un travail approfondi réalisé par Huijgen et coll. [18, 47-49] sur la carbonatation directe en voie aqueuse a montré sa faisabilité sur des matériaux calciques tels que wollastonite et laitiers d'aciérie (très riches en calcium) à 200°C et 20 bar de CO_2, en l'absence d'additif. Le détail du procédé, ainsi que le calcul des pénalités énergétiques sont donnés dans la Fiche 1 de l'Annexe I. Ces calculs ont été réalisés à titre de comparaison, car on s'intéresse ici au cas du magnésium et les réactivités des matériaux magnésiens et calciques sont bien différentes.

Dans une démarche logique d'optimisation pour réduire ces pénalités énergétiques, une équipe de l'Université de Columbia a étudié d'autres types d'additifs, en vue d'obtenir des rendements comparables mais avec des particules plus grossières, sans prétraitement thermique, à des pressions et températures moindres. L'étape de dissolution étant généralement décrite comme l'étape limitante du procédé de carbonatation dans les conditions de pH proches de la neutralité, Krevor et Lackner [30, 31] ont concentré leurs efforts sur l'étude d'agents complexants consistant en des sels organiques pour accélérer la dissolution d'une serpentine (antigorite). Ils ont choisi d'opérer à une température de 120°C, une pression de CO_2 de 20 bar, et une concentration en solide de 3 g/l (i.e. en système dilué, pour n'étudier a priori que la cinétique de la dissolution) avec des particules broyées inférieures à 75 µm. Bien que l'objectif initial des auteurs était le traitement de particules plus grossières afin d'éviter des coûts importants de broyage, la taille de particule utilisée est finalement similaire à celles des études précédentes. En suivant l'évolution de la concentration de magnésium dans la solution pendant la réaction, ils ont montré que les ligands organiques de type citrate, oxalate et EDTA conduisent à des taux de dissolution nettement plus élevés que ceux observés dans les études précédentes avec des sels inorganiques. Par contre, l'acétate de sodium a quant à lui un effet très faible en comparaison. Ce résultat est cohérent avec les conclusions de Olsen et Rimstidt [34] qui ont montré que les ligands organiques polyacides sont bien plus efficaces que les monoacides sur la dissolution des silicates de magnésium. Après 24 heures, les auteurs ont retrouvé en solution 70% du Mg contenu initialement dans le minerai lors d'une réaction avec une solution de 0,1 M de $Na_2C_2O_4$ (oxalate), 0,1 M de

$Na_3C_6H_5O_7$ (citrate) ou 0,1 M de $Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8$ (EDTA). En augmentant la concentration de citrate à 0,5 M, ils ont même atteint un rendement de dissolution du magnésium de plus de 90%. Globalement, leurs résultats ont prouvé l'efficacité des sels organiques polyacides sur la cinétique de dissolution des silicates de magnésium. Ils ont également montré que l'efficacité des additifs est liée à leur concentration.

I.1.3. Les mécanismes réactionnels de la voie aqueuse

Dans l'ensemble des études présentées ci-dessus, un intérêt particulier a été porté à la compréhension des mécanismes réactionnels de dissolution et de précipitation en vue d'une optimisation globale du procédé. Afin de mettre en évidence les verrous liés à la carbonatation minérale en voie aqueuse directe, le paragraphe suivant décrit les différents mécanismes mis en jeu dans ce procédé.

I.1.3.1. Lixiviation

Généralement considérée comme l'étape limitante du procédé, la dissolution des silicates a fait l'objet de toutes les attentions, pour diverses gammes de pH, températures, concentrations d'acide ou d'autres additifs. Les réactions de dissolution de l'olivine et de la serpentine s'écrivent respectivement :

$$Mg_2SiO_4 + 4H^+ \leftrightarrow 2Mg^{2+} + 2H_2O + SiO_2 \quad \text{(I.7)}$$

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \leftrightarrow 3Mg^{2+} + 5H_2O + 2SiO_2 \quad \text{(I.8)}$$

I.1.3.1.1. Solubilité des silicates

La Figure I.12 présente le diagramme de solubilité de la forstérite en fonction du pH et de l'activité des ions Mg^{2+}, montrant que la dissolution de la roche est totale à pH inférieur à 6. Le même diagramme est reporté en Annexe II pour l'antigorite.

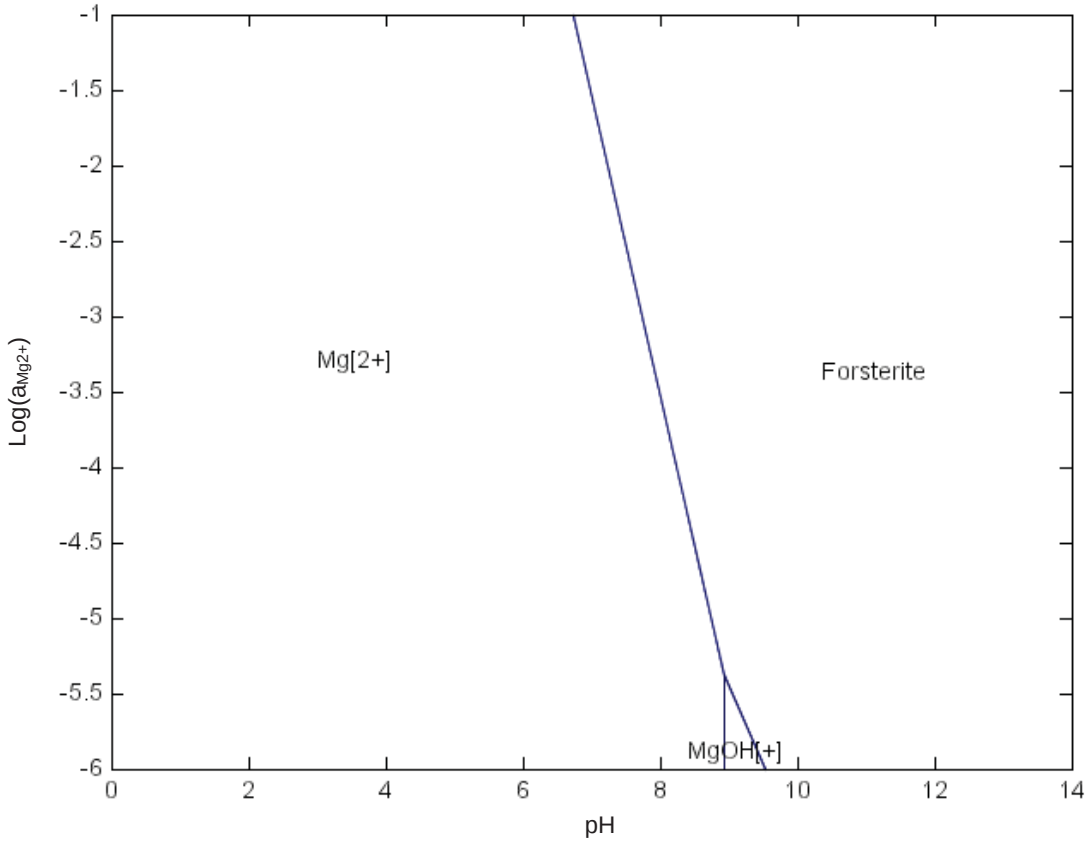


Figure I.12 – Diagramme de prédominance de la forstérite en fonction du pH et de l'activité des ions Mg^{2+}, à 120°C et pour une activité de $SiO_{2(aq)}$ fixée à 10^{-4} (diagramme réalisé avec le logiciel de spéciation géochimique CHESS).

I.1.3.1.2. Mécanismes de lixiviation

Mécanismes généraux de lixiviation de particules :

Des modèles simplifiés peuvent être utilisés pour représenter la dissolution de particules non poreuses, selon une réaction irréversible de type :

$$A\ (\text{fluide}) + \nu\ B\ (\text{solide}) \rightarrow P\ (\text{fluides, solides}) \qquad (I.9)$$

comme par exemple les modèles de cœur ou de grain rétrécissant [37]. On considère ici que la concentration du réactif A est constante et uniforme dans la masse fluide et on néglige les gradients (et variations) de température.

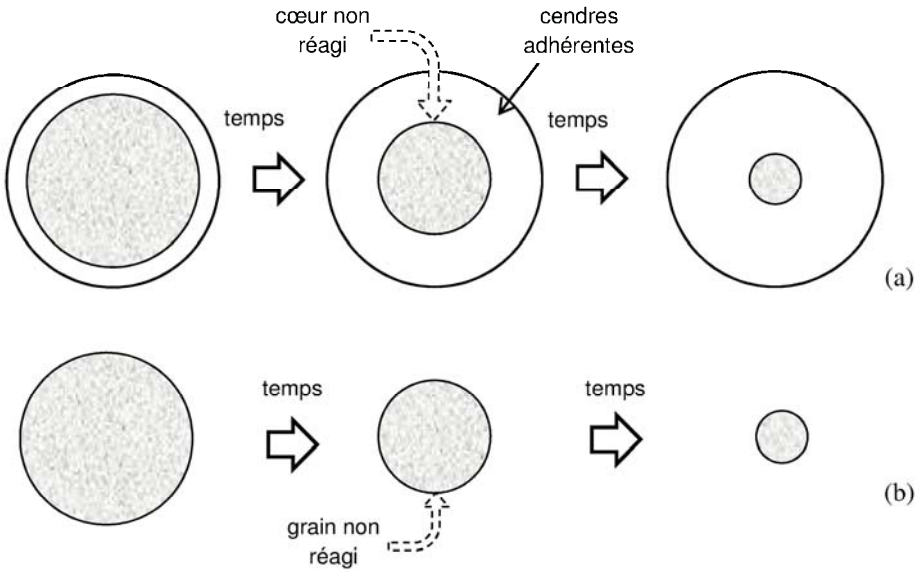


Figure I.13 - Schéma de réaction de particule à cœur (a) et grain (b) rétrécissant, selon Levenspiel [50].

- *Cœur rétrécissant (pour une particule de taille constante)*

Initialement, la réaction de dissolution a lieu à la surface extérieure de la particule, le solide réactif étant non poreux. Au fur et à mesure que la réaction avance, il y a formation d'une couche poreuse de produit solide (ou cendres) qui reste attachée au réactif initial et la réaction se produit à l'interface entre le cœur réactif et cette couche poreuse. On suppose généralement que la taille des particules reste inchangée au cours de la dissolution. Il s'agit ici d'un cas limite du problème, puisque dans nombre de situations réelles, la couche de cendres n'est pas uniforme, tant au niveau de la manière dont elle couvre les particules réactives, que de ses propriétés intrinsèques (porosité, diffusivité) voire de son origine. En effet, la situation où une couche de produits issus de la dissolution précipiterait à la surface des particules réactives, donnant ainsi l'illusion d'une couche de cendres laissées derrière par dissolution, est aussi possible. Il existe donc une grande variété de situations plus ou moins complexes qui se rapprochent du cas idéal de la particule à cœur rétrécissant.

Le réactif fluide A (H^+ dans le cas de la dissolution des silicates) doit vaincre deux résistances en série pour atteindre la surface du noyau réactif :

- la résistance diffusionnelle dans le film liquide autour de la particule,
- la résistance diffusionnelle dans la couche poreuse de cendres.

Selon l'importance de l'une ou l'autre de ces résistances par rapport à la réaction chimique de surface, la progression du front de réaction peut être régie par les équations suivantes dans le cas d'une particule sphérique :

Phénomène limitant	Expression du taux de conversion du solide X_B au cours du temps	$t_{0,x}$
Diffusion dans la couche de cendres	$\frac{t}{t_{0,di}} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	$t_{0,di} = \frac{C_{B0} R_0^2}{6 \nu D_{eA} C_{Af}}$
Réaction chimique	$\frac{t}{t_{0,rc}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	$t_{0,rc} = \frac{C_{B0} R_0}{\nu k_r C_{Af}^n}$
Diffusion dans le film externe	$\frac{t}{t_{0,te}} = X_B$	$t_{0,te} = \frac{C_{B0} R_0}{3 \nu k_{fA} C_{Af}}$

Tableau I.5 - Équations du modèle de particule à cœur rétrécissant pour une particule sphérique, selon le phénomène limitant.

avec $X_B = 1 - \left(\frac{R_c}{R_0}\right)^3$ où R_c = rayon du cœur et R_0 = rayon initial, et $t_{0,x}$ le temps de consommation totale de B pour chacun des modèles considérés, C_{B0} la concentration molaire initiale de solide réactif, C_{Af} la concentration de réactif A au sein du fluide, D_{eA} la diffusivité effective de A dans la couche de cendres, k_r la constante de vitesse de la réaction chimique (rapportée à l'unité de surface du cœur), n l'ordre de la réaction par rapport au réactif fluide, k_{fA} le coefficient de transfert externe.

Ce mécanisme n'est pertinent que si la couche déposée (silice ou carbonate pour le procédé global) est poreuse, puisqu'il fait intervenir la concentration du réactif A en phase fluide uniquement. Ce modèle implique aussi que la porosité de la couche reste constante et il n'est donc pas adapté à la description du phénomène de passivation.

- *Grain rétrécissant*

S'il n'y a pas de produit solide ou si celui-ci est éliminé au cours de la réaction, la taille des particules diminue durant la dissolution. La réaction a toujours lieu à la surface de la particule, et il n'y a plus que deux régimes limites possibles :

Phénomène limitant	Expression du taux de conversion du solide X_B au cours du temps
Réaction chimique	$\frac{t}{t_{0,rc}} = 1-(1-X_B)^{1/3}$
Diffusion dans le film externe	Régime de Stokes $\frac{t}{(t_{0,te})_s} = 1-(1-X_B)^{2/3}$ Régime turbulent $\frac{t}{(t_{0,te})_t} = 1-(1-X_B)^{1/2}$

Tableau I.6 - Équations du modèle de grain rétrécissant pour une particule sphérique, selon le phénomène limitant.

On note alors que l'expression du taux de conversion en régime chimique est identique pour les modèles de cœur et grain rétrécissant.

Application à la dissolution de silicates :

Les deux mécanismes décris ci-dessus ont été utilisés pour modéliser la dissolution des silicates magnésiens, selon les conditions opératoires appliquées.

Après avoir comparé les différents modèles entre eux, Teir et coll. [37] ont conclu que la dissolution de particules de serpentine (20 g/l) en présence d'acide fort et concentré (HCl, H_2SO_4 ou HNO_3 à 2 M) obéissait à un modèle de type cœur rétrécissant contrôlé par la diffusion à travers une couche de silice. Ils ont en effet observé que le silicium restait sur la particule sous forme de silice, alors que le magnésium était dissous de façon sélective (dissolution totale).

En présence de sels inorganiques, l'analyse au microscope électronique des surfaces réactionnelles au cours de la carbonatation de l' olivine a aussi montré la présence d'une couche de silice autour de particules de minerais [42, 43, 45, 51].

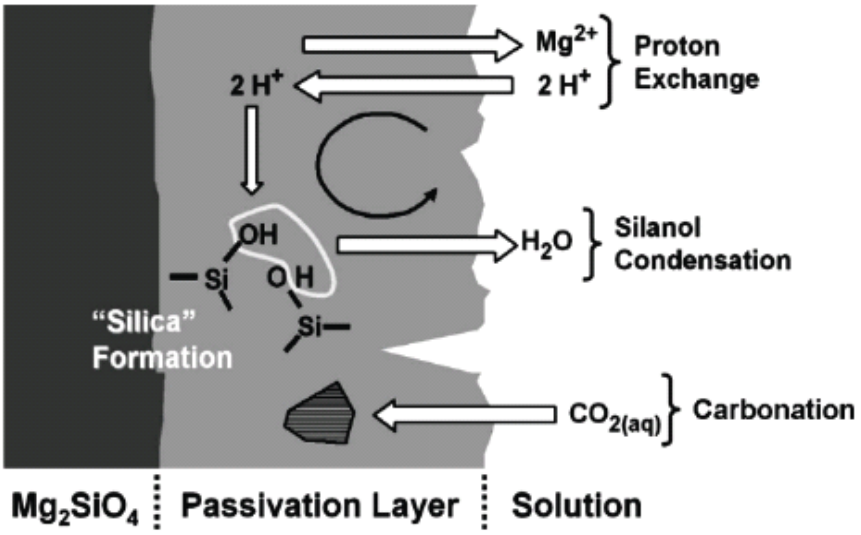


Figure I.14 - Schéma de formation de la couche de silice, d'après Chizmeshya et coll. [51].

Cependant il apparaît que cette couche de silice formée par polymérisation est imperméable et agit donc comme une véritable couche de passivation, bloquant le transfert des protons. Un mécanisme de type cœur rétrécissant n'est donc pas adapté pour décrire ce phénomène.

En présence de ligands organiques tels que le citrate, un modèle de dissolution contrôlé par la réaction chimique en surface a été utilisé par Krevor et Lackner [30, 31] pour décrire l'extraction du magnésium de la serpentine. Les auteurs ont observé la congruence stœchiométrique de dissolution du silicium et du magnésium jusqu'à ce que la concentration de silicium atteigne environ 90 ppm en solution (équivalent à un rendement de dissolution de 60% dans leurs conditions). Après ce point, la concentration de silicium aqueuse diminue et se stabilise à un niveau dicté par la solubilité de la silice dans les conditions utilisées. Cependant aucun frein lié à une éventuelle diffusion à travers la silice n'est observé.

L'utilisation d'additifs et les conditions opératoires ont donc une influence sur la formation et la nature de la couche de silice, et il sera donc important par la suite de caractériser cette couche afin d'identifier les mécanismes de dissolution mis en jeu.

I.1.3.1.3. Cinétiques de réaction de surface

- ***Cinétiques de dissolution sans additif***

Dans la plupart des études, la cinétique de la réaction de surface a été optimisée à partir de taux d'extraction mesurés lors d'expériences avec une alimentation continue de liquide (en

flux ouvert), pour éviter d'atteindre la saturation de la silice (ou d'autres sous-produits), et ainsi s'affranchir de toute couche de diffusion (ou de passivation) éventuelle.

La dissolution des silicates est le résultat de l'action d'un réactif (proton) venant réagir avec le magnésium à la surface du silicate, résultant en un affaiblissement des liaisons atomiques avec les autres atomes du solide et une lixiviation du magnésium en solution. Une loi générale de la vitesse de dissolution des silicates peut être exprimée comme suit [52]:

$$r = A X_{H^+_{ads}}^{n_{H^+_{ads}}} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) g(I) \prod_{i=1}^{n} X_{i,ads}^{n_i} f(\Delta G_r) \qquad \text{(I.10)}$$

avec r la vitesse surfacique de réaction, A la constante pré-exponentielle, E_a l'énergie d'activation de la réaction de dissolution, $X_{i,ads}$ la concentration du réactif adsorbé en surface, g et f des fonctions décrivant respectivement la dépendance à la force ionique I et à l'enthalpie libre ΔG_r.

Dans le cas de la dissolution avec le proton uniquement (en eau sans additif), cette équation peut être simplifiée, notamment l'effet de la force ionique peut être négligé. Dans le cas où le solide est dilué, et donc où la réaction s'effectue loin de l'équilibre, on peut aussi éliminer l'effet de l'écart à l'équilibre de solubilité. De plus, les études cinétiques de la dissolution corrèlent la vitesse de réaction à l'activité des protons en solution, plus facile à mesurer, généralement sous la forme d'une loi puissance. L'expression de vitesse de l'équation (I.10) peut donc être simplifiée sous la forme suivante :

$$r_{H^+} = A a_{H^+}^{n} e^{\frac{-E_a}{RT}} \qquad \text{(I.11)}$$

Concernant la dissolution des silicates magnésiens, les vitesses de dissolution en fonction du pH et de la présence ou non de CO_2 ont fait l'objet d'études particulières. Compte-tenu de la diversité des silicates et de leur composition, on différenciera ici uniquement le cas de l'olivine et de la serpentine.

Pour ce qui est de l'olivine [38, 53-56], les études ont montré que la vitesse de dissolution est d'ordre 0,5 par rapport à l'activité des protons. Les paramètres de l'équation (I.11) ont été estimés à : A = 854 mol.m^{-2}.s^{-1}, n = 0,46, E_a = 52,9 kJ.mol^{-1} [38]. Toutefois, Prigiobbe et coll. [56] ont obtenu des valeurs légèrement différentes en présence de CO_2 : A = 2640 mol.m^{-2}.s^{-1}, n = 0,52.

Concernant la serpentine, les études cinétiques [37, 57] ont conclu à un ordre compris entre 0,24 et 0,3 pour l'activité des protons. Les paramètres de l'équation (I.11) sont les suivants : A = 280 mol. $m^{-2}.s^{-1}$, n = 0,24 ou 0,3 et E_a = 70 $kJ.mol^{-1}$. En comparaison avec l'olivine, la dépendance au pH est moins forte, la constante pré-exponentielle plus faible et l'énergie d'activation plus élevée. On peut donc conclure à une vitesse de dissolution plus lente pour la serpentine que pour l'olivine, en accord avec les résultats de la littérature.

- ***Cinétiques de dissolution avec additifs organiques***

Les interactions entre un certain nombre de ligands organiques et les silicates de magnésium ont reçu beaucoup d'attention dans la littérature du domaine géochimique [34, 38, 53, 58], car c'est un mécanisme de vieillissement naturel des silicates, dont l'effet est majeur à l'échelle géologique. En effet, un certain nombre d'acides organiques sont présents dans les sols (jusqu'à 0,001 M), provenant d'origine végétale ou de la décomposition de matière organique [34], ce qui a motivé les études sur ce sujet. L'un des principaux additifs organiques polyacides connu pour son efficacité dans l'accélération de la dissolution des silicates est l'ion oxalate $C_2O_4^{2-}$. Olsen et Rimstidt [34] ont ainsi conclu que la lixiviation de la forstérite par les protons (dissociation de Mg-O-Si) est accélérée par l'ion oxalate. C'est un mécanisme purement de surface dans lequel l'ion oxalate vient se lier avec l'atome de Mg, ce qui affaiblit la liaison Mg-O plus efficacement que l'eau seule, augmentant de fait la cinétique de dissolution (Figure I.15). Les autres additifs polyacides tels que le citrate ou l'EDTA fonctionnent selon le même principe.

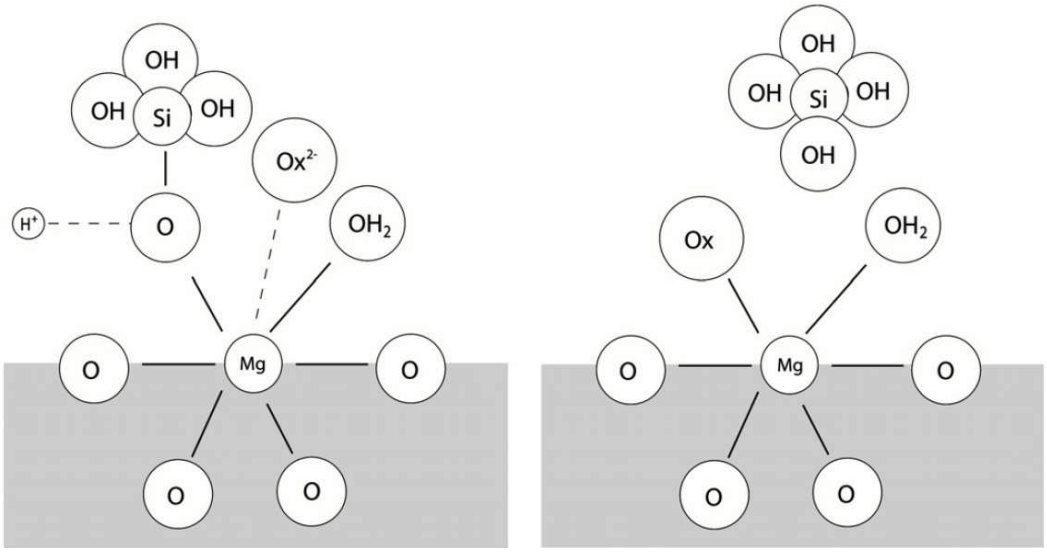


Figure I.15 – Mécanisme d'action de l'oxalate proposé par Olsen et Rimstidt [34]. *L'ion oxalate se lie avec l'atome de magnésium et affaiblit la charge électronique de la liaison Mg-O.*

Ces auteurs ont aussi montré que la concentration des ions oxalate est un paramètre clé, et ils ont modélisé la cinétique de dissolution de l'olivine accélérée par l'oxalate en ajoutant un terme à la loi de dissolution par le proton seul :

$$r = 10^{-7.03}\, a_{H^+}^{0.46} + 10^{-5.44}\, m_{ox}^{0.40}\, a_{H^+}^{0.47} \qquad \text{(I.12)}$$

avec r la vitesse de dissolution (par unité de surface, en $mol.m^{-2}.s^{-1}$), m_{ox} la concentration des ions oxalate, et a_{H+} l'activité du proton. Les paramètres de ce modèle ont été calculés à 25°C uniquement.

Prigiobbe et Mazzotti [35] ont utilisé quant à eux un modèle de complexation de surface basé sur l'isotherme de Langmuir pour décrire la dépendance de la vitesse de dissolution à l'activité de l'ion oxalate :

$$r = \left(\frac{r_{H+}}{1 + K_{H+}\, a_{H+}^{n}} \right) \left(\frac{1 + \beta K_x\, a_{ox}}{1 + K_x\, a_{ox}} \right) \qquad \text{(I.13)}$$

où r_{H+} est la vitesse de dissolution dans l'eau uniquement contrôlée par l'activité du proton selon l'équation (I.11). K_{H+} et K_x sont les constantes d'adsorption apparentes pour le proton et l'ion oxalate respectivement, a_{ox} est l'activité de l'ion oxalate et β est un paramètre cinétique prenant en compte l'effet du ligand. Les valeurs de β, K_x et K_{H+} obtenues à différentes températures sont répertoriées dans le Tableau I.7. La valeur de K_{H+} étant faible, le dénominateur du premier terme est proche de 1.

Température (°C)	β (-)	K_x (-)	K_{H+} (-)
25	11	970	0.2
90	41	35	0.2
120	71	10	0.2

Tableau I.7 – Paramètres de la vitesse de dissolution d'olivine accélérée par l'oxalate (équation I.13) en fonction de la température, selon Prigiobbe [59].

La Figure I.16 montre l'évolution de la vitesse de dissolution correspondante, en fonction de l'activité de l'ion oxalate en solution. On remarque pour la température de 120°C l'augmentation quasi-linéaire de la vitesse de dissolution par rapport à l'activité de l'ion oxalate en solution dans la gamme étudiée.

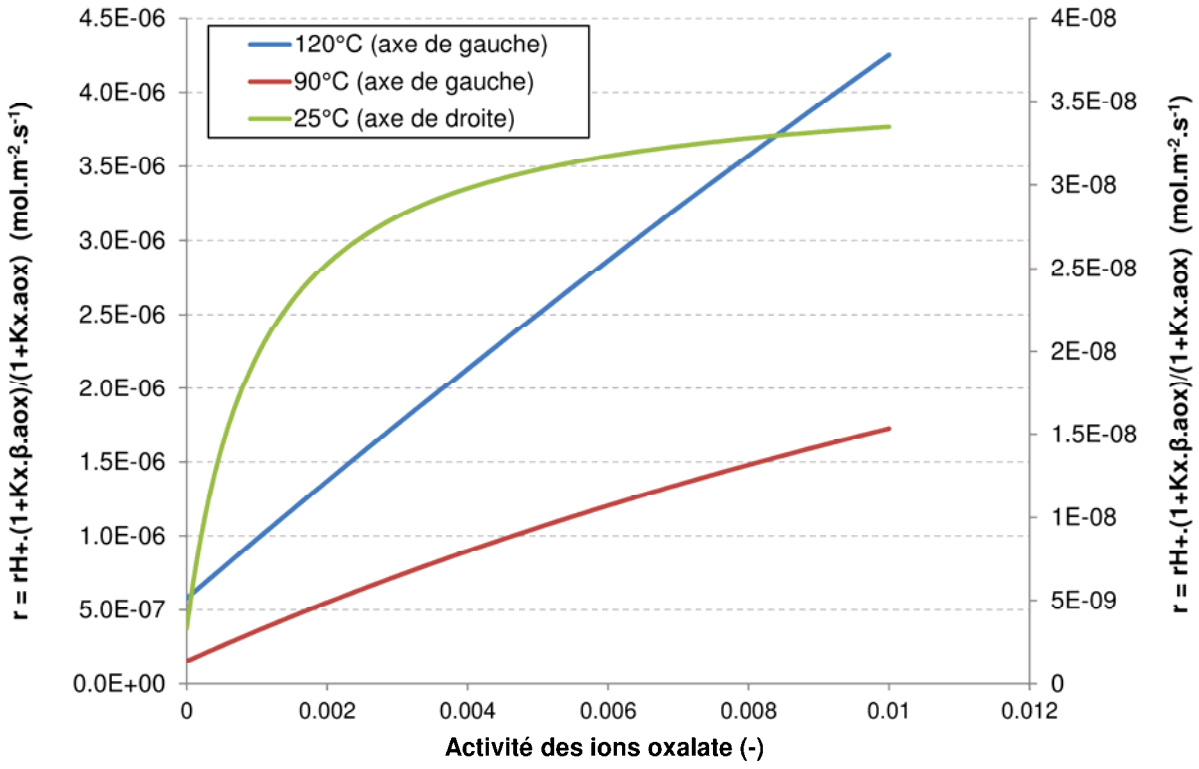


Figure I.16 – Évolution de la vitesse de dissolution d'olivine en fonction de l'activité de l'ion oxalate, d'après Prigiobbe et coll. [35]*, pour un pH de 5,06.*

I.1.3.2. Absorption du CO_2 et équilibres d'hydrolyse

Afin de former des carbonates en voie aqueuse, le CO_2 doit d'abord être dissous selon :

$$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(aq)} \tag{I.14}$$

En l'absence de réaction, le flux de transfert volumique d'un soluté gazeux D vers un liquide peut être décrit par le modèle du double film :

$$\Phi_D = N_D\, a = K_L\, a \left(C_D^* - C_{DL}\right) = k_L\, a \left(C_{Di} - C_{DL}\right) = k_G\, a \left(P_D - P_{Di}\right) \tag{I.15}$$

où N_D est le flux spécifique d'absorption de D par unité d'aire interfaciale, a l'aire interfaciale rapportée à l'unité de volume considéré (volume de réacteur ou de liquide), K_L le coefficient global de transfert gaz-liquide, C_D^*, C_{DL} et C_{Di} les concentrations de gaz dissous respectivement à saturation (en équilibre avec P_D), au sein du liquide et à l'interface (en équilibre avec P_{Di}), k_L et k_G les coefficients de transfert de matière respectivement côté liquide et côté gaz, P_D et P_{Di} les pressions partielles de D respectivement au sein du gaz et à l'interface.

Pour le cas des gaz purs ou peu solubles, K_La est peu différent de k_La.

Cependant ici le process us est plus compliqué, car l'absorption s'accompagne également de réactions du CO_2 en phase aqueuse pour donner l'acide carbonique (H_2CO_3), des ions bicarbonate (HCO_3^-) et carbonate (CO_3^{2-}) :

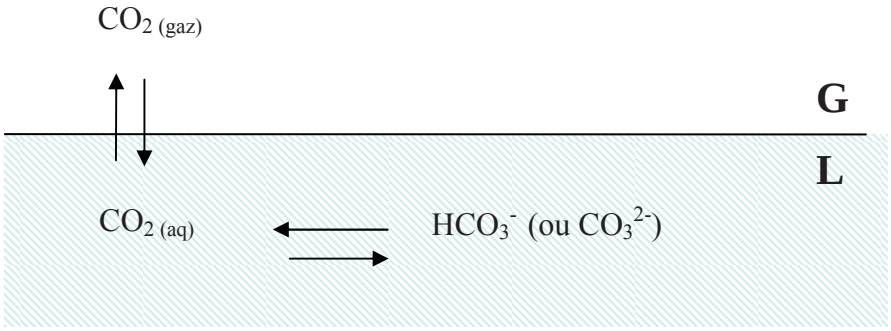


Figure I.17 - Schéma de dissolution du CO_2.

Ceci conduit généralement à une accélération du transfert du réactif gazeux et le flux spécifique d'absorption du réactif D s'écrit alors :

$$N_D = E \cdot k_L \left(C_{Di} - C_{DL} \right) \text{ avec } E \geq 1 \text{ le facteur d'accélération} \qquad \text{(I.16)}$$

Le facteur d'accélération E traduit l'effet accélérateur de la réaction chimique sur le transfert, et dépend du nombre de Hatta, défini par :

$$Ha = \delta_L \sqrt{\frac{r_{CO2\max}}{D_D C_{Di}}} \qquad \text{(I.17)}$$

avec r_{CO2max} la vitesse maximale de consommation du CO_2, D_D le coefficient de diffusion de D.

Les phénomènes physico-chimiques impliqués dans l'absorption du CO_2 sont donc :

- la pression partielle de CO_2 (si fumées : pression faible) : P_{CO2},
- la surface d'échange gaz-liquide : a,
- Le coefficient de transfert côté liquide (pour le gaz pur) : k_L,
- les réactions acido-basiques, décrites ci-dessous, qui peuvent accélérer le flux de transfert, de même que la réaction de carbonatation pour le procédé couplé.

Equilibres acido-basiques du CO_2 en solution :

Les réactions du CO_2 en phase aqueuse sont les suivantes [60]:

$$CO_{2(aq)} + H_2O \overset{1}{\longleftrightarrow} H_2CO_{3(aq)} \quad \text{(I.18)}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \longleftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)} \qquad pK_1 = 6{,}38 \text{ à } 20°C \quad \text{(I.19)}$$

$$HCO^-_{3(aq)} \longleftrightarrow H^+ + CO^{2-}_{3(aq)} \qquad pK_2 = 10{,}38 \text{ à } 20°C \quad \text{(I.20)}$$

Avec les ions hydroxyles OH^- on a aussi :

$$CO_{2(aq)} + OH^- \overset{2}{\longleftrightarrow} HCO^-_3 \quad \text{(I.21)}$$

$$HCO^-_3 + OH^- \longleftrightarrow CO^{2-}_{3(aq)} + H_2O \quad \text{(I.22)}$$

Les réactions (I.19), (I.20) et (I.22) sont des réactions à l'équilibre thermodynamique et les différentes formes du CO_2 en solution ont des domaines de prédominance en fonction du pH, donc la cinétique est imposée par les réactions (I.18) et (I.21).

En présence d'additifs organiques ou inorganiques, il est nécessaire d'utiliser un code de spéciation pour calculer les différents équilibres très complexes en solution de toutes les espèces impliquées.

I.1.3.3. Précipitation des carbonates

La précipitation des carbonates est l'ultime étape de la minéralisation en voie aqueuse. Elle fait intervenir les ions magnésiums et les ions carbonate (ou bicarbonate) en solution et peut s'écrire :

$$Mg^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \rightarrow MgCO_{3(s)} \quad \text{(I.23)}$$

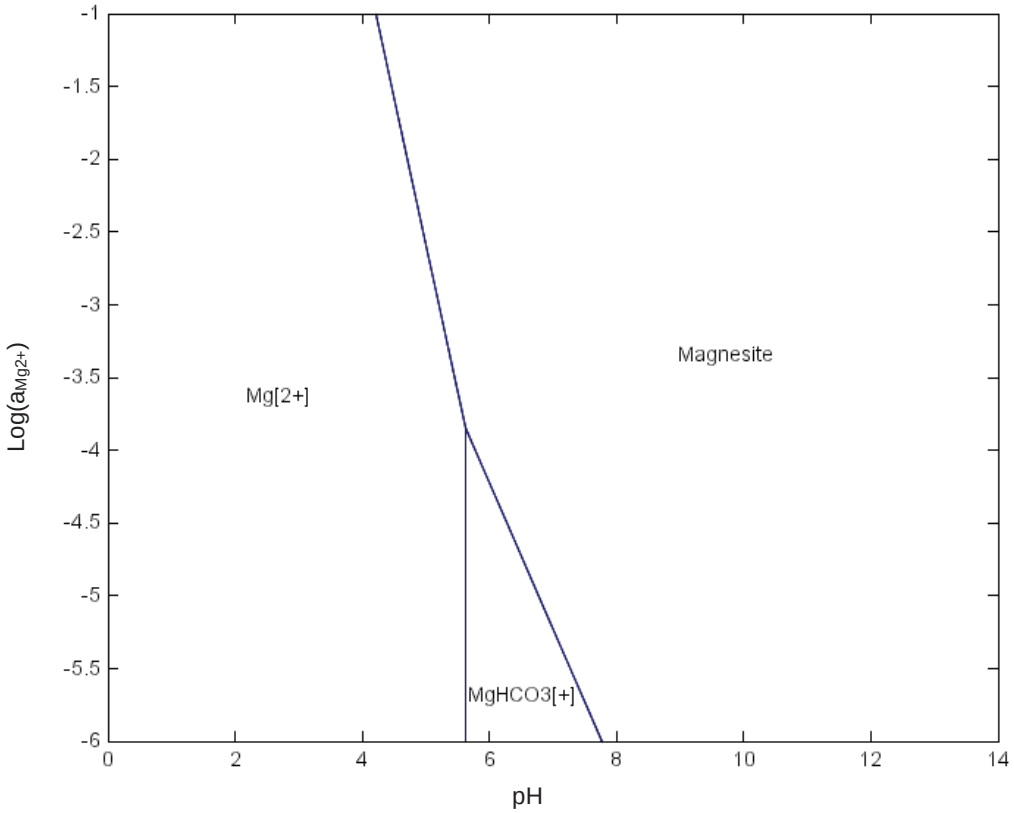


Figure I.18 – Digramme de prédominance de la magnésite $MgCO_3$ en fonction du pH à 120°C (pour une fugacité de CO_2 de 20 bar).

La Figure I.18 présente l'équilibre de solubilité de la magnésite à 120°C en fonction du pH. La magnésite est soluble en milieu acide (en toute proportion pour pH < 4) et précipite en milieu faiblement acide ou basique selon la concentration de Mg^{2+} en solution (sa solubilité augmente lorsque le pH diminue en dessous de 6).

La faisabilité du concept de carbonatation directe en une étape réside dans le fait qu'il existe effectivement une fenêtre dans laquelle la dissolution des silicates et la précipitation de la magnésite sont concomitantes, comme on peut le constater en comparant les diagrammes de stabilité comme illustré dans la Figure I.19. Bien heureusement, cette fenêtre de pH est dans la gamme de pH imposée par la dissolution du CO_2 gazeux.

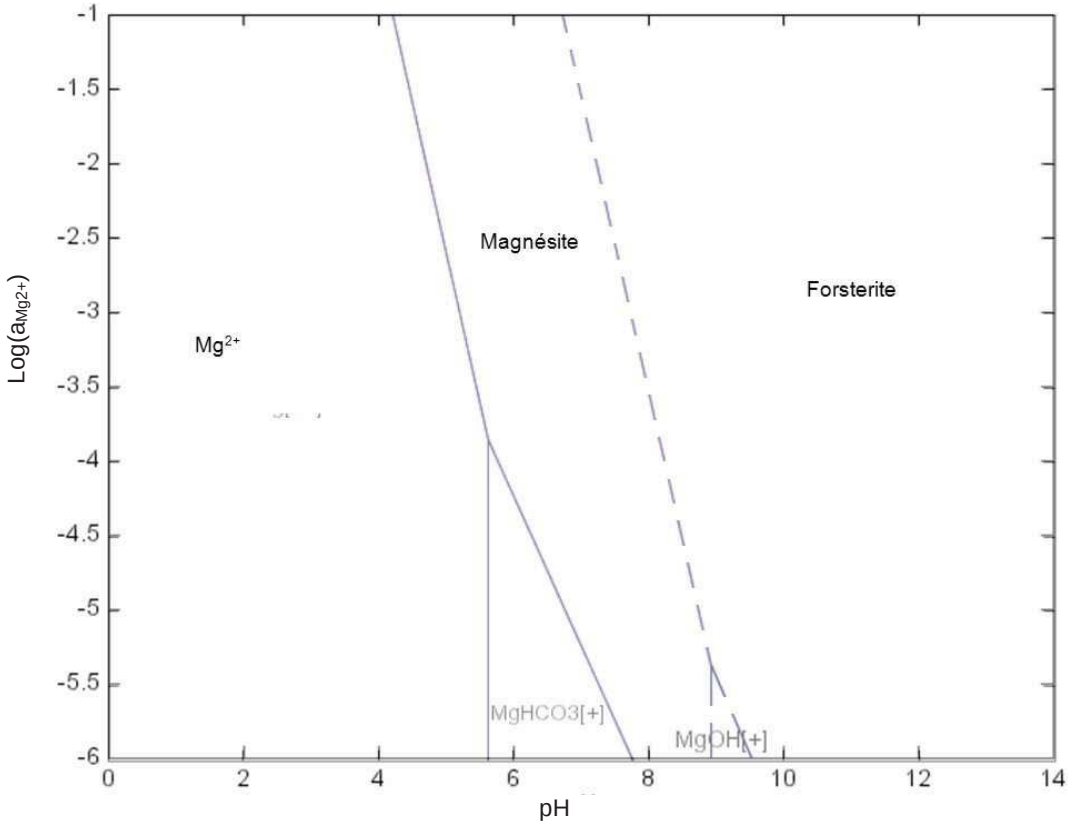


Figure I.19 – Superposition des diagrammes de prédominance de la magnésite et de la forstérite à 120°C. La ligne pointillée est la limite du domaine de solubilité de la forstérite, la ligne continue est la limite de solubilité de la magnésite dans ces conditions (20 bar de CO_2, et activité de $SiO_{2(aq)}$ fixée à 10^{-4}).

Hänchen et coll. [61] ont démontré que la précipitation du carbonate est contrôlée par la thermodynamique et se produit instantanément dès que la sursaturation nécessaire pour la nucléation du carbonate est atteinte. Ils ont aussi observé différents cristaux de magnésite en fonction du pH et de la pression partielle de CO_2 dans le ciel gazeux :

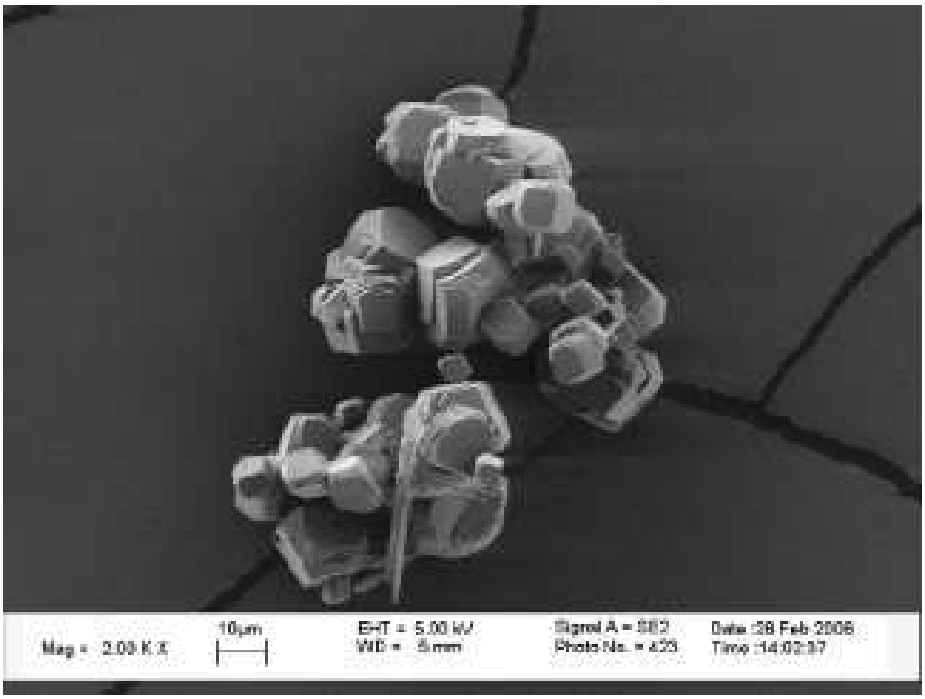


Figure I.20 - Image MEB de cristaux de magnesite obtenus pour T=120°C, P_{CO2}=100 bar [61].

Les carbonates formés sont généralement de très petite taille (voir Figure I.20), ce qui pourrait poser ultérieurement des problèmes en voie aqueuse pour leur récupération, d'autant plus qu'ils peuvent aussi bien précipiter dans le liquide que s'attacher à la surface des autres particules de silicate dans le cas d'un procédé direct en une étape.

Les valeurs des produits de solubilité (K_s) de $MgCO_3$ (selon l'équation (I.23)) et $CaCO_3$ à 298 K sont indiquées dans le Tableau I.8 :

Carbonate	K_s
$CaCO_3$	$3{,}36.10^{-9}$
$MgCO_3$	$6{,}82.10^{-6}$

Tableau I.8 - Produits de solubilité des carbonates de magnésium et de calcium à 298 K (Handbook) [20].

L'étape de précipitation a reçu le moins d'attention dans la littérature car elle n'apparaît pas comme l'étape limitante du procédé direct.

Conclusion intermédiaire sur les mécanismes réactionnels

La Figure I.21 illustre (pour le cas du magnésium) les différents mécanismes présentés plus haut et résumés dans le Tableau I.9.

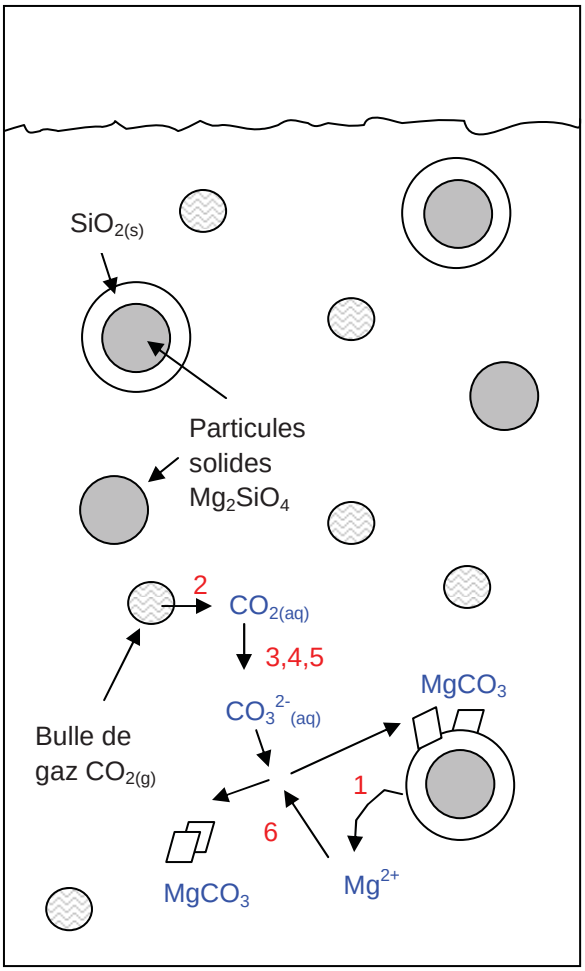


Figure I.21 – Schéma des mécanismes impliqués dans la carbonatation en voie aqueuse.

	Phénomène	Équation chimique	Modèle	Expressions associées
1	Dissolution des silicates	$Mg_2SiO_4 + H^+ \rightarrow 2Mg^{2+} + 2H_2O + SiO_2$	Modèle à grain (ou cœur) rétrécissant (Levenspiel [50])	*Evolution du taux de conversion du solide X_B* Régime de diffusion dans couche poreuse $\frac{t}{t_{0,di}} = \left[1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)\right]$ Régime chimique $\frac{t}{t_{0,rc}} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$
2	Absorption du CO_2	$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(aq)}$	Modèle d'absorption avec réaction chimique (facteur d'accélération)	*Flux de transfert global du réactif gazeux D* $\Phi_D = N_D.a = E \times k_L\, a\,(C_{Di} - C_{DL})$ $E \geq 1$ facteur d'accélération E = f(Ha)
3	Réactions acido-basiques : formation d'acide carbonique et d'ions (bi)carbonate	$CO_{2(aq)} + H_2O \overset{1}{\longleftrightarrow} H_2CO_{3(aq)}$ $CO_{2(aq)} + OH^- \overset{2}{\longleftrightarrow} HCO_3^-$	(Réactions instantanées pour l'échange de protons)	*Vitesse de consommation du CO_2 dissous* $r_{CO2(aq)}=\{k_1+k_2[OH^-]\}.[CO_{2(aq)}]$ [60]
4		$H_2CO_{3(aq)} \longleftrightarrow H^+_{(aq)} + HCO^-_{3(aq)}$		Utilisation d'un code de spéciation chimique pour déterminer les différentes formes de CO_2 dissous (type CHESS)
5		$HCO^-_{3(aq)} \longleftrightarrow H^+ + CO^{2-}_{3(aq)}$		
6	Formation des carbonates (précipitation)	$Mg^{2+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \rightarrow MgCO_{3(s)}$		*Vitesse de précipitation* $r_{MgCO_3} = k\,A(1-\Omega)$ avec $\Omega = Q/K_S$ l'indice de saturation (Q le quotient de réaction), k la constante de vitesse, A la surface de réaction

Tableau I.9 – Mécanismes de la carbonatation en voie aqueuse.

Après l'inventaire des procédés existants et des mécanismes impliqués, une analyse critique des résultats de la littérature et des verrous existants a été effectuée, centrée plus particulièrement sur l'utilisation des additifs organiques en voie aqueuse directe.

I.2. Analyse critique des connaissances existantes sur l'utilisation des additifs organiques pour la carbonatation directe en voie aqueuse

Les travaux récents de Krevor et Lackner [30, 31] et de Prigiobbe et coll. [35] ont largement contribué à la question des cinétiques de dissolution des silicates de magnésium en présence de sels organiques dans le contexte de la carbonatation minérale directe aqueuse. Les cinétiques prometteuses de dissolution obtenues (conversion totale en quelques heures) tendent à penser que cette voie est la plus prometteuse pour la carbonatation directe. L'analyse de leur travail portant uniquement sur la phase liquide a permis de démontrer l'efficacité de l'action de sa dditifs organiques, mais leurs résultats ne fournissent pas d'interprétation sur ce qui pourrait survenir dans la phase solide. En particulier, ces auteurs n'ont jamais montré la formation de magnésite au cours de leurs expériences réalisées avec des suspensions de solide diluées. Rappelons que le principe même du procédé de carbonatation minérale directe consiste à faire coexister la dissolution des silicates et la précipitation des carbonates. Les conditions de pH quasi neutre (ou faiblement acide) nécessaires à la concomitance des deux phénomènes sont compatibles avec la présence de ces additifs organiques. L'avancée fondamentale du travail de cette thèse sera donc de discuter de l'hypothèse que les auteurs ont faite sur la problématique de carbonatation directe en présence d'additifs. En effet ils ont considéré comme acquis le fait que l'augmentation de la concentration de la suspension solide permettrait la saturation et la précipitation de magnésite. Cette hypothèse si elle s'avère être réfutée pourra remettre en cause la viabilité même d'un tel concept.

Il est essentiel dans un premier temps de compléter leurs résultats par une analyse de la phase solide lors des essais expérimentaux, ainsi que de toutes les espèces en solution, dans le but d'identifier les mécanismes mis en jeu. Les nombreuses techniques analytiques utilisées dans cette étude et présentées chapitre II sont donc un atout clé dans la compréhension des mécanismes et réactions. Dans un deuxième temps, il est essentiel de démontrer la faisabilité de la carbonatation directe en présence d'additifs, en étudiant l'influence de la concentration de solide pour s'approcher des conditions opératoires industrielles et pouvoir observer la précipitation de carbonates.

Enfin, un point essentiel lors de l'étude de la carbonatation minérale est la modélisation de tous les mécanismes mis en jeu ainsi que l'estimation des constantes cinétiques, permettant l'extrapolation des résultats de laboratoire et le dimensionnement de procédés. Pour cela, la simulation géochimique sera donc un atout clé dans cette étude.

I.3. Définition du sujet de thèse :

Les objectifs de cette thèse sont donc d'examiner en détail les pistes évoquées ci-dessus pour l'accélération des mécanismes réactionnels en voie aqueuse directe et de vérifier la faisabilité de la carbonatation minérale avec additifs. Des simulations dynamiques des systèmes étudiés seront aussi réalisées pour conforter les mécanismes mis en évidence et quantifier ce qui ne peut être mesuré.

Les principales étapes du travail proposé sont donc :

- Mise en place d'un protocole rigoureux d'analyses du solide (et du liquide) pour des systèmes chimiques complexes en présence d'additifs (chapitre II).
- Etude et compréhension des mécanismes et verrous de la dissolution de silicates magnésiens olivine et serpentine et de la précipitation des carbonates en milieu aqueux sans additif, et identification de conditions favorables de carbonatation (chapitre III).
- Etude et compréhension de ces mécanismes en présence d'agents complexants et simulation dynamique à l'aide du logiciel de spéciation géochimique CHESS. Conclusions sur la faisabilité du procédé direct avec additifs organiques (chapitre IV).
- Proposition de perspectives pour lever les différents verrous et contraintes identifiés, avec et sans additif.

Chapitre II

Matériels et Méthodes

II.1.Introduction

La vision complète et unique des mécanismes de la carbonatation minérale en voie aqueuse qui a été établie dans ce travail est véritablement le fruit d'un travail expérimental long et minutieux. Ce chapitre présente le matériel expérimental, les protocoles opératoires et les méthodes analytiques utilisés durant cette thèse. Le travail expérimental réalisé constitue en lui-même un point fort de l'étude. Basées sur la mise en place de protocoles opératoires dédiés et le couplage d'un nombre significatif de techniques analytiques pour l'observation complète des phases liquide et solide, les expérimentations nous ont permis de mesurer, de quantifier puis d'interpréter les phénomènes qui se déroulent lors de la réaction de carbonatation directe en voie aqueuse. Sur la durée de la thèse, plus de 90 essais de 24h ont été réalisés pour différentes combinaisons de matériaux et de conditions opératoires.

II.2. Dispositif expérimental et protocole opératoire

Description du dispositif expérimental

Les expériences de carbonatation ont été réalisées dans un réacteur autoclave de 300 mL en hastelloy, entièrement instrumenté (Figure II.1), fabriqué par la société PARR INSTRUMENTS. Le réacteur en hastelloy est équipé d'un chemisage Teflon pour protéger les parois du réacteur pendant la réaction. La fonction de ce dispositif expérimental est de pouvoir faire des réactions triphasiques gaz /liquide/solide à des températures et pressions élevées (jusqu'à 200°C et 50 bar). La pression de CO_2 dans le réacteur est régulée via un détendeur alimenté par une capacité de 201 mL préalablement pressurisée en CO_2 gazeux. Dans ce travail, nous avons utilisé du CO_2 de la société Air Liquide de qualité N45 (Pureté > 99,995%). Cette capacité est équipée d'un capteur de pression de précision (Keller PA-33X) et d'une sonde de température de type Pt100 afin de suivre la consommation instantanée de CO_2 au cours de la réaction. Le réacteur est chauffé par un four annulaire et refroidi par un serpentin interne dans lequel circule de l'eau réfrigérée par ouverture d'une électrovanne. La température dans le réacteur est mesurée à l'aide d'un doigt de gant plongeant dans la solution dans lequel est insérée une sonde de température Pt100. Une boucle de régulation PID en assure le contrôle pour maintenir une température constante du liquide pendant

toute la durée de réaction. La suspension est agitée à l'aide d'une turbine auto-aspirante qui assure une bonne dispersion du CO_2 dans le liquide (Figure II.2).

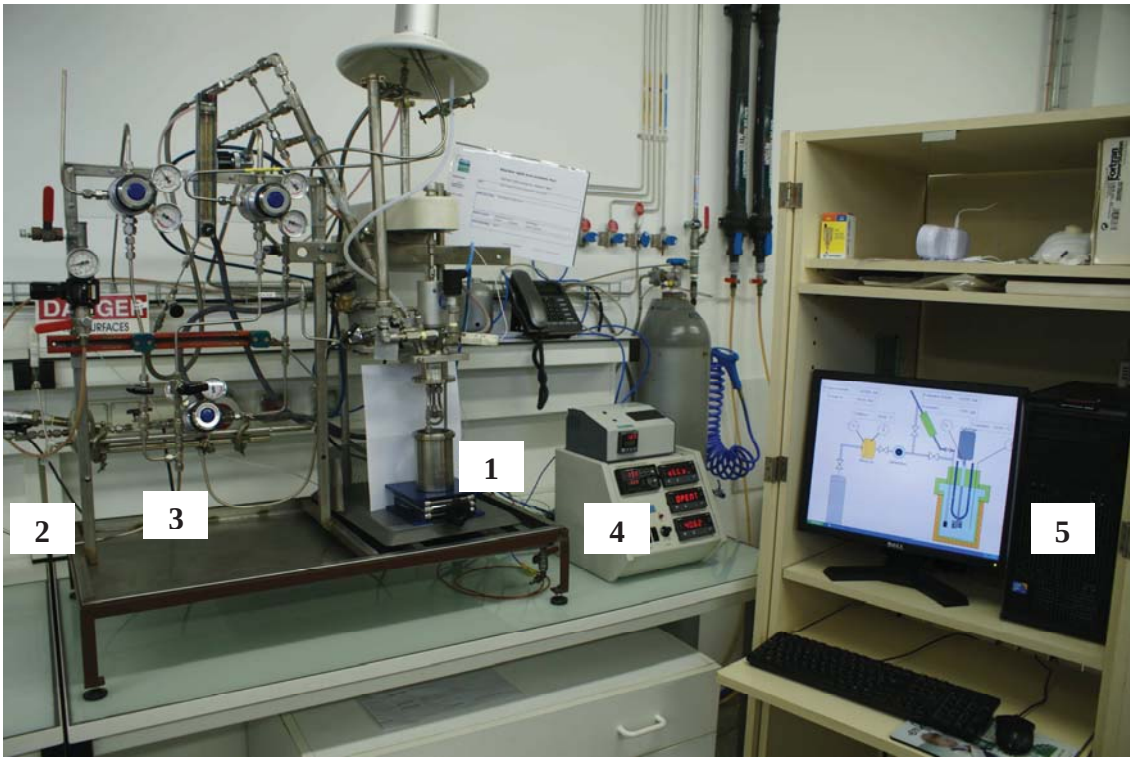


Figure II.1 – Vue d'ensemble du pilote utilisé pour réaliser les expérimentations de carbonatation. (1) : réacteur autoclave, (2) : capacité instrumentée, (3) : détendeur, (4) : tableau d'affichage des températures et pressions, (5) : système d'acquisition sur PC.

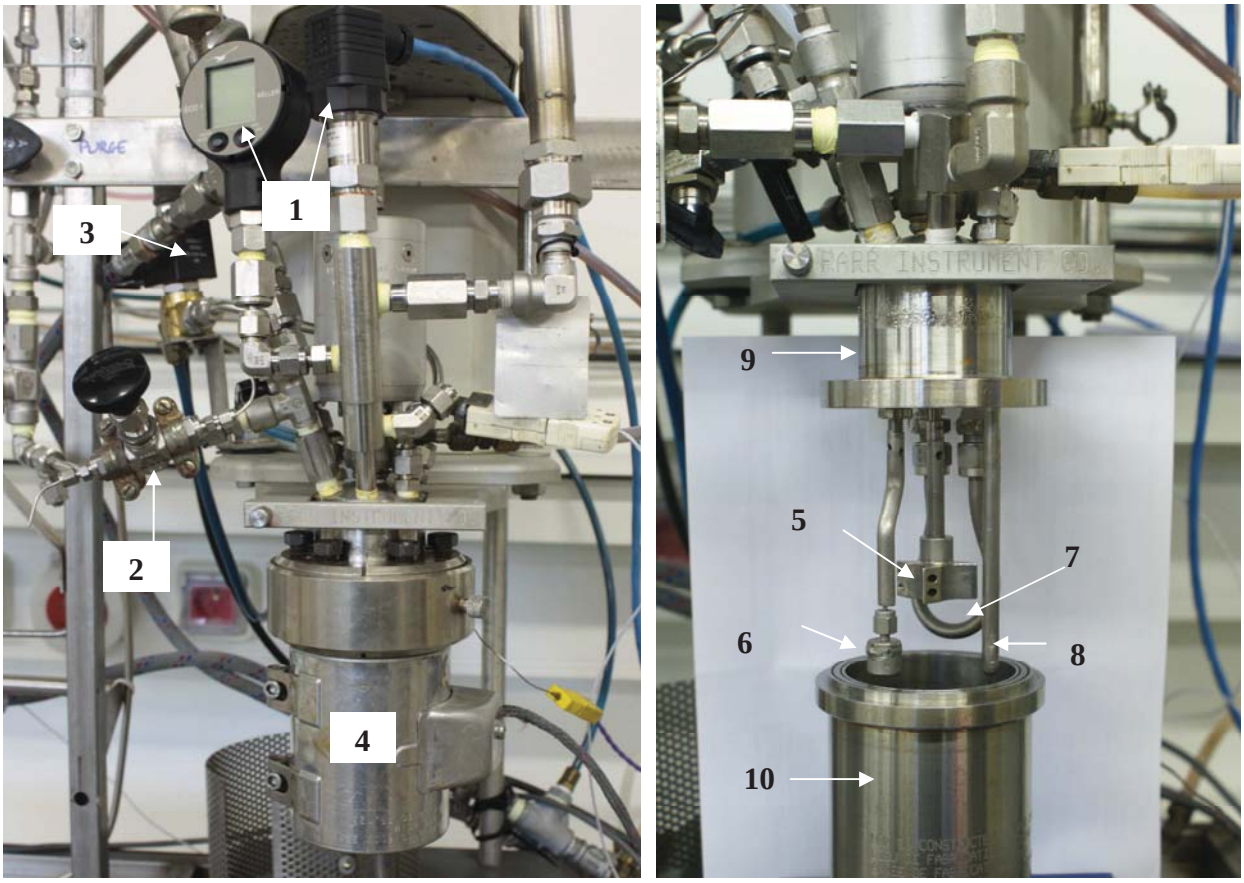


Figure II.2 – Vue détaillée du réacteur autoclave : éléments externes (à gauche) et internes (à droite). (1) : capteurs de pression, (2) : vanne de prélèvement d'échantillon, (3) : électrovanne du circuit de refroidissement, (4) : four annulaire, (5) : turbine d'agitation à dispersion de gaz (autoaspirante), (6) : tube plongeant équipé d'un fritté (2 µm), (7) : serpentin de refroidissement, (8) : sonde de température dans un doigt de gant, (9) tête fixe du réacteur, (10) réacteur amovible en Hastelloy.

Protocole opératoire

L'essai de référence est réalisé à 120°C et sous 20 bar de CO_2, pour une durée de 24h. Le protocole opératoire est exécuté dans l'ordre suivant :

- Introduction de l'eau puis du solide (et éventuellement des additifs) dans le pot en Teflon. La suspension ainsi formée occupe environ 70% du volume total du réacteur, soit 210 mL.
- Insertion du pot en Teflon dans le réacteur en Hastelloy puis mise en place du réacteur sur la tête fixe et fermeture.

- Purge du volume d'air contenu dans le ciel gazeux à l'aide d'azote, puis fermeture des vannes pour isoler le réacteur. La purge étant réalisée sans dispersion de gaz, la suspension n'est probablement pas complètement désaérée.

- Purge et remplissage de la capacité avec du CO_2 gaz (environ 45 bar, pression de la bouteille).

- Chauffe de la suspension (sous agitation) jusqu'à la température de consigne, typiquement 120°C (ou 180°C). La pression totale dans le réacteur augmente du fait de l'élévation de la pression de vapeur saturante de l'eau (environ 2 bar à 120°C et 10 bar à 180°C).

- Arrêt de l'agitation et introduction immédiate du CO_2 en réglant le détendeur de sorte à obtenir une pression partielle de 20 bar.

- Après de stabilisation de la pression (environ 1 minute), reprise de l'agitation pour disperser le CO_2 au sein de la suspension. Le démarrage de l'agitation constitue le temps zéro de la réaction. La vitesse d'agitation est la même pour tous les essais, réglée à 800 tours.min^{-1}. Cette vitesse assure une bonne dispersion de gaz par la turbine et évite que la réaction soit limitée par le transfert gaz-liquide.

- Pour suivre l'évolution au cours du temps de la concentration des espèces en solution, des prélèvements intermédiaires de liquide peuvent être réalisés. Après avoir purgé la ligne d'échantillonnage par 1 à 2 mL de solution, 1 à 2 mL supplémentaire est prélevé via un tube plongeur équipé d'un fritté en inox filtrant à 2 µm. L'échantillon est immédiatement dilué 100 fois pour son analyse ultérieure. On vérifie que le volume total prélevé est faible par rapport au volume réactionnel total (typiquement 5 prélèvements, donc au maximum 10 mL sur un essai pour un volume de solution de 190 mL).

Les développements méthodologiques progressifs réalisés durant le travail de thèse ont conduit à la mise en place de 2 protocoles d'arrêt différents, l'un avec refroidissement avant soutirage, et l'autre avec soutirage à chaud du liquide de la suspension, donc sans refroidissement. Ces deux protocoles donnent des informations complémentaires sur la réaction, après la durée de carbonatation, généralement de 24h :

- Protocole d'arrêt avec refroidissement (Protocole 1) : à la fin du le temps réactionnel, le système est refroidi à température ambiante et la pression est relâchée. Cette étape dure typiquement 20 minutes. La suspension est ensuite intégralement filtrée à travers une membrane micropore de 0,2 µm pour séparer la solution des solides. Ces derniers sont ensuite séchés en étuve sous air à 70°C pendant 24h en vue de leur analyse ultérieure.

- Protocole d'arrêt soutirage à chaud (Protocole 2) : sa mise en place est survenue plus tardivement que le protocole précédent dans la chronologie du déroulement de la thèse. Ce protocole est utilisé lorsqu'il s'agit d'analyser à un temps de réaction donné tous les réactifs et les produits présents à la température de réaction, dans les phases liquide et solide. La quasi-intégralité du liquide est rapidement (10 minutes maximum) soutirée à chaud au travers du fritté de 2 µm sur la ligne de prélèvement, et ce grâce à la pression du ciel gazeux. Un échantillon de cette solution est prélevé et dilué 20 fois pour analyse ICP, sans acidification ni filtration supplémentaire. La pression restante est ensuite relâchée. Les solides restant dans le réacteur sont récupérés, lavés avec de l'eau dé-ionisée, filtrés sur une membrane micropore de 0,2 µm, puis séchés à l'étuve à 70°C sous air pendant 24h. L'analyse des phases liquide et solide donne ici la composition du système à la température de réaction, contrairement au premier protocole d'arrêt. En effet, le protocole 2 permet de s'affranchir des effets liés au refroidissement de la suspension, dont on verra plus tard qu'ils peuvent modifier les équilibres réactionnels de manière plus ou moins significative. Dans la suite du manuscrit, le protocole d'arrêt utilisé est précisé systématiquement pour chacun des résultats présentés.

Analyse de l'enregistrement de la pression de CO_2 dans la capacité

Au cours de chaque expérience, la pression et la température de la capacité préalablement pressurisée en CO_2 sont enregistrées.

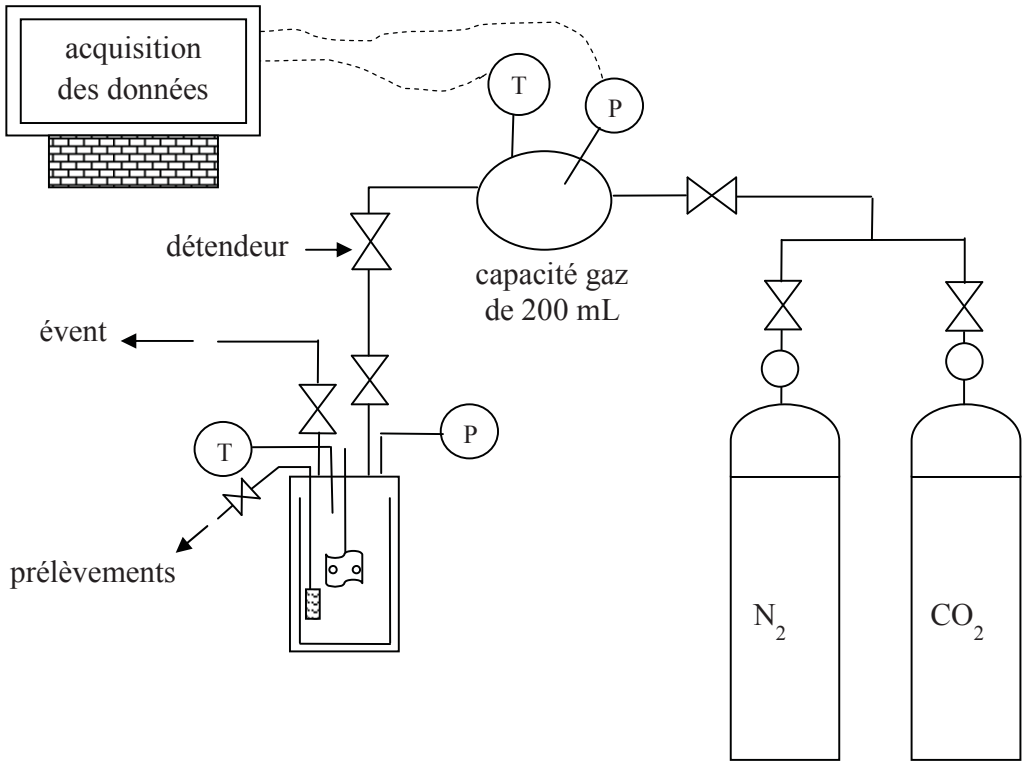


Figure II.3 – Schéma du dispositif expérimental : alimentation à pression constante du réacteur par la capacité gaz dont on mesure la consommation par suivi en pression et température.

L'intérêt du suivi de la perte de pression de la capacité (de volume connu) qui alimente le réacteur est la mesure quasi-instantanée de l'avancement de la réaction de carbonatation au cours du temps. La perte de pression dans la capacité peut en effet être reliée de manière univoque à la consommation de CO_2 par le système réactionnel à l'aide d'une équation d'état. Comme le CO_2 ne peut pas être considéré comme un gaz parfait, il a fallu choisir une équation d'état particulière pour relier la pression et la température dans la capacité au nombre de moles de CO_2 contenu à tout instant. L'équation de Peng-Robinson a été utilisée pour sa fiabilité pour un gaz tel que le CO_2 dans la gamme de pression et de température considérée : température ambiante (20-25°C), pression égale au maximum à la pression de la bouteille d'alimentation ($\approx$ 50 bar). L'équation d'état de Peng-Robinson s'écrit :

$$P = \frac{RT}{v - b_g} - \frac{\alpha . a_g}{v\left(v + b_g\right) + b_g\left(v - b_g\right)} \qquad \text{(II.1)}$$

où *P* et *T* désignent respectivement la pression et la température de la capacité. L'équation dépend des paramètres de transition de phase du CO_2 - pression critique P_c, température critique T_c, et facteur acentrique ω - qui interviennent pour le calcul de a_g, b_g et α, selon :

$$b_g = \frac{0{,}077796\,R\,T_c}{P_c} \tag{II.2}$$

$$a_g = \frac{0{,}457235\,R^2\,T_c^2}{P_c} \tag{II.3}$$

$$\alpha = \left[1 + \left(0{,}37464 + 1{,}54226\,\omega + 0{,}26992\,\omega^2\right) \times \left(1 - \sqrt{T_r}\right)\right]^2 \tag{II.4}$$

où T_r est la température réduite :

$$T_r = \frac{T}{T_c} \tag{II.5}$$

L'équation permet le calcul du volume molaire *v* du CO_2 aux conditions opératoires P et T, et donc du nombre de moles de CO_2 qui occupent le volume de la capacité. Pour le CO_2, les paramètres de transition de phase (passage de CO_2 gaz à CO_2 supercritique) sont : P_c = 74 bar, T_c = 31,1 °C et ω = 0,223621.

La fréquence d'acquisition des données est réglée à 1 point par seconde (1 Hz). Un programme de post-traitement des données a été créé sous MATLAB. Ce programme résout l'équation de Peng-Robinson pour chacun des 86400 points (1 mesure par seconde) d'un essai de 24 heures. Afin d'étalonner le système, des essais de carbonatation de chaux hydratée $Ca(OH)_2$ ont été réalisés, une mole de chaux consommant une mole de CO_2. La réaction de carbonatation de la chaux est très favorisée dans ces conditions et le carbonate de calcium $CaCO_3$ se forme immédiatement. Une suspension de 100 g/l de $Ca(OH)_2$ à 120°C sous 20 bar de CO_2 a donné une conversion de 100% en quelques minutes. On a pu ainsi vérifier que la quantité de CO_2 déduite de la perte de pression de la capacité est bien égale à la quantité de carbonate de calcium formée.

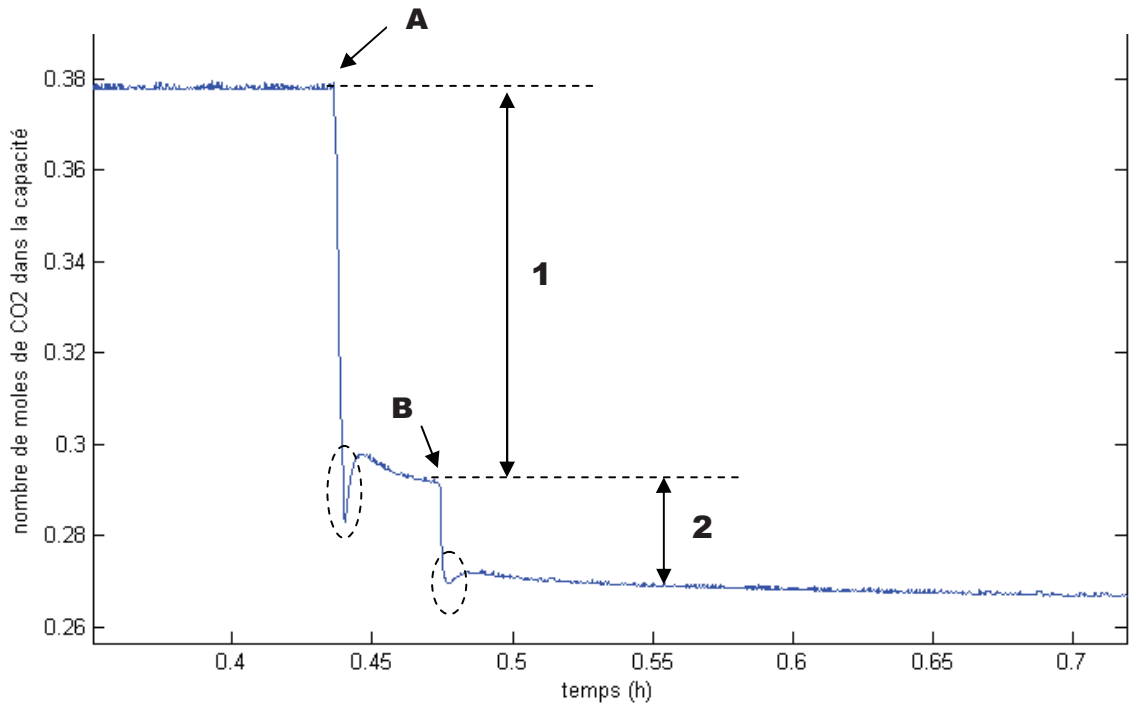


Figure II.4 – Evolution du nombre de moles de CO_2 dans la capacité pour un remplissage du réacteur et une dissolution du CO_2 dans de l'eau seule à 120°C. (A) : ouverture de la vanne d'alimentation du réacteur, (B) mise en route de l'agitation. (1) : quantité de CO_2 correspondant au remplissage du ciel gazeux du réacteur, (2) : quantité de CO_2 correspondant à la dissolution du CO_2 dans l'eau.

La Figure II.4 présente l'évolution du nombre de moles de CO_2 dans la capacité pour un essai d'étalonnage, dans lequel on cherche à mesurer la dissolution du CO_2 dans l'eau seule à 120°C. On notera la présence d'artéfacts (entourés en pointillés) sous forme d'une variation anormale du nombre de moles dans la capacité à la suite de changements brusques de pression. Ils s'expliquent par le refroidissement rapide de la capacité induit par l'endothermicité de la détente du CO_2. En effet, la sonde de température de type Pt100 utilisée dans le dispositif expérimental n'a pas un temps de réponse suffisant pour permettre de mesurer une variation de température aussi rapide et d'une telle amplitude, si bien qu'il y a un décalage entre la température réelle et la température mesurée là où les conditions de température changent brusquement. Cela n'a par contre aucune incidence sur la précision (justesse et fidélité) de la mesure de part et d'autre de ces artéfacts. Comme on ne s'attend pas à des variations de forte amplitude aussi brusques lors des essais de minéralisation, le système de mesure en ligne de la consommation de CO_2 est adapté. Malgré tout l'intérêt que présente cette mesure, elle ne s'est révélée utile que pour les essais dans les lesquels un

taux significatif de carbonatation a été mesuré (supérieur à 2 -3 %), mais malheureusement inutilisable dans les autres cas car les variations de pressions sont comprises dans les limites de détection du capteur de pression de la capacité.

II.3. Techniques analytiques

De l'étude critique de la littérature (chapitre I.2), il nous est apparu que l'analyse du solide est un point incontournable pour la compréhension des mécanismes complexes mis en jeu dans l'étude de la carbonatation directe en voie aqueuse. Une analyse de la **totalité** du mélange réactionnel apparaît donc indispensable : le bien-fondé de ce qui peut paraître comme un postulat à ce stade du manuscrit sera confirmé dans la thèse. C'est lui qui permettra notamment d'infirmer le potentiel d'une voie de minéralisation que d'aucuns avaient annoncée prometteuse faute d'analyse du système réactionnel dans sa globalité.

- ✓ *Les analyses du solide* sont de 3 types :
  - analyses chimiques quantitatives : analyse thermogravimétrique (ATG), éventuellement couplée avec l'analyse infrarouge des gaz émis (ATG-IR)
  - analyses chimiques qualitatives : spectroscopies Raman et Infrarouge (IR), diffraction de rayons X (DRX), microanalyse chimique en microscopie électronique (MEB/MET-EDX),
  - analyses physiques de particules : granulométrie laser, microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET) sur micro-coupes transversales de surface de particules (réalisées par MEB-FIB).
- ✓ *L'analyse du liquide* correspond à la mesure de la concentration totale des éléments chimiques en solution par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES).

II.3.1. Analyse du liquide

Dans les études de carbonatation en voie aqueuse des silicates magnésiens, un certain nombre d'éléments contenus dans le solide initial sont dissous et passent dans la phase aqueuse. Dans des conditions de sous-saturation des carbonates, par exemple pour une suspension très diluée, la

mesure de leur concentration en solution au cours du temps permet de déterminer la cinétique de lixiviation et d'évaluer les passivations éventuelles. Nous avons fait le choix de suivre les concentrations en magnésium, silicium et fer, qui sont les éléments les plus importants dans les silicates magnésiens étudiés, grâce à la technique ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry).

Principe de l'émission optique :

La spectrométrie d'émission optique est une méthode d'analyse chimique basée sur la détection et la mesure qualitative et/ou quantitative des rayonnements électromagnétiques émis lors de la désexcitation d'atomes ou d'ions qui ont été préalablement excités par un apport suffisant d'énergie. Chacune des longueurs d'ondes de ces rayonnements est caractéristique d'une des transitions possibles d'un élément chimique donné. Dans la technique ICP-OES la source d'excitation est un plasma, généré par couplage inductif. La température élevée, 6000K à 7000K pour un plasma d'argon, permet de casser les molécules de l'échantillon en produisant des atomes libres et des ions, et d'exciter ces particules. Leur retour à des niveaux d'énergie moins élevés se fait par émission de rayonnements lumineux. La partie émise dans le domaine UV-Visible est analysée par le dispositif optique.

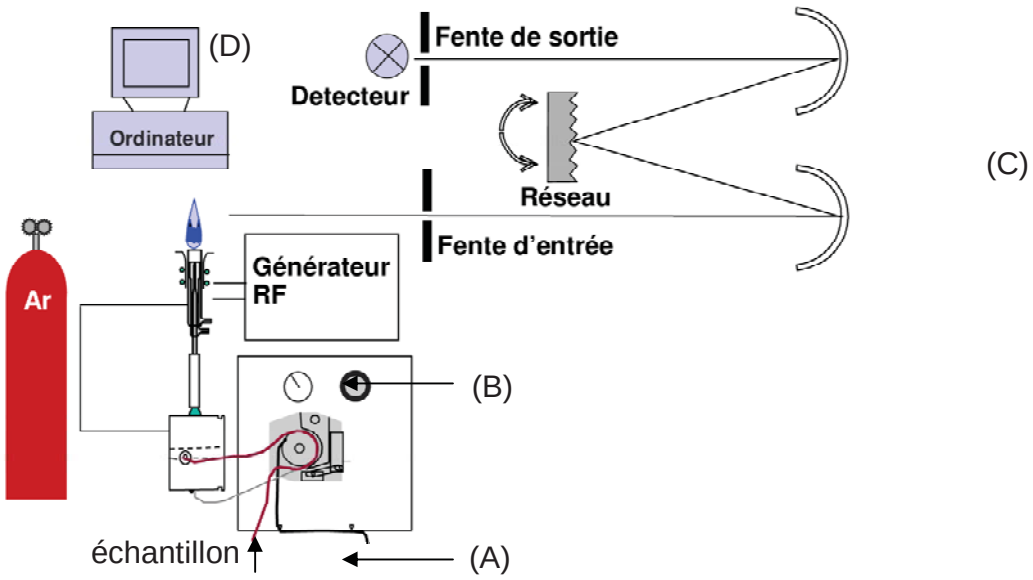


Figure II.5 – Schéma de l'analyseur liquide à torche à plasma ICP-OES Jobin Yvon. (A) : système d'introduction de l'échantillon qui l'amène dans le plasma, (B) : générateur électrique qui apporte l'énergie au plasma, (C) : système optique, (D) : traitement du signal et système informatique qui réalise l'interface avec l'utilisateur.

Lors d'une analyse, la solution échantillon est entraînée par une pompe péristaltique vers le nébuliseur qui permet d'obtenir un brouillard de gouttelettes qui sont triées dans la chambre de nébulisation (les plus grosses étant éliminées). A la sortie de la chambre, l'aérosol fin et régulier obtenu est alors gainé par un courant d'argon et injecté dans le plasma. Les photons émis par le plasma sont dirigés par le système optique vers le monochromateur qui sépare les longueurs d'onde. Le signal, détecté par un photomultiplicateur, est traité par un système électronique qui permet l'analyse qualitative et quantitative à partir du rayonnement émis. Un système informatique réalise l'interface avec l'utilisateur. Dans l'analyse quantitative, l'énergie émise est proportionnelle au nombre d'atomes contenus dans l'échantillon, mais l'émission atomique n'est pas une méthode absolue, il faut calculer la relation qui existe entre l'intensité lumineuse sur une raie analytique donnée et la concentration de l'élément associé : c'est la courbe d'étalonnage. Ces courbes d'étalonnage sont, dans la plupart des cas, linéaires sur plusieurs ordres de concentration. Il faut apporter le plus grand soin à la réalisation de ces courbes car elles déterminent la justesse ultérieure de l'analyse.

Analyses :

Les échantillons de réaction sont préalablement dilués en masse par un facteur 20 (mélange réactionnel final) à 100 (prélèvements en cours de réaction, voir protocole opératoire ci-dessus). On obtient ainsi des concentrations dans la gamme d'étalonnage, qui est comprise entre 0 et 50 mg/l. La limite de quantification de chaque élément est d'environ 0,02 mg/l. Les mesures sont effectuées avec une raie d'émission caractéristique par élément et sont répétées 3 fois par élément. L'appareil revoie alors une valeur moyenne et une RSD comprise entre 0,3 et 4 % sur ces répétitions.

Les analyses ICP ont été réalisées avec l'aide de Marie-Line De Solan Bethmale du Service Analyse et Procédés (LGC) sur un spectromètre à vision radiale Ultima2 de la société HORIBA Jobin Yvon.

II.3.2. Analyses du solide

Contrairement à la phase liquide, la caractérisation de la phase solide nécessite d'utiliser une palette analytique variée.

II.3.2.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) et couplage ATG - Infrarouge

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée dans une « thermobalance ». Elle consiste en une balance précise, mesurant en continu la masse de l'échantillon solide, montée dans un four dont on contrôle précisément la température. Le but est de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon pendant une montée contrôlée en température, sous balayage de gaz (dans notre cas l'azote). Lors de la montée en température, les produits volatils ou issus de la décomposition de l'échantillon sont entraînés dans le flux de gaz et la perte de masse associée est enregistrée. La courbe obtenue est un thermogramme. L'analyse de la perte de masse seule permet, dans les cas favorables, d'identifier les produits contenus dans l'échantillon, et de calculer leur fraction pondérale. Cela est le cas lorsque la température de décomposition des produits est connue précisément et qu'ils ne se décomposent pas dans la même plage de température. Dans le cas d'un couplage entre ATG et infrarouge (ATG-IR), le flux de gaz sortant du four est envoyé vers un détecteur infrarouge qui permet d'analyser la composition des gaz de décomposition de l'échantillon. Ce couplage permet de conforter l'identification des constituants de l'échantillon et de vérifier éventuellement si la perte de masse enregistrée sur une plage de température donnée ne correspond pas à la décomposition simultanée de plusieurs d'entre eux.

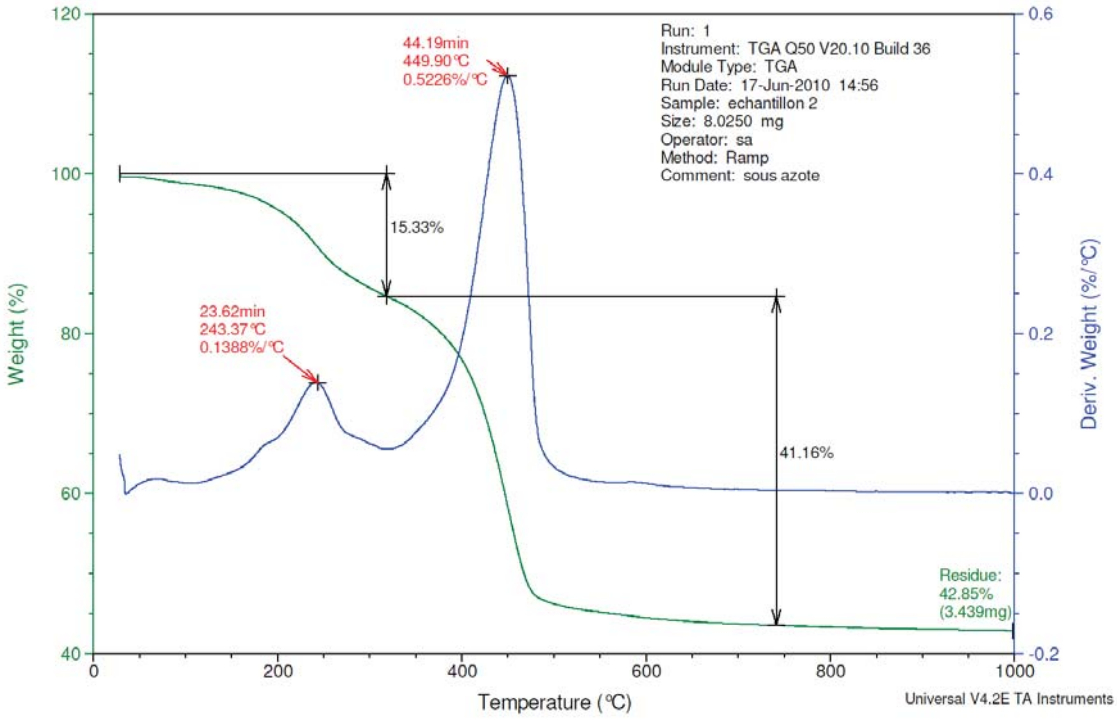
Des creusets en platine (inerte pour l'échantillon) sont utilisés. La justesse de pesée est de 10^{-4} mg. Le protocole choisi pour l'analyse des solides dans le cadre de cette étude est le suivant : montée à 120°C à 10 °C.min^{-1} et stabilisation pendant 30 min à 120°C pour séchage de l'eau résiduelle (non structurale). Puis on impose une rampe à 10°C.min^{-1} jusqu'à 1000°C pour s'assurer de la décomposition de tous les constituants éventuels de l'échantillon.

Comme illustré en Figure II.6, le thermogramme d'un carbonate de magnésium partiellement hydraté $MgCO_3.xH_2O$ (Sigma-Aldrich) permet la quantification immédiate et précise de la quantité correspondante. Après une première phase de déshydratation entre 120°C et 300°C, la réaction de décarbonatation se produit entre 400 et 600°C, selon la réaction $MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$ et conduit à une perte de masse qui correspond à la quantité de CO_2 correspondante.

La quantité standard de solide nécessaire est généralement de 5 mg par analyse. Toutefois, la masse totale d'échantillon dans nos essais étant de plusieurs grammes (jusqu'à 17 g dans les essais en solide concentré), cette quantité à analyser a été augmentée à environ 50 mg dans le but de

réduire les incertitudes sur l'échantillonnage de la poudre à analyser. De plus, la répétabilité de la méthode d'échantillonnage a été validée par analyse de 3 aliquotes différents du même échantillon et un écart de 1% maximum sur la perte de masse a été relevé entre les répétitions.

Cette technique sera primordiale et incontournable pour l'interprétation des expérimentations menées, car elle peut fournir le maximum d'information quantitative (et qualitative) sur la composition d'un échantillon en une seule analyse.



(a)

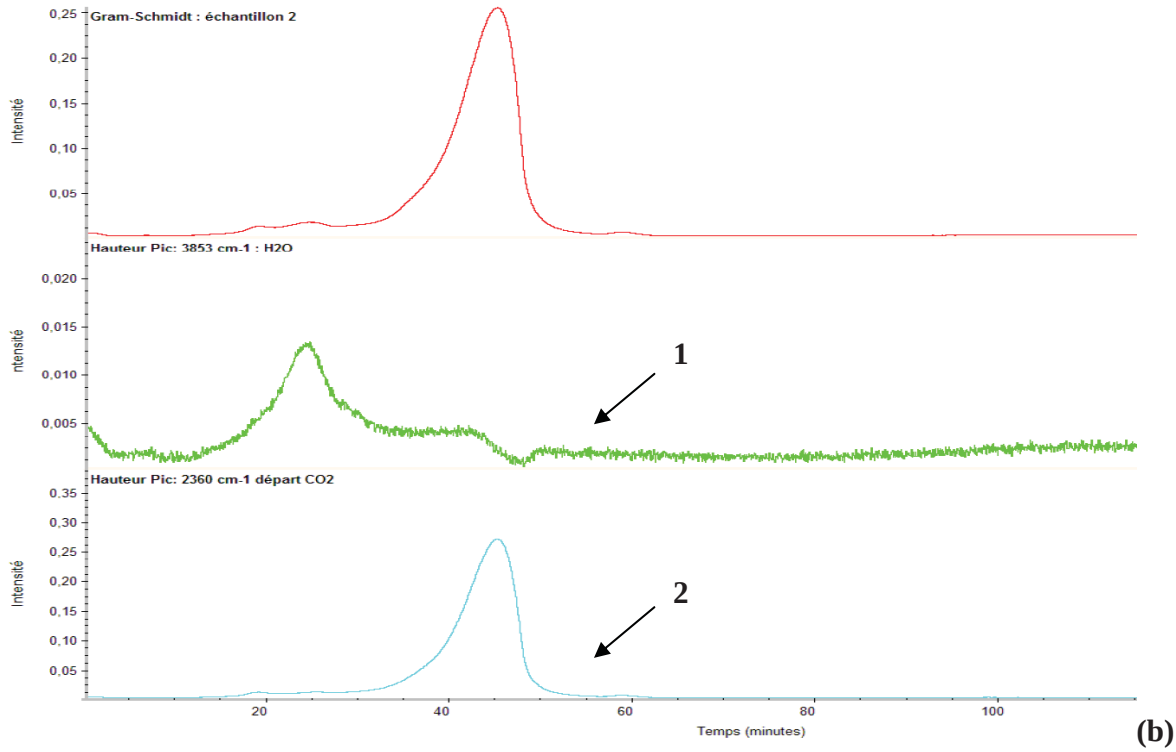


Figure II.6 – (a) Thermogramme du carbonate de magnésium partiellement hydraté ($MgCO_3.xH_2O$), (b) couplage avec analyse infrarouge des gaz de décomposition au cours du temps : 1- eau, 2- CO_2.

Les ATG simples ont été réalisées au Service Analyse et Procédés du LGC avec l'aide de Christine Rey-Rouch et Colin Fourtet sur une thermobalance TA Instrument SDT Q600. Les ATG-IR ont été réalisées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize sur une thermobalance TA instrument Q50 reliée à un détecteur Infrarouge Nicolet Nexus d'une résolution spectrale de 4 cm^{-1}.

II.3.2.2. Analyses spectroscopiques

Dans les systèmes chimiques étudiés, de nombreux produits de réaction apparaissent. Différentes techniques de spectroscopie ont été utilisées pour caractériser ces produits.

- Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. En effet, certaines fréquences de vibration, dites

« fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie de mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et permet d'obtenir de nombreuses informations sur leur conformation et leurs éventuelles interactions entre groupement. Ces informations sont largement utilisées en chimique organique. En transmission, l'échantillon, encapsulé dans une pastille de KBr, est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde λ du centre infrarouge (2,5 $\mu m < \lambda < 50$ μm) qui le traverse. Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle le rayonnement est absorbé dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche d'un groupement considéré. On obtient ainsi un spectre d'absorption d'énergie en fonction de la longueur d'onde, qui est ensuite analysé avec les données standard de spectroscopie infrarouge pour remonter aux espèces présentes.

Certaines mesures ont été réalisées en infrarouge en réflexion diffuse (DRIFT). Cette mesure consiste à focaliser le rayonnement infrarouge directement sur une poudre : des diffractions, réflexions et réfractions vont intervenir sur les particules analysées permettant une analyse sélective de leur surface, comparé aux résultats obtenus par transmission au travers d'une pastille.

Les analyses infrarouge ont été réalisées en collaboration avec Corinne Routaboul du Service Commun de Spectroscopies Infrarouge et Raman de l'Université Paul Sabatier à Toulouse sur un appareil Perkin Elmer 1760x à transformée de Fourrier, avec une résolution de 2 cm^{-1} en transmission et 4 cm^{-1} en DRIFT.

- Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est aussi une analyse basée sur l'étude des vibrations et rotations des liaisons des molécules contenues dans un échantillon, mais au contraire de la spectroscopie

infrarouge, c'est une spectroscopie de diffusion. Elle est utilisée sur des échantillons solides sous forme de poudre. Quelques milligrammes de l'échantillon solide, préalablement séché, sont déposés sur une lamelle de verre, puis placés sous un microscope optique. Les radiations d'une source laser puissante sont amenées par une fibre optique jusqu'à l'échantillon à analyser et provoquent son excitation. La lumière produite est recueillie par un capteur après traversée de l'échantillon, puis acheminée par une fibre optique jusqu'au séparateur. Couplé à un détecteur celui-ci fournit alors des données sur l'échantillon qui sont traitées informatiquement. L'analyse des raies correspondantes aux vibrations et rotations spécifiques à chaque molécule permet l'indentification des constituants de l'échantillon.

La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge et d'autres seulement actives en Raman, d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. En général, la spectroscopie Raman est meilleure pour l'identification des vibrations symétriques de groupements non polaires alors que la spectroscopie infrarouge est meilleure pour l'identification des vibrations symétriques de groupements polaires. Ainsi, lors de la recherche de carbonates présents en faible quantité, la détection en spectroscopie Raman ne montrait pas la principale bande caractéristique du groupement carbonate alors qu'elle était détectée en spectroscopie infrarouge (voir § IV.2.1).

Les analyses Raman ont été réalisées en collaboration avec Corinne Routaboul du Service Commun de Spectroscopies Infrarouge et Raman de l'Université Paul Sabatier à Toulouse sur un appareil Abram HR 800 Horiba Jobin-Yvon d'une résolution spectrale de 4 cm^{-1}, équipé d'un laser à hélium-néon de longueur d'onde 632,8 nm et de puissance 25 mW.

II.3.2.3. Diffractométrie de rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX) permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon. Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériau et d'être diffractées par les atomes : le degré de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de l'organisation des atomes *(structure plus ou moins cristalline)*. Le diagramme de diffraction constitue l'empreinte caractéristique de la structure des substances cristallines analysées. Des bases de données permettent d'identifier les pics du diffractogramme obtenu et d'identifier les phases

cristallines présentes. Les analyses DRX effectuées dans cette étude ont permis de connaître les phases cristallines des matériaux initiaux, mais aussi de valider l'identification des produits de réaction dans les échantillons déjà identifiés avec les techniques de spectroscopie et l'ATG.

Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire d'analyse du Centre Scientifique et Technique (CSTJF) de TOTAL à Pau.

Les analyses chimiques présentées ici sont donc très complémentaires. Le couplage des différentes techniques est nécessaire pour obtenir une connaissance suffisante des solides étudiés permettant la compréhension de la majorité des processus et mécanismes réactionnels.

II.3.2.4. Granulométrie laser

La granulométrie laser permet de déterminer la distribution en taille d'un échantillon de particules. Le granulométre laser, utilisée en voie sèche, nécessite d'injecter la poudre dans un flux d'air, créant ainsi une suspension de particules qui est envoyée devant un faisceau laser. La poudre induit une diffraction du faisceau laser. Un détecteur capte et enregistre l'image diffractée et permet d'en déduire la distribution de taille des particules. Le granulomètre laser utilisé est un Mastersizer 2000 de la société Malvern, dont la plage de mesure s'étend de 0,2 µm à 2 mm, et l'indice optique utilisé est celui de la silice.

II.3.2.5. Mesure de surfaces spécifiques

La taille des particules est un paramètre important dans la carbonatation minérale, car les cinétiques sont dépendantes de la surface réactive. Cependant, la mesure de la distribution granulométrique doit donc être complétée par une mesure de la surface spécifique de l'échantillon. En effet, du fait de la présence de rugosités, la surface géométrique ne se confond pas avec la surface spécifique réactive, c'est-à-dire la surface disponible de l'échantillon par unité de masse. Pour caractériser cette dernière, on réalise une mesure d'adsorption au krypton donnant la surface BET de l'échantillon. Le principe de la mesure consiste à réaliser une isotherme d'adsorption du krypton par environ 0,25 g de poudre. La quantité adsorbée mesurée par variation de pression est ensuite liée à la surface spécifique de l'échantillon par unité de masse. Le krypton a été choisi car

les petites surfaces mesurées, de l'ordre du mètre carré par gramme, ne sont pas mesurables avec l'azote habituellement utilisé pour la mesure de surface spécifique par adsorption.

Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Marie-Claire Barthelemy du CIRIMAT (Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux) à Toulouse.

II.3.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse (EDX)

La microscopie électronique à balayage repose sur l'utilisation d'un faisceau d'électrons qui scanne la surface d'un échantillon. Le faisceau d'électrons va provoquer dans l'échantillon (préalablement métallisé en surface - au carbone ou à l'or - pour le rendre conducteur) des phénomènes de diffusion, de diffraction d'électrons, d'émission d'électrons secondaires, etc. Ces électrons sont ensuite recueillis par des capteurs situés au-dessus de l'échantillon pour aboutir à une image de l'échantillon balayé. Les images obtenues à partir des électrons secondaires, provenant des couches atomiques superficielles de l'échantillon, donnent des informations sur la forme, la texture et la taille des particules avec une résolution pouvant aller jusqu'à une dizaine de nanomètres. Les électrons rétrodiffusés explorent en revanche une épaisseur plus importante de matière, de l'ordre de plusieurs microns. Les images en électrons rétrodiffusés peuvent donner des informations sur la composition chimique de l'échantillon. Plus un élément est léger, plus il apparaîtra sombre sur l'image MEB. De plus, le microscope électronique à balayage est souvent couplé à la spectrométrie d'émission des rayons X analysés en dispersion d'énergie (EDX). La méthode consiste à augmenter l'énergie du faisceau d'électrons et à mesurer à l'aide d'un capteur spécifique l'énergie émise par les atomes présents dans l'échantillon lors de leurs transitions énergétiques. Le spectre d'émission est traité pour identifier les atomes en fonction de leurs niveaux d'énergie. On peut ainsi obtenir une analyse qualitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon. Toutefois, cette technique a une résolution de l'ordre du micron et il n'est parfois pas facile de déterminer la présence de certains atomes sur des particules petites ou juste en surface (car le faisceau pénètre aussi d'environ 1 micron dans l'échantillon).

L'observation par MEB-EDX des particules lors des réactions de carbonatation en voie aqueuse renseigne sur la forme des solides formés ou résiduels et leur composition élémentaire. L'examen de la surface des particules et de leur taille donne de précieuses et indispensables informations sur

les mécanismes mis en jeu, notamment en ce qui concerne la présence et la nature des dépôts de silice sur les particules de silicates magnésiens lors de leur dissolution.

Les nombreuses images MEB présentées dans la thèse ont été principalement réalisées sur un MEB Leo 435 VP au LGC et sur un MEB-FEG Zeiss Ultra 55 à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC) à Paris.

II.3.2.7. Microscopie électronique à transmission (MET), micro-coupes de particules (FIB)

Pour obtenir des informations supplémentaires et des résolutions d'image plus élevées, la technique d'imagerie électronique à transmission a aussi été utilisée. Elle consiste à observer un échantillon suffisamment fin (quelques centaines de nanomètres d'épaisseur) pour pouvoir être traversé par un faisceau d'électrons et permet de visualiser soit l'image de l'échantillon, soit sa figure de diffraction, apportant des informations complémentaires à celles du MEB. La résolution peut atteindre l'échelle de l'Ångstrom et on observe une image en niveaux de gris, dont le contraste varie en fonction de l'épaisseur et de la densité de la matière. Tout comme pour le MEB, cette méthode peut être aussi couplée avec la microanalyse EDX, mais avec une meilleure résolution car on analyse dans ce cas une épaisseur d'échantillon très faible.

Dans l'analyse des résultats expérimentaux de cette thèse, le MET a aussi été utilisé pour observer des micro-coupes réalisées à la surface des particules, à l'aide d'un microscope équipé d'un FIB (Focal Ion Beam) permettant la découpe de lames de quelques nanomètres d'épaisseur de la surface des particules. Cela permet ainsi d'observer les couches successives à la surface des particules, et de connaître leur composition. On pourra ainsi obtenir des informations sur les phénomènes surfaciques de lixiviation lors de la carbonatation directe en voie aqueuse des silicates magnésiens (chapitre III).

Les images MET ont été ici réalisées sur un appareil Jeol 2100F, équipé d'un canon à émission de champ à 200 keV et d'un système EDX Jeol avec diode Si(Li), en partenariat avec l'IMPMC à Paris. Les découpes des lames ont été réalisées à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies de Lille.

II.4. Les matériaux utilisés

II.4.1. Origines et compositions

Dans le cadre de l'ANR CARMEX, nous avons choisi d'étudier la carbonatation directe de silicates magnésiens, plus abondants et disponibles que les silicates calciques. Nous avons retenu deux matériaux différents, sélectionnés sur la base de leur minéralogie et leur disponibilité en quantité suffisante pour cette étude :

- une olivine provenant de la société Magnolithe (Autriche). Ce matériau est issu d'un matériau naturel : la dunite. Bien que peu d'informations soient apportées par le fournisseur, il semble que ce matériau ait subi un traitement industriel à haute température (pour être par exemple utilisé pour ses propriétés réfractaires).

- une harzburgite (provenant de Nouvelle-Calédonie) fournie par le BRGM dans le cadre du projet CARMEX et qui est un résidu d'extraction minière. Cette roche composite est constituée d'olivine et de pyroxènes, fortement serpentinisés.

Le premier matériau que l'on dénommera "olivine" dans ce travail est principalement composé de forstérite Mg_2SiO_4 (phase cristalline magnésienne pure de l'olivine) avec une quantité faible d'enstatite $MgSiO_3$ (voir le diffractogramme X en Annexe II). Il contient aussi différentes traces d'exsolutions de fer, en plus du fer présent dans la structure de la forstérite, qui se sont probablement formées pendant le traitement thermique (T. Augé, [62]). L'analyse par fluorescence de rayons X (XRF) permet le dosage précis de tous les principaux métaux - métaux de transition et métaux alcalino-terreux - du solide exprimé en pourcentage massique d'équivalent oxyde. L'analyse donne une teneur en Mg potentiellement disponible pour la carbonatation de 46,4% en masse d'équivalent oxyde (MgO) (voir Tableau II.10), soit 25% en masse de magnésium.

Le second matériau étudié est une harzburgite, caractéristique du manteau terrestre, et plus représentative des matériaux « naturels » carbonatables. La serpentine étudiée provient d'une carrière de Nouvelle-Calédonie et se compose principalement de silicates de magnésium hydroxylés $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ – lizardite – associés à une faible quantité de forstérite et d'enstatite, ainsi que des traces de diopside (DRX en Annexe II). L'analyse de sa composition chimique donne une teneur en Mg exprimée en équivalent MgO de 44% (Tableau II.10).

Il est important de noter que ces deux matériaux se différencient par leur composition, mais aussi par leur perte en masse à 1000°C (suivie par ATG). Contrairement à l'harzburgite, l'olivine ne contient pas de silicates hydratés, et ne montre aucune perte de masse significative (Figure II.7). Cette caractéristique permet pour cette roche une mesure quantitative précise des carbonates et autres sous-produits thermiquement décomposables formés. Dans le cas de l'harzburgite, la perte en eau due à la déshydroxylation du matériau résiduel pourrait se confondre avec la perte en masse correspondant aux produits formés si elles se produisent dans la même gamme de températures. Cela rend bien sûr l'analyse moins certaine, et l'analyse des gaz émis par couplage ATG-IR est aussi importante à ce titre.

	Olivine (% massique)	**Harzburgite (% massique)**
SiO_2	42,2	44, 2
MgO	46,4	4 4
Fe_2O_3	9,8	8 ,7
Al_2O_3	0,5	0 ,7
CaO	0,2	0 ,7
MnO	0,1	0 ,1
Na_2O	0,2	0 ,2
K_2O	0,02	0, 004
TiO_2	0,008	0, 01
Zn	0,003	0, 004
Perte au feu à 1000°C	0,1	8 ,4

Tableau II.10 – Composition chimique (exprimée en pourcentage massique d'oxydes) des 2 matériaux étudiés dans le cadre de la thèse, d'après l'analyse par fluorescence de rayons X.

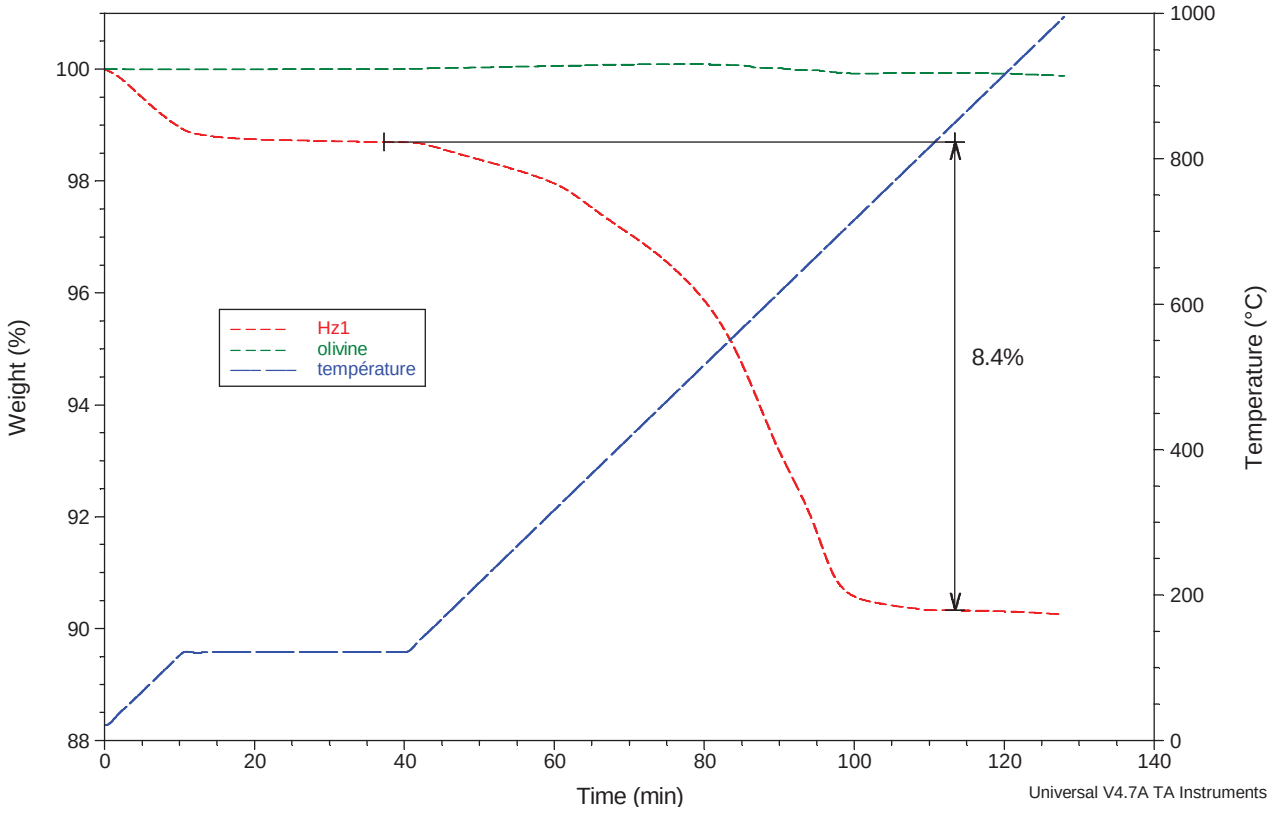


Figure II.7 – Thermogrammes des matériaux utilisés dans les essais de carbonatation : olivine et harzburgite (Hz1).

Le choix du matériau est une problématique à ne pas négliger dans les études de carbonatation minérale. Tout d'abord, il n'est pas évident d'obtenir un matériau modèle dans des quantités suffisantes pour réaliser tous les essais. La question se pose donc de la nature du matériau à étudier, étant donné la variété des silicates magnésiens. Travailler sur matériau modèle, ultra-pur, tel que l'olivine « San Carlos » utilisée dans certaines études, aux propriétés intéressantes (pureté, cristallinité connue, etc…), permet une grande précision des mesures. Cependant elle est très rare et ne représente pas vraiment les matériaux visés pour la carbonatation minérale du CO_2 dans de grandes quantités. En plus d'être difficile à obtenir, il est impossible de s'en procurer en quantité suffisante pour les essais en concentration de suspension solide plus élevée (jusqu'à 250 g/l). Enfin, il est souvent difficile de se procurer les résidus miniers visés dans l'étude réalisée par le BRGM, car certains résidus sont destinés à être retraités ou recyclés par les sociétés minières les exploitant. Plus que la disponibilité en quantité du matériau, nous avons donc voulu privilégier la meilleure précision possible pour les mesures expérimentales. Bien que l'olivine Magnolithe ne soit pas un matériau « naturel » à proprement parler, son choix se révèle pertinent car il est quasi

monophasique en forstérite, et facilite les interprétations expérimentales. La plupart des essais expérimentaux de cette thèse seront donc réalisés avec cette olivine. Toutefois, de ses essais comparatifs menés avec l'harzburgite ont été réalisés dans le but de compléter les interprétations et de répondre à la problématique de la carbonatation de matériaux naturels, mais ils ne constituent pas le cœur des résultats de l'étude.

II.4.2. Préparation : broyage et tamisage

Les matériaux sont broyés en voie sèche dans le but d'utiliser les mêmes gammes de granulométries que celles utilisées dans la littérature sur la carbonatation directe en voie aqueuse (Krevor et coll. [30] ou Gerdemann et coll. [27]), c'est-à-dire de l'ordre d'une centaine de microns. En effet, la taille des particules est un paramètre important de la dissolution car elle est directement liée à la surface réactive. Pourtant, nous notons que nombre d'auteurs ne dévoilent pas le détail de la distribution granulométrique des particules qu'ils utilisent. Il en résulte que l'on est souvent en droit de se demander si les performances qu'ils attribuent à telle ou telle condition opératoire ne sont pas le fait d'une granulométrie potentiellement bien plus fine que la taille maximum des particules annoncée dans les publications. L'harzburgite et l'olivine, fournies seulement pré-concassées sous forme de particules millimétriques, ont été broyées dans un broyeur rotatif à boulets (Figure II.8). Une jarre en alumine de dimensions 18,5 x 18,5 cm a été utilisée. Cette jarre est mise en rotation sur un système rotatif à rouleaux (Figure II.8-A) dont on contrôle la vitesse de rotation, pendant un temps de broyage donné. Afin de dimensionner la charge des boulets de broyage, le modèle de charge de l'essai de Bond a été utilisé [63], et adapté à la taille de notre broyeur, par simple similitude géométrique.

	Broyeur du test de Bond	**Broyeur utilisé**
Diamètre du broyeur (m)	0,305	0,185
Longueur du broyeur (m)	0,305	0,185
Volume du broyeur (m^3) 0,	0223	0,004973
Taille max des boulets (m)	0,0381	0,0318
Vitesse critique (rpm)	82	108
% de la vitesse critique	85%	85%
Vitesse de rotation (rpm)	70	92

Tableau II.11 – Paramètres de broyage issus des conditions de l'essai de broyage de Bond : vitesse de rotation et taille maximale des boulets.

Cependant, toutes les tailles de boulets utilisés dans l'essai de broyage de Bond n'étant pas disponibles au laboratoire, nous avons dû adapter la charge aux boulets en alumine disponibles (31,8 ; 18,8 et 9,2 mm) (voir Tableau II.12). Le but était non pas de réaliser une étude de broyage en bonne et due forme, mais de broyer finement les particules. Nous avons choisi d'utiliser une charge du broyeur équivalente à celle utilisée dans l'essai de Bond, qui est l'un des paramètres importants dont dépend l'efficacité de broyage.

Distribution de taille de boulets pour le broyeur de Bond (en acier = 7800 kg.m^{-3})				**Distribution de taille de boulets pour le broyeur alumine utilisé** (en alumine = 3690 kg.m^{-3})			
Diamètre des boulets (mm)	Nombre de boulets	Volume des boulets (l)	Masse des boulets (kg)	Diamètre des boulets (mm)	Nombre de boulets	Volume des boulets (l)	Masse des boulets (kg)
38,1 2	5	0,72	5,647	31,8	25	0,42	1,553
31,75 39		0,65	5,098	18,8	39	0,13	0,497
25,4 6	0	0,51	4,016	9,2	60	0,024	0,091
22,23 68		0,39	3,051				
19,1 9	3	0,34	2,647				

Tableau II.12 – Distribution de taille de boulets du « broyeur de Bond » et du broyeur utilisé.

	« Broyeur de Bond » (en acier = 7800 kg.m^{-3})	**Broyeur alumine utilisé** (en alumine = 3690 kg.m^{-3})
Volume total des boulets (l)	2,62	0,580
% volumique du broyeur	**11,77%**	**11,67%**
Vide interne de la charge de boulets	37%	37%
% volumique vrac de la charge de boulets	**18,7%**	**18,5%**
Masse totale des boulets (kg)	20,458	2,141

Tableau II.13 – Résultats de l'adaptation de la distribution de charge des boulets entre le broyeur du test de Bond et le broyeur utilisé. Les charges volumiques en boulets sont égales.

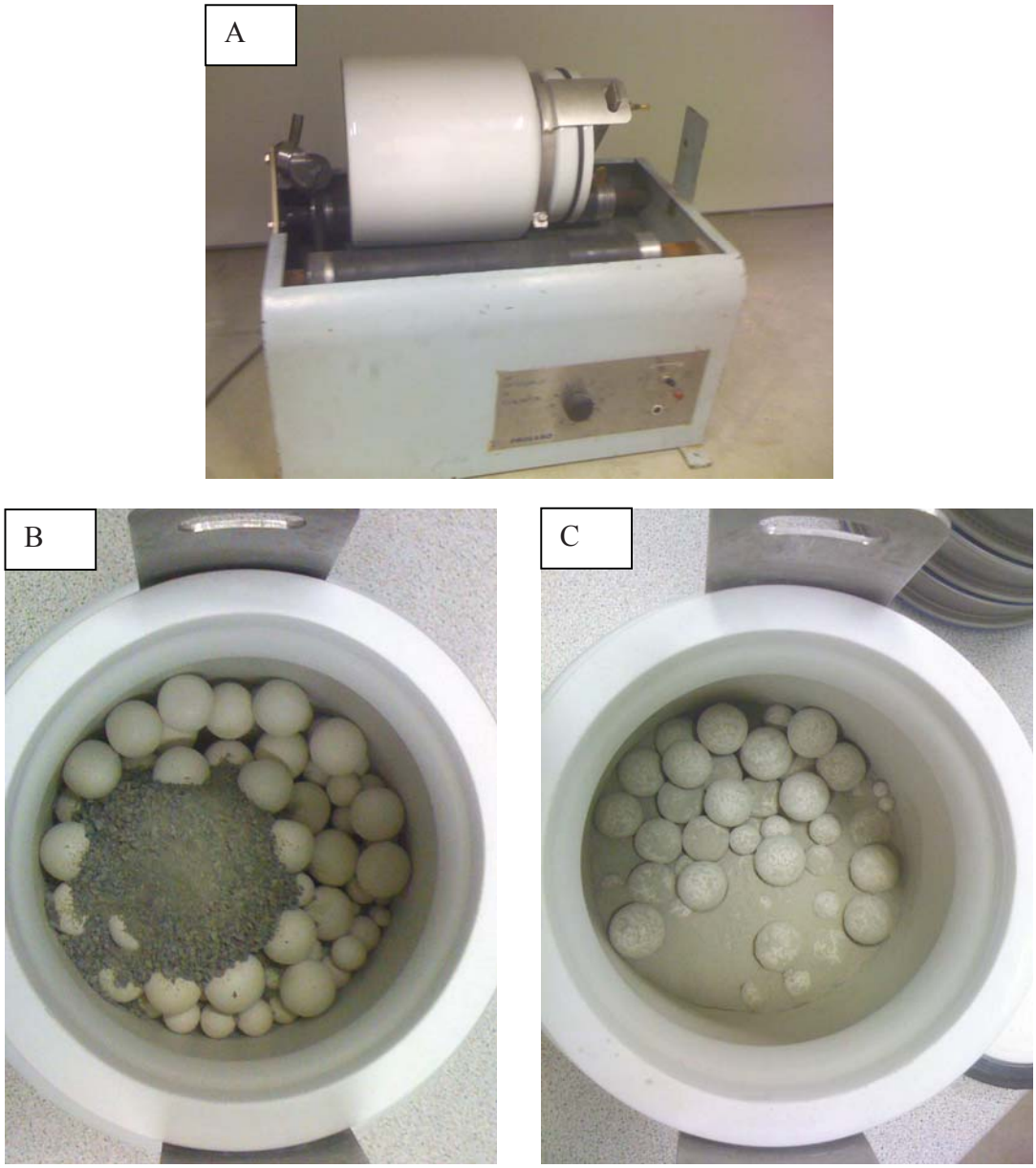


Figure II.8 – Système de broyage : (A) broyeur rotatif avec sa jarre de broyage en céramique, (B) intérieur de la jarre de broyage avec sa charge de boulets et le solide avant broyage, (C) idem après 4h de broyage.

Un essai de cinétique de broyage nous a permis de définir le temps de broyage. Le broyage a été arrêté à 2h et à 4h. La totalité du solide broyé a été tamisée sur des tamis de 1,25 ; 0,8 ; 0,2 et 0,1 mm. Les distributions granulométriques résultantes sont présentées dans la Figure II.9.

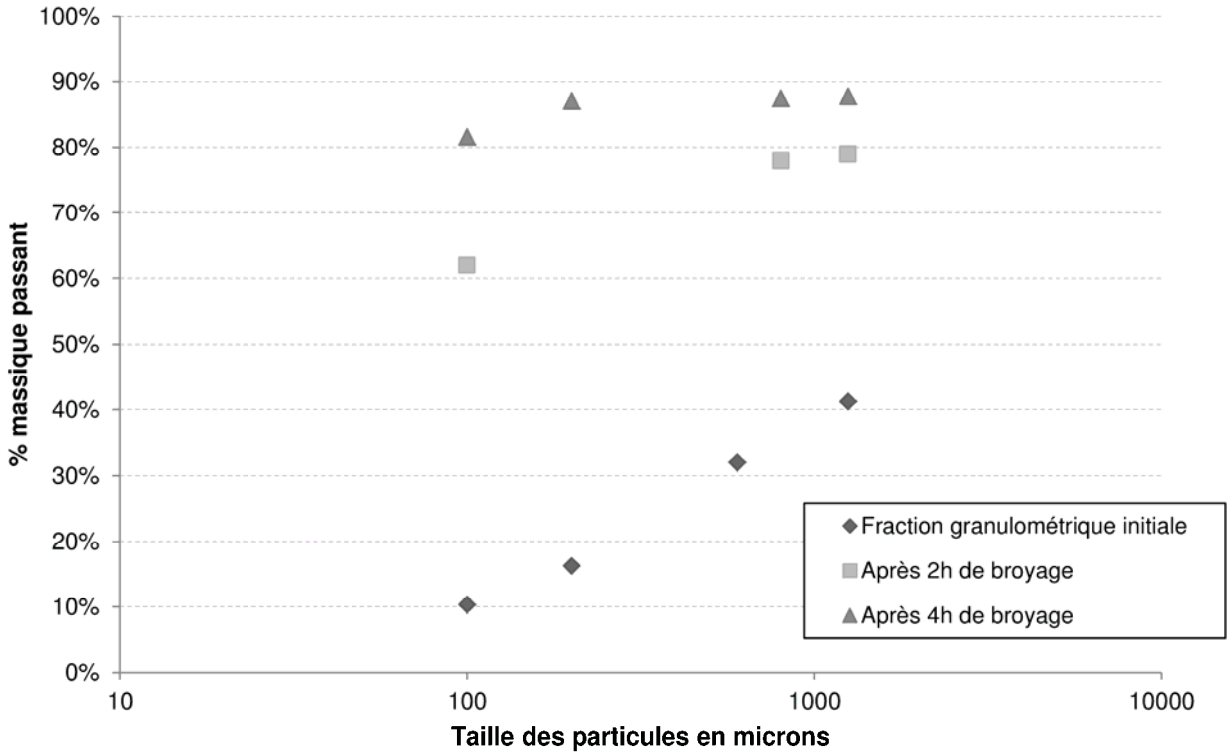


Figure II.9 – Distribution granulométrique des particules avant et après broyage à 2h et 4h. Après 4h de broyage, 80% de la masse du matériau est inférieure à 100 μm.

Après le broyage, la fraction de solide inférieure à 100 μm a été tamisée en voie sèche sur des tamis vibrants d'ouvertures 100, 75, 63, 50 et 40 μm. Le tamisage physique permet aussi de produire des classes granulométriques resserrées (proches du mono-disperse) le cas échéant. Les résultats de la carbonatation avec additifs (chapitre IV) ont été obtenus pour la plupart avec la principale fraction constituée de toutes les particules inférieures à 100 μm (Figure II.10).

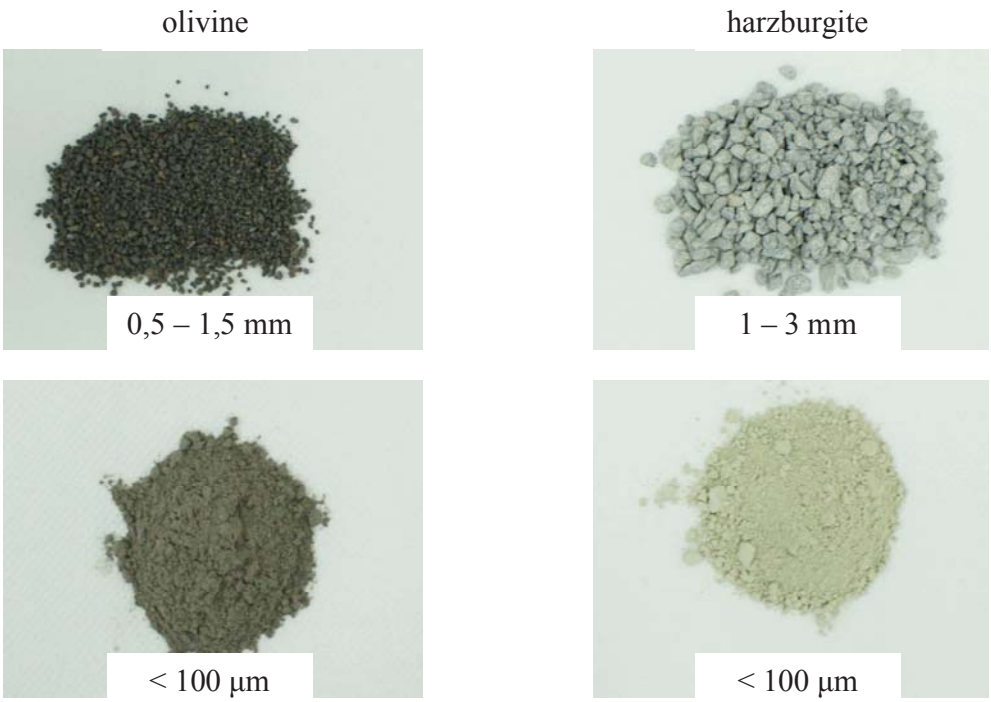


Figure II.10 – Photographies des poudres d'olivine et de harzburgite avant broyage (haut) et après broyage (bas).

Les fractions inférieures à 100 µm de l'olivine et de l'harzburgite ont été analysées par granulométrie laser et les courbes granulométriques sont illustrées dans la Figure II.11.

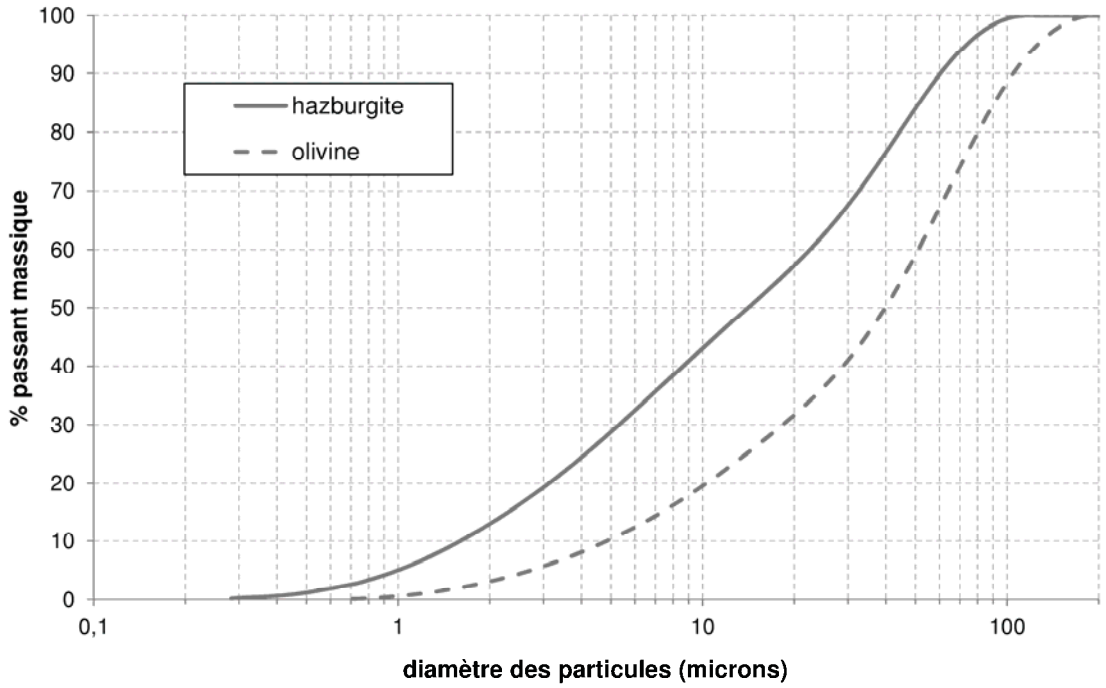


Figure II.11 – Distributions granulométriques (réalisées au granulomètre laser) de l'olivine et de l'harzburgite après broyage (fraction tamisée < 100 µm), exprimées en % passant massique.

Les surfaces spécifiques correspondantes ont aussi été mesurées par BET krypton, conduisant aux résultats suivants :

- pour l'olivine :
  - fraction <100 µm : d_{90} = 104,7 µm, d_{sauter} = 12,1 µm,
  - S_{BET} = 0,58 m^2/g,
- pour l'harzburgite :
  - fraction <100 µm : d_{90} = 60,4 µm, d_{sauter} = 4,2 µm,
  - S_{BET} = 12,7 m^2/g.

Ces résultats seront utilisés par la suite pour la modélisation de la dissolution des particules en appliquant le modèle de dissolution sur une distribution de taille simulée à partir de cette distribution expérimentale (voir § IV.3.3.1).

Chapitre III

Carbonatation directe en voie aqueuse sans additif

III.1. Introduction et objectifs

Ce chapitre est consacré à la carbonatation minérale directe en voie aqueuse sans additif. L'objectif de ce chapitre est double, mais il ne s'agit pas d'une étude approfondie de la minéralisation de silicates magnésiens dans l'eau. Dans un premier temps, il s'agit en fait de vérifier l'origine des limitations de la minéralisation de ces silicates dans l'eau et ainsi de confirmer le bien-fondé de la voie aqueuse directe avec additifs. Dans un second temps, il s'agit d'établir des données expérimentales propres avec les matériaux de l'étude, pour servir de cas de référence et permettre l'analyse et l'interprétation de l'étude approfondie du chapitre IV sur la voie aqueuse directe avec additifs. Ces données permettront notamment d'évaluer quantitativement les améliorations apportées par les additifs.

L'étude de la carbonatation de silicates magnésiens en voie aqueuse sans additif organiques a fait l'objet de nombreuses études, dont certaines ont conduit à des taux de carbonatation significatifs. En particulier, les études menées par Gedermann et coll. [27] en voie aqueuse directe à 185°C et sous 150 bar de CO_2 ont donné des taux de carbonatation élevés en présence d'une solution de sels inorganiques (1 M NaCl et 0,64 M $NaHCO_3$) : 80 % en 1h pour une olivine broyée à d_{50}=4 µm. Dans ce travail, la taille des particules a un effet majeur sur les performances obtenues, en plus du système chimique particulier. La pression – qui induit une pénalité énergétique supplémentaire (cf. tableau récapitulatif en Annexe I) – n'est semble-t-il pas critique vis-à-vis de l'efficacité du procédé, puisqu'elle n'influe que modérément sur le pH et l'activité des ions carbonates en solution. C'est pour cela que nous utiliserons une pression « modérée » de 20 bar de CO_2, qui est par ailleurs utilisée dans d'autres études [30, 31, 35]. Dans ce travail, aucun additif n'est utilisé de façon à découpler les effets de température et de matrice aqueuse.

III.2. Principaux résultats expérimentaux dans l'eau

III.2.1. Cas de référence : suspension diluée à 3 g/l et à 120°C

Dans un premier temps, un essai a été réalisé à 120°C avec une suspension d'olivine à 3 g/l. Cette expérience sera une référence importante pour les essais avec additifs organiques réalisés dans les mêmes conditions (voir chapitre IV).

Des prélèvements de 1 mL sont soutirés du réacteur en cours d'essai au travers d'un fritté de 2 µm. Après dilution, les prélèvements sont analysés par ICP-OES pour mesurer les concentrations en fer, magnésium et silicium. Ces concentrations sont converties en pourcentage extrait par rapport aux quantités totales présentes dans le solide initial. Un dernier prélèvement est effectué après 24h, puis la totalité de la phase liquide est soutirée du réacteur via le fritté suivant le protocole n°2 de prélèvement à chaud (cf. chapitre II). Le solide est lavé à l'eau osmosée, puis filtré sur une membrane de taille de pores 0,2 µm. Il est ensuite séché pendant 24h à 70°C avant d'être analysé par ATG. Dans certains cas, des analyses plus détaillées du solide sont réalisées avec d'autres techniques analytiques (MEB, DRX, MET etc. .) dont l'intérêt pour l'étude a été présenté au chapitre II.

III.2.1.1. Evolution des concentrations en phase liquide

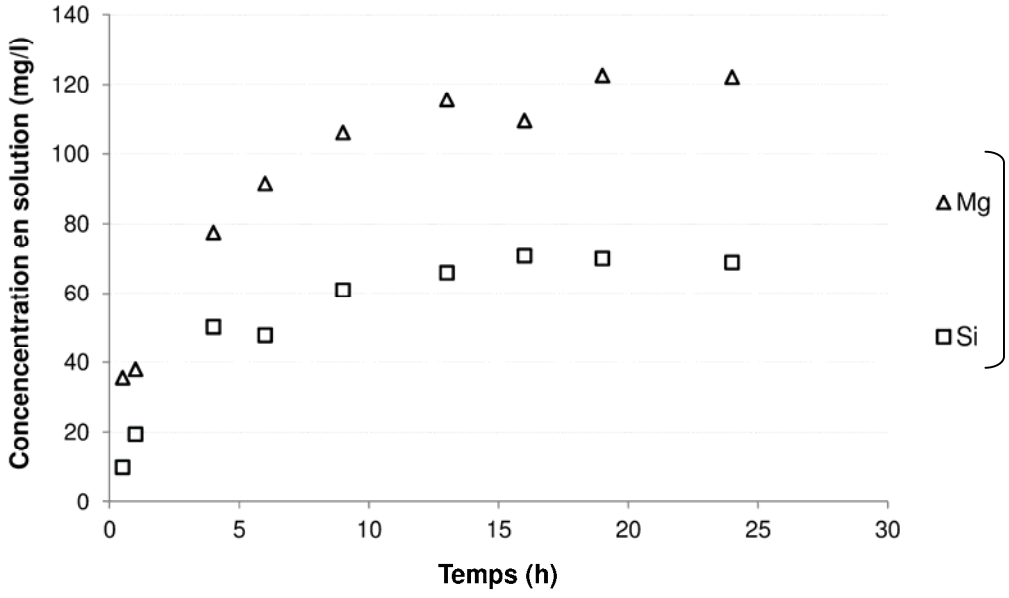
Les essais réalisés, à 120°C et sous 20 bar de CO_2, avec la suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau conduisent aux résultats de la Figure III.1. Nous nous sommes aussi intéressés à la thermodynamique de ce système à l'aide du logiciel de spéciation géochimique CHESS (qui sera présenté en détails dans le chapitre IV) et de la base thermodynamique CTDP. Pour tenir compte de la composition particulière de l'olivine utilisée, principalement constituée de forstérite, nous avons modifié la composition de la forstérite présente dans la base de données, Mg_2SiO_4, mais en conservant telles quelles ses constantes thermodynamiques. La composition de « l'olivine modèle » a cependant été modifiée dans la base de données pour reproduire une teneur en magnésium et fer semblable à celle du Tableau II.10 tout en satisfaisant l'électroneutralité de cette roche modélisée.

Aces conditions de température, pression et concentration solide, les équilibres thermodynamiques, qui ne font pas cas des questions cinétiques, prédisent la dissolution totale de l'olivine et la précipitation quantitative de magnésite et de silice amorphe.

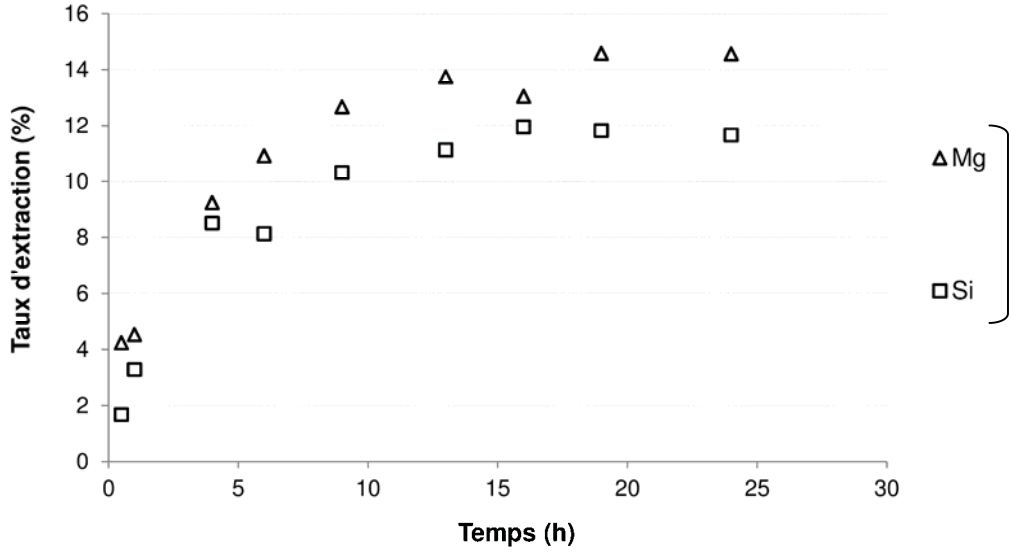
	Simulation de la spéciation du système olivine-eau à l'équilibre	
Phase solide	Olivine	0 (dissolution totale)
	Magnésite 2,	62 g/kg_{eau} (90 % Mg)
	Silice amorphe	1 g/kg_{eau} (79,5 % Si)
Phase liquide	Total $Mg_{(aq)}$	0,0034 mol/kg_{eau} soit : Mg^{2+} (8,2 % Mg) $MgHCO_3^+$ (1,8 % Mg)
	Total $Si_{(aq)}$	0,008 mol/kg_{eau} soit : $SiO_{2(aq)}$ (20,5 % Si)
	Total $Fe_{(aq)}$	0,0018 mol/kg_{eau} soit : $FeHCO^{3+}$ (72 % Fe) Fe^{2+} (28 % Fe)

Tableau III.1 – Résultats de la simulation à l'équilibre de la dissolution de l'olivine à 3 g/l dans l'eau, à 120°C et sous 20 bar de CO_2.

On note en passant que la simulation géochimique de l'équilibre prédit un gain de masse de 0,62 g (par litre de solution), soit +21%, de la phase solide par rapport à la masse initialement introduite dans le système.



(a)



(b)

Figure III.1 – Evolution (a) des concentrations du magnésium et du silicium en solution et (b) des taux d'extraction correspondants (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau, particules inférieures à 100 μm (d_{50}= 40 μm), 120°C et 20 bar de CO_2).

La première constatation est un taux de dissolution du magnésium de 14 % en 24h, alors que le code de spéciation géochimique prévoit une dissolution totale à l'équilibre thermodynamique. Aucune trace de fer n'a été mesurée en solution. L'analyse ATG de la phase solide ne montre pas de carbonate non plus. De plus, on peut remarquer un taux d'extraction semblable entre silicium et magnésium, qui traduit une dissolution stœchiométrique de ces espèces, du moins jusqu'à 4h. On observe surtout une baisse continue de la vitesse de dissolution qui atteint un plateau après environ 12h de réaction. Ce la suggère qu'un phénomène vient progressivement freiner et bloquer la dissolution.

III.2.1.2. Analyse de la surface solide

Pour expliquer le résultat précédent, la surface des particules a été observée à partir de lames minces (300 nm) qui correspondent à des coupes transversales de la surface des particules en fin de réaction. Ces lames ont été réalisées à l'aide d'un faisceau focalisé d'ions (FIB couplé au MEB, voir § II.3.2.7). Ces lames ont ensuite été observées au Microscope Electronique à Transmission (MET), et quelques images représentatives sont montrées en Figure III.2 et Figure III.3. Sur ces images, les couches successives (D) à (F) de carbone, gallium et platine constituent une protection

de la surface déposée avant utilisation du faisceau d'ions pour ne pas la détériorer lors de la fabrication de la lame.

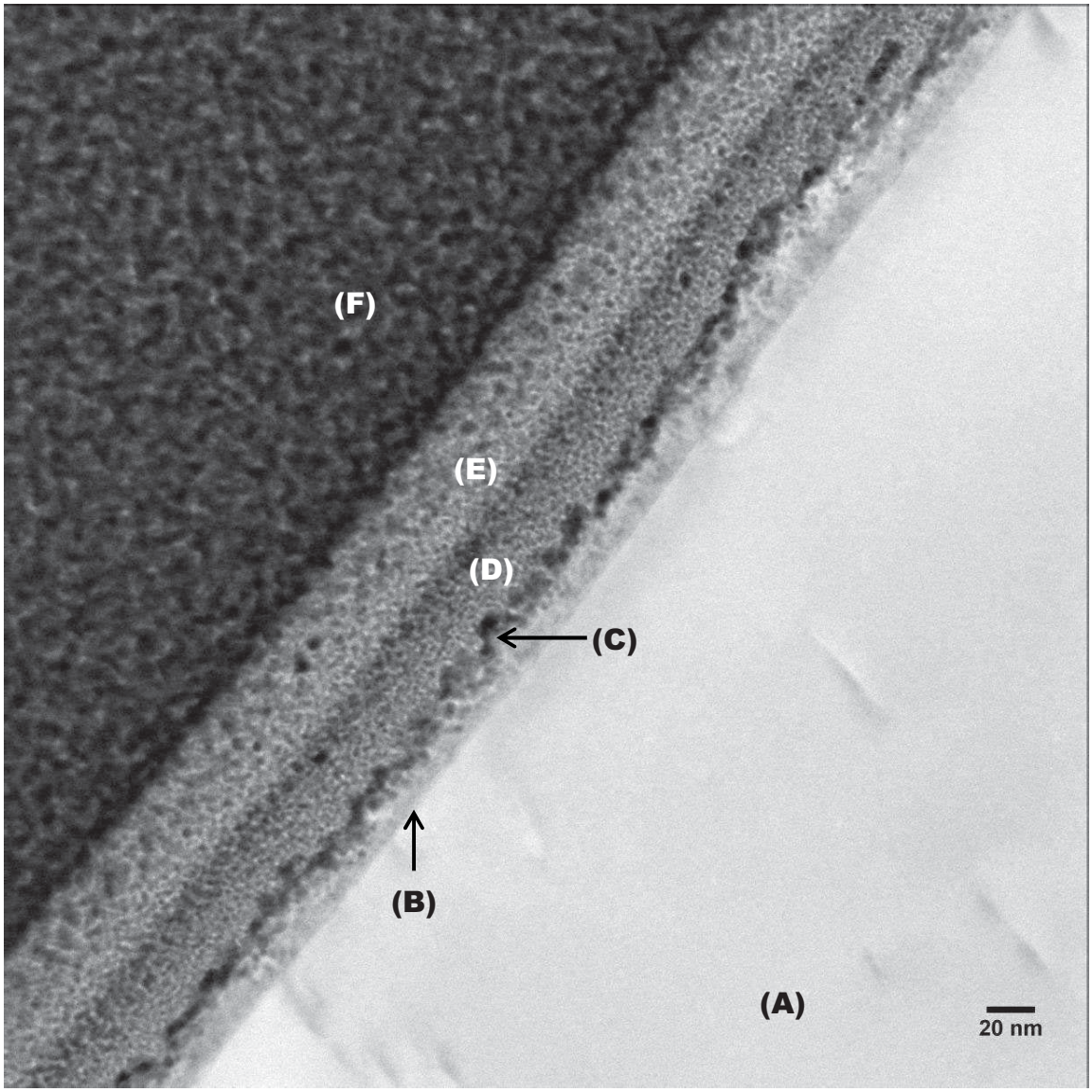


Figure III.2 – Image MET d'une coupe transversale de surface d'olivine après réaction pendant 24h à 120°C (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau sous 20 bar de CO_2). De bas en haut on trouve (A) : olivine résiduelle, (B) : couche d'oxyde de fer et silice, (C) : traces d'or issu de la métallisation, (D) : couche de protection de carbone et platine, (E) : couche de protection au platine et gallium, (F) : couche de platine.

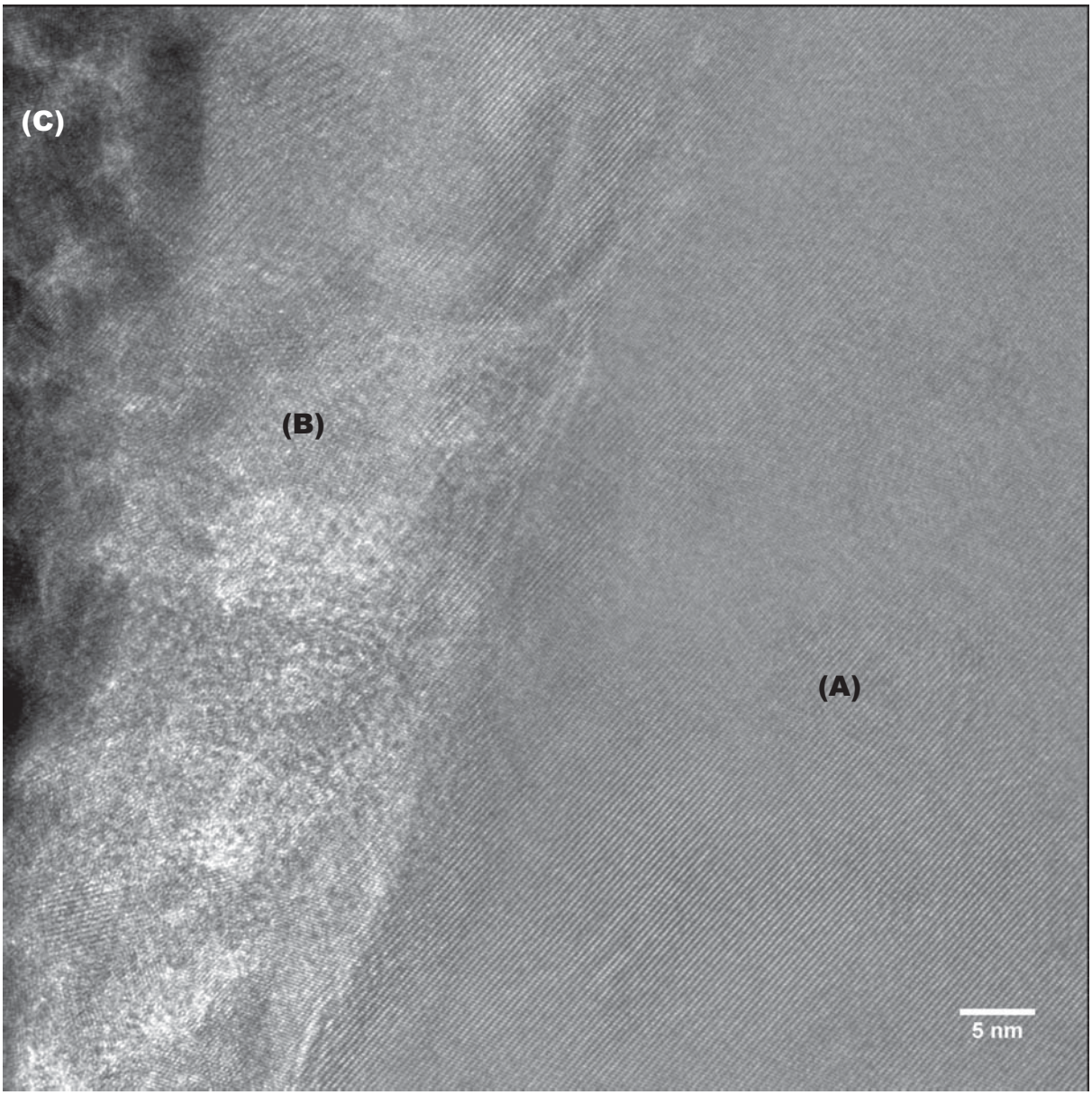


Figure III.3 – Image MET agrandie de la coupe transversale d'une surface de particule d'olivine après réaction pendant 24h à 120°C (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau sous 20 bar de CO_2). De droite à gauche : (A) : olivine résiduelle, (B) : couche composée d'oxyde de fer et silice, (C) : traces d'or issu de la métallisation de l'échantillon lors du passage au MEB-FIB pour la réalisation de la coupe.

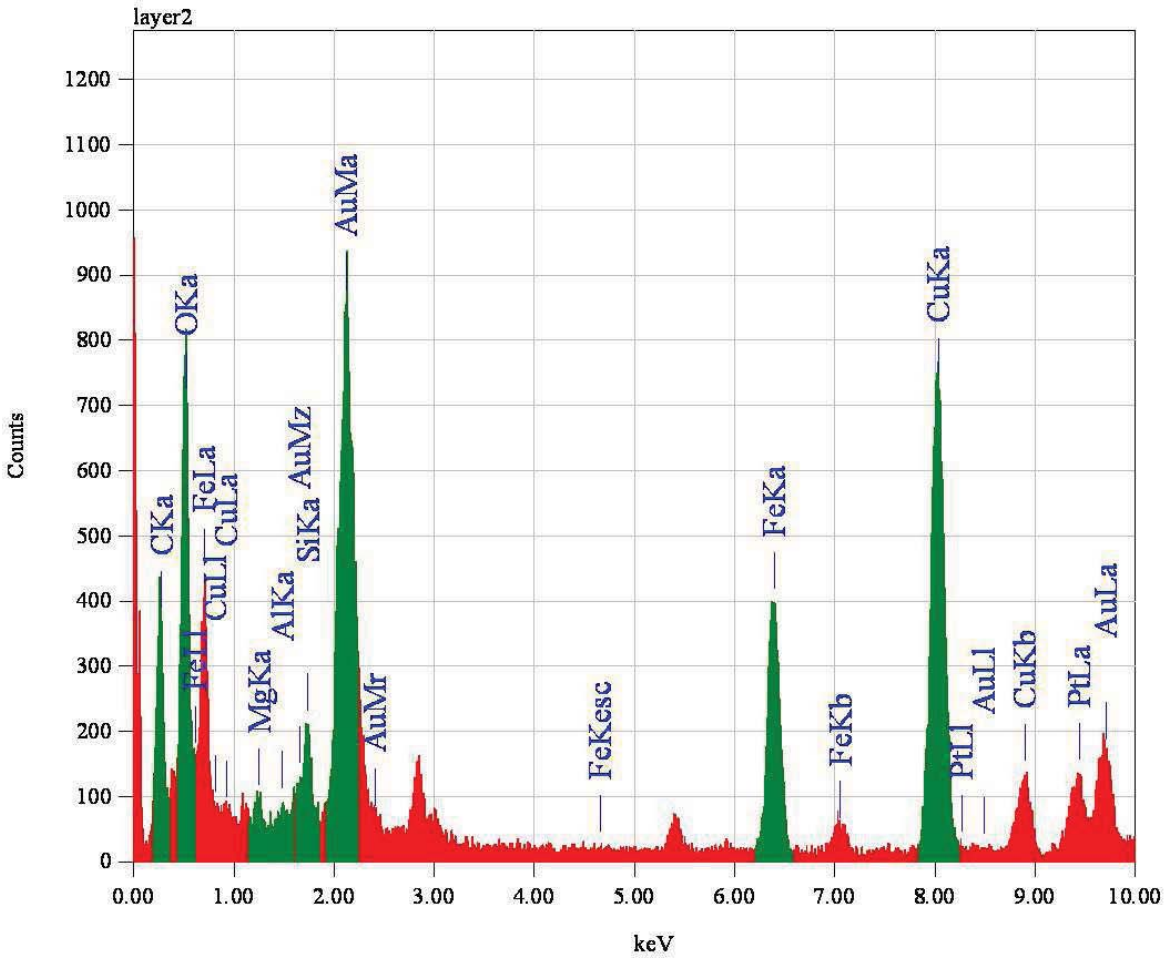


Figure III.4 – Spectre EDX de la couche déposée à la surface de l'olivine après 24h de réaction à 120°C (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau sous 20 bar de CO_2). L'analyse montre un mélange d'oxyde de fer et de silice.

L'analyse au MET/EDX de la coupe du matériau après 24h de réaction apparaît particulièrement intéressante pour la compréhension des mécanismes. Elle met d'abord en évidence qu'une couche d'oxyde de fer et de silice amorphe d'environ 15 nm recouvre la surface de l'olivine. La haute résolution du MET permet aussi d'observer les franges du réseau de l'olivine qui s'arrêtent à l'interface avec la couche d'oxyde de fer et de silice (B). L'aspect désorganisé de cette couche indique une re-précipitation de l'oxyde de fer et de la silice depuis la phase aqueuse, plutôt qu'une dissolution par couche laissant un squelette d'olivine appauvri en Mg. Cependant, on note aussi que la concentration de fer en solution mesurée au cours du temps reste nulle, ce qui impliquerait que, si le fer passe en solution, l'oxyde de fer précipite dès le début de la réaction. Il formerait ainsi progressivement une couche de passivation, à laquelle viendrait s'ajouter la co-

précipitation de la silice une fois la saturation atteinte. La silice a en effet aussi été identifiée au sein de cette couche. Le dépôt progressif de cette couche deviendrait ainsi de plus en plus passivant, jusqu'au blocage de la réaction de dissolution. De plus la précipitation d'oxyde de fer implique la présence d'oxygène, ce qui est tout à fait concevable puisque seul le ciel gazeux du réacteur a été préalablement purgé à l'azote, laissant une eau partiellement désoxygénée.

Différents paramètres ont été étudiés dans les conditions sans additif, dans le but d'enrichir notre compréhension des mécanismes associés et, si possible d'obtenir la précipitation de carbonates :

- Fraction granulométrique : tamisée <100 µm, tamisée <40 µm, tamisée entre 50 et 63 µm, et tamisée entre 63 et 75 µm.
- Concentration solide : 3 g/l et 90 g/l.
- Température : 120°C et 180°C.

L'ensemble de ces essais a été réalisé sous 20 bar de CO_2.

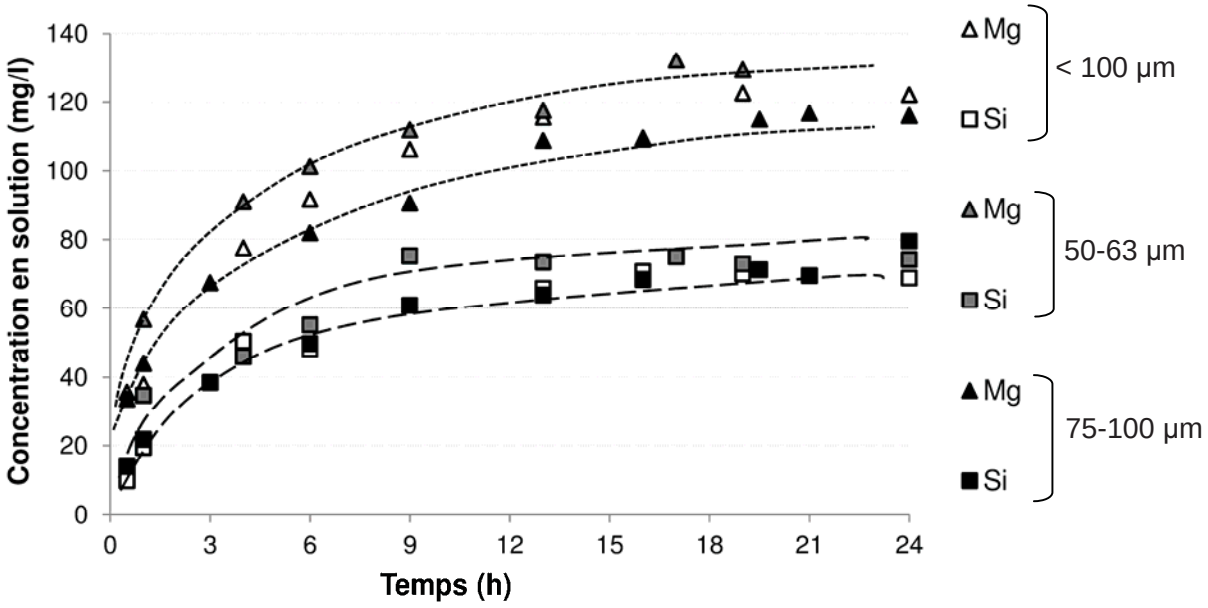
III.2.2. Effet de la granulométrie

Deux classes granulométriques resserrées ont été produites pour s'affranchir des effets d'étalement granulométrique, qui peuvent masquer les vrais processus surfaciques. La principale fraction de particules broyées et tamisées en dessous de 100 µm a été séparée en voie sèche sur des tamis de 75, 63, 50 et 40 µm. Pour chaque tranche granulométrique ainsi récupérée, des essais de carbonatation dans l'eau ont été réalisés. Les résultats de ces essais ont été comparés au cas de la fraction < 100 µm, afin d'étudier l'effet de la distribution de surface spécifique sur le taux de conversion. La vitesse de dissolution dépend en effet directement de la surface disponible [26, 27]. Les surfaces spécifiques ont été mesurées pour chaque tranche granulométrique tamisée. Le coefficient de variation CV, défini comme le ratio entre l'écart-type et la moyenne de la distribution granulométrique, a lui aussi été calculé par calage d'une fonction de Rosin-Rammler ou d'une fonction gamma sur les distributions granulométriques mesurées par diffractométrie laser. On note que les fractions <100 µm et < 40 µm, plus étalées, sont mieux décrites par la distribution de Rosin-Rammler. Les fractions 50-63 µm et 75-100 µm, plus resserrées, sont mieux décrites par une fonction gamma. Le Tableau III.2 présente les données caractéristiques de chaque classe.

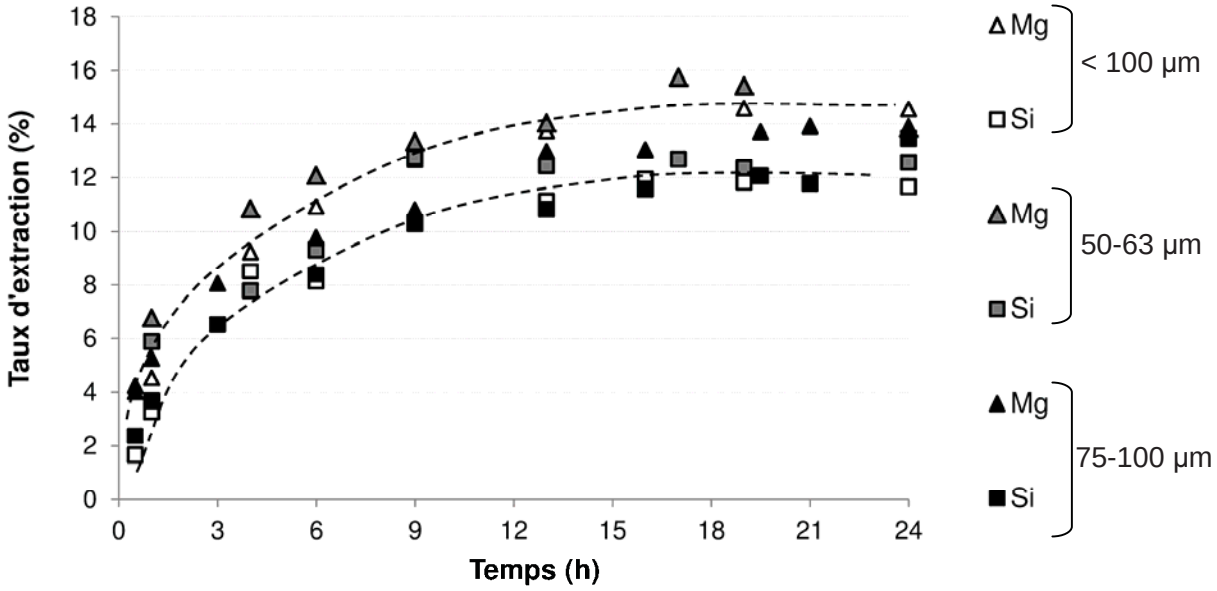
classe granulométrique	surface moyenne BET ($m^2.g^{-1}$)	d_{sauter} (µm)	coefficient de variation CV (-)
< 100 µm 0,	58	12,1	0,98
75-100 µm 0,	24	102,6	0,27
50-63 µm 0,	25	67,2	0,30
< 40 µm 1,	05	8,3	0,80

Tableau III.2 – Données caractéristiques des fractions granulométriques de l'olivine.

Les résultats de dissolution obtenus sont représentés sur la figure suivante pour les fractions < 100 µm, 50-63 µm et 75-100 µm.



(a)



(b)

Figure III.5 – Evolution (a) des concentrations de magnésium et silicium en solution et (b) des taux d'extraction correspondants pour 3 classes granulométriques différentes (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau, à 120°C et 20 bar de CO_2).

On observe systématiquement une passivation du matériau et un rendement d'extraction du Mg qui plafonne autour de 14%. La faible variation de la surface spécifique moyenne entre les 3 classes granulométriques ne conduit pas à des différences significatives des vitesses et taux de dissolution.

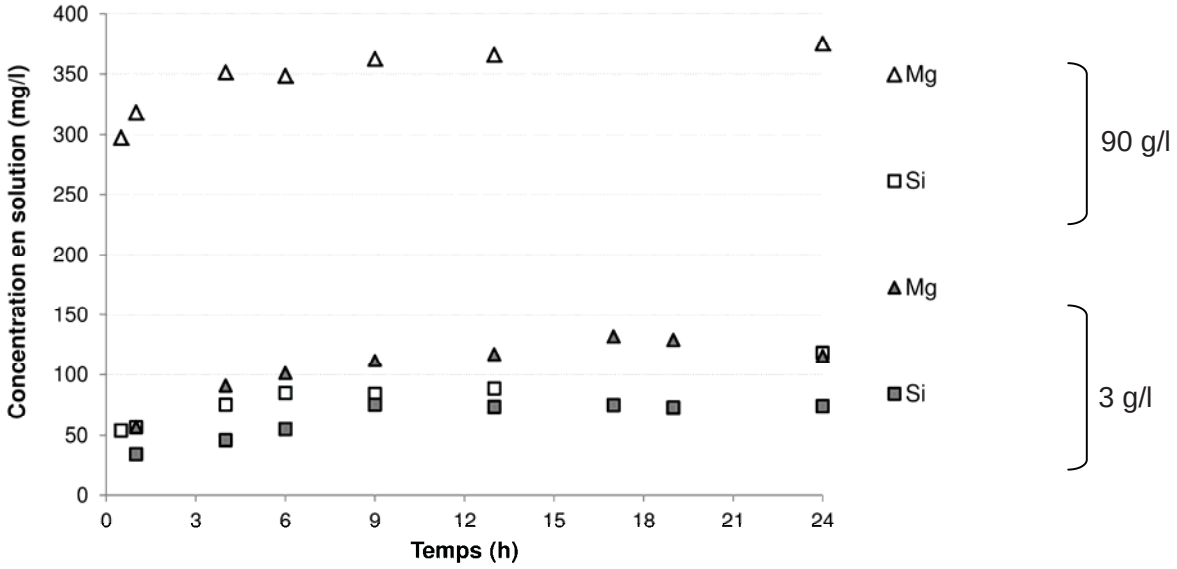
Les résultats obtenus avec la fraction < 100 µm sont donc bien représentatifs de ce qui serait obtenu avec des classes plus resserrées de surface spécifique moyenne voisine, et l'effet des fines reste ici marginal.

III.2.3. Effet de la concentration du solide

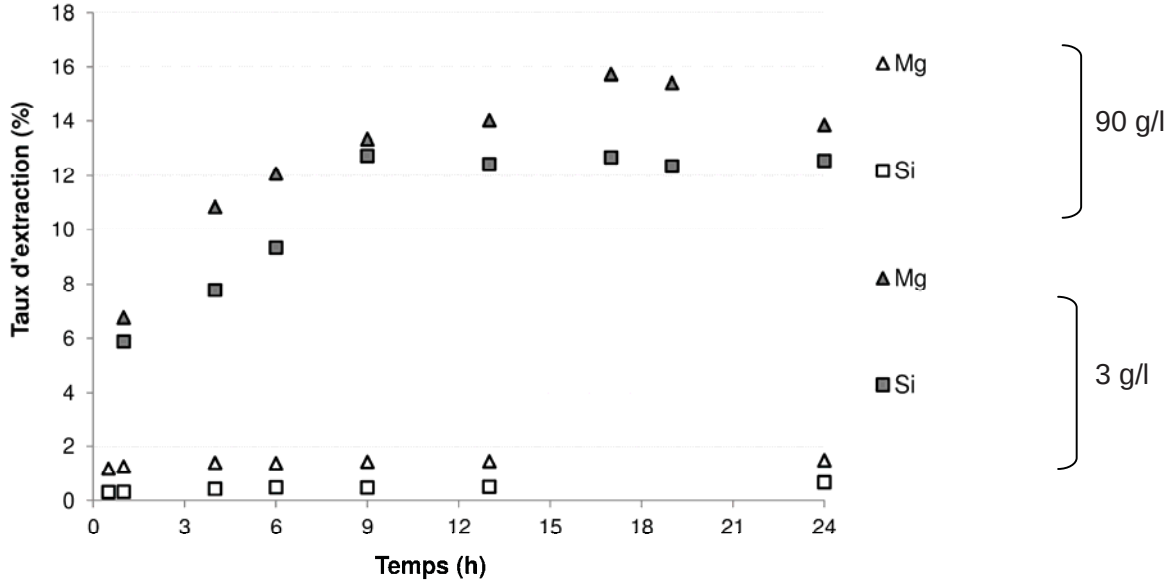
III.2.3.1. Résultats expérimentaux

De façon à obtenir une concentration suffisante en magnésium dans la solution pour atteindre la saturation de la magnésite, la concentration en solide a été augmentée à 90 g/l (8% massique). A cette concentration les équilibres thermodynamiques prévoient une conversion totale en magnésite, comme pour l'exemple traité précédemment avec une concentration solide de 3 g/l.

La cinétique de réaction à 120°C a été suivie pendant 24h. L'analyse thermogravimétrique de la phase solide récupérée en fin de réaction ne permet pas de déceler de carbonate. Même si la concentration de magnésium libre en solution est plus importante qu'à 3 g/l (au maximum 370 mg/l contre 120 mg/l), elle reste donc inférieure à la sursaturation nécessaire pour la nucléation de la magnésite. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.6 où ils sont comparés au cas 3 g/l.



(a)



(b)

Figure III.6 – Evolution (a) des concentrations de magnésium et silicium en solution et (b) des taux d'extraction correspondants (suspensions d'olivine à 3 g/l et 90 g/l dans l'eau, particules tamisées entre 50 et 63 µm, 120°C et 20 bar de CO_2).

Plus précisément, on remarque pour la suspension à 90 g/l :

- une dissolution non stœchiométrique du silicium et du magnésium : 0,5% du Si contre 1,4% du Mg sont extraits en 24h, soit 3 fois plus de magnésium que de silicium ;
- une dissolution très rapide pendant les 30 premières minutes puis l'atteinte d'un plateau après 4h (contre 10h pour le cas 3 g/l), montrant le même phénomène de passivation par la précipitation de silice et d'oxyde de fer.

La concentration maximale de silicium en solution est similaire pour les deux concentrations de suspension, indiquant donc probablement une même valeur de saturation de la silice dans ces conditions.

La concentration de magnésium en solution est par contre 6 fois supérieure après 1h de réaction avec la suspension à 90 g/l comparée au cas 3 g/l. Cette différence provient directement de la surface réactive de solide disponible plus importante à la concentration solide la plus élevée. On n'observe cependant pas une augmentation de la quantité de Mg dissoute proportionnelle à l'augmentation de la surface réactive, qui est 30 fois plus importante à 90 g/l qu'à 3 g/l. Une explication réside dans le fait que la saturation en oxyde de fer et silice est atteinte plus rapidement

à 90 g/l qu'à 3 g/l, ce qui conduit à une passivation plus rapide du matériau et donc un taux d'extraction qui ne croit pas linéairement avec la surface réactive. On note enfin qu'aucune trace de fer n'est mesurée en solution, comme à 3 g/l.

III.2.3.2. Interprétation par les modèles théoriques de dissolution

Pour appliquer des modèles théoriques de dissolution et les comparer aux résultats expérimentaux, plusieurs hypothèses sont nécessaires : 1) pH constant, 2) taille de particule monodisperse, 3) porosité constante et uniforme de la couche. La concentration en protons évoluant peu au cours de la réaction (d'après les calculs thermodynamiques réalisés avec CHESS, la pression partielle de CO_2 imposant un pH quasi constant dans la phase aqueuse), nous avons pu comparer l'évolution des taux d'extraction observés à ceux prédits par les modèles théoriques de dissolution pour évaluer l'étape limitante de dissolution avant que ne soient atteintes la saturation en silice et la passivation du matériau. On rappelle en Figure III.7 les modes possibles de dissolution des particules.

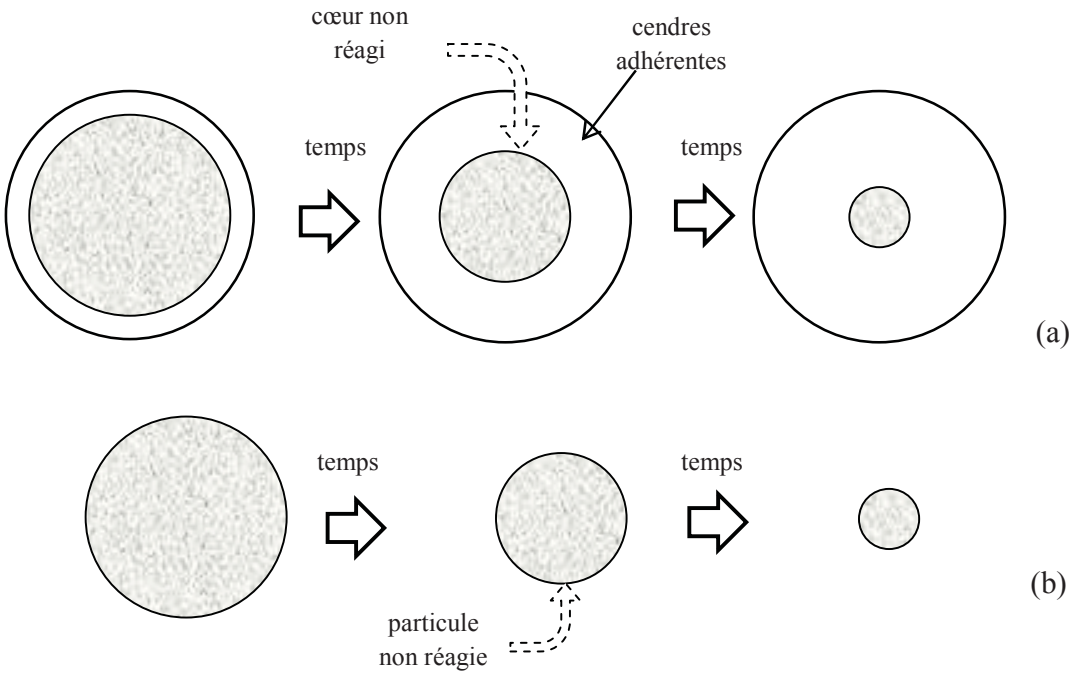


Figure III.7 - Modèles théoriques de dissolution de particules (a) avec cendres adhérentes (ou modèle à cœur rétrécissant) ou (b) avec élimination du produit (ou modèle à grain rétrécissant).

Dans le cas où les produits de la réaction ne sont pas solides ou sont éliminés (cas b) et le transfert externe du réactif fluide est rapide, la réaction chimique en surface du matériau contrôle la dissolution, et on parle alors de régime chimique. Dans le cas où une couche de cendres adhérentes entoure la particule, qu'il s'agisse de cendres au sens strict ou bien d'un dépôt formé par les produits de la réaction (cas a), la réaction peut être contrôlée par la diffusion du réactif fluide à travers les cendres (régime de diffusion), par la réaction chimique de surface et/ou par le transfert externe du réactif fluide [50]. Dans les cas limites où l'un des phénomènes seulement contrôle la dissolution, des solutions analytiques existent donnant l'évolution du taux de conversion du solide X_B au cours du temps t.

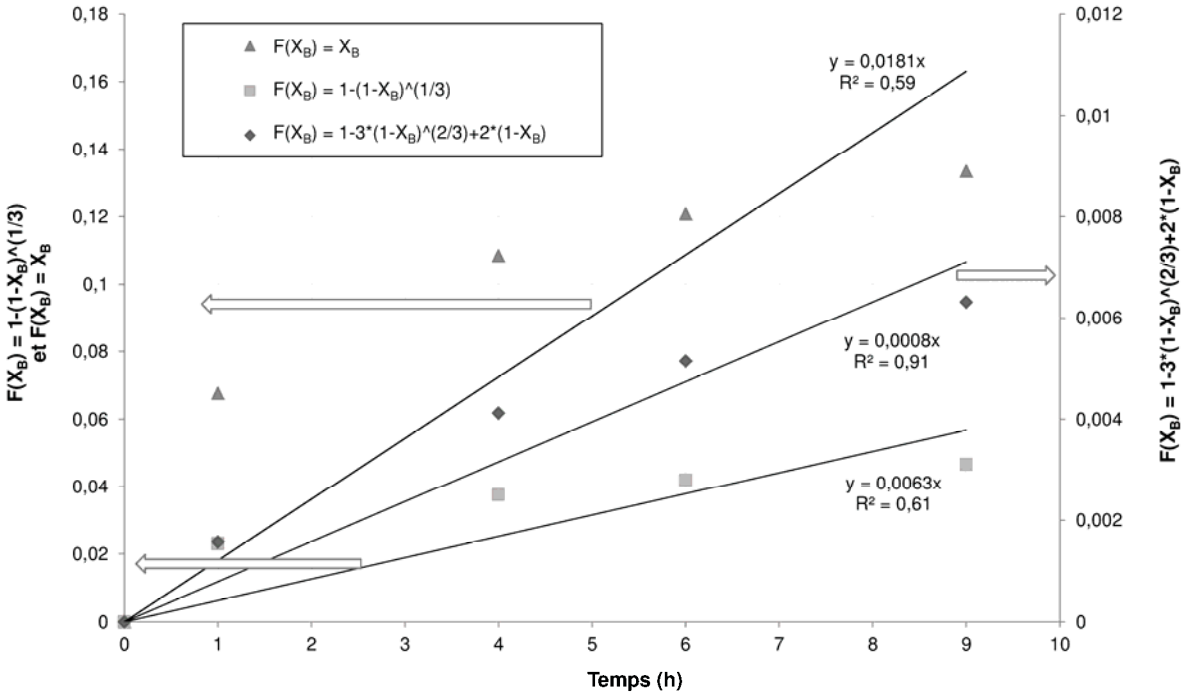
La réaction de dissolution de l'olivine ferreuse utilisée dans l'étude est la suivante (on rappelle qu'il n'y a pas de Fe^{2+} mesuré en solution) :

$$Mg_{1,62}Fe_{0,09}Si_{1,15}O_4 + 3{,}24H^+ \longrightarrow 1{,}62Mg^{2+} + 1{,}15SiO_2 + 1{,}62H_2O + 0{,}045Fe_2O_3$$

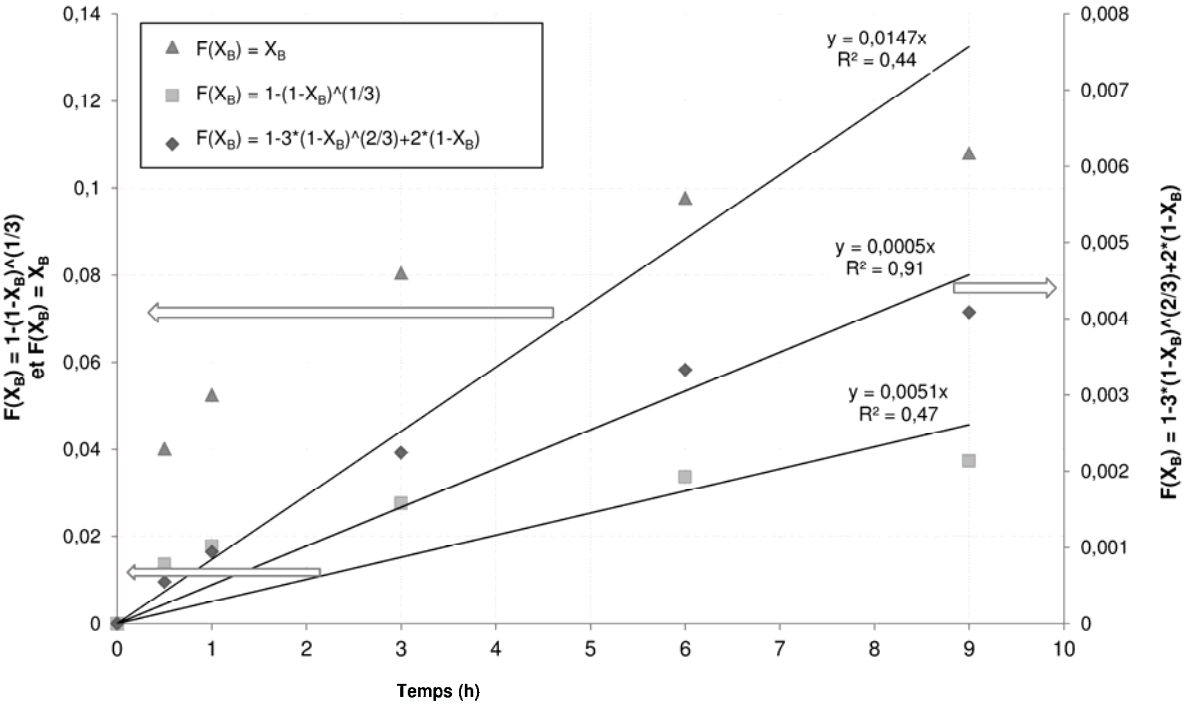
Sur la Figure III.8 les taux d'extraction du Mg observés en début de réaction pour la fraction 50-63 µm et la fraction 75-100 µm de particules d'olivine à une concentration solide de 3 g/l ont été analysés à travers le prisme des différents modèles de dissolution du Tableau III.3.

Modèle	Evolution du taux de dissolution $F(X_B) = t/t_0$	Applicabilité du modèle	$1/t_0$ (95 % C.I.)
Diffusion dans la couche de cendres limitante	$\frac{t}{t_0} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	OUI (R^2= 0.91; 0,91)	50-63 µm : $(7{,}89 \pm 1{,}32) \times 10^{-4}$ 75-100 µm : $(5{,}08 \pm 0{,}82) \times 10^{-4}$
Régime chimique	$\frac{t}{t_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	NON (R^2= 0,61; 0,47)	-
Transfert externe limitant	$\frac{t}{t_0} = X_B$	NON (R^2= 0,59; 0,44)	-

Tableau III.3 - Comparaison des modèles de dissolution (de particules sphériques et mono-disperses) pour les fractions 50-63 µm et 75-100 µm de particules d'olivine à 3 g/l dans l'eau (120°C et 20 bar de CO_2).



(a) pour la fraction 50-63 µm.



(b) *pour la fraction 75-100 µm*

Figure III.8 – Comparaison des modèles de dissolution de particules sphériques et mono-disperses pour deux fractions granulométriques d'olivine à 3 g/l dans l'eau (120°C et 20 bar de CO_2).

Sur la Figure III.8, on peut voir l'évolution du taux de conversion X_B en fonction du temps pour les 3 modèles de dissolution. Les flèches indiquent l'axe de lecture des valeurs de $F(X_B)$ suivant les modèles. Les droites représentent la régression linéaire de chaque modèle attendue pour des particules sphériques et mono-disperses en cas d'applicabilité des modèles, sur une période de 9h. L'exercice a été réalisé ici avec les classes 50-63 µm et 75-100 µm, puisque la valeur de leurs coefficients de variation CV permet, d'après Gbor et Jia [64], de les assimiler à des particules mono-disperses. Stricto sensu, aucun des trois modèles ne semble véritablement adapté pour décrire nos mesures. On voit par exemple que les résidus ne sont pas distribués de manière aléatoire autour des droites de régression. Cela étant, le nombre de points disponibles est insuffisant pour une analyse statistique rigoureuse des régressions. La valeur du coefficient de détermination vaut cependant 0,91 pour le modèle à diffusion limitante. Cela nous conforte sur le fait que le modèle à diffusion limitante est clairement celui qui explique le mieux nos observations, puisqu'il permet d'expliquer plus de 90% de la variance expérimentale observée sur 9 heures. Nous retiendrons donc de cette analyse que déjà aux temps courts de réaction la diffusion est bien le phénomène qui limite la cinétique de dissolution à 120°C, même si nous soupçonnons que la réalité est plus complexe. L'analyse précédente nous apprend aussi que la variation observée n'est pas bien expliquée par le modèle à diffusion limitante, qui est un cas théorique limite. On conclut donc que les mécanismes de transfert sont plus complexes que ceux du modèle théorique à diffusion limitante dans la couche de cendres.

Les modèles testés ici supposent l'invariance des conditions opératoires, comme le pH et les propriétés de transport de la couche de cendres. L'invariance du pH n'est pas vérifiée dans nos essais, mais nous pouvons sur la base de nos calculs géochimiques supposer qu'il varie peu. Par contre, il est probable que les propriétés de la couche de cendres varient d'une particule à l'autre, voire évoluent au cours du temps. En particulier, on sait bien que le modèle à diffusion limitante est valable uniquement si la diffusivité dans la couche de cendres est constante, ce qui peut être remis en cause si un changement s'opère dans la structure (et la composition) de la couche de diffusion ou si la couche de diffusion ne se forme pas uniformément à la surface des particules. Ce dernier commentaire est en accord avec le phénomène de passivation soupçonné par l'observation de la couche de silice et d'oxyde de fer à la surface des particules.

Cela est confirmé par la Figure III.9, dans laquelle on regarde l'applicabilité du régime de diffusion interne sur un temps long de 24h. Autant les premières heures de réaction peuvent être approximativement explicables, comme on l'a vu précédemment, par un modèle à cœur rétrécissant, autant cela n'est plus du tout le cas sur une période plus longue. L'écart au modèle reflète l'occurrence d'un phénomène de passivation qui s'étend progressivement à toute la surface du matériau réactif pour, au final, empêcher tout avancement de la réaction.

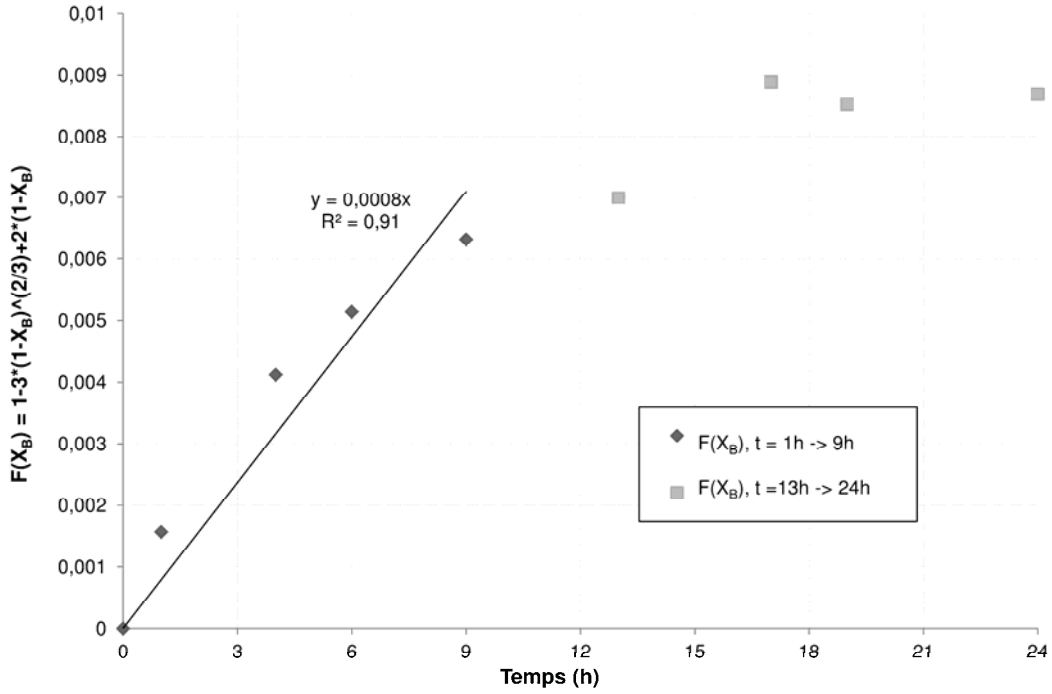


Figure III.9 – Application sur 24h du modèle de dissolution limité par la diffusion dans la couche poreuse de cendres (fraction 50-63 µm de particules d'olivine à 3 g/l dans l'eau, 120°C et 20 bar de CO_2).

Le résultat de la régression linéaire sur 9h nous permet d'estimer le temps caractéristique t_0 du modèle. Nous trouvons $t_0 = \frac{1}{7{,}89\times10^{-4}} h = 1267h = 4{,}56\times10^{6}\,s$ pour la fraction 50-63 µm et $t_0 = \frac{1}{5{,}08\times10^{-4}} h = 1968{,}5\,h = 7{,}09\times10^{6}\,s$ pour la fraction 75-100 µm. Ces valeurs permettent de déduire le coefficient de diffusion effective du proton à travers la couche déposée D_e selon l'équation [50]:

$$t_0 = \frac{C_{B_0} r_0^2}{6\upsilon D_e C_A} \qquad \text{(III.1)}$$

avec C_{B0} la concentration molaire d'olivine (en mol/m$^3_{solide}$), r_0 le rayon initial des particules (en m), υ le coefficient stœchiométrique de l'olivine pour un proton dans l'équation de dissolution :

$$A\ (fluide) + \upsilon\ B\ (solide) = P\ (produits) \qquad \text{(III.2)}$$

et C_A la concentration de proton dans la phase liquide (en mol/m^3). En prenant le rayon des particules égal à la moitié du diamètre de Sauter de la classe considérée, un pH égal à 5 (contrôlé par la dissolution du CO_2 dans l'eau), l'application numérique donne $D_e = 3{,}04 \cdot 10^{-10}$ m^2.s^{-1} pour la fraction 50-63 µm et $D_e = 4{,}56 \cdot 10^{-10}$ m^2.s^{-1} pour la fraction 75-100 µm, donc comme attendu des valeurs similaires. On peut les comparer à la valeur de diffusivité moléculaire du proton dans l'eau à 120°C : $D_m = 2{,}39 \cdot 10^{-8}$ m^2.s^{-1} d'après les résultats de Takeyama et Nakashima [65]. Si l'on néglige les effets de la diffusivité de Knudsen, le rapport D_e/D_m est lié à la porosité de la couche (ε) et au facteur de tortuosité (τ) selon :

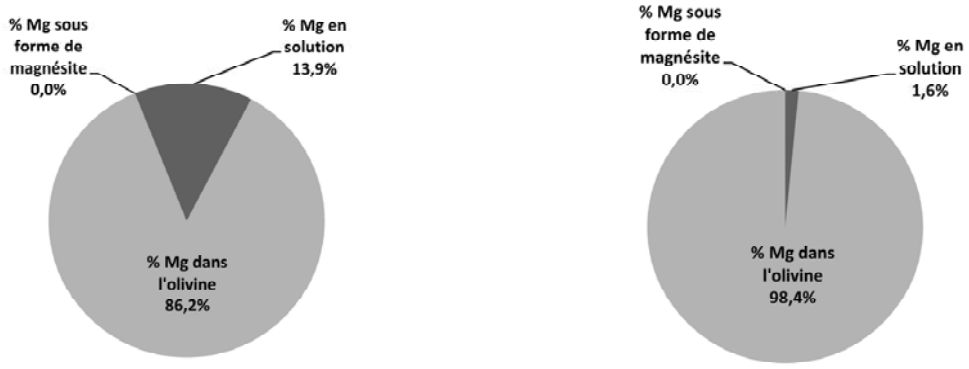
$$\frac{D_e}{D_m} = \frac{\varepsilon}{\tau} \qquad \text{(III.3)}$$

Les valeurs usuelles du facteur de tortuosité étant comprises entre 2 et 5, cela impliquerait une porosité très faible, comprise entre 0,03 et 0,10, mais qui n'est pas irréaliste selon les conclusions de Van Essendelft et Schobert [66] qui admettent jusqu'à 3 ordres de grandeur de différence entre les deux diffusivités, le coefficient de diffusion du proton en phase solide atteignant jusqu'à 10^{-12} m^2/s.

Les expériences réalisées dans l'eau à 120°C ont donc montré :

- une absence de carbonate, que ce soit pour la suspension à 3 g/l ou à 90 g/l, même avec une concentration en magnésium dissous jusqu'à 370 mg/l dans le dernier cas ;
- une quantité de magnésium extrait ne dépassant pas 14% et n'évoluant quasiment plus après 10h de réaction pour la suspension à 3 g/l, l'analyse du solide indiquant une passivation de la surface par la formation d'une fine couche de silice et d'oxyde de fer.

Les résultats de spéciation du Mg correspondants sont résumés Figure III.10.



3 g/l *90 g/l*

Figure III.10 - Répartition du magnésium après 24h de réaction à 120°C et sous 20 bar de CO_2.

III.2.4. Effet de la température

Par la suite, la température a été augmentée à 180°C, afin de remplir les objectifs suivants :

- accélérer les cinétiques de dissolution,
- augmenter la solubilité de la silice en solution $SiO_{2(aq)}$ et donc réduire la formation de la couche passivante, puisque l'équilibre thermodynamique prédit une solubilité croissante avec la température : 53 mg/l à 25 °C, 224 mg/l à 120°C et 370 mg/l à 180°C en concentration équivalente de silicium en solution,
- diminuer la solubilité (rétrograde) de la magnésite et favoriser la précipitation des carbonates par atteinte de la sursaturation limite nécessaire à sa nucléation. En effet, la valeur de solubilité de la magnésite prédite par CHESS à 120°C et sous 20 bar de CO_2 équivaut à une concentration en magnésium de 100 mg/l, inférieure à la concentration de 370 mg/l mesurée en solution pour la suspension de 90 g/l. Cela signifie qu'une sursaturation encore plus élevée est nécessaire pour obtenir la nucléation de magnésite.

III.2.4.1. Analyse quantitative

Un premier essai a été réalisé avec une suspension à 3 g/l, et les analyses en fin de réaction (après 24h de réaction) donnent 18,6% du silicium en solution, soit 110 mg/l, contre 13 % ou 70 mg/l à 120°C. Comme attendu, la solubilité de la silice augmente bien avec la température. De plus, la diminution de la concentration en magnésium, qui passe de 120 mg/l à 120°C à 80 mg/l à

180°C, suggère la formation d'un autre produit qui contient du magnésium, abaissant de fait la concentration du magnésium en solution. L'analyse ATG ne révèle cependant pas de dégagement significatif de CO_2. Des images MEB ont été aussi réalisées, mais aucune particule de magnésite n'a pas pu être visualisée. Si de la magnésite a précipité, alors sa fraction massique est trop faible pour être mise en évidence au MEB et quantifiée par ATG.

Pour vérifier si la précipitation de magnésite est possible à cette température, un essai a été réalisé à 90 g/l durant lequel un suivi des concentrations des éléments en solution a été effectué sur 24h. La figure suivante compare pour cette suspension concentrée l'évolution des concentrations de silicium et magnésium mesurées à 120°C et à 180°C (aucune présence de fer n'ayant été détectée en solution). Les particules étudiées dans les deux cas ne proviennent pas en fait de la même fraction granulométrique, mais cela n'a pas d'incidence sur les interprétations qualitatives que l'on peut faire sur cette figure.

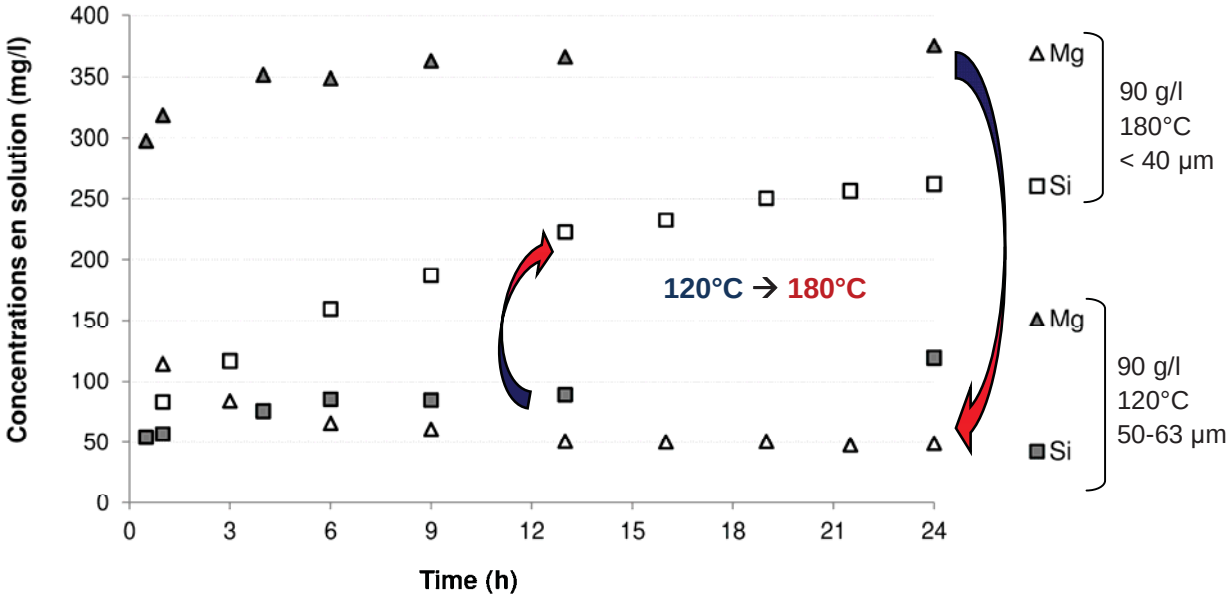


Figure III.7 – Evolution des concentrations de magnésium et de silicium en solution pour la suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, à 120°C et à 180°C (sous 20 bar de CO_2).

A 90 g/l, on observe également une augmentation de la concentration en silicium entre 120°C et 180°C, et une diminution de la concentration en magnésium. Ces tendances pourraient s'expliquer par la formation d'un produit solide qui abaisse la quantité de magnésium en solution et par l'augmentation de la solubilité de la silice avec la température. Après 24h de réaction à 180°C des

particules cubiques aux faces lisses ont pu être identifiées au MEB/EDX comme de la magnésite (Figure III.14). De plus l'ATG/IR du solide (Figure III.11) met ici en évidence une perte de masse nette et significative entre 300°C et 600°C avec dégagement de CO_2, qui correspond bien à la décomposition de la magnésite selon : $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$. On note l'échelle de l'axe des ordonnées, qui s'étale sur seulement 2,5% de la masse totale du solide.

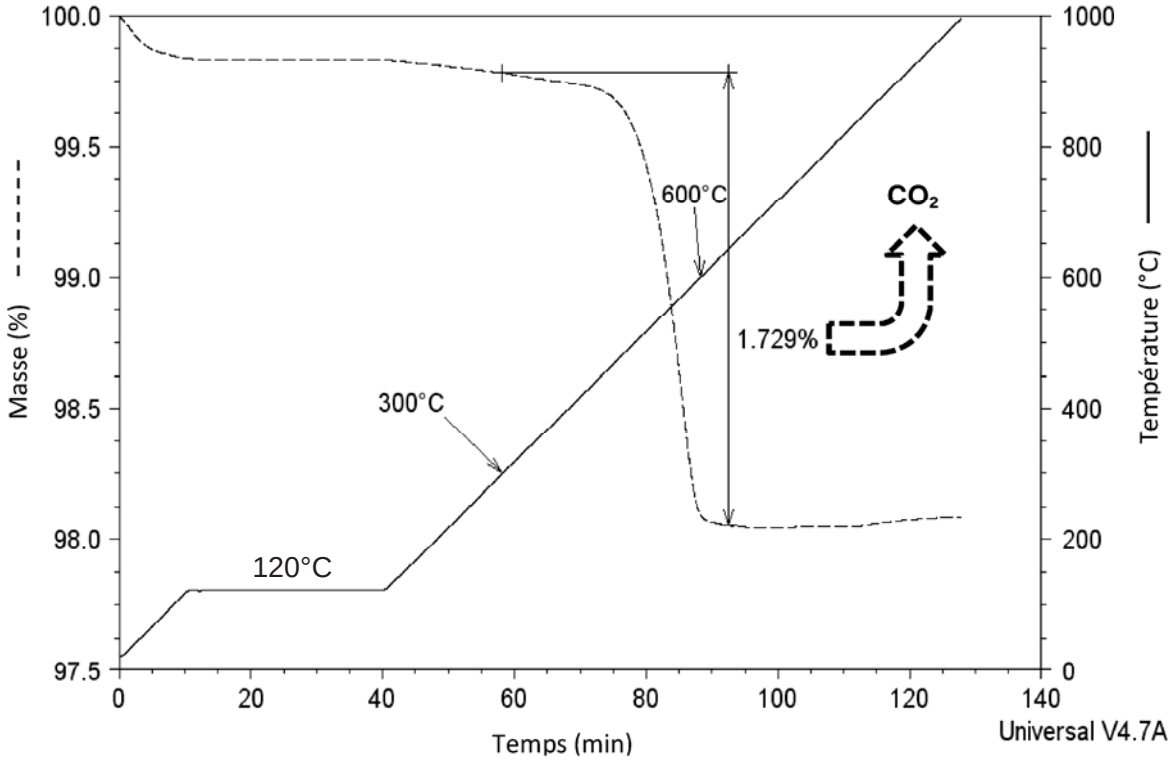
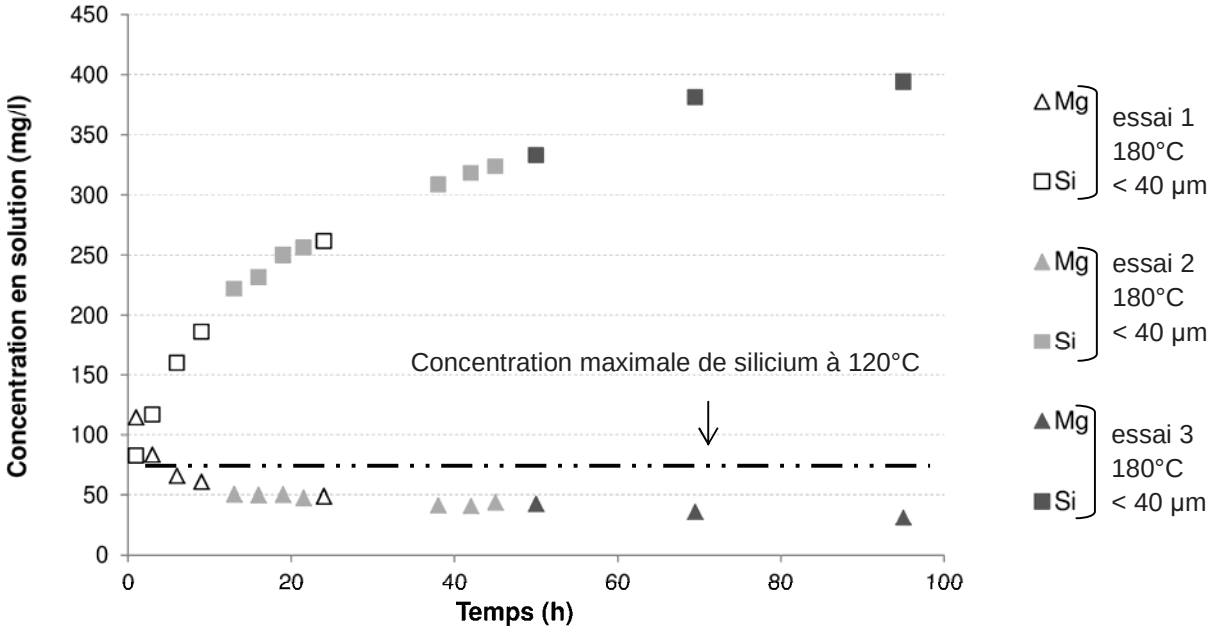


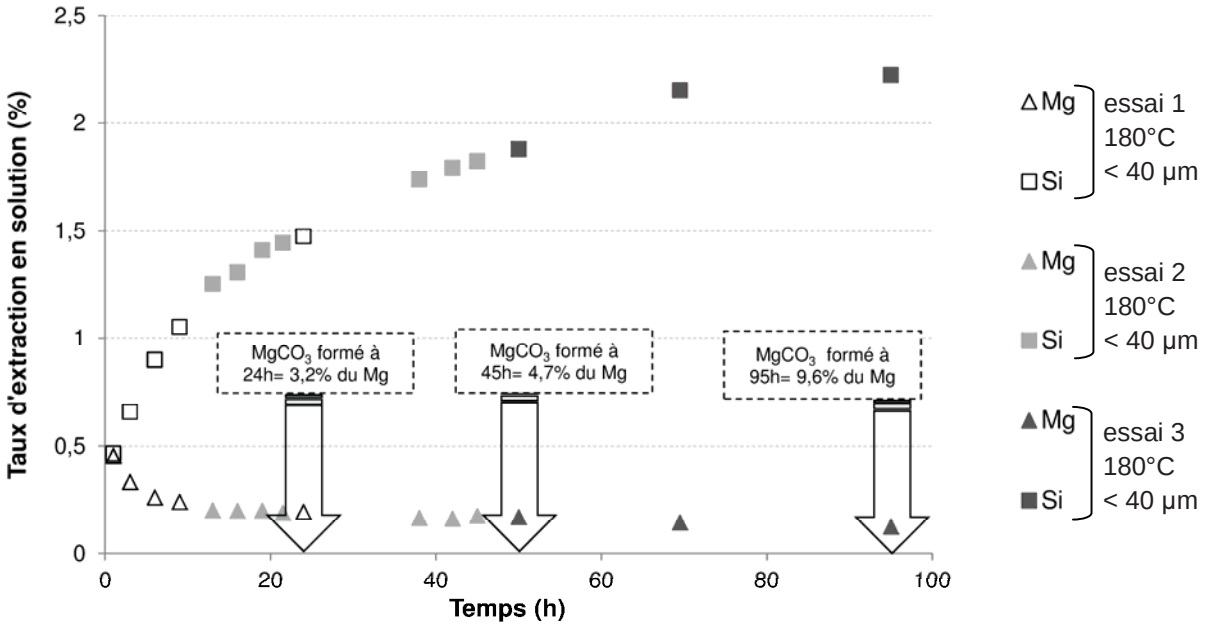
Figure III.11 – Thermogramme du solide obtenu après 24 h de réaction à 180°C sous 20 bar de CO_2 (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée < 40 μm).

Cette perte en masse correspond à la formation de 0,03 g de magnésite/g d'olivine, soit 3,2% du magnésium contenu l'olivine. Cette quantité a été confirmée par analyse du carbone contenu dans le solide après réaction : la valeur obtenue (0,47% de C) correspond bien à la perte de masse observée sur le thermogramme dans la zone 300-600°C attribuée entièrement au dégagement de CO_2. La perte de masse liée à la déshydroxylation de la proto-serpentine qui pourrait survenir dans la même plage de température lors de l'ATG est négligeable face à la perte de masse liée aux carbonates. Comme la concentration du silicium en solution augmente sur les 24 heures, pour connaître la concentration de silice à saturation dans ces conditions, la réaction a été suivie par deux essais batch

supplémentaires d'une durée de 45 h et 95h respectivement. L'évolution des concentrations en solution est représentée en Figure III.12-a. Cette figure met d'abord en évidence la bonne répétabilité des essais réalisés, les concentrations s'alignant bien sur une même courbe pour les deux éléments Mg et Si. Pour obtenir le taux d'extraction global du magnésium, il faut additionner le taux de Mg dissous en solution avec le taux de Mg sous forme de carbonates. Ce dernier taux n'est indiqué sur la Figure III.12–b que pour les temps correspondant aux arrêts des essais (24h, 45h et 95h) pour lesquels la quantité de carbonate formée a été mesurée par ATG.



(a)



(b)

Figure III.12 – Evolution (a) des concentrations de magnésium et de silicium en solution et (b) du taux d'extraction en solution correspondant (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée < 40 µm, 180°C et 20 bar de CO_2). Figurent aussi les taux de carbonatation obtenus à la fin des 3 essais.

Après 95h de réaction, on remarque que la concentration de silice semble atteindre un plateau à 400 mg /l, un e e nviron 5 f ois s upérieure à celle observée à 12 0°C, et ic i pr oche d e la v aleur théorique dictée par la solubilité de la sili ce (370 mg/l). Un résultat prometteur est que l a quantité de magnésite formée a ugmente liné airement a u c ours du t emps, pa ssant de 3 ,2% à 9, 2% du M g total, avec une concentration de $Mg_{(aq)}$ constante et stabilisée à 40 mg/l. De ces résultats on conclut que :

- la précipitation d e l a magnésite n 'est pas l 'étape limitante d u p rocédé. O n peut considérer la cinétique de p récipitation com me in stantanée, la con centration de magnésium e n solu tion étant à chaque instan t à l'équilibre, un e fois la su rsaturation nécessaire à sa nucléation dépassée. Le pr emier point à 1h d e réaction n e nous permet pas d'observer cette s ursaturation, ma is on observe po ur a utant u ne é volution décroissante du Mg e n s olution pour se s tabiliser à e nviron 40 m g/l, va leur c ohérente avec l a solubilité théo rique de la ma gnésite dan s ces con ditions (don nant une concentration en Mg de 28 mg/l selon la spéciation à l'équilibre calculée par CHESS) ;

- la cinétique de croissance de la magnésite est rapide comparée à la dissolution des silicates magnésiens, et l'équilibre thermodynamique peut être utilisé pour calculer le taux de précipitation de la magnésite ;
- l'étape limitante est bien la dissolution de l'olivine, ce qui a conduit les recherches de plusieurs équipes à travers le monde, dont la présente thèse, à se tourner vers des additifs accélérateurs de la dissolution (voir chapitre IV).

En 95 h de réaction, on obtient ici la formation de 0,093 g de magnésite/g d'olivine, soit une masse de CO_2 capté de 0,048 g/g d'olivine, représentant encore 9,6% du magnésium initial. Cette conversion reste encore bien inférieure à celle qu'on attendrait d'un procédé industrialisable, qui nécessiterait vraisemblablement une conversion totale en moins de 24h.

La Figure III.13 récapitule la spéciation du Mg observée au trois temps des essais réalisés :

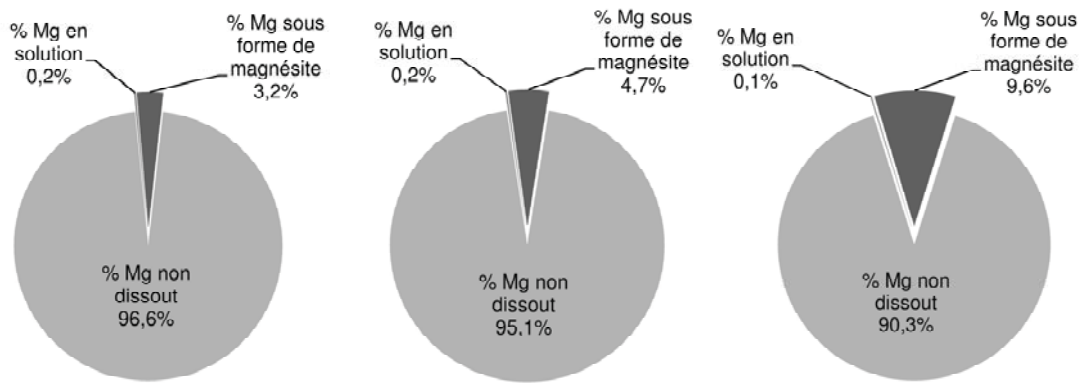


Figure III.13 - Spéciation du magnésium au cours du temps pour les essais de carbonatation de la suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, à 180°C et sous 20 bar de CO_2.

III.2.4.2. Analyses qualitatives des particules

Afin d'appréhender les mécanismes mis en jeu dans la dissolution de l'olivine à 180°C, l'analyse par microscopie de la surface des particules a été réalisée au MEB et au MET.

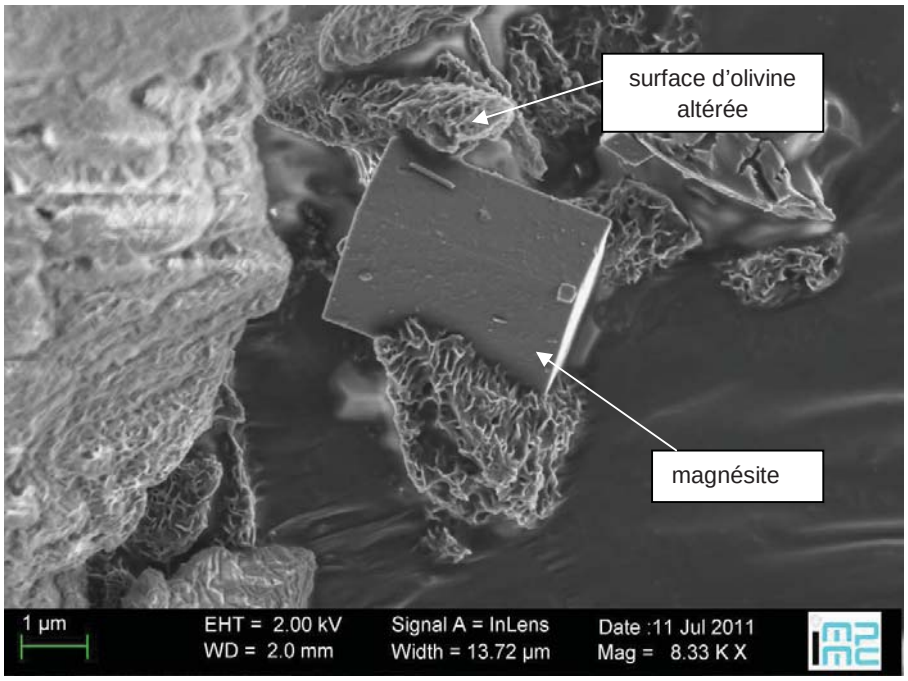


Figure III.14 - Photographies MEB-FEG des particules après 24h de réaction (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée < 40 µm, 180°C et 20 bar de CO_2).

Les images MEB des particules résiduelles, Figure III.14 et Figure III.15, confirment la formation de cristaux de magnésite de forme cubique caractéristique à la surface du matériau originel dissous. La Figure III.14 met aussi en évidence une altération majeure de la surface des particules. Une pellicule irrégulière à la surface des particules indique que la dissolution génère un produit secondaire qui reste à la surface des particules.

De plus, il nous semble que la taille des particules de magnésite augmente au cours du temps. En effet, nous estimons par une analyse visuelle des clichés pris au MEB (voir Figure III.14 et Figure III.15) que les grains de magnésite mesurent environ 1-2 µm, 2-6 µm et 15-20 µm après 24h, 45h, et 95h de réaction respectivement. La taille atteinte après 95h de réaction est de bon augure pour la séparation éventuelle des particules et le recyclage de la phase aqueuse.

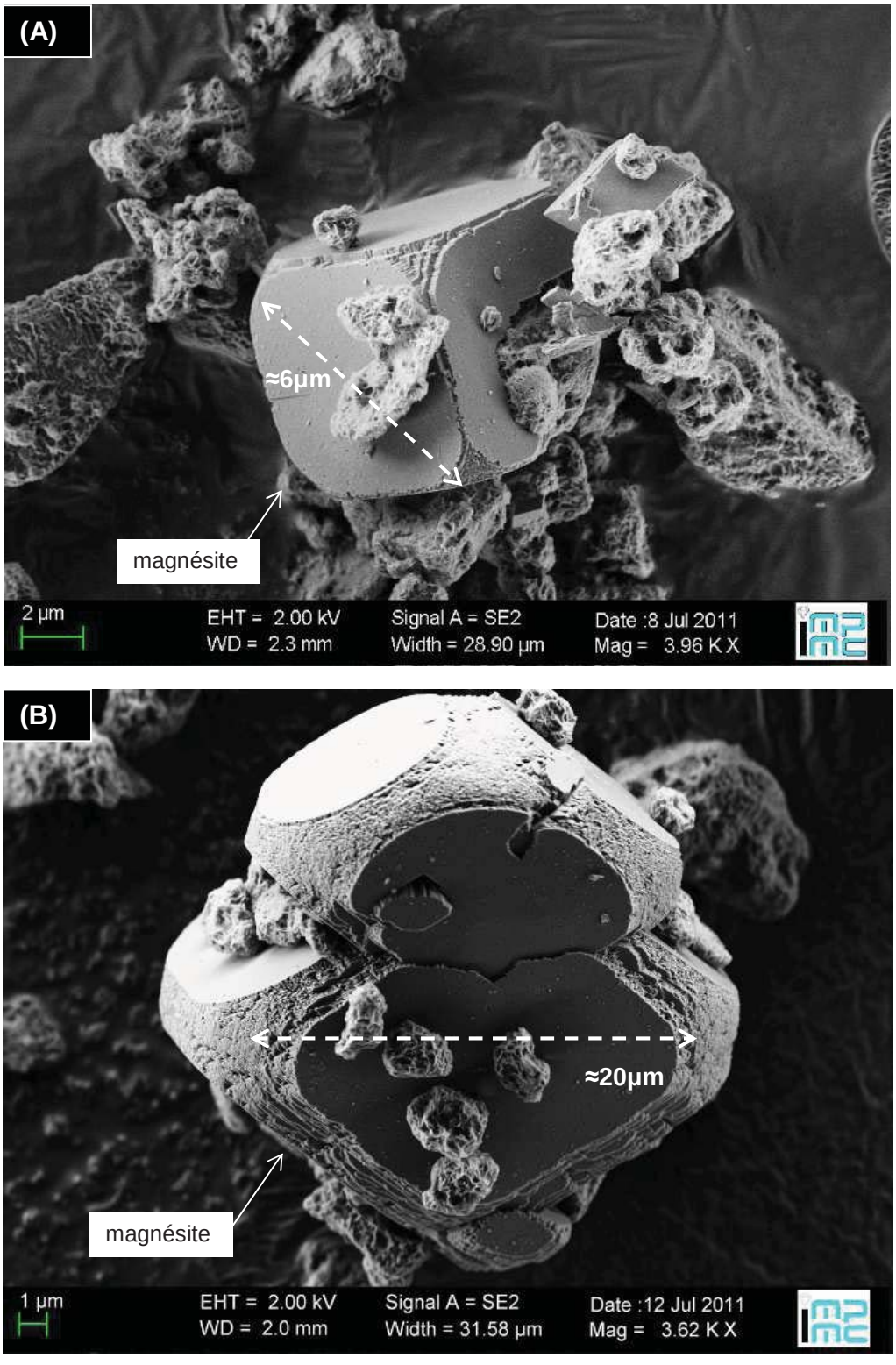


Figure III.15 – Photographies MEB des particules de magnésite précipitées à 180°C, 20 bar de CO_2 : (A) après 45h de réaction et (B) après 95h de réaction (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée <40 µm).

On observe en Figure III.14 un changement important dans l'aspect de la surface des particules d'olivine par rapport à celui observé à 120°C (Figure III.2). Il semble qu'une pellicule de matériau d'épaisseur avoisinant le micromètre se crée sur les particules. Des images MET couplées à la microanalyse ont été réalisées afin d'étudier plus précisément l'aspect et la composition locale de ce dépôt en surface.

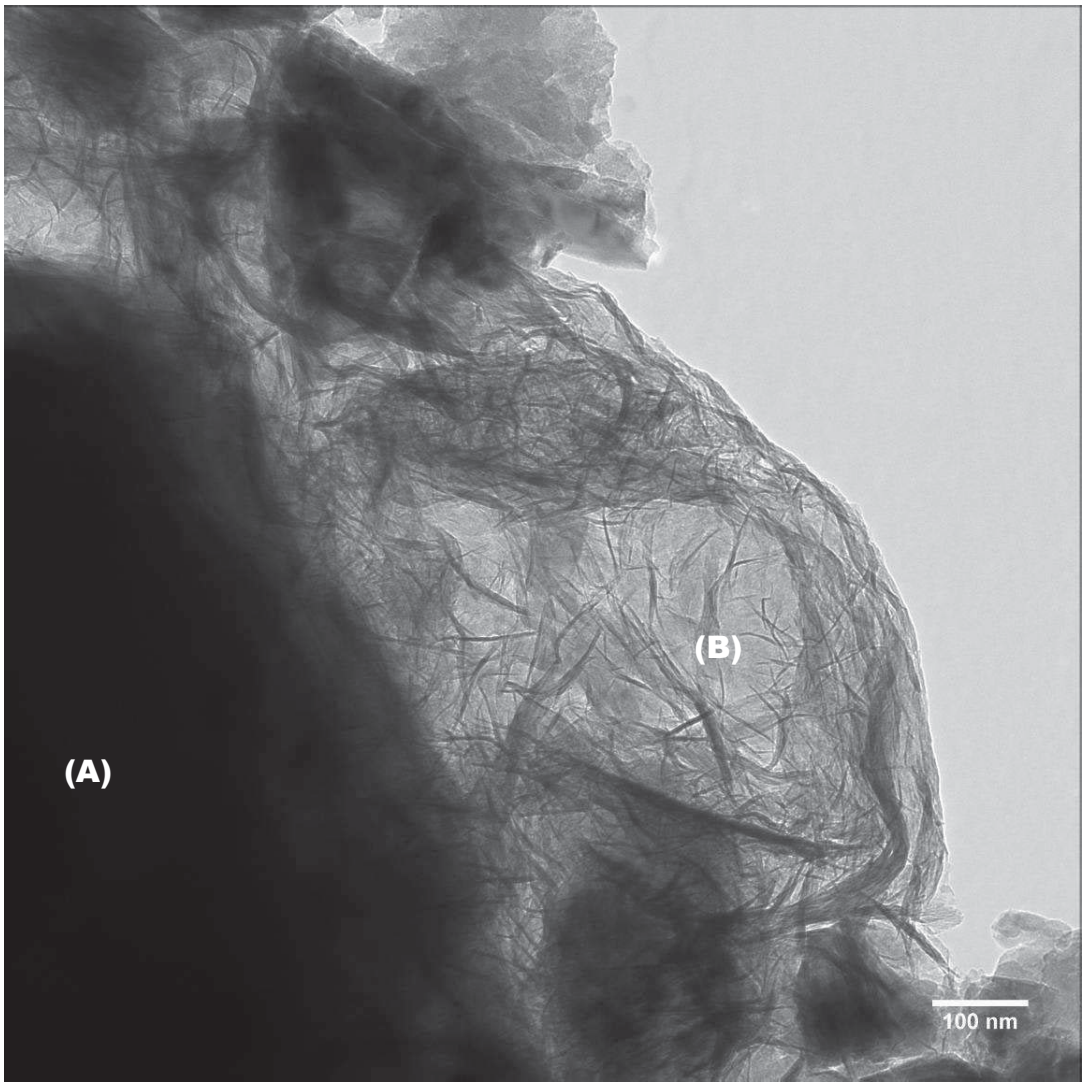


Figure III.16 – Photographies MET de la surface des particules après 95h de réaction à 180°C :. (A) olivine initiale, (B) phyllosilicate de magnésium identifié comme une proto-serpentine (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, sous 20 bar de CO_2).

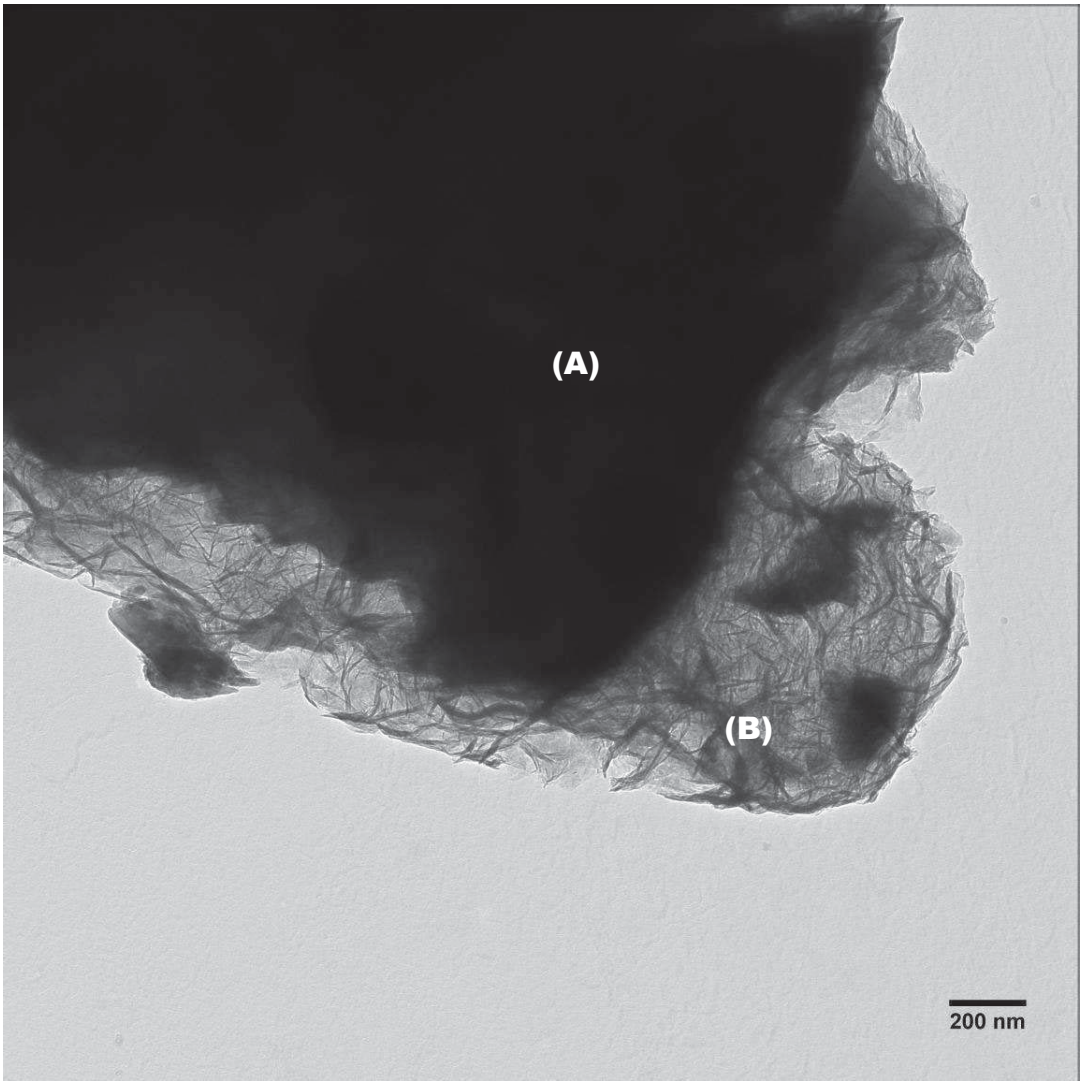


Figure III.17 - Photographies MET de la surface des particules après 95h de réaction à 180°C : (A) olivine initiale, (B) phyllosilicate de magnésium identifié comme une proto-serpentine (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, sous 20 bar de CO_2).

Sur les Figure III.16 et Figure III.17, on observe en surface une phase fibreuse, de texture différente de celle de l'olivine initiale. L'analyse EDX donne la composition élémentaire en nombre d'atomes : Mg : 6,26 / Si : 8,60 / Fe : 0,50. Elle correspond à une proto-serpentine, ou serpentine synthétique dont la formation a déjà été observée par Andreani et coll. [67] à 160°C (et 11 MPa de CO_2). Probablement favorisée par de fortes concentrations locales en silicium et magnésium à la surface des particules, on peut penser à une reprécipitation de cette phase. Cette phase donne l'apparence d'être moins compacte que la couche de silice et d'oxyde de fer observée à 120°C après 24h. Il serait intéressant d'élucider le rôle de cette couche de phyllosilicate dans le mécanisme de

dissolution : agit-elle comme une barrière de diffusion importante ou le mécanisme de dissolution correspond-t-il au régime chimique ? Comme précédemment à 120°C, le taux de conversion de l'olivine au cours du temps a été analysé sous l'angle des modèles théoriques de dissolution pour tenter d'apporter des éclairages sur les mécanismes de dissolution associés à cette situation très différente de celle observée à 120°C.

III.2.4.3. Interprétation des résultats par comparaison avec les modèles théoriques de dissolution

Une difficulté supplémentaire ici est que tous les éléments dosés en solution (Si, Mg et Fe) sont présents dans la couche de proto-serpentine. Comme la quantité de Mg extraite (en solution et surtout sous forme de carbonates) est supérieure à celle du silicium, et qu'une fois encore on ne retrouve pas le fer en solution, nous avons choisi d'estimer le taux de conversion X_B de l'olivine à partir du magnésium extrait. Comme nous ne disposons que de la mesure de la quantité de carbonates formés à 24h, nous avons choisi d'utiliser la mesure de la consommation de CO_2 gazeux au cours du temps (voir § I I.2) pour suivre l'évolution de la formation des carbonates, et ainsi estimer la quantité totale de Mg extraite de la roche. Cette approche se justifie bien ici puisque la formation de la magnésite est a priori la seule responsable de la consommation de CO_2 par le système. L'évolution du taux d'extraction total du magnésium, c'est-à-dire en solution et sous forme de carbonate, est illustrée en Figure III.18.

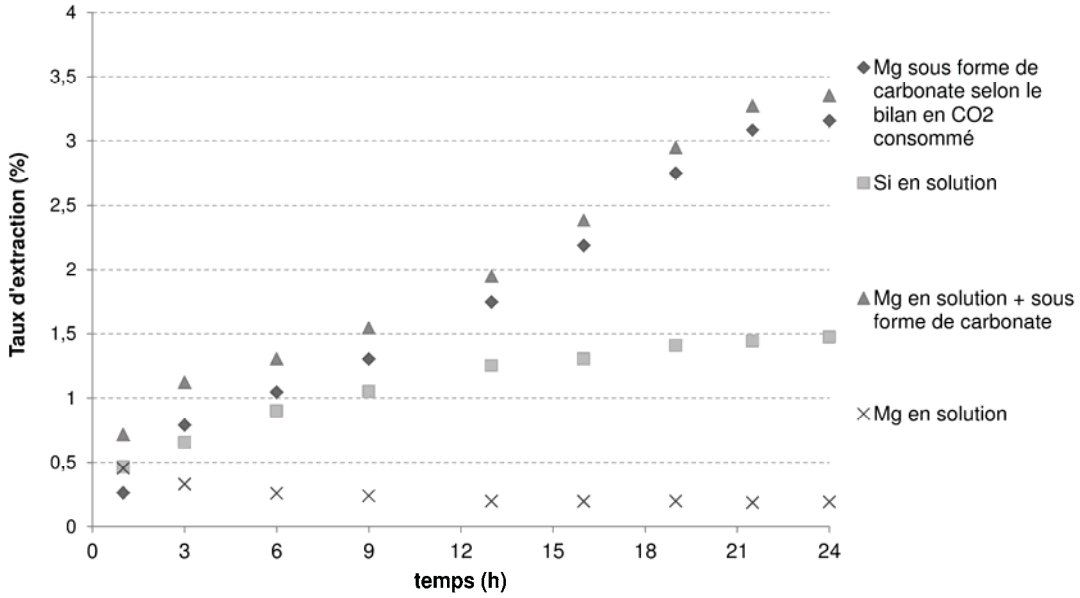


Figure III.18 – Taux d'extraction total du magnésium - en solution et sous forme de carbonate, selon la consommation de CO_2 mesurée sur 24h de réaction (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée < 40 µm, 180°C et 20 bar de CO_2).

Ensuite, les différents modèles du Tableau III.4 ont été comparés, comme nous l'avons fait précédemment pour le cas à 120°C. L'allure particulière du taux d'extraction global de Mg au cours du temps montre que ces modèles ne sont pas applicables sur des temps longs. Nous avons donc choisi de regarder ces modèles sur une durée de 9h, avec l'idée non pas de calibrer un modèle, mais d'identifier le mode principal le plus vraisemblable de la dissolution de l'olivine à 180°C.

Modèle	Evolution du taux de dissolution $F(X_B) = t/t_0$	R^2	$1/t_0$ (95 % C.I.)
Diffusion dans la couche de cendres limitante	$\frac{t}{t_0} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$	0,93	$(9{,}52 \pm 1{,}47) \times 10^{-6}$
Régime chimique	$\frac{t}{t_0} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$	0,58 -	
Transfert externe limitant	$\frac{t}{t_0} = X_B$	0,58 -	

Tableau III.4 - Comparaison des modèles de dissolution pour la suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau sur 9h de réaction (fraction tamisée < 40 µm, 180°C et 20 bar de CO_2).

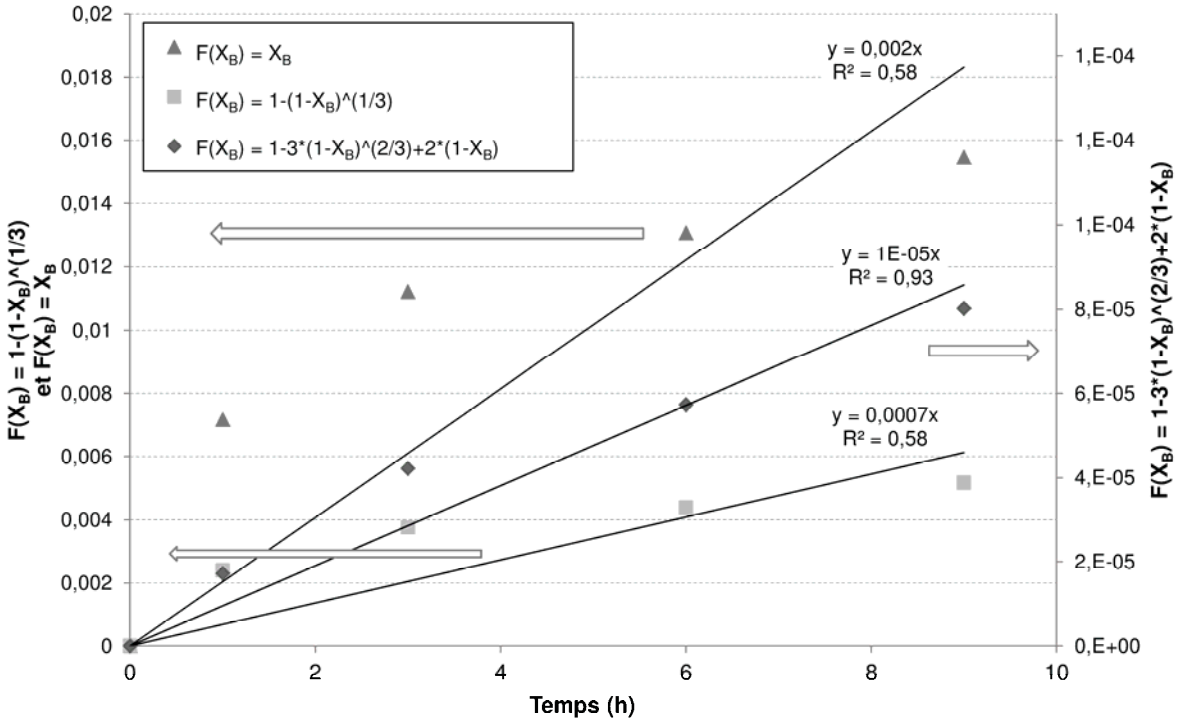


Figure III.19 - Comparaison des modèles de dissolution pour la suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau sur 9h de réaction (fraction tamisée < 40 µm, CV=0,8 ; 180°C et 20 bar de CO_2).

Le modèle qui parait le mieux décrire l'évolution du taux de conversion reste, comme à 120°C, le modèle contrôlé par la diffusion. On ne peut cependant pas s'attendre à obtenir un résultat convaincant dans ce cas puisque la fraction granulométrique utilisée ici possède un coefficient de variation CV = 0,8 qui déroge à l'hypothèse de monodispersivité des expressions analytiques utilisées. La très faible pente observée conduit à une valeur de diffusivité effective de $5{,}59 \cdot 10^{-14}$ $m^2.s^{-1}$, qui n'est pas réaliste pour un mécanisme de diffusion dans des pores. Même si on n'observe pas, en 95h, de blocage dans l'évolution du taux d'extraction, qui continue d'augmenter là où on avait observé une passivation en quelques heures à 120°C, il apparaît que la couche qui se dépose sur le solide génère une barrière de diffusion de très faible diffusivité qui entraîne une cinétique de dissolution particulièrement lente.

III.3. Conclusion

L'étude de la carbonatation minérale directe en voie aqueuse sans additif présentée dans ce chapitre nous a permis d'établir un cas de référence pour l'étude suivante en présence d'additifs accélérateurs de la dissolution des silicates magnésiens.

Des phénomènes limitants, tels que la présence d'un solide recouvrant les particules et créant une couche de diffusion puis de passivation, ont été mis en évidence par une analyse complète et détaillée des solides résiduels en cours et fin de réaction. C'est ce phénomène qui justifie l'intérêt de modifier la chimie du système pour tenter de prévenir la formation de cette couche passivante tout en accélérant la cinétique de dissolution des silicates.

Les essais réalisés à 180°C ont permis la conversion d'environ 10% du Mg initial sous la forme de magnésite en 95 heures.

On remarque aussi que, dans un essai batch, la température doit obligatoirement être de 180°C pour atteindre la nucléation de magnésite et obtenir sa précipitation en quantité significative. D'un point de vue du procédé, la barrière liée à la sursaturation n'est cependant pas un problème, puisqu'elle peut être surmontée par recyclage d'eau chargée en germes de magnésite. On peut donc penser qu'il sera possible de précipiter de la magnésite à 120°C aussi. Ces essais ont aussi permis de confirmer que la précipitation de magnésite n'était pas limitante et que la dissolution des silicates magnésiens est bien l'étape contrôlant la réaction de carbonatation minérale directe en voie aqueuse, justifiant ainsi l'intérêt des additifs accélérateurs de la dissolution.

Outre les problèmes liés à l'étalement des classes de particules utilisées, on peut remettre en question la pertinence des modèles classiques à cœur rétrécissant pour décrire les mécanismes observés en eau, modèles au mieux applicables sur des temps courts de réaction, mais pouvant conduire à des valeurs peu réalistes de diffusivités effectives dans les pores. La difficulté de calage de ces modèles nous indique très clairement que les mécanismes de dissolution des silicates magnésiens sont d'une très grande complexité.

On rappelle que ce chapitre sert de préambule et de justification au chapitre suivant, qui porte sur l'étude d'additifs accélérateurs de la dissolution des silicates magnésiens en voie aqueuse.

Chapitre IV

Carbonatation minérale directe en voie aqueuse avec additifs organiques

IV.1. Introduction

Lors de l'étude bibliographique, la voie aqueuse avec additifs organiques a été identifiée comme la plus prometteuse au vu de l'accélération des cinétiques de dissolution. Néanmoins, l'hypothèse de la faisabilité du couplage dissolution / précipitation en présence de ces additifs organiques doit encore être démontrée, car c'est la donnée manquante pour pouvoir conclure à l'efficacité de ces additifs pour le procédé de carbonatation minérale dans son ensemble. Ce chapitre présente donc les résultats des tests de carbonatation directe avec additifs organiques, et plus spécifiquement l'ion oxalate, qui a conduit à une accélération des cinétiques de dissolution de silicates magnésiens parmi les plus remarquables. Le cœur du chapitre est dédié à la compréhension des mécanismes mis en jeu en présence d'oxalate, ainsi qu'à l'étude de faisabilité de la carbonatation directe, c'est-à-dire la démonstration de la présence de carbonates avec ce système. Le but étant de compléter les études précédentes, les conditions standard utilisées sont celles étudiées par Krevor et Lackner [30] : 120°C et 20 bar de CO_2 (conditions favorables à la dissolution des silicates et la précipitation de magnésite), en présence de 0,1 M d'oxalate de sodium. Afin d'étudier la réaction de carbonatation minérale dans son ensemble, des concentrations de suspensions solides croissantes seront testées. Le matériau étudié sera l'olivine décrite au chapitre II pour une meilleure précision des mesures effectuées par ATG sur les solides en fin de réaction. La classe granulométrique étudiée dans ce chapitre est la classe principale tamisée < 100 µm présentée dans le chapitre II. L'étude moins exhaustive avec d'autres additifs organiques (acétate, citrate et EDTA) sera aussi reportée dans ce chapitre pour comparaison avec l'oxalate, et pour la généralisation des conclusions de l'étude sur l'intérêt des polyacides organiques pour la minéralisation du CO_2. De même, quelques résultats obtenus avec le matériau harzburgite et l'ion oxalate seront présentés.

IV.2. Résultats expérimentaux (pour l'olivine) et discussions

IV.2.1. Cas de l'ion oxalate

IV.2.1.1. Essai préliminaire avec la suspension à 3 g/l

Comme attendu d'après les résultats de Krevor et Lackner [30], les essais menés avec une suspension peu concentrée (3 g/l) à 120°C en présence de 0,1 M d'oxalate de sodium et 20 bar de

CO_2 ont conduit à un taux de dissolution élevé (83 %). Ils n'ont cependant pas conduit à la précipitation quantitative de magnésite en 24h. Ces conditions avaient été choisies par les auteurs pour étudier seulement la dissolution. Cependant, l'analyse de la phase solide nous a permis d'observer la formation d'un sous-produit dans le solide récupéré après réaction.

L'analyse ATG-IR montre qu'il se décompose d'abord en H_2O avant 300°C, puis en CO et CO_2 entre 300°C et 600°C (Figure IV.1 et Figure IV.2). Des analyses par spectroscopies Raman et infrarouge, ainsi que par diffraction aux rayons X ont permis d'identifier ce précipité comme de l'oxalate de magnésium di-hydraté ($MgC_2O_4.2H_2O$). Sur la Figure VI.3 le spectre Raman du solide en fin de réaction fait apparaître les bandes caractéristiques de $MgC_2O_4.2H_2O$ ([68]), mais aucune bande correspondant à la magnésite. Le diffractogramme de rayons X de ce même solide est montré en Figure IV.4 et indique que le principal polymorphe présent est le α-$MgC_2O_4.2H_2O$, aussi connu sous le nom de glushinskite du nom du géologue Petr Ivanovich Glushinskii.

Les particules de glushinskite (voir cliché MEB en Figure IV.11) se distinguent facilement des autres particules solides en imagerie MEB par leur forme rhomboédrique anguleuse caractéristique.

La quantité de glushinskite précipitée durant la réaction de dissolution a pu être directement estimée par l'utilisation du thermogramme en Figure IV.1, étant donné que sa décomposition génère deux pertes de masses successives (identifiées comme H_2O, puis $CO + CO_2$ en ATG-IR en Figure IV.2) avec un ratio caractéristique de 2 entre les deux. La quantification de la masse de glushinskite formée est basée sur la perte de masse d'eau, puisqu'à la deuxième perte de masse entre 300°C et 600°C viendra éventuellement se superposer celle correspondant au CO_2 formé lors de la décomposition des carbonates. Une fois déduit l'équivalent de $CO + CO_2$ correspondant à la glushinskite, la quantité de ces derniers pourra alors être évaluée.

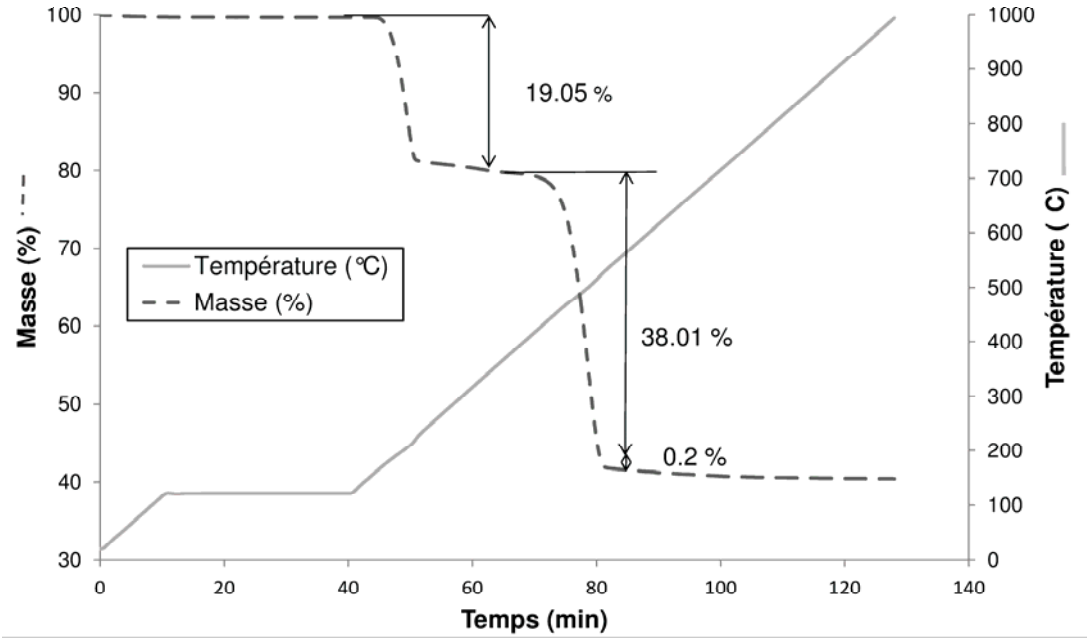


Figure IV.1 – Analyse thermogravimétrique du produit final, faisant apparaître principalement l'oxalate de magnésium di-hydraté. Deux pertes de masse significatives sont observées : H_2O entre 120°C et 300°C et CO et CO_2 entre 300°C et 600°C.

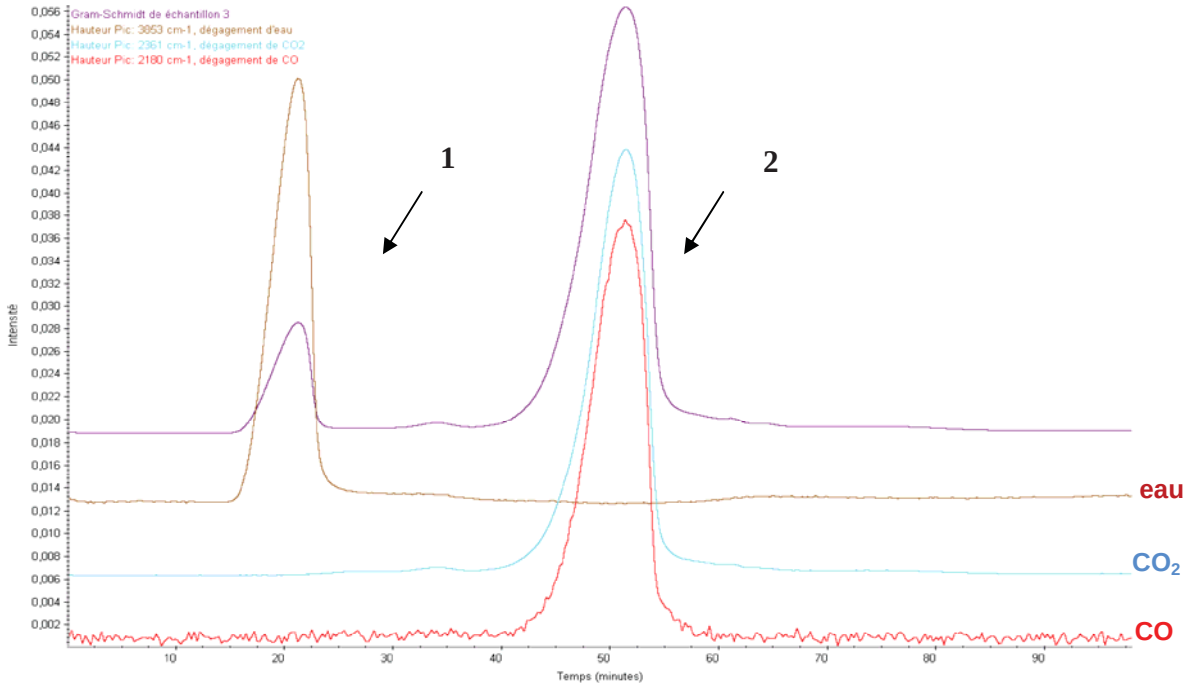


Figure IV.2 – Résultats de l'analyse infrarouge des gaz émis lors du couplage ATG-IR pour la glushinskite identifiée. (1) : perte d'eau (signal marron), (2) : perte de CO (signal rouge) et CO_2 (signal bleu).

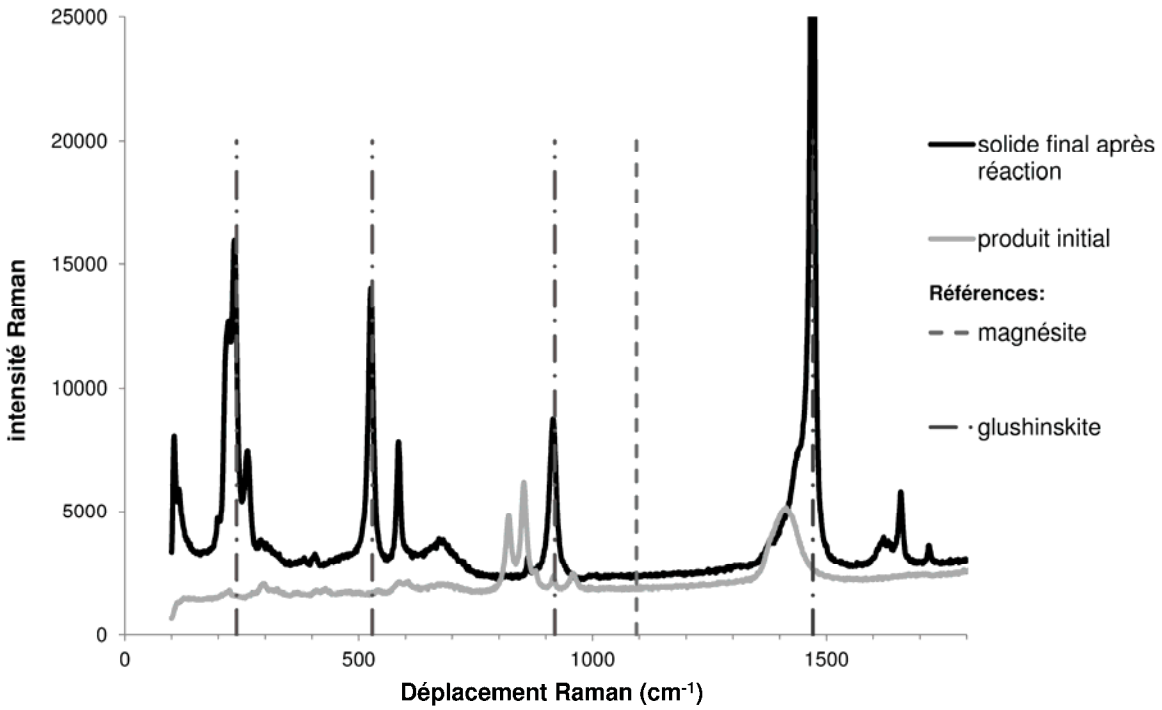


Figure VI.3 – Spectre Raman montrant la précipitation de la glushinskite dans des conditions de suspension diluée (3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2).

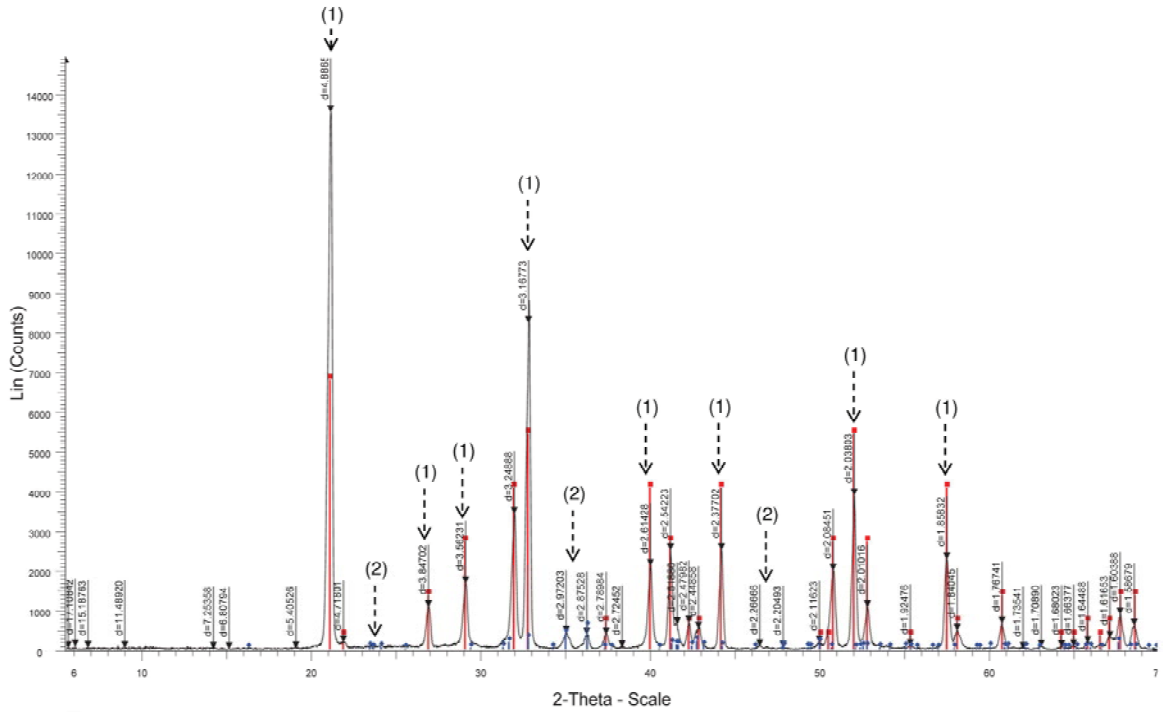


Figure IV.4 – Diffractogramme de rayons X du produit final de la réaction dans des conditions de suspension diluée (3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2). (1) = α-$MgC_2O_4.2H_2O$ (23-0394) ou glushinskite synthétique, (2) = clinoenstatite (35-0610) (traces du matériau initial).

Aucune mesure de pH ni de force ionique n'a pu être réalisée dans le réacteur ; toutefois on peut estimer ces paramètres par la simulation géochimique et nous trouvons un pH variant entre 5 et 5,8 et une force ionique variant entre 0,29 et 0,27 M au cours de la réaction. Une analyse de la phase liquide à la fin de la réaction a été réalisée par ICP-OES pour déterminer les quantités de fer, silicium et magnésium en solution. 82% du magnésium initialement contenu dans l'olivine a été dissous dans ces conditions, 23% étant présent dans la phase aqueuse et le complément sous forme de glushinskite. D'après les calculs faits à partir du thermogramme du solide final, la magnésite ne serait présente qu'à l'état de traces, dans la limite de détection de l'ATG ; cependant l'analyse infrarouge n'a pas permis de mettre en évidence de carbonate. C'est pourquoi des essais supplémentaires ont alors été menés avec des concentrations de solide plus élevées, dans le but d'atteindre la saturation en magnésium en solution nécessaire à la précipitation de la magnésite. Toutefois, on peut d'ores et déjà émettre quelques remarques concernant les résultats de la

littérature, Krevor et Lackner, de même que Prigiobbe et coll., n'ayant jamais reporté la formation d'un sous-produit solide dans leurs essais. On peut ainsi se demander si sa présence n'est pas liée au protocole opératoire utilisé ici, qui consiste à analyser le système réactionnel après refroidissement (alors que les auteurs n'ont fait des analyses que sur des prélèvements de liquide soutirés à chaud). Si la présence de la glushinskite est avérée en cours de réaction et si sa précipitation a lieu rapidement, très vite l'oxalate ne sera plus disponible en solution pour accélérer la dissolution et cet additif ne pourra pas être facilement recyclé, contrairement aux revendications du procédé de carbonatation directe.

Pour la viabilité de ce procédé, il est donc indispensable de montrer qu'une concentration élevée de suspension solide permettra la formation quantitative de magnésite avec ce système.

IV.2.1.2. Influence de la concentration d'olivine sur la carbonatation en présence d'oxalate

Dans le but de tester de s conditions proches d'un procédé industriel et d'atteindre la concentration de magnésium libre en solution nécessaire à la précipitation de la magnésite, une série d'essais expérimentaux a été menée, toujours à 120 °C et 20 bar de CO_2, mais avec des concentrations de solide allant jusqu'à 250 g/l (20% massique).

Ces mesures sont réalisées selon le protocole opératoire n°1 consistant en un refroidissement rapide du mélange réactionnel avant la séparation des phases solide et liquide par filtration (voir § II.2). Si ce protocole permet d'évaluer l'avancement de la dissolution (et de la carbonatation) après 24h à 120°C, le refroidissement des produits à température ambiante avant échantillonnage risque de modifier la spéciation du Mg comme évoqué plus haut. On peut ici apprécier les modifications liées à ce protocole d'arrêt dans le Tableau IV.1, où les résultats de l'essai de référence à 3 g/l de solide sont reportés pour les deux protocoles (avec et sans refroidissement).

	Protocole d'arrêt avec refroidissement avant échantillonnage (1)	**Protocole d'arrêt sans refroidissement avant échantillonnage (2)**
% Mg sous la forme glushinskite	82 62	
% Mg en solution	17	25
% Si en solution	42	42

Tableau IV.1 – Comparaison des résultats de dissolution après 24h pour les deux protocoles d'arrêt, avec et sans refroidissement, pour l'essai avec une suspension d'olivine à 3 g/l, 120°C et 20 bar de CO_2.

Les taux d'extraction du magnésium et du silicium sont bien similaires dans les deux cas, mais une partie de la glushinskite se forme lors du refroidissement à température ambiante. Malgré tout, elle est bien présente à 120°C, et représente déjà une large proportion du magnésium dissous (62%).

Les résultats d'extraction du magnésium et de sa spéciation après 24h de réaction sont illustrés en Figure IV.5, en termes de magnésium extrait par rapport au magnésium contenu dans le solide initial, en fonction de la concentration de solide utilisée.

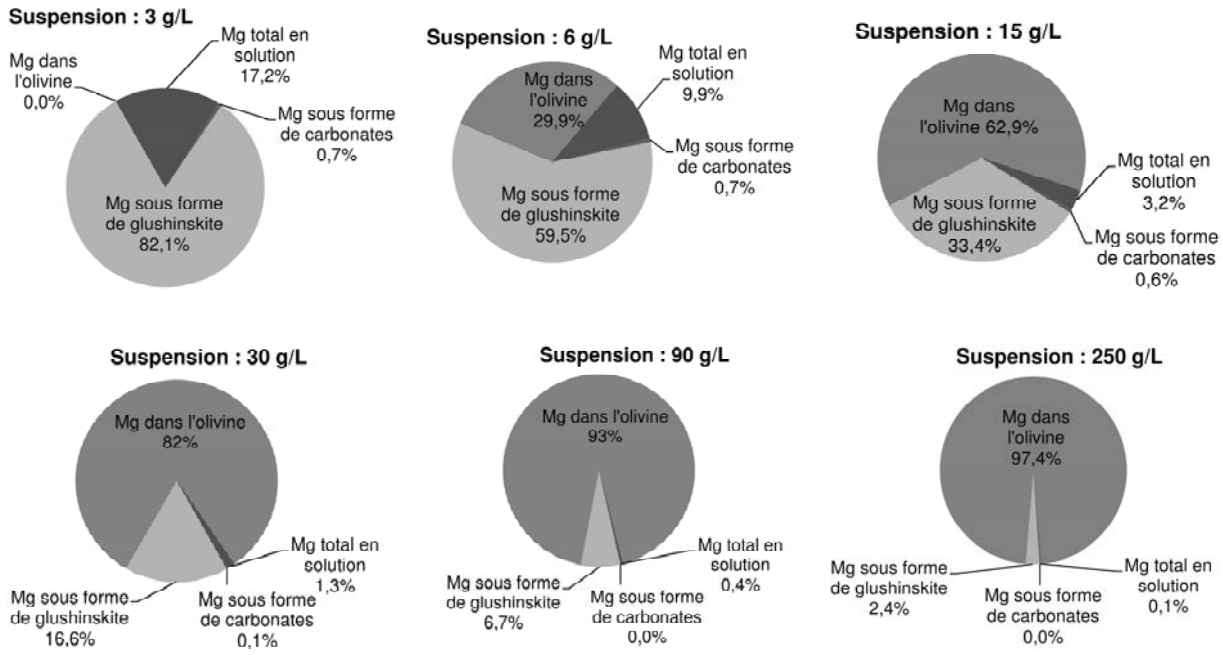


Figure IV.5 – Extraction et spéciation du magnésium en fonction de la concentration de solide après 24h de réaction batch, avec arrêt après refroidissement (0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2).

La première constatation est que pour une concentration d'oxalate donnée, le taux de dissolution du matériau initial (basé sur le magnésium extrait) décroit de façon monotone avec l'augmentation de la concentration en solide. A 250 g/l, 70% de l'oxalate initialement présent est précipité sous forme de glushinskite, contre 20% à 3 g/l. Avec l'hypothèse d'une précipitation instantanée de glushinskite à saturation, les premières conditions doivent conduire à une baisse de l'activité de l'oxalate en solution. Il s'en suit un ralentissement de la vitesse de dissolution comme illustré à la Figure I.16 (cf. chapitre I) et ainsi à peu de Mg libéré en solution. Même à des concentrations intermédiaires en solide, aucun compromis n'a pu être trouvé entre le taux d'extraction du Mg et la quantité de glushinskite (et de complexe en solution) formée qui permette d'atteindre une concentration de Mg libre suffisante pour la précipitation de la magnésite.

Pourtant il faut noter que pour des concentrations de solide inférieures ou égales à 30 g/l, des traces de carbonates ont été trouvées en analysant les thermogrammes. De plus ils ont été identifiés en spectroscopie IR et en analyse DRX (mais non détectés au Raman). Cependant, leur quantité se révèle difficile à quantifier précisément par l'analyse thermogravimétrique, puisqu'ils comptent en effet pour moins de 0,7% du magnésium initial.

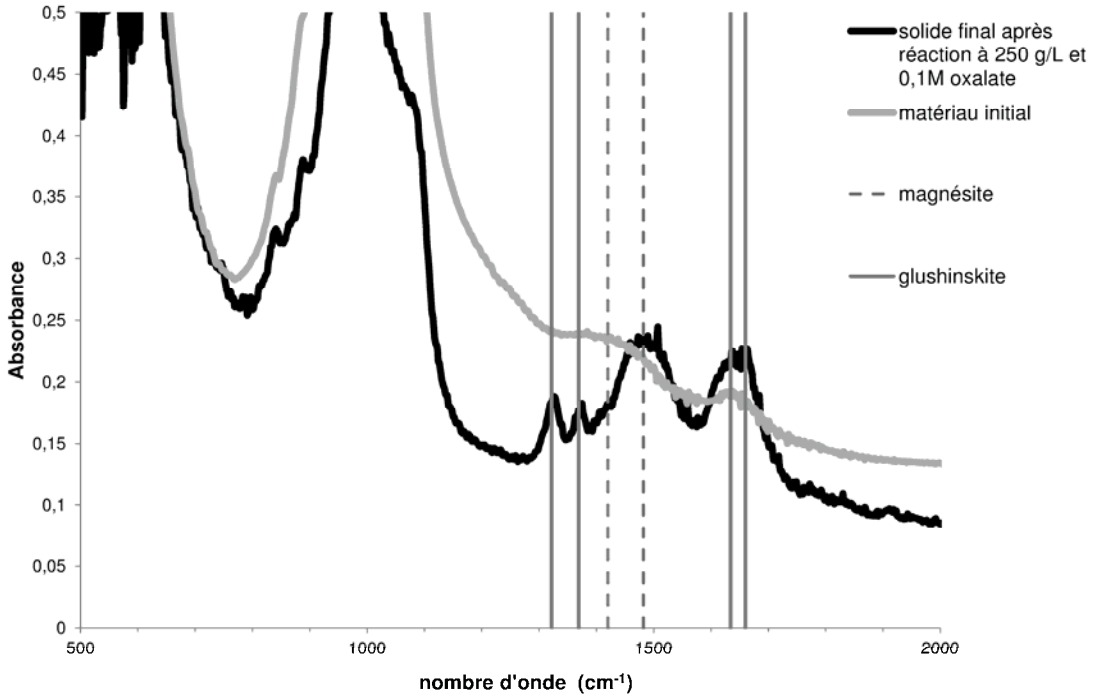


Figure IV.6 – Spectre infrarouge du solide final après réaction de la suspension d'olivine à 250 g/l. Pics de magnésite correspondant aux lignes en pointillés.

Par conséquent on peut conclure qu'aucune des conditions opératoires testées n'a permis d'obtenir de précipitation significative de carbonates en 24h à 120°C, que ce soit dû à la formation préférentielle d'espèces « oxalate de magnésium » (glushinskite ou complexe en phase aqueuse) à 3 g/l, ou au faible taux de dissolution à 250 g/l. Dans ces conditions, ces résultats obtenus montrent que l'utilisation du ligand oxalate n'est pas une option viable pour un procédé de carbonatation minérale directe en voie aqueuse, contrairement à ce que les études précédentes laissaient présager [30, 35].

IV.2.1.3. Etudes de la cinétique de dissolution

Ne disposant que de l'analyse du système réactionnel après 24h, nous avons décidé d'étudier les cinétiques associées afin de mieux comprendre les mécanismes d'action de l'additif oxalate dans leur ensemble. Cette étude a été réalisée pour la suspension à 3 g/l dans les conditions nominales (120°C, 20 bar CO_2, 0,1 M d'oxalate).

Comme indiqué plus haut, la compréhension fine d'un système géochimique aussi complexe que celui des silicates magnésiens en présence d'oxalate requiert l'analyse complète et détaillée des phases liquide et solide. Comme le solide ne peut être facilement échantillonné dans le réacteur sous pression, cela implique que les essais doivent être répétés pour chaque temps de réaction. Tous les résultats présentés dans cette section sont donc issus de la séparation à chaud des produits solide et liquide par soutirage de la phase liquide du réacteur selon le protocole n°2 (voir § II.2), qui permet de figer la composition du système aux conditions précises de température de l'essai. La Figure IV.7 montre l'évolution au cours du temps de la concentration des principaux éléments dissous en solution : magnésium, silicium et fer, tandis que la Figure IV.8 donne les taux d'extraction correspondants et la spéciation du magnésium dans les phases solide et liquide.

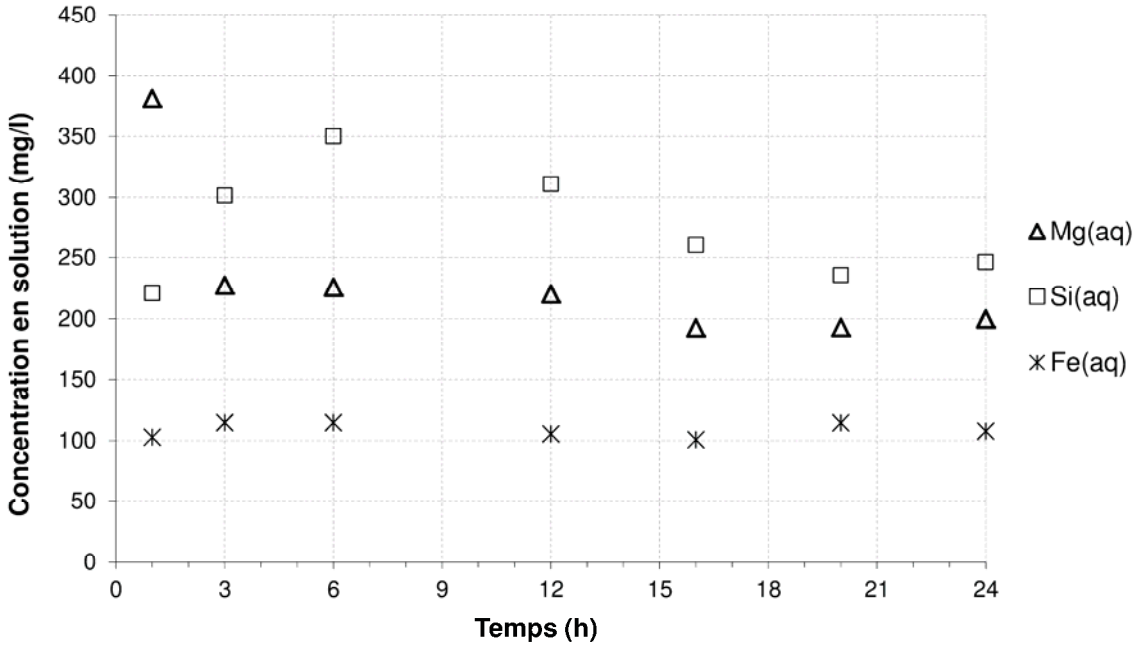


Figure IV.7 – Evolution des concentrations des différentes espèces en solution : fer, magnésium et silicium (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2).

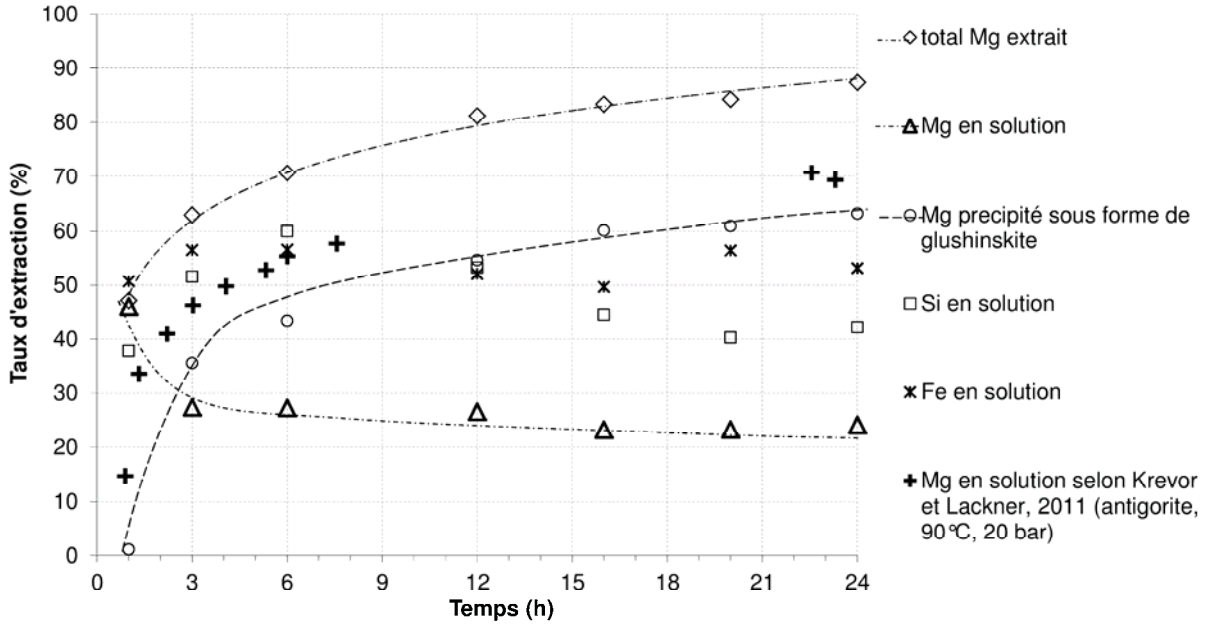


Figure IV.8 - Evolution des taux d'extraction du magnésium, fer et silicium (en solution pour ces derniers) et de la spéciation du Mg entre solide et liquide (suspension à 3 g/l d'olivine avec 0,1 M oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2).

Pendant la première heure de réaction, la dissolution de l'olivine est rapide et le magnésium dissous est présent essentiellement sous forme aqueuse. Dès que la saturation en glushinskite est atteinte, cette dernière précipite. C'est donc la rapide diminution de la concentration en oxalate libre due à cette précipitation qui réduit la vitesse de dissolution, conduisant au changement de pente observé à environ 4h de réaction. Etant donné qu'il est impossible de différentier le complexe Mg-oxalate$_{(aq)}$ du Mg^{2+} libre par analyse ICP-OES (l'ICP mesure le magnésium total), la spéciation du magnésium au sein de la phase aqueuse n'a pu être estimée par la simulation géochimique développée au chapitre IV.3. La simulation géochimique s'est donc avérée être une aide indispensable à l'étude expérimentale de ce système. Le modèle prédit ainsi une quantité d'oxalate libre ($C_2O_4^{2-}$) en solution de 0,066 mol/l après 24 h de réaction, ce qui signifie que 34% de l'oxalate initial (0,1 mol/l initialement présent dans la solution) est immobilisé sous forme de glushinskite ou sous forme complexée Mg-oxalate$_{(aq)}$ en solution.

La précipitation de silice (amorphe) semble survenir plus tardivement dans la réaction. En effet, pendant les 6 premières heures de réaction, le taux d'extraction du silicium en solution coïncide avec le taux d'extraction total du magnésium (glushinskite + solution). Puis la concentration du silicium en solution diminue et semble se stabiliser à une valeur d'environ 250 mg/l, qui correspond à 40-45% du silicium initial du solide. Cette valeur est plus élevée que la concentration en silicium dissous sans additif à 120°C (environ 70 mg/l voir chapitre III.2.1.1). Cela implique que l'oxalate a un effet sur la solubilité de la silice et/ou sur la valeur de la sursaturation nécessaire pour amorcer la précipitation, retardant la formation d'une couche de silice à la surface des particules.

De plus on peut noter que le taux d'extraction du fer ne dépasse pas 60 % en solution, probablement du fait de la présence en quantité non négligeable d'oxydes de fer insolubles dans le matériau initial. Il se peut aussi qu'une partie du fer (Fe^{II}) de la phase forstérite de l'olivine étudiée soit conjointement dissous avec le silicium et le magnésium, et qu'elle reprécipite sous la forme d'oxydes de fer du fait de la présence d'oxygène dans notre solution.

Le solide obtenu après 1h, 12 h et 24h de réaction a été observé au MEB-FEG couplé à la microanalyse EDX, afin de mettre en évidence les différents précipités formés au cours du temps (Figure IV.9, Figure IV.11 et Figure IV.12 respectivement).

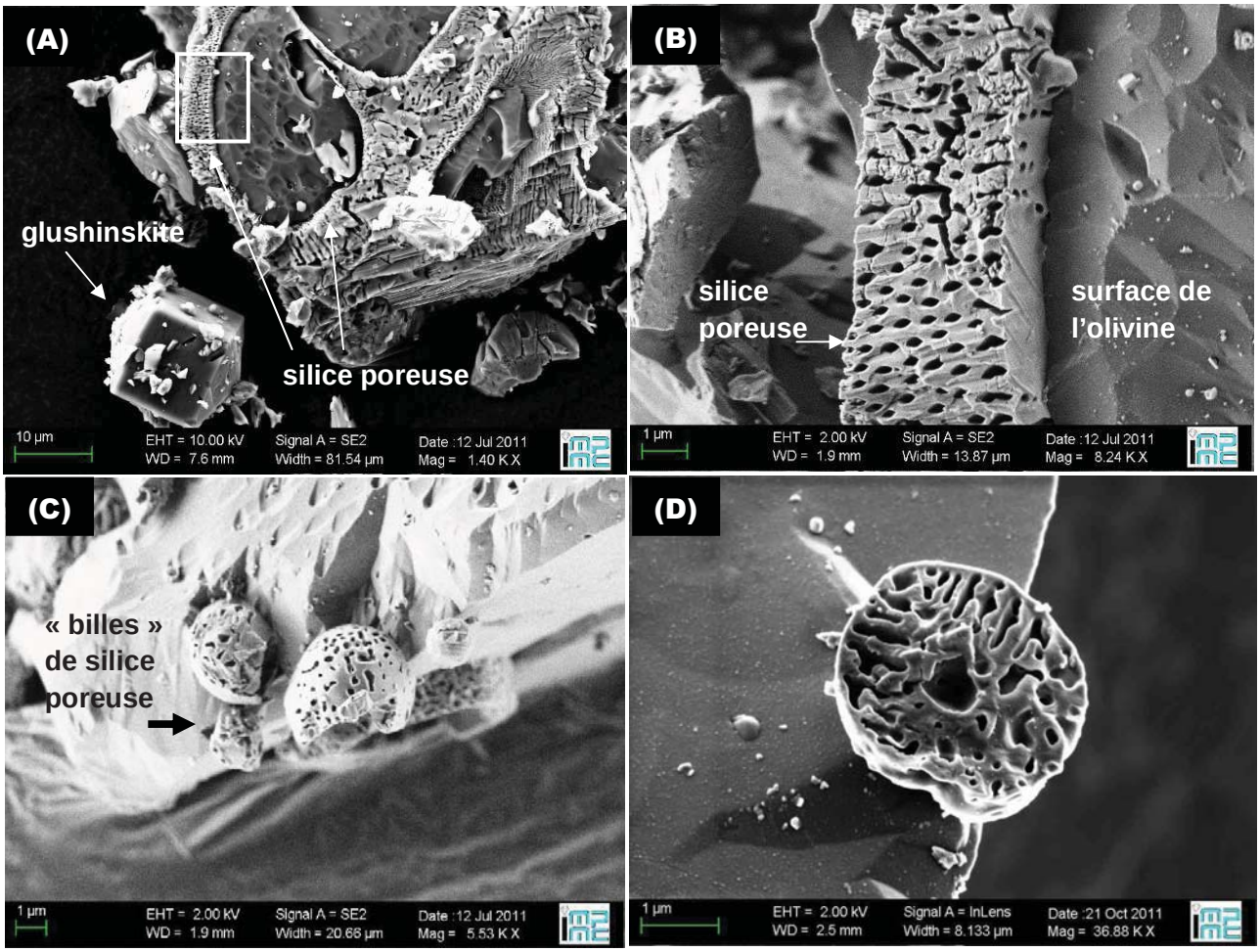


Figure IV.9 – Photographies MEB-FEG des particules de solide après 1h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2). (A) : particule d'olivine partiellement couverte d'une couche poreuse de silice amorphe (on peut aussi voir un cristal de glushinskite), (B) : détail de la microstructure de couche de silice, (C) et (D) : billes poreuses de silice à la surface de l'olivine, probablement formées par repliement de la couche observée en B.

Les images de la Figure IV.9 montrent en fait un dépôt de silice amorphe après seulement 1h de réaction. Outre le fait de montrer la précipitation de particules de glushinskite à l'écart des particules initiales, les images de la Figure IV.9-A et de la Figure IV.9-B indiquent que le dépôt de silice n'est pas uniforme, laissant accessible la majeure partie de la surface du matériau. Ce dépôt n'est probablement pas suffisamment couvrant pour ajouter une couche de diffusion à la surface spécifique de dissolution. De plus, la silice observée apparait macroporeuse et semble se structurer sous forme de billes (Figure IV.9-C et Figure IV.9-D). Ces observations nous permettent de

conclure que ce faible dépôt de silice ne constitue probablement pas une barrière de diffusion importante et que la dissolution s'effectue en début de réaction selon un mécanisme à grain rétrécissant. Elles confortent donc le modèle appliqué par Krevor et Lackner [30] pour la dissolution de serpentine avec des ligands organiques polyacides.

La structure particulière du dépôt de silice, très poreuse et faiblement étalée à la surface de l'olivine, est très intéressante car probablement provoquée par la présence d'oxalate. En effet, elle se distingue nettement de ce qui est observé en eau (sans additif), c'est-à-dire des couches très fines, uniformes et non poreuses qui recouvrent la surface réactive, comme observées par Béarat et coll. [45], Daval et coll. [69] et dans les Figures III.2 et III.3 du chapitre précédent. Une difficulté généralement rencontrée dans l'observation de la silice formée est la différenciation entre sa précipitation en température et pression et les effets dus au refroidissement rapide du milieu (effet de « trempe »). Ici le protocole opératoire de séparation à chaud de la solution et des solides devrait permettre de s'affranchir des effets produits par le refroidissement plus progressif du premier protocole expérimental. Bien que la concentration finale de silicium en solution soit égale pour les deux protocoles (voir Tableau IV.1), ce qui indique que l'effet de « trempe » est marginal pour la silice, on peut observer dans la Figure IV.10 quelques microsphères de silice à la surface des particules de glushinskite. Ces microsphères, distinctes de la silice observée en Figure IV.9, pourraient avoir précipité dans la faible quantité de solution qui entoure le solide, même après soutirage à chaud, le solide n'étant pas parfaitement sec dans le réacteur après l'opération de soutirage de la solution.

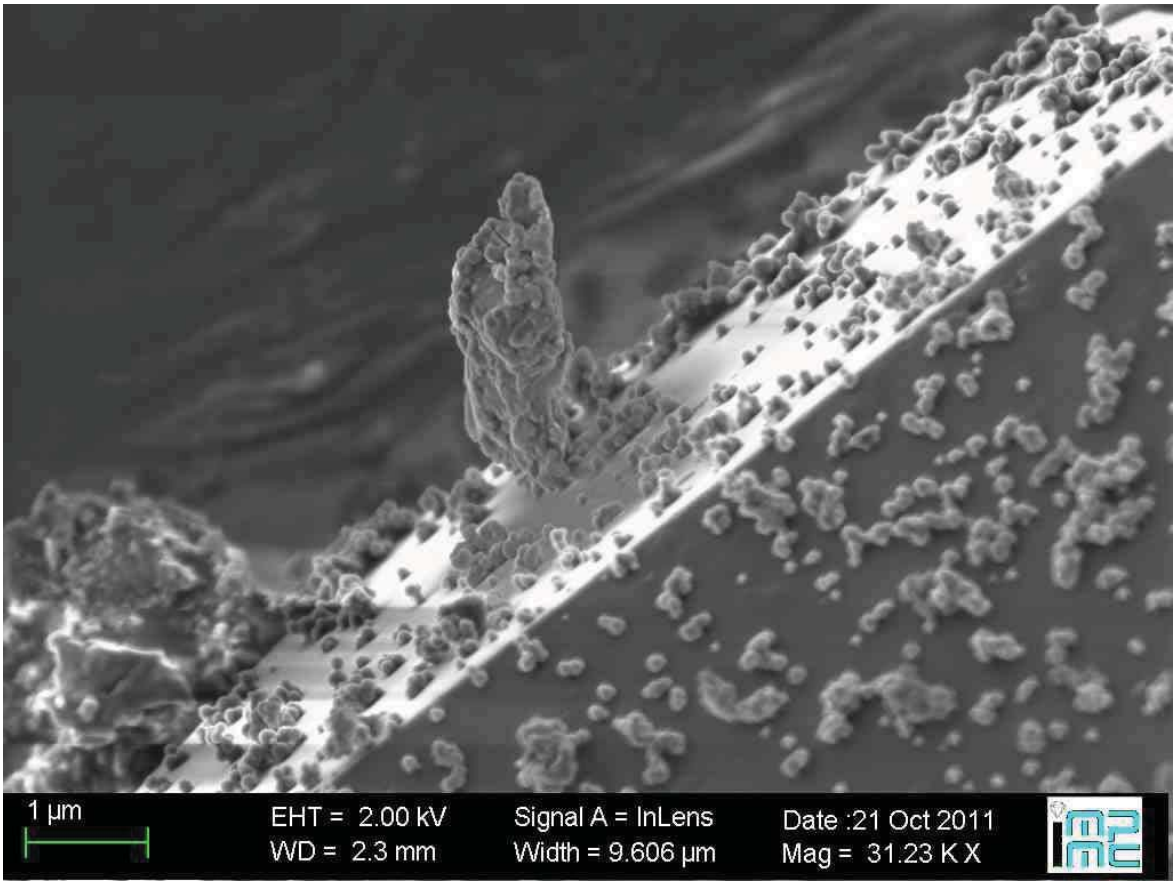


Figure IV.10 – Microsphères de silice présentes à la surface de la glushinskite, probablement formées par effet de « trempe ».

A travers les mesures et observations présentées dans ce chapitre, nous pouvons conclure que l'oxalate a de multiples effets bénéfiques sur la dissolution de l'olivine. Nous observons, comme montré par Olsen et Rimstidt [34] et Prigiobbe et coll. [35], que l'oxalate accélère la vitesse de dissolution. Nous montrons aussi ici que :

- l'oxalate augmente la solubilité de la silice et/ou en modifie sa cinétique de précipitation,
- l'oxalate modifie la structure et la porosité de la silice amorphe précipitée.

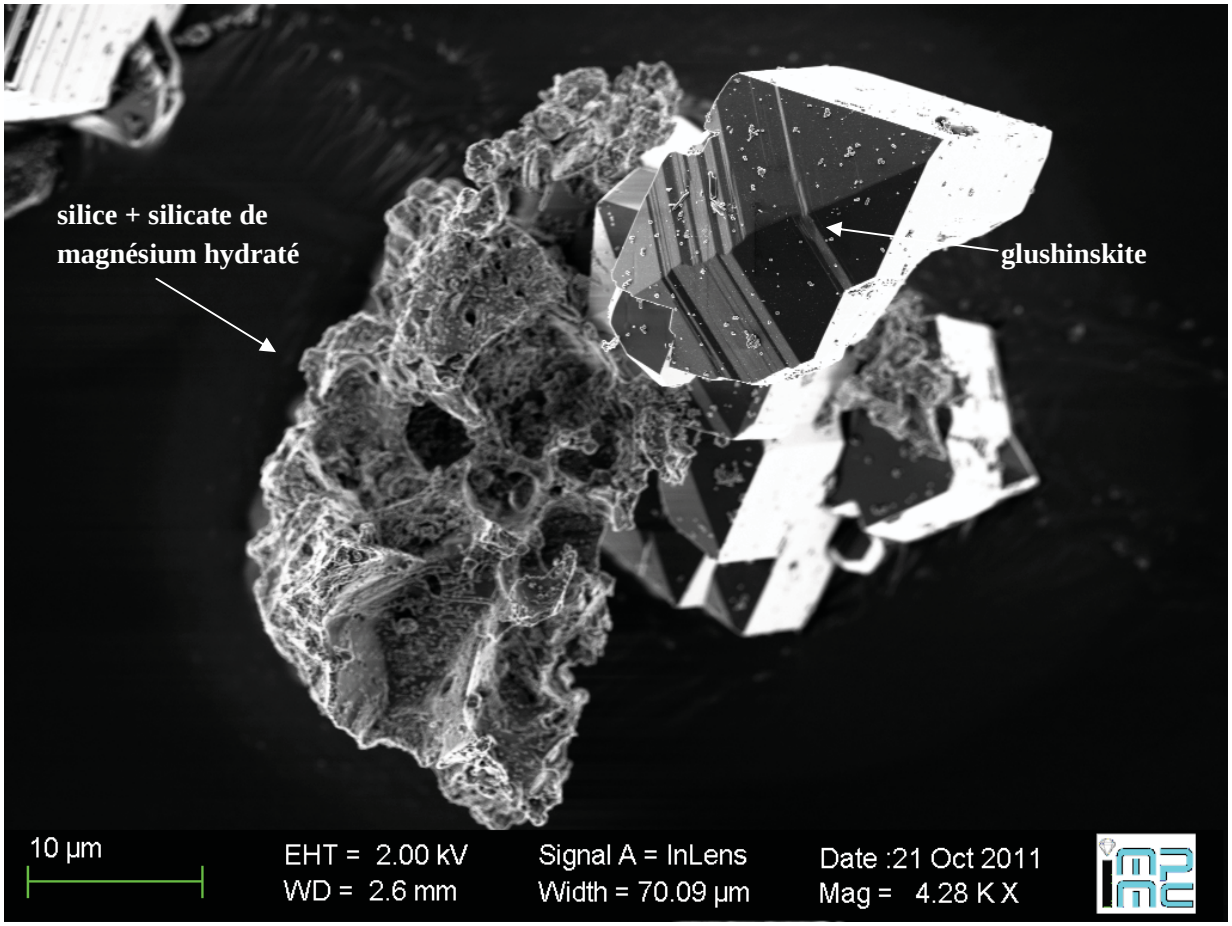


Figure IV.11 – Photographie MEB-FEG des particules récupérées après 12h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2).

On note aussi que durant la réaction, le dépôt formé en surface se transforme progressivement (à partir de 6-10 heures) en un mélange de silice et de phyllosilicate (Figure IV.11) dont la structure se différencie distinctement de la silice pure poreuse et structurée observée au début de la réaction (Figure IV.9). D'après la microanalyse EDX, la formule chimique de ce mélange serait équivalente à $MgSi_2O_5$ (en termes d'atomes de magnésium, silicium et oxygène uniquement), mais nous ne pouvons savoir précisément en quelle quantité le phyllosilicate se forme. C'est pourquoi une fois encore la simulation géochimique s'avère nécessaire (voir § IV.3.3.1).

A la fin de la réaction, les particules initiales ont entièrement disparu et ne restent que des cristaux de glushinskite isolés et des particules de silice et phyllosilicate (plus petites que les particules initiales) que l'on peut voir en photographie sur la Figure IV.12 (cristaux de glushinskite

non visibles sur ce cliché). De s clichés supplémentaires sont disponibles en annexe III où cet ensemble est visible.

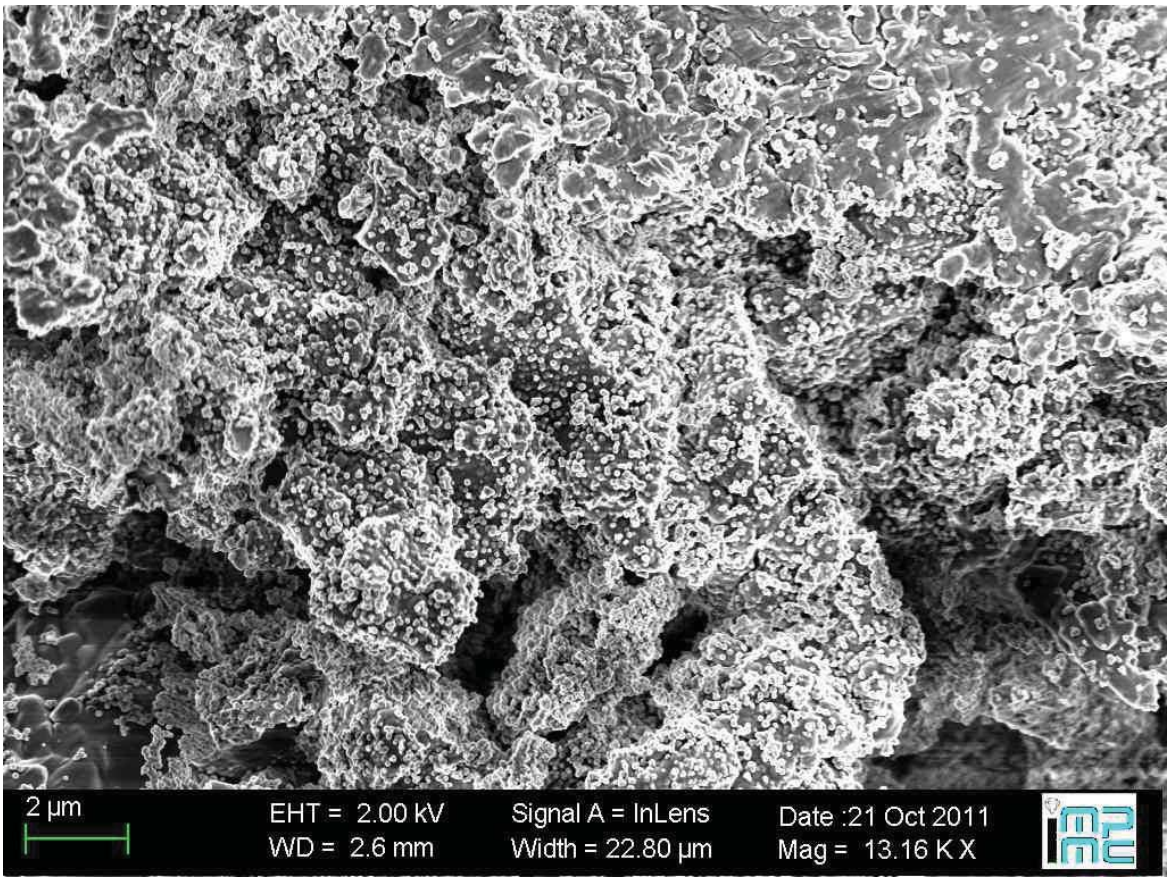
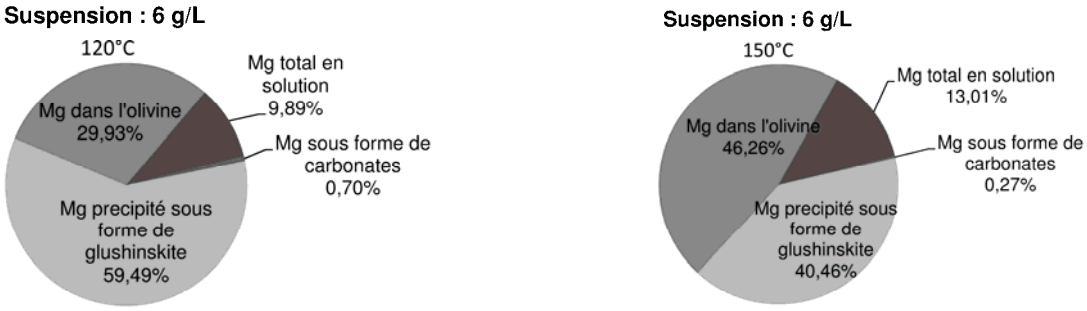


Figure IV.12 – Photographie MEB-FEG du solide après 24h de réaction (suspension à 3 g/l d'olivine, 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2) : les particules initiales ont disparu, reste un mélange de silice et de phyllosilicate (et des particules de glushinskite non visibles sur cette photographie).

IV.2.1.4. Effet de la température

L'effet de la température sur la formation de la glushinskite a aussi été regardé. En effet, nous avons précédemment observé que la quantité de glushinskite formée à 120°C après séparation à chaud est légèrement plus faible que la quantité mesurée après refroidissement du mélange réactionnel complet (Tableau IV.1). Cette observation nous a conduits à nous interroger sur l'effet de la température sur la formation de glushinskite, si bien que nous avons donc cherché à mesurer si une augmentation de température permettrait de limiter la formation de la glushinskite. Un essai de

24h a été réalisé à 150°C avec 6 g/l d'olivine et comparé au même essai à 120°C, avec soutirage à chaud également (Figure IV.13).



(A) (B)

Figure IV.13 – Taux d'extraction et spéciation du magnésium pour une suspension d'olivine à 6 g/l après 24h de réaction à (A) 120°C et (B) 150°C (0,1 M d'oxalate, 20 bar de CO_2).

Étonnamment, l'essai mené à 150°C a donné un taux de conversion inférieur à celui de l'essai à 120°C (54% au lieu de 70%), et une quantité significative de glushinskite a aussi précipité. La perte d'efficacité de la réaction peut être expliquée par la décomposition d'une partie de l'oxalate qui peut apparaître au-delà de 125°C [70], résultant en une concentration effective d'oxalate plus faible en solution qui compenserait l'effet positif de l'augmentation de température sur la cinétique de dissolution.

Il apparaît ainsi qu'augmenter la température ne permet pas d'empêcher la formation de la glushinskite et résulte en un taux d'extraction plus faible du Mg de l'olivine. Ajoutés aux observations faites précédemment sur l'évolution de la conversion en fonction de la concentration de la suspension solide (à savoir un taux de conversion faible pour une suspension solide concentrée), ces résultats indiquent qu'il n'existe probablement pas de condition favorable pour la carbonatation directe en voie aqueuse avec l'oxalate.

IV.2.2. Comparaison avec les autres agents complexants

Afin d'élargir cette étude sur la carbonatation directe en voie aqueuse avec additifs organiques, une dernière série d'essais a été réalisée avec d'autres ligands organiques polyacides connus aussi pour accélérer la dissolution des silicates magnésiens : le citrate et l'EDTA. Les complexes aqueux formés par ces additifs avec le magnésium sont encore plus stables qu'avec l'oxalate (Tableau IV.2). Si ces additifs accélèrent encore la dissolution de l'olivine, il est donc aussi probable qu'ils inhibent la formation de la magnésite en se complexant avec le Mg extrait, en phase aqueuse ou sous forme d'un sous-produit solide, comme observé dans le cas de l'oxalate. Nous avons aussi testé dans ce chapitre un ligand monoacide, l'acétate, qui lui se complexe faiblement avec le Mg (cf. Tableau IV.2).

Complexe	**Log_{10} K_i de la réaction** *Mg + Ligand →Mg-Ligand*
$MgEDTA^{2-}$ 10	,68[a]
$MgCitrate^{-}$ 4,	89[a]
$MgOxalate_{(aq)}$ 3,	19[b]
$Mg(Acetate)_{2(aq)}$ 1,	79[c]

Tableau IV.2 - Constantes d'équilibre des différents complexes aqueux avec le magnésium à 25°C, (a) selon Martell et Smith [71]*, (b) selon Prapaipong et coll.* [72] *et (c) dans la base thermodynamique CTDP* [73]*.*

La Figure IV.14 compare les résultats obtenus dans les conditions nominales pour les trois ligands polyacides.

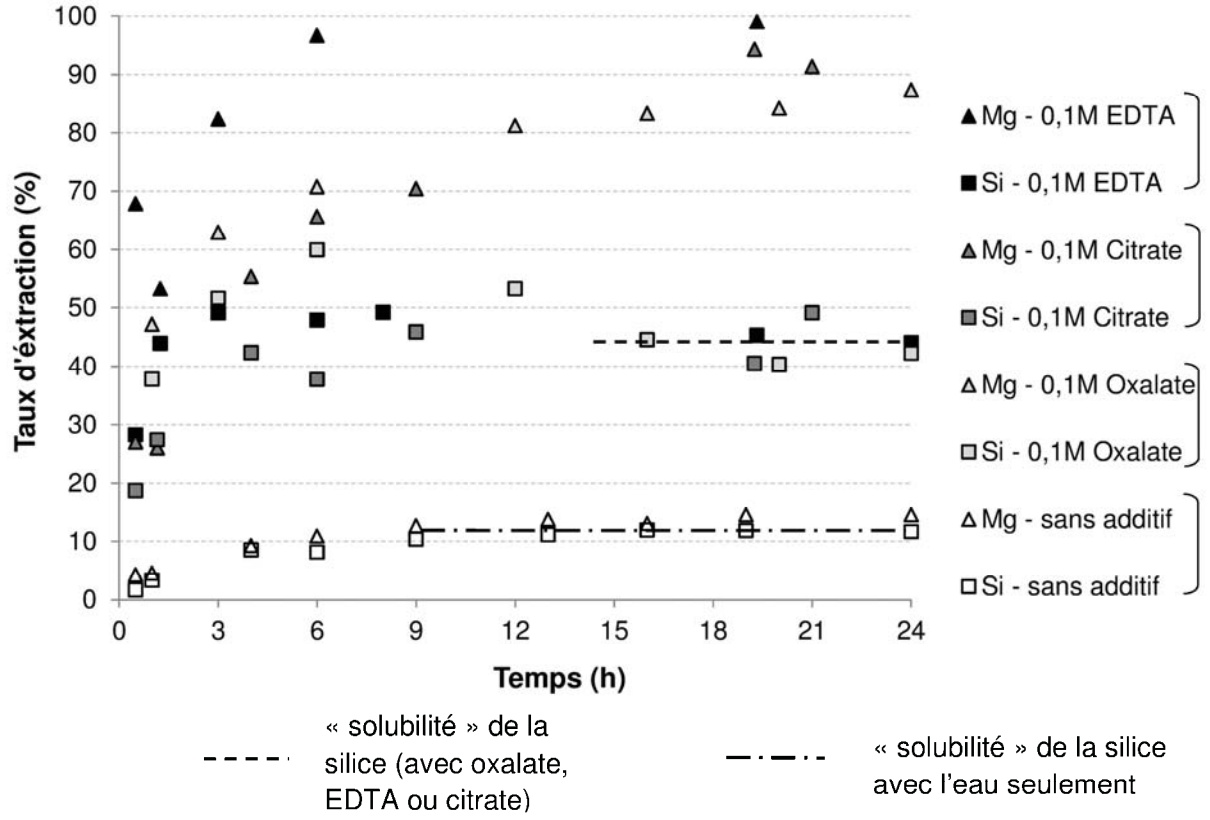


Figure IV.14 – Taux d'extraction du magnésium et du silicium pour différentes solutions aqueuses : sans additif, avec 0,1 M d'oxalate, de citrate ou d'EDTA (suspension à 3 g/l d'olivine, 120°C et 20 bar de CO_2).

Comme attendu au vu des constantes de complexation avec le magnésium, le citrate est aussi efficace que l'oxalate pour dissoudre l'olivine. Cependant il ne conduit ici à aucun sous-produit solide selon nos mesures, à l'instar de la glushinskite pour l'ion oxalate. L'EDTA étant un agent complexant encore plus fort, il accélère d'autant plus la vitesse de dissolution. Pour l'EDTA aussi, aucun sous-produit solide n'a été observé. Bien que ces ligands ne conduisent pas à la formation de sous-produits solides dans nos conditions, ils forment cependant des complexes aqueux très stables avec le magnésium. Des essais complémentaires ont été réalisés à 90 g/l de solide avec citrate et EDTA et nous n'avons pas pu détecter de carbonate après 24 h à 120°C, la quantité totale de magnésium dissous passant alors à 11% avec l'EDTA et à 6% avec le citrate (bien plus faible qu'à 3 g/l). Ces résultats généralisent donc nos conclusions précédentes, à savoir que les ligands polyacides forment des complexes stables avec le magnésium, qui empêchent toute formation

significative de carbonate. Ils ne constituent donc pas une option viable pour le développement d'un procédé de carbonatation directe en voie aqueuse.

L'acétate pourrait être un additif plus intéressant à cet égard puisque sa constante de complexation avec le magnésium à 25°C en phase aqueuse est bien plus faible que celles des ligands polyacides (Tableau IV.2). Des tests ont donc aussi été réalisés avec cet additif, pour deux concentrations de solide (3 et 6 g/l) selon le protocole n°1 (échantillonnage après refroidissement). Les résultats montrés en Figure IV.15 rejoignent ceux obtenus par Krevor [74], à savoir une très faible augmentation du taux de dissolution de la suspension à 3 g/l avec l'acétate par rapport au cas sans additif (pour le Mg : 17% avec acétate, au lieu de 14% sans additif). A noter que les taux d'extraction sont similaires pour le magnésium et le silicium.

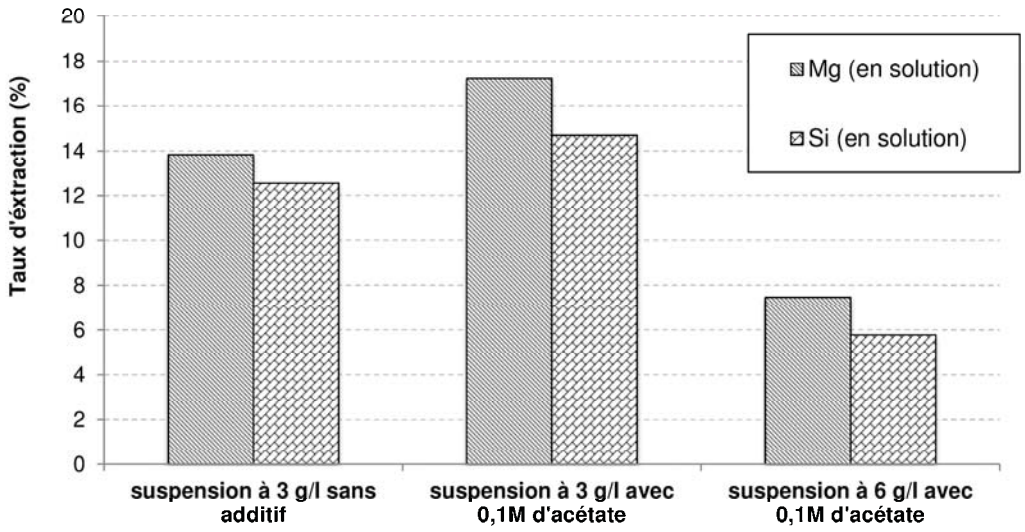


Figure IV.15 – Taux d'extraction du magnésium et du silicium en solution sans additif et avec 0,1 M d'acétate de sodium (120°C et 20 bar CO_2).

Nous avons alors observé une baisse de la conversion globale (7% de Mg dissous) sans précipitation de carbonate non plus. Cet additif, comme les précédents, ne présente donc pas d'intérêt pour la carbonatation directe en voie aqueuse.

IV.2.3. Essais complémentaires avec un autre silicate magnésien (harzburgite)

Dans un souci de généralisation des résultats précédents, compte tenu de la grande diversité des matériaux naturels sur la planète, des expériences complémentaires ont été réalisées avec une harzburgite naturelle de Nouvelle Calédonie (voir chapitre II.4.1) selon le protocole d'arrêt n°1 avec échantillonnage après refroidissement. Les essais de dissolution ont montré des résultats très similaires à ceux obtenus avec l'olivine, autant dans les conditions de suspension diluée et que de suspension concentrée, et la précipitation de glushinskite a été observée en proportions semblables. La comparaison des deux matériaux en termes de taux d'extraction du magnésium est illustrée en Figure IV.16.

Ces résultats généralisent nos conclusions précédentes sur l'absence d'intérêt des polyacides organiques pour la carbonatation des silicates magnésiens.

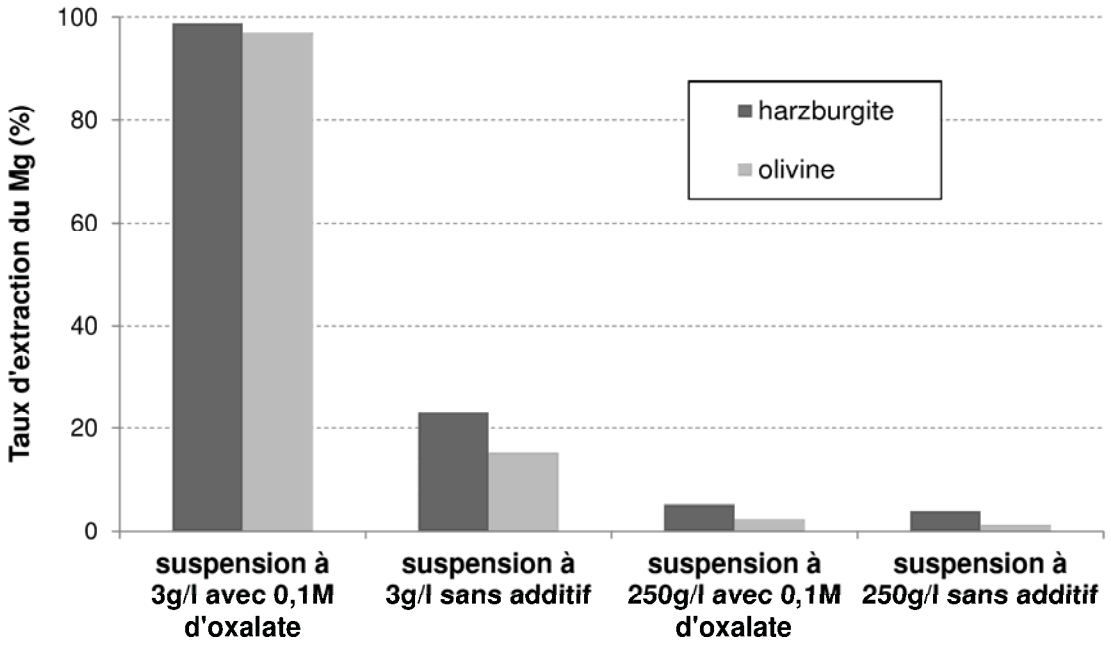


Figure IV.16 – Comparaison des taux d'extraction du magnésium pour l'harzburgite et l'olivine dans les mêmes conditions de suspension solide (120°C, 20 bar de CO_2, 0,1 M d'oxalate).

On notera toutefois un taux d'extraction systématiquement plus faible pour l'olivine que pour la harzburgite. Cette observation est en partie attribuable à une granulométrie plus grossière pour la même fraction tamisée (< 100 µm), qui conduit logiquement à des cinétiques plus faibles (cf. surfaces spécifiques et courbes de distributions granulométriques § II.4.2).

IV.3. Modélisation des mécanismes réactionnels et cinétiques de réaction à l'aide d'un logiciel géochimique

Afin de compléter l'analyse expérimentale une modélisation des cinétiques et équilibres mis en jeu a été réalisée. Outre l'estimation des cinétiques de réaction, la simulation de la dissolution permet de valider les hypothèses faites sur les mécanismes réactionnels de la carbonatation directe avec additifs organiques polyacides. La dissolution de l'olivine accélérée par l'ion oxalate a été modélisée en utilisant le logiciel de simulation géochimique CHESS [75]. Les étapes de développement de la simulation ont été :

- mise à jour de la base de données thermodynamiques pour prendre en compte toutes les espèces formées en solution et en phase solide,
- sélection d'un modèle de dissolution,
- optimisation des paramètres cinétiques à partir des profils de concentration expérimentaux de la section expérimentale précédente.

IV.3.1. Présentation du logiciel de spéciation géochimique CHESS.

Dans le cadre de cette étude, les simulations ont été réalisées à l'aide d'un logiciel de simulation Géochimique CHESS (**CH**emical **E**quilibrium with **S**pecies and **S**urfaces) développé par l'Ecole des Mines de Paris [75]. Les systèmes aqueux géochimiques forment des systèmes complexes où différents composants liquides, solides et gazeux sont en interaction les uns avec les autres. Des modèles de spéciation géochimique tels que CHESS sont d'abord utilisés pour prédire le comportement à l'équilibre de ces systèmes multi-composant (polyphasiques) : équilibres des phases minérales avec la phase aqueuse, interactions et concentrations des espèces aqueuses dissoutes, organiques ou inorganiques. Ils peuvent cependant intégrer un certain nombre de lois cinétique, permettant de décrire leur dynamique. Du point de vue mathématique, un logiciel de spéciation géochimique est un outil de calcul spécialisé dans la résolution de nombreuses équations algébriques non-linéaires, déterminant l'état d'équilibre (ou les cinétiques) d'interactions d'une phase aqueuse et de phases minérales. Un modèle géochimique s'appuie sur une base de donnée thermodynamiques comprenant les propriétés thermodynamiques telles que les constantes de formation des toutes les espèces, tabulées en fonction de la température. Le logiciel CHESS peut ainsi être couplé à différentes bases publiques : EQ3/6, MINTEQ, CTDP, NEA, WATEQF4,

PHREEQC. Le modèle a besoin d'un certain nombre de paramètres d'entrée tels que les espèces mises en jeu, température, pH, pression, concentration, etc… Ces informations sont lues dans un fichier d'entrée et le logiciel renvoie en sortie un rapport complet contenant tous les résultats détaillés de l'équilibre géochimique. Une interface graphique peut être utilisée pour établir les conditions initiales et le fichier d'entrée. Dans notre cas nous avons utilisé la version 3.7 de CHESS fonctionnant sur Linux.

IV.3.2. Analyse et vérification des données thermodynamiques.

La base de données CTDP (Common Thermodynamic Data Project (www.ctdp.org)) a été utilisée pour la spéciation géochimique des systèmes étudiés. Toutefois, certaines données manquaient concernant le système oxalate étudié. Par exemple, l'oxalate de magnésium solide n'était pas inclus dans cette base, de même que les complexes aqueux d'oxalate de fer. Quant au complexe d'oxalate de magnésium aqueux, sa constante d'équilibre y est reportée à 25°C uniquement. Le code SUPCRT et la base de données SLOP98 ont été utilisés pour évaluer les constantes d'équilibres des complexes aqueux aux températures voulues, et ces constantes ont ensuite été ajoutées à la base CTDP. Concernant la glushinskite, seul son produit de solubilité à 25°C est reporté dans la littérature:

$$Mg^{2+} + C_2O_4^{2-} + 2H_2O \longleftrightarrow MgC_2O_4.2H_2O \qquad \text{Log}_{10}(K_{s,25°C})=5,31\ [76]. \qquad \text{(IV.1)}$$

Son produit de solubilité à 120°C a été estimé à l'aide d'une expérience dédiée de précipitation à partir d'une solution de $MgCl_2$ et $Na_2C_2O_4$. Aucun autre sous-produit solide n'étant formé, une analyse ATG du solide récupéré après 1h de réaction (l'équilibre étant supposé atteint) nous a donné la valeur suivante à 120°C : $\text{Log}_{10}(K_{s,120°C})=6,24$ (constante de l'équation IV.1).

Concernant la simulation du matériau initial, étant donné que l'olivine utilisée dans les essais est principalement constituée de forstérite, la composition classique de la forstérite de la base de données, Mg_2SiO_4, a été modifiée pour s'approcher de celle de l'olivine utilisée dans l'étude tout en respectant l'électroneutralité (plus exactement, sa stœchiométrie est conforme aux fractions pondérales de Fe et Mg du Tableau II.10). Par contre, les constantes d'équilibre sont laissées inchangées par rapport à celle de la forstérite Mg_2SiO_4 dans la base de données. Pour plus de clarté le matériau de référence ainsi modifié sera par la suite nommé « olivine modèle ». La dissolution a

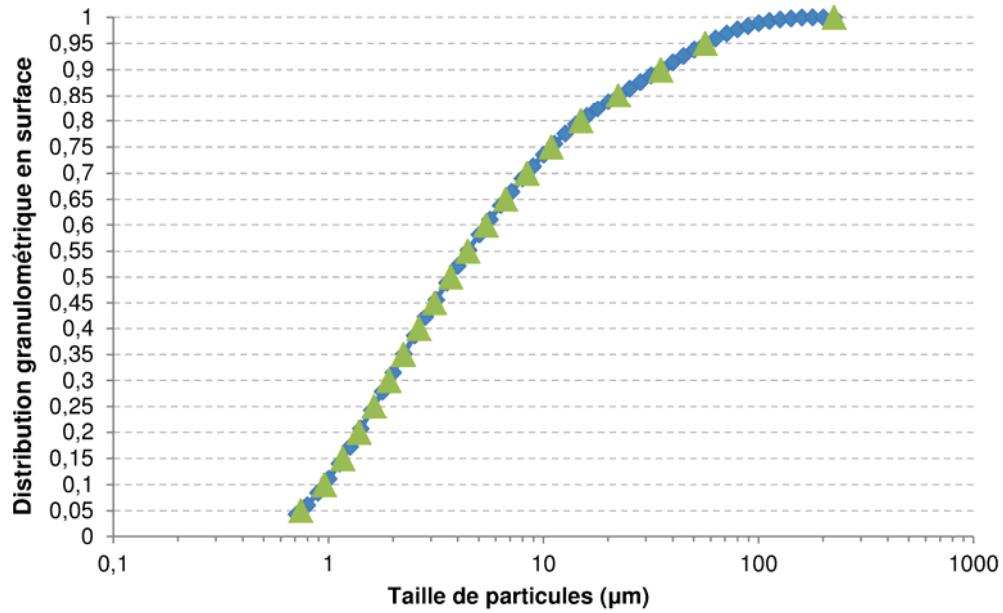
alors été supposée stœchiométrique entre le magnésium, le fer et le silicium, comme si le fer était uniformément réparti dans les particules d'olivine. Enfin, les activités des espèces aqueuses ont toutes été calculées en utilisant le modèle de Debye-Hückel.

IV.3.3. Modèle de dissolution contrôlée par la réaction chimique de surface

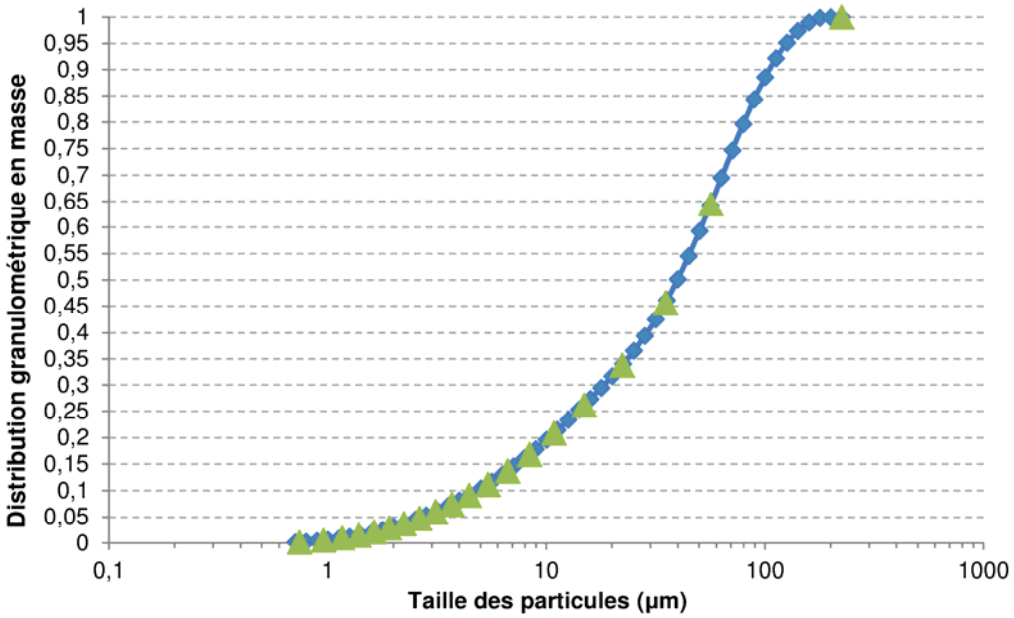
Comme suggéré par les observations précédentes, la dissolution de l'olivine est supposée obéir à un modèle de dissolution contrôlée par la réaction chimique en surface (c'est-à-dire sans barrière de diffusion).

IV.3.3.1. Simulation de la distribution granulométrique

Pour tenir compte de la distribution de taille de particules dans le modèle, la fraction granulométrique étudiée (< 100 µm) a été discrétisée en 20 sous-classes choisies dans la distribution granulométrique en surface des particules. Le choix de la largeur des sous-classes s'est porté sur une épaisseur constante sur l'axe vertical de la distribution granulométrique en surface des particules, afin que chaque classe contribue avec le même poids à la surface totale du système réactionnel. Chaque sous-classe est considérée par le modèle comme un lot de particules sphériques mono-disperses, de surface spécifique donnée, et chaque classe granulométrique est traitée de manière distincte par le code pour la dissolution. La BET équivalente de chacune des 20 classes a aussi été calculée par rapport à la surface spécifique de la tranche entière inférieure à 100 µm en faisant l'hypothèse que les facteurs de forme et de rugosité sont identiques. Les résultats correspondants sont reportés dans le Tableau IV.3.



(a)



(b)

Figure IV.17 – Courbes de distribution de tailles de particules d'olivine (fraction tamisée <100 µm) du granulomètre en (a) fraction surfacique et (b) fraction pondérale. La courbe continue bleue représente la granulométrie réelle et les losanges verts représentent les 20 classes découpées pour la simulation.

Pour effe ctuer c e calcul, o n a d'abord estim é la distribution sur facique en c onsidérant les particules sph ériques et en uti lisant l a relation liant l a distr ibution m assique à la distribu tion

surfacique. On définit la fraction massique des particules de la classe i et de taille représentative moyenne $\overline{x}_i$ selon :

$$f_{mi} = \frac{m_i / M_T}{\Delta x_i} \tag{IV.2}$$

(Δx_i étant la largeur de la classe i). Alors la fraction en nombre de particules vaut :

$$f_i = \frac{\overline{x}_i^{-3} f_{mi}}{\sum_{j=1}^{n} \overline{x}_j^{-3} f_{mj} \Delta x_j} \tag{IV.3}$$

avec n le nombre total de classes. Puis la fraction surfacique passante cumulée F_{si}, la fraction surfacique f_{si}, et la surface BET $S_{BET}(i)$ de la classe i sont calculées par :

$$F_{Si} = \frac{\sum_{k=1}^{i} \overline{x}_k^2 f_k \Delta x_k}{\sum_{j=1}^{n} \overline{x}_j^2 f_j \Delta x_j} \qquad f_{Si} = \frac{\overline{x}_i^2 f_i \Delta x_i}{\sum_{j=1}^{n} \overline{x}_j^2 f_j \Delta x_j} \qquad S_{BET}(i) = \frac{f_{Si}}{f_{mi}} \times S_{BET} \tag{IV.4}$$

où S_{BET} est la surface spécifique mesurée de la distribution granulométrique.

Diamètre (micron)	**Fraction massique passante cumulée (%)** F_{mi}	**Fraction surfacique passante cumulée (%)** F_{si}	**Surface spécifique calculée (m^2/g)** $S_{BET}(i)$
224,4	1	1	0,08
56,5	0,64	0,95	0,15
35,1	0,46	0,9	0,24
22,2	0,34	0,85	0,38
14,9	0,26	0,8	0,54
10,9	0,21	0,75	0,72
8,4	0,17	0,7	0,92
6,7	0,14	0,65	1,15
5,4	0,11	0,6	1,40
4,4	0,091	0,55	1,71
3,7	0,074	0,5	2,03

3,1	0,06	0,45	2,42
2,6	0,048	0,4	2,82
2,2	0,037	0,35	3,36
1,9	0,029	0,3	3,89
1,6	0,021	0,25	4,58
1,4	0,015	0,2	5,42
1,2	0,0097	0,15	6,50
0,9	0,0053	0,1	8,07
0,7	0,0017	0,05	16,99

Tableau IV.3 – Décomposition en 20 classes de la distribution granulométrique de la tranche d'olivine broyée et tamisée inférieure à 100 μm.

IV.3.3.2. Expression de la vitesse de dissolution

L'équation de dissolution en régime chimique d'une classe de particules sphériques monodisperses de rayon r_0 s'écrit[50] :

$$\frac{dn_B}{dt} = -r.SSA_0.m_0\left(\frac{n_B(t)}{n_{B0}}\right)^{2/3} \qquad \text{(IV.5)}$$

où n_B est le nombre de moles d'olivine (qui vaut n_{B0} au temps initial), r est la vitesse de réaction surfacique (donnée par l'équation (I.13) du § I.1.3.1.3), SSA_0 est la surface spécifique initiale de la classe. L'équation (IV.5) a été calculée en utilisant une option du logiciel de simulation géochimique et spéciation CHESS [75], appelé "lattice", qui permet de contrôler la variation de surface de réaction A au cours de temps :

$$A = A_0\left(\frac{n_B}{n_{B0}}\right)^{2/3} \qquad \text{(IV.6)}$$

où A_0 est la surface initiale (en m^2).

Le terme d'accélération proposé par Prigiobbe et coll. [35] (équation (I.13) du § I.1.3.1.3) a pu être intégré au code CHESS en le faisant coïncider avec l'expression du terme paramétrable « Monod » implémenté dans le code CHESS et qui s'écrit :

$$M = \prod_i \left[\frac{S_i^{m_{1i}}}{K_i^{m_{1i}} + S_i^{m_{1i}}} \right]^{m_{2i}} \Leftrightarrow \frac{a_{ox}^{-1}}{K_x + a_{ox}^{-1}} \times \left[\frac{a_{ox}^{-1}}{\beta K_x + a_{ox}^{-1}} \right]^{-1} = \frac{1 + \beta K_x a_{ox}}{1 + K_x a_{ox}} \qquad \text{(IV.7)}$$

avec S_i la concentration (ou activité) de l'espèce choisie (dans notre cas l'ion l'oxalate libre $C_2O_4^{2-}$), avec m_{1i}, m_{2i} et K_i des paramètres libres à fixer. L'équivalence des deux expressions permet d'identifier les paramètres et donne : $m_{11} = -1$, $m_{21} = 1$, $K_1 = 1/K_x$, $m_{12} = -1$, $m_{22} = -1$ et $K_2 = 1/(\beta.K_x)$.

L'insert qui suit est un extrait du code source fourni à CHESS (code d'entrée lu par CHESS), qui décrit les caractéristiques et la cinétique de dissolution de l'une des 20 classes de particules considérées de l'olivine modèle. Ce script est donc répété dans le code 20 fois en modifiant à chaque fois la surface spécifique de la classe considérée et sa fraction massique.

```
exclude mineral Forsterite
define mineral "Forstérite #n" {
vol.weight = 3212.9
composition = -3.402 H[+], 1.1495 SiO2(aq), 1.701 H2O, 1.615 Mg[2+],
0.086 Fe[2+]']);
logK = -31.0538(0), -27.8626(25), -24.0137(60), -20.4513(100), \
       -16.9413(150), -14.1544(200), -11.8345(250), -9.787(300)
kinetics {
   surface = lattice {
   start = "surface spécifique initiale calculé pour la classe #n" m2/g
   }
   rate = -2.471e-08 mol/cm2/s at 120 C
   arrhenius-energy = 52.9 kJ/mol
      w-term {
   species = H[+], activity
   power = 0.52
   }
   m-term {
   species = Oxalate[2-], activity
   half-sat = 0.1
   power1 = -1
   }
   m-term {
   species = Oxalate[2-], activity
   half-sat = 0.0014085
   power1 = -1
   power2 = -1
   }
}
}
```

Vitesse de dissolution par le proton : $r_{H+} = k_{120°C} a_{H^+}^{0,52}$

Terme d'accélération décrit selon l'équation (IV.7) « Monod term »

IV.3.4. Résultats des simulations

IV.3.4.1. Simulation de la dissolution en présence d'oxalate

Dans un premier temps, une simulation de la dissolution des particules d'olivine à 120°C a été réalisée sur 24h, en appliquant directement la vitesse de réaction telle que publiée par Prigiobbe et coll. [35]. Elle s'écrit $r = A a_{H+}^{n} e^{\frac{-E_a}{RT}} \left(\frac{1+\beta K_x a_{ox}}{1+K_x a_{ox}} \right)$ avec $A = 264$ 0 mol.m^{-2}.s, $n =$ 0,52, $E_a = 52{,}9$ kJ.mol^{-1}, et $\beta = 71$, $K_{ox} = 10$ à 120°C. La valeur du produit de solubilité de la glushinskite a été fixée à la valeur mesurée à 120°C : $\mathrm{Log_{10}}(K_{s,120°C}) = 6{,}24$.

Dans la Figure IV.18 figurent les résultats de cette première simulation (sans aucune modification des paramètres cinétiques). On remarque que les évolutions du taux de magnésium extrait et du taux de formation de glushinskite au cours du temps y sont bien reproduites. Cette première simulation permet dès lors de valider le modèle de dissolution choisi. La spéciation du magnésium prédite par la simulation après 24h de réaction est représentée dans la Figure IV.19.

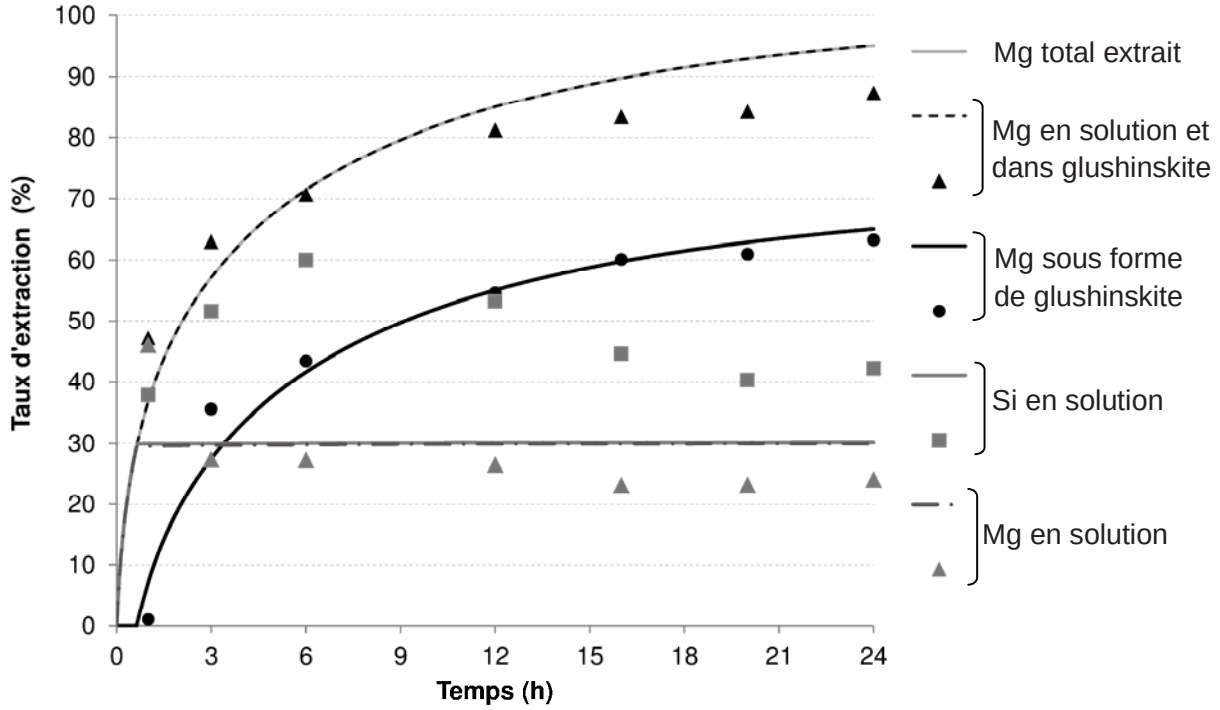


Figure IV.18 – Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) et la prédiction du modèle de dissolution à grain rétrécissant (lignes) pour une précipitation instantanée de la silice amorphe (suspension à 3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2).

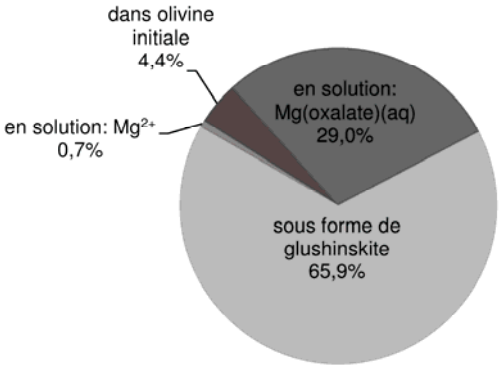


Figure IV.19 – Résultats de la spéciation du magnésium après 24h de réaction d'après dans la première simulation du modèle de dissolution (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2).

On remarque que la quantité de glushinskite formée, qui correspond ici à l'équilibre thermodynamique, est bien en accord avec les valeurs expérimentales. Cela indique que la vitesse de précipitation de la glushinskite est quasi-instantanée (ou du moins rapide comparée à la dissolution du magnésium).

Il apparaît cependant que les vitesses de précipitation des autres espèces solides ne sont pas instantanées. En effet, la simulation prédit que la concentration de silicium en solution se stabilise après 1h de réaction dès que la silice amorphe $SiO_{2(am)}$ commence à précipiter, alors que les mesures montrent une évolution plus complexe. En particulier, la valeur du plateau atteinte (équivalente à 30 % du silicium en solution) est inférieure à la concentration de silicium mesurée expérimentalement, passant par un maxima à 6h de réaction (correspondant à 60% de silicium en solution). La différence entre la valeur simulée et la valeur expérimentale du silicium en solution montre ici la nécessité du couplage entre la simulation et les mesures expérimentales. Il faut modifier dans la simulation les conditions de précipitation de la silice qui ne correspondent pas à l'équilibre à chaque instant. D'après l'évolution de la concentration de silicium en solution, la silice a donc une certaine cinétique de précipitation qui doit être prise en compte.

Une loi de vitesse de précipitation a alors été intégrée dans une seconde simulation pour décrire la précipitation de la silice, selon l'équation :

$$\frac{dn_{SiO_{2(am)}}}{dt} = k_{SiO_{2(am)}} \left(\Omega_{SiO_{2(am)}} - 1\right) \qquad \text{(IV.8)}$$

Lorsque la précipitation de la silice amorphe n'est plus instantanée, CHESS prédit alors la formation d'une seconde phase solide contenant silicium et magnésium en plus de la silice amorphe. Il s'agit de talc de formule chimique équivalente $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. La formation de cette phase expliquerait la présence de magnésium au sein des zones riches en silice que nous avions déjà observées (Figure IV.11). De plus, la composition chimique globale de ces particules (mélanges de silice et de phyllosilicate, cf. § I V.2.1.3.) est cohérente avec cette phase talc prédite par la simulation.

Le même modèle de vitesse de précipitation a ensuite été utilisé pour l'espèce talc :

$$\frac{dn_{talc}}{dt} = k_{talc}\left(\Omega_{talc} - 1\right) \qquad \text{(IV.9)}$$

Les équations (IV.8) et (IV.9) n'interviennent que lorsque l'espèce considérée devient sursaturée, c'est-à-dire lorsque $\Omega_i = \frac{Q_i}{K_{Si}} > 1$, pour la ramener à l'équilibre de précipitation ($\Omega_i = 1$) (avec Q_i le quotient de réaction et K_{si} le produit de solubilité correspondant).

Le code source de CHESS correspondant à l'intégration de ces cinétiques de précipitation est décrit ici :

```
extend mineral SiO2(am) {
kinetics {
rate = k_SiO2(am) molal/s
      y-term {
      species= SiO2(am)
      }
}
extend mineral Talc {
kinetics {
rate = k_talc molal/s
      y-term {
      species= Talc
      }
}
}
```

Les constantes cinétiques manquantes pour la silice amorphe et le talc sont déterminées en minimisant la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales de concentration du silicium en solution et les valeurs simulées. L'algorithme de *Levenberg-Marquardt* implémenté

dans Octave (logiciel de calcul de type Matlab fonctionnant sous Linux) est utilisé pour réaliser ce calcul. Le schéma suivant explicite le principe de résolution de l'algorithme qui couple CHESS pour les calculs géochimiques et Octave pour l'algorithme de minimisation.

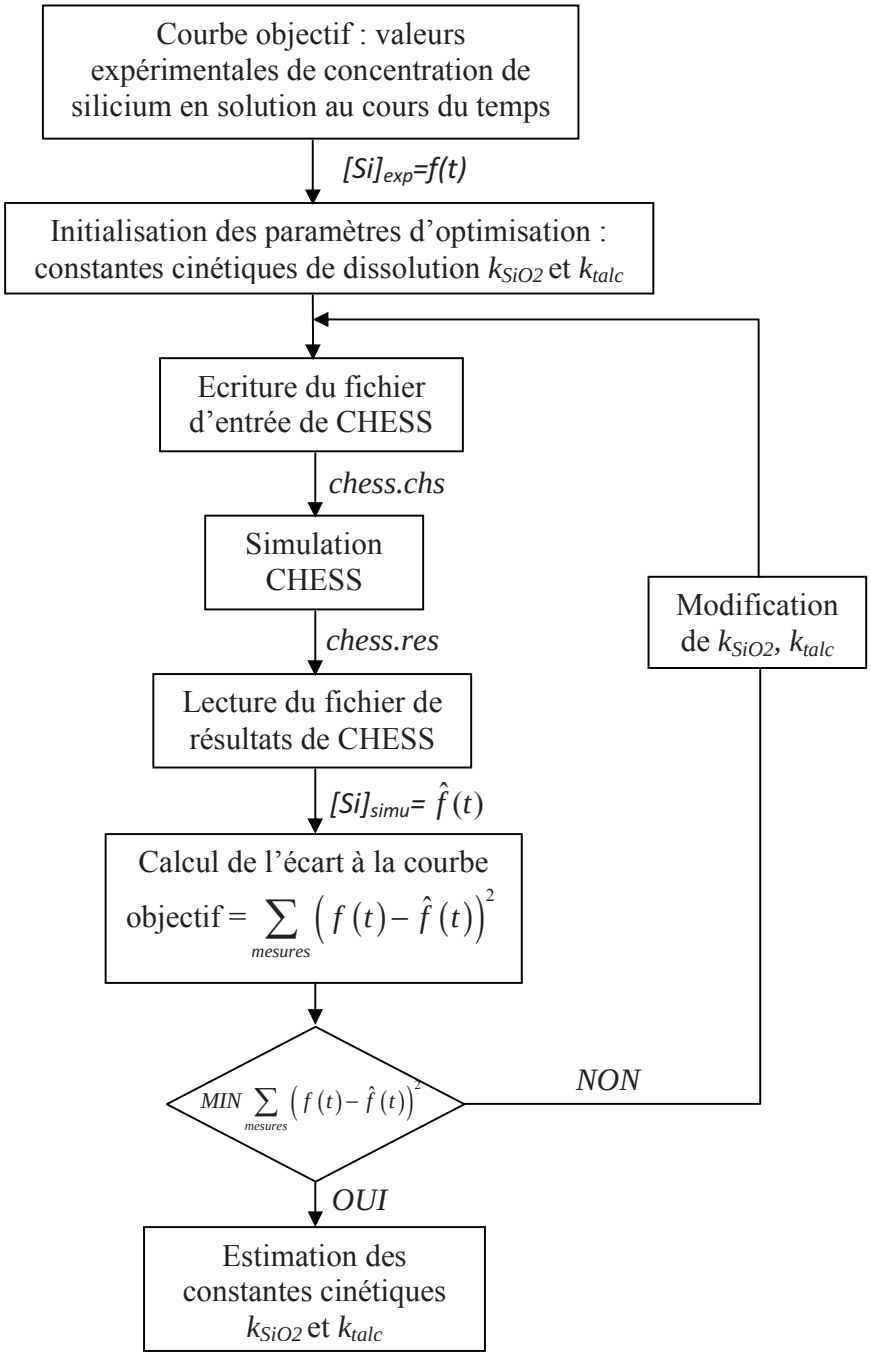


Figure IV.20 – Schéma du principe de l'optimisation par l'algorithme de Levenberg-Marquardt intégrée au logiciel Octave.

Les constantes cinétiques ainsi optimisées sont $k_{SiO2(am)} = 2{,}17 \cdot 10^{-7}$ molal/s et $k_{talc} = 3{,}28 \cdot 10^{-8}$ molal/s.

Les résultats de cette seconde simulation sont présentés en Figure IV.21.

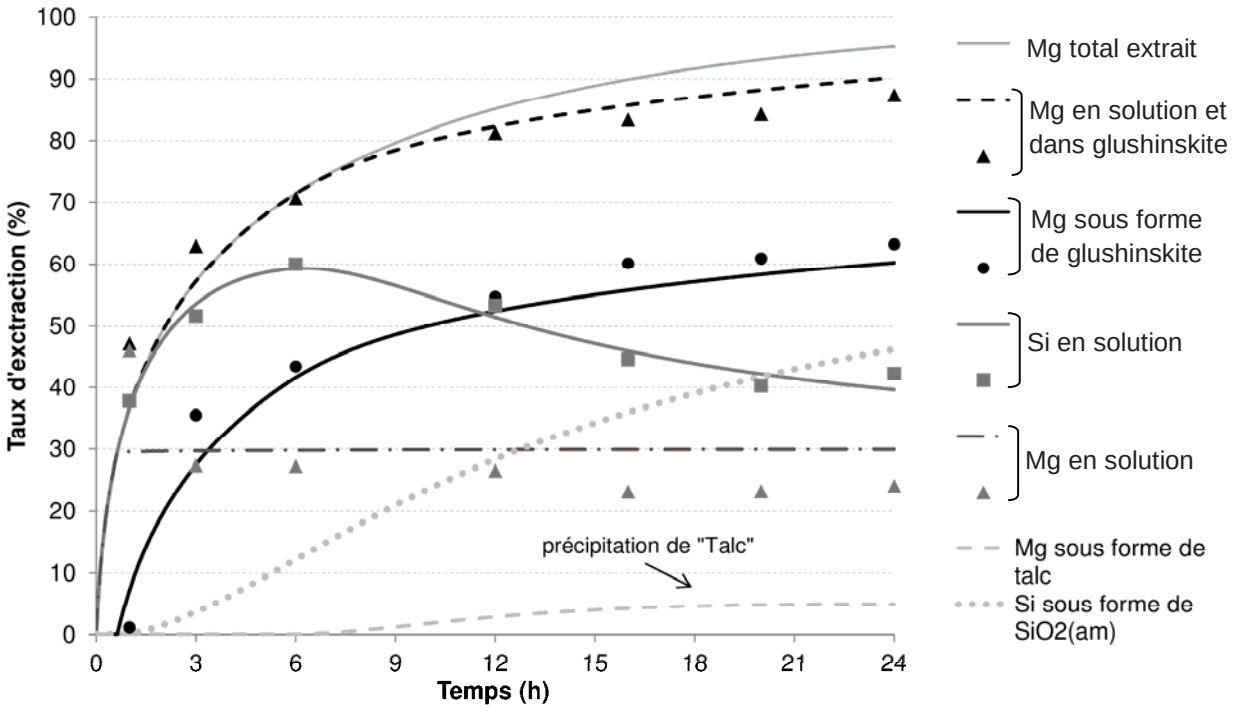


Figure IV.21 – Comparaison entre les valeurs expérimentales (symboles) et les prédictions du modèle de dissolution à grain rétrécissant (lignes) qui tient ici compte des cinétiques de précipitation du talc et de la silice amorphe (suspension à 3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2).

On remarque comme attendu que l'évolution de la concentration en silicium en solution calculée par le modèle décrit maintenant correctement le profil expérimental. On peut aussi noter que ces modifications ont sensiblement modifié la spéciation du magnésium – par la présence du talc – et les prédictions du magnésium en solution et de la glushinskite sont aussi améliorées par rapport à la première simulation. Après 24h de réaction, les quantités de $SiO_{2(am)}$ et de talc valent $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ mol/l and $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol/l respectivement (correspondant à 5,6% du magnésium initial sous forme de talc).

La spéciation du magnésium calculée par la simulation est représentée en Figure IV.22. A noter que la masse totale de solide recueillie après réaction, de 3,86 g par litre de solution, est proche de la

celle prédite par la simulation : 4,12 g par litre de solution (somme des masses d'olivine, glushinskite, talc et silice amorphe, mais sans l'oxyde de fer que la simulation ne prédit pas).

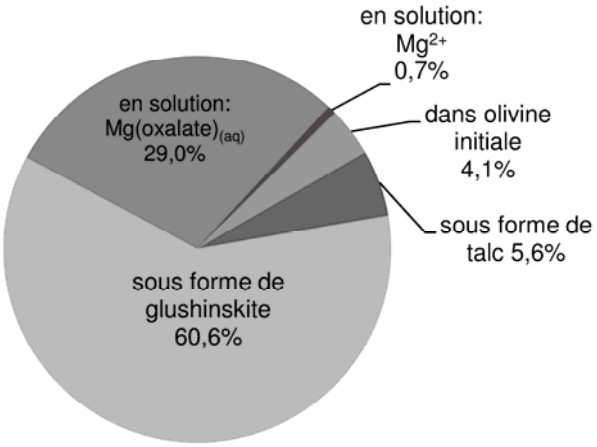


Figure IV.22 – Prédiction de la spéciation du magnésium après 24h de réaction d'après la deuxième simulation en prenant en compte les cinétiques de précipitation de la silice et du talc (suspension à 3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2).

La simulation géochimique couplée à un modèle de dissolution à grain rétrécissant appliqué à une distribution granulométrique réelle nous a permis d'élucider et de valider les mécanismes mis en jeu dans la dissolution des silicates magnésiens accélérée par l'ion oxalate. Nous pouvons conclure que :

- La dissolution d'olivine en présence d'oxalate obéit à un modèle de dissolution contrôlée par la réaction de surface (ou à grain rétrécissant).
- Les complexes formés entre l'ion oxalate et le magnésium sont très stables en phase liquide comme en phase solide.
- La précipitation de la magnésite est rendue impossible par l'activité trop faible des ions Mg^{2+} libres en solution.
- En plus de la silice amorphe attendue précipite une phase secondaire riche en Mg. Il s'agit d'un phyllosilicate (talc) dont la formation, qui survient tardivement (après 7h de réaction), est cohérente avec les observations au MEB-EDX de la phase solide au cours du temps.

Etude de stabilité de la simulation de la dissolution :

Afin de tester la stabilité et la sensibilité de ce modèle, il a été appliqué à une concentration de solide différente : 90 g/l. Dans ces conditions, nous ne disposons pas des données au cours du temps, mais uniquement des concentrations en solution et de la quantité de glushinskite formée à 24h. Le résultat de la simulation correspondante est donné en Figure IV.23.

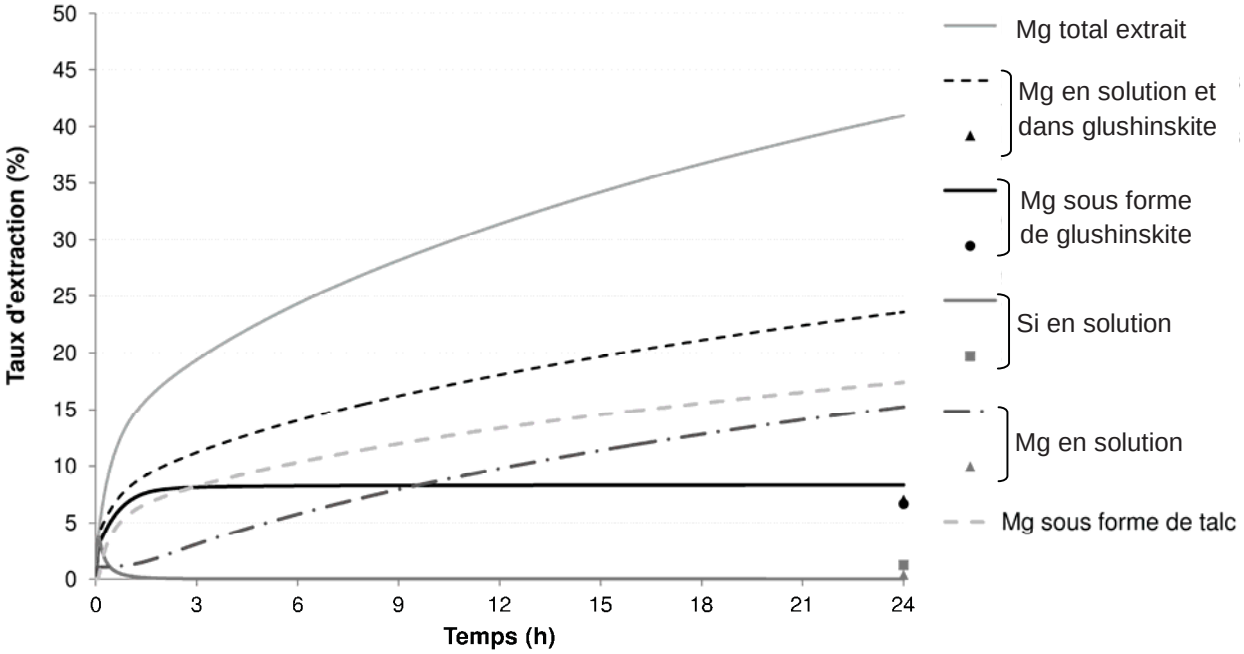


Figure IV.23 – Simulation de la cinétique de dissolution (lignes) et comparaison aux valeurs expérimentales à 24h (symboles) pour la suspension d'olivine à 90 g/l (0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2).

Dans un premier temps, on peut remarquer que la quantité finale de glushinskite formée (et la quantité de silicium en solution) n'est pas trop éloignée de la valeur expérimentale. Cependant, cette simulation de la dissolution d'une suspension concentrée d'olivine selon le modèle à grain rétrécissant prédit un taux d'extraction global de Mg de 40% (ici en solution, sous forme de glushinskite et de talc, la précipitation de la magnésite ayant été artificiellement bloquée dans le code, car non observée expérimentalement). Cela ne correspond pas à l'avancement mesuré expérimentalement et d'autres mécanismes doivent être mis en jeu à plus forte concentration de solide. En effet, on remarque que la concentration en oxalate décroit rapidement dès le début de la réaction puisque la quasi-totalité de la glushinskite est formée en 3h (l'activité de l'ion oxalate

chutant à environ 10^{-5}). Au-delà de ce temps, il n'y a plus d'accélération significative de la vitesse de dissolution et elle n'est dictée que par la concentration en proton. Il est probable qu'une barrière de diffusion ou une passivation telle qu'observée en l'absence d'additif se produise alors rapidement (voir chapitre précédent), ce que ne décrit pas le modèle. Cela explique aussi que la quantité de glushinskite mesurée soit en accord avec la valeur simulée. Cela montre les limites d'application du modèle de dissolution à grain rétrécissant en présence d'additif oxalate : il n'est pas adapté pour décrire correctement la dissolution d'une suspension solide concentrée.

Enfin, la simulation a été appliquée à des classes granulométriques différentes, afin de vérifier l'impact de la surface de réaction sur la vitesse de dissolution. Les résultats de simulation pour des surfaces spécifiques globales d'un ordre de grandeur respectivement inférieur et supérieur à celle de la fraction étudiée précédemment sont comparés en Figure IV.24.

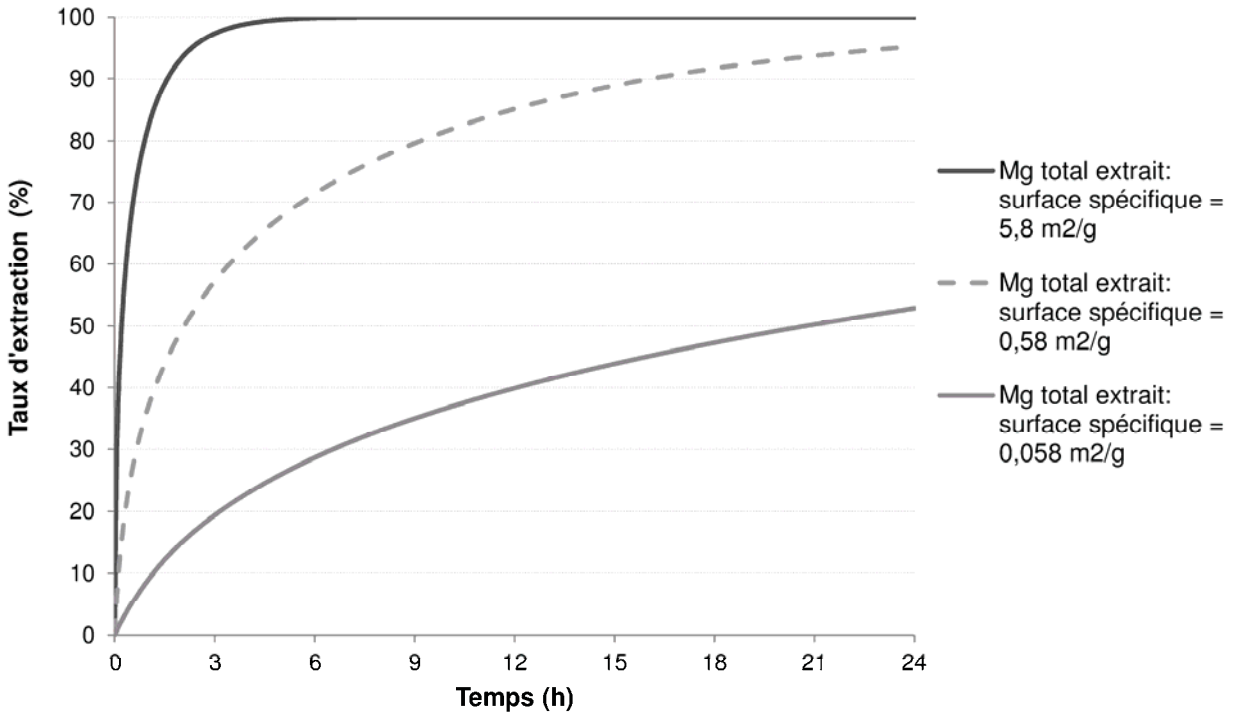


Figure IV.24 – Comparaison des taux d'extraction simulés pour différentes distributions de tailles de particules (découpées aussi en 20 classes). La ligne pointillée est la simulation sur la granulométrie expérimentale à 0,58 m^2/g (suspension d'olivine à 3 g/l, 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2).

Le modèle est donc stable et permet la simulation de la dissolution pour différentes tailles de particules, plus fines ou plus grenues. On remarque que ce paramètre a une influence majeure sur la vitesse de dissolution. Par exemple, 100 % du magnésium est dissous en 6h pour les 20 classes granulométriques correspondant à une surface spécifique équivalente de 5,8 m^2/g, alors que l'on obtient globalement 50% de dissolution en 24h pour les classes granulométriques correspondant à une surface spécifique de 0,058 m^2/g. Cela rejoint les remarques générales sur l'influence de la surface de réaction, à savoir qu'une réduction importante de la taille de particules accélère fortement les vitesses de dissolution. Il est intéressant de noter que les principales publications sur la minéralisation indiquent que les particules initiales sont par exemple inférieures à 75 µm, ou bien inférieures à 100 µm, sans préciser la véritable distribution granulométrique. Compte tenu de l'impact majeur de la granulométrie sur les cinétiques de dissolution, on est en droit de se demander, faute d'information, si les performances rapportées dans ces travaux sont liées aux systèmes chimiques étudiés ou tout simplement à la granulométrie réelle utilisée. Dans tous les cas, il est fondamental dans les travaux sur la minéralisation de donner la distribution granulométrique utilisée de manière détaillée.

IV.3.4.2. Simulation de la dissolution en présence de citrate

Le modèle développé précédemment a aussi été utilisé pour simuler la réaction avec l'additif citrate à 120°C. Dans ce cas, aucune modification de la base de donnée n'a été nécessaire, car elle contient les constantes d'équilibre des complexes entre le magnésium (et le fer) et l'ion citrate en solution. Il faut cependant noter que ces constantes ne sont disponibles qu'à 25°C, et qu'aucune autre donnée n'a été trouvée dans la littérature pour les calculer à la température de réaction. Ensuite, nous avons utilisé la loi de vitesse proposée par Krevor dans sa thèse pour exprimer l'accélération de la dissolution par le citrate qui dépend de la concentration en ion citrate selon un ordre 0,5 :

$$r = k_T \, a_{H^+}^{0.52} \left[Cit^{3-} \right]^{0.5} \qquad \text{(IV.10)}$$

La valeur de k_{120} a été estimée à partir de la mesure au cours du temps du taux d'extraction global du magnésium en solution en présence de 0,1 M de citrate (car aucun sous-produit solide ne s'est formé avec cet additif), en utilisant le même algorithme d'optimisation que précédemment. Après optimisation, la valeur de k_{120} est égale à $5{,}39 \cdot 10^{-7}$ $mol^{0,5}.l^{0,5}.cm^{-2}.s^{-1}$ (pour un coefficient de

corrélation de 0,96 entre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales). Après 24h de réaction, la simulation permet de calculer l'activité du proton ($1{,}7 \cdot 10^{-6}$) et la concentration en citrate^{3-} (0,03 mol/l), ce qui conduit à une vitesse de dissolution égale à $5 \cdot 10^{-11}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}. Cette valeur est du même ordre que celle mesurée par Krevor à 120°C et 0,5 M de citrate : $2 \cdot 10^{-11}$ mol.cm^{-2}.s^{-1}. La différence observée entre ces deux valeurs provient de la nature différente des matériaux étudiés, Krevor ayant utilisé une serpentine sûrement moins réactive que l'olivine Magnolithe. Le résultat de la simulation est présenté en Figure IV.25.

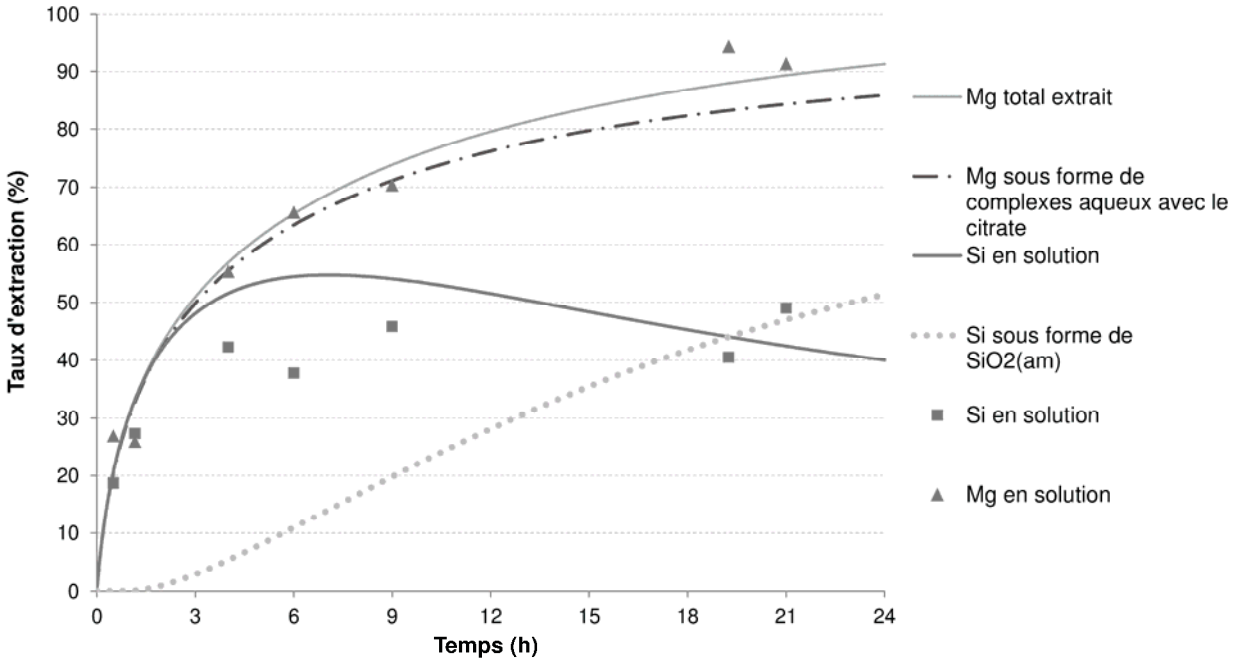


Figure IV.25 – Résultats de la simulation de l'essai de dissolution avec l'additif citrate (suspension d'olivine à 3 g/l, avec 0,1 M de citrate de sodium, 120°C et 20 bar de CO_2).

La spéciation du magnésium en solution (sous la forme libre et de différents complexes avec le citrate) est représentée Figure IV.26 après 24h de réaction. On remarque que le complexe prédominant est $Mg(Cit)_2^{4-}$, qui rend le magnésium indisponible pour la carbonatation. Cependant on mesure aussi qu'il y a 5% du Mg en solution sous la forme Mg^{2+} ou $MgHCO_3^+$ mais qui ne sont pas suffisants pour atteindre la précipitation de magnésite.

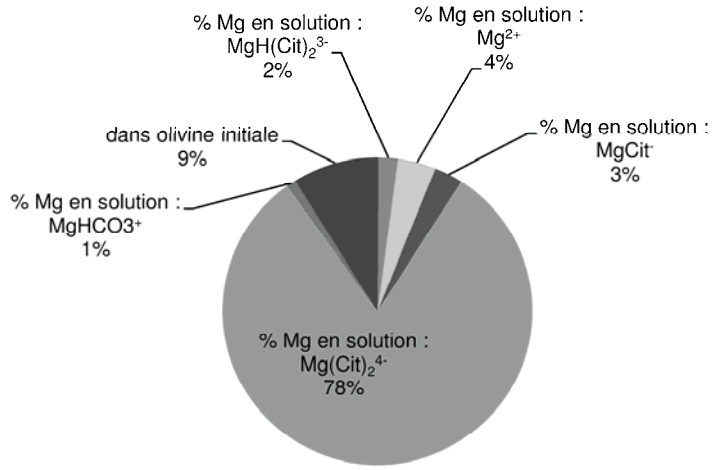


Figure IV.26 – Spéciation du magnésium en solution en présence de citrate d'après la simulation (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M de citrate, 120°C et 20 bar de CO_2).

Une fois encore le modèle reproduit relativement bien les profils de concentration observés pour la suspension à 3 g/l. Il permet aussi de déterminer la spéciation du magnésium en solution ce qui n'est pas possible expérimentalement.

Le modèle de dissolution utilisé a donc permis de :

- valider les observations expérimentales, concernant les effets de l'oxalate et l'apparition de la phase talc,
- valider les mécanismes réactionnels : dissolution à grain rétrécissant en présence d'additif organique polyacide,
- prédire l'influence de différents paramètres de réaction, telles que la distribution granulométrique du solide ou la nature de l'additif,
- calculer la spéciation complète des espèces.

IV.4. Conclusions sur l'utilisation d'additifs complexant le magnésium

L'objectif de l'étude présentée dans ce chapitre était la compréhension des mécanismes et des verrous de la carbonatation directe en voie aqueuse dans l'objectif d'aider à conclure sur la faisabilité d'un procédé de dissolution et précipitation couplées en présence d'additifs organiques polyacides. La littérature existante sur le sujet s'est en effet concentrée sur l'étape de dissolution,

négligeant la démonstration du procédé dans son ensemble. Les conditions opératoires choisies (120°C et 20 bar de CO_2), basées sur les études précédentes de dissolution des silicates avec ces additifs semblent aussi compatibles avec un procédé d'échelle industrielle.

La présente étude confirme les observations déjà présentées dans la littérature, telles que l'accélération des cinétiques de dissolution en présence d'oxalate par interaction de ce ligand à la surface des particules [31, 34, 35]. Les observations reportées ici permettent aussi d'élargir les connaissances sur l'action de cet additif et de relever d'autres effets positifs, tels que l'augmentation de la solubilité apparente de la silice et la modification de la structure de la silice amorphe précipitée. Malheureusement, ce travail a montré que cette condition n'est pas suffisante pour donner un procédé de carbonatation minérale viable.

En effet, nous avons démontré que le fort pouvoir complexant qui rend les ligands polyacides si efficaces pour dissoudre les silicates magnésiens est aussi la faiblesse de l'approche puisqu'il empêche toute chance de formation quantitative de magnésite dans les conditions étudiées. En effet, la quasi-totalité du magnésium extrait se lie fortement au ligand, soit sous la forme d'un complexe en solution, soit sous la forme d'un sous-produit solide. Le taux de conversion en magnésite précipitée dans les meilleurs cas (lorsqu'elle est détectée) n'a jamais dépassé 1% du Mg initial pour le cas de l'oxalate. L'augmentation de la concentration solide n'a pas apporté d'amélioration, car la concentration en additif libre disponible pour accélérer la dissolution décroit trop rapidement durant la réaction, ce qui réduit fortement les cinétiques et donc les taux de conversion. Nous pouvons conclure que dans les conditions étudiées (120°C, 20 bar de CO_2, 0.1 M d'additif, suspension entre 3 et 250 g/l), l'utilisation des ligands organiques n'offre pas de perspective viable pour le développement d'un procédé industriel de carbonatation minérale directe en voie aqueuse.

L'étude a apporté de nombreux éclairages sur les mécanismes associés à ce procédé. On a montré ici qu'une analyse détaillée du liquide et du solide est indispensable pour la compréhension des mécanismes complexes de dissolution et précipitation. On se souvient qu'en ne regardant pas la phase solide, les travaux de recherche de la littérature avaient manqué les facteurs inhibiteurs du procédé, et avaient laissé présager que les ligands organiques offraient des perspectives réelles pour la minéralisation du CO_2. De plus, le travail a montré tout l'intérêt du couplage entre simulation géochimique et observations expérimentales pour connaître la spéciation des éléments entre les

différentes phases au cours de la réaction et plus généralement pour la compréhension de systèmes géochimiques aussi complexes que ceux des silicates magnésiens en voie aqueuse.

Le modèle de dissolution géochimique a permis de valider les hypothèses mécanistiques de dissolution et de précipitation des différentes phases observées. Le modèle de dissolution à grain rétrécissant, résolu pour une distribution de tailles des particules, s'est révélé satisfaisant et a aussi permis de confirmer la formation (après quelques heures de réaction) d'une phase secondaire phyllosilicate identifiée comme du talc et de la quantifier.

Toutefois les conclusions faites sur ces systèmes nous amènent à envisager d'autres solutions comme l'utilisation d'additifs n'inhibant pas la formation de magnésite ou des conditions opératoires permettant une carbonatation efficace et quantitative sans additif. Ces deux points feront donc l'objet des deux propositions alternatives reportées dans les perspectives : 1 - utilisation d'un additif accélérant la dissolution mais ne complexant pas le magnésium, 2 - action mécanique pour éviter la formation de barrières de diffusion et la passivation identifiées dans le cas sans additif dans le chapitre précédent.

Conclusions et Perspectives

V. Conclusions et perspectives

V.1. Conclusions générales

Ce travail de thèse porte sur la carbonatation minérale directe ex-situ, en voie aqueuse, des silicates magnésiens. L'intérêt que présente le développement d'un tel procédé est d'offrir une alternative aux techniques existantes plus matures de capture et stockage géologique, notamment là où ces dernières ne pourraient pas être mises en œuvre pour des questions d'ordre géologique par exemple. Aujourd'hui, aucune option de minéralisation n'a encore pu s'imposer, même si la voie aqueuse semble faire l'unanimité par rapport à d'autres procédés en voie sèche.

En voie aqueuse, la reconnaissance de la dissolution comme étape limitante du procédé a conduit plusieurs équipes à concentrer leurs efforts sur l'utilisation d'additifs accélérateurs de la dissolution des silicates magnésiens. Des gains très significatifs de dissolution ont été obtenus avec des additifs organiques, comme l'ion oxalate. Ces résultats ont fait l'objet de publications et ont laissé présager de la possibilité bien réelle de développement d'un procédé de minéralisation avec ces additifs.

L'objectif de ce travail de thèse a consisté à revisiter ces résultats, en réalisant des expérimentations spécifiques, pour identifier les verrous et les mécanismes réactionnels associés, et conclure sur la viabilité de cette voie de minéralisation.

Un grand nombre d'essais ont été réalisés en mode batch durant cette thèse dans des conditions opératoires calquées sur celles de la littérature, avec un cas de référence fixé à 20 bar de CO_2 et 120°C, qui sont des conditions favorables pour que la dissolution des silicates et la précipitation de magnésite puissent survenir de manière concomitante. Deux matériaux distincts ont été utilisés, une olivine autrichienne modifiée thermiquement, et une harzburgite naturelle de Nouvelle-Calédonie, très serpentinisée. L'étude étant à caractère fondamental, l'essentiel du travail a porté sur l'olivine, plus simple minéralogiquement que l'harzburgite, malgré son caractère synthétique. L'étude s'est finalement divisée en 2 parties distinctes avec une partie sur la carbonatation minérale en voie aqueuse avec additifs, et une autre sans additif. L'étude sans additif a permis de réaliser un cas de référence, et de bien mettre en évidence les verrous limitant les cinétiques et le taux de conversion des roches. Ce cas de référence a non seulement permis de justifier le bien-fondé des additifs

accélérateurs de la dissolution, mais a aussi permis une meilleure interprétation des résultats obtenus avec les additifs.

Dans la première partie sur l'étude de la carbonatation minérale sans additif, nous avons observé la présence de limitations importantes dans tous les cas étudiés dues à la présence de couche de produits recouvrant les particules. A 120°C, sous 20 bar de CO_2 il a été mis en évidence une couche d'oxyde de fer et de silice qui passive progressivement la surface des particules, bloquant ainsi la réaction de dissolution et conduisant à des taux de dissolution faible du Mg en solution (14% à 3 g/l de solide et 1,4 % à 90 g/l), et l'absence de précipitation de magnésite. A la température plus élevée de 180°C, l'étude des solides après réaction a montré :

- la formation d'une couche de silicate magnésien hydraté (proto-serpentine) recouvrant la surface des particules et formant une forte barrière de diffusion, mais sans pour autant passiver la surface réactive,

- la présence de cristaux de magnésite de taille significative et un taux de conversion de 10% en 95h.

La carbonatation directe en voie aqueuse, sans additif, est donc fortement limitée par des phénomènes surfaciques et l'accélération des cinétiques de dissolution, étape limitante, est bien indispensable pour augmenter le taux de conversion trop faible en 95h.

La deuxième section de l'étude a porté sur l'effet des additifs organiques identifiés dans l'analyse bibliographique pour leur effet accélérateur sur les cinétiques de dissolution. Le cas de l'oxalate a été retenu pour son efficacité et étudié de manière approfondie dans cette partie. L'étude expérimentale visait à vérifier la faisabilité d'une dissolution de la roche et d'une précipitation de magnésite concomitante en présence d'additif. On rappelle que dans littérature, les auteurs qui s'étaient concentrés sur l'accélération de la dissolution avaient pris pour acquis qu'en accélérant la dissolution, le problème serait résolu et que la magnésite précipiterait. En plus de confirmer l'efficacité de dissolution (complète en 24h à 120°C et 20 bar de CO_2), nous avons donc cherché à vérifier la précipitation de magnésite dans ce système. Il s'avère que la magnésite n'a jamais précipité comme la littérature le laissait espérer. Même en augmentant la concentration solide pour augmenter la concentration du Mg en solution, aucune précipitation de carbonate n'a pu être observée. Nos investigations ont démontré que:

- le magnésium se complexe très fortement avec l'oxalate sous la forme d'un sous-produit solide, l'oxalate de magnésium (ou glushinskite),
- il n'y a pas formation de magnésite en quantité significative dans tous les essais réalisés, et
- l'oxalate a une influence sur la nature et la solubilité de la silice résultant de la dissolution, qui est notamment différente de celle observée sans additif.

L'étude cinétique et l'analyse des solides issus de la réaction a permis de mettre en évidence un mécanisme de dissolution à grain rétrécissant (sans barrière de diffusion) contrôlé par la réaction chimique, qui a été modélisé de manière convaincante dans une simulation géochimique complexe incluant l'effet des additifs et l'effet de la granulométrie des particules étudiées.

L'étude a alors été étendue à d'autres additifs organiques connus pour accélérer la dissolution tels que le citrate et l'EDTA (à concentration solide de 3 g/l et 90 g/l). Les résultats ont été identiques au cas de l'oxalate, pour le matériau testé, avec la quasi-absence de formation de magnésite et la complexation forte du Mg. Avec ces additifs, le magnésium ne s'est pas trouvé piégé dans un additif solide mais en phase aqueuse, le rendant indisponible là encore pour former des carbonates.

Sur la base de ces résultats, nous avons conclu que la carbonatation en voie aqueuse avec ces additifs organiques n'est pas un procédé viable pour un développement industriel à cause de leur effet complexant sur le magnésium, contrairement aux études les plus citées sur le sujet qui n'avaient pas abordé le procédé de manière systémique.

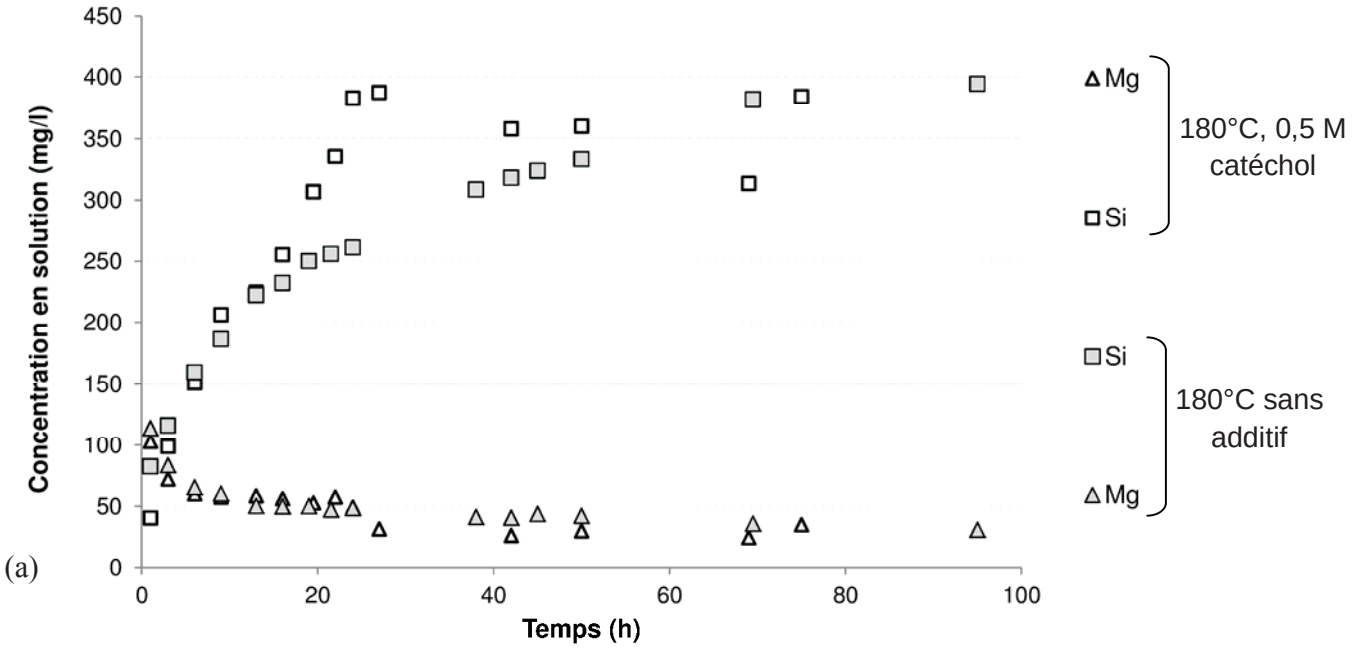
V.2. Perspectives

Toutefois, la mise en évidence des mécanismes et verrous identifiés dans cette thèse ont permis l'ouverture de deux perspectives innovantes pour lesquelles nous présentons des résultats préliminaires ci-dessous. Ces perspectives sont en cours d'étude à l'heure de l'écriture du manuscrit, mais les résultats disponibles montrent déjà un potentiel réel qui paraît justifier des études détaillées dans le cadre de futurs projets de recherche en carbonatation minérale.

Perspective n°1 : agent ne complexant pas le magnésium (catéchol)

Suite aux observations et conclusions sur l'utilisation des additifs organiques complexant le magnésium, on a choisi de s'orienter vers des additifs complexant le silicium ou le fer, pour éviter qu'ils se déposent autour des particules (cf. chapitre III). Il s'agit aussi bien sûr de ne pas empêcher la précipitation de la magnésite comme dans le cas des ligands polyacides. Parmi les candidats possibles, nous avons identifié et testé le catéchol $C_6H_4(OH)_2$, qui d'après la littérature forme un complexe avec le silicium [77, 78].

(a)



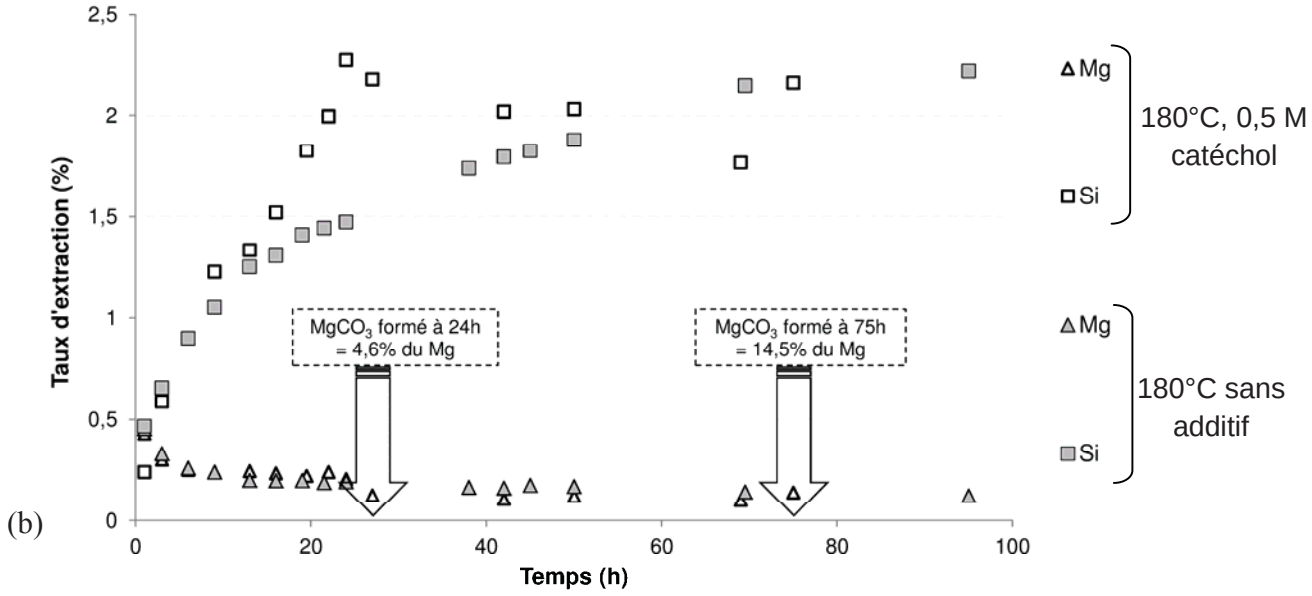


Figure V.1 – Comparaison des évolutions (a) des concentrations du magnésium et du silicium en solution et (b) des taux d'extraction correspondants (suspension d'olivine à 90 g/l avec 0,5 M de catéchol, particules inférieures à 100 µm, 180°C et 20 bar de CO_2).

Le résultat le plus prometteur est que l'analyse du solide à 24h et 75h révèle une quantité significative de magnésite (par ATG). A contrario des additifs organiques étudiés dans le chapitre IV, la présence de catéchol n'a pas empêché la formation de magnésite. De plus on note que le taux de conversion du Mg sous forme de magnésite est plus important en présence de catéchol que pour l'essai en eau seule à 180°C : 4,6 % à 24h (contre 3,2 % en eau à 24h) et 14,5 % en 75h (contre 9,6 % en eau à 95h), démontrant une accélération globale du procédé de dissolution et précipitation couplés. La comparaison de l'évolution des concentrations en solution par rapport à l'eau seule nous indique aussi que le magnésium n'est pas affecté par la présence de catéchol et sa concentration se stabilise à la même valeur que l'essai sans additif, dictée par la précipitation de magnésite. D'autre part on observe une différence dans l'évolution du silicium en solution sur les 24 premières heures de réaction : l'augmentation est plus rapide que dans l'eau, mais se stabilise ensuite au même plateau. On peut donc conclure que le catéchol a eu un effet sur le silicium au début de la réaction mais que la concentration atteinte indiquerait que le même produit solide (proto-serpentine) existerait également. Des analyses MEB complémentaires, qui n'ont pas pu être réalisées pour l'écriture du manuscrit, permettraient toutefois d'évaluer le réel effet du catéchol sur la dissolution de l'olivine, bien que ces premiers résultats démontrent la faisabilité de carbonatation

minérale directe en voie aqueuse avec cet additif. A noter que le complexe silicium-catéchol qui avait été mis en évidence dans la littérature [78] n'a pas été observé ici, le spectre RMN ^{13}C de la solution après 24h de réaction se superposant quasiment à celui du catéchol.

Perspective n°2 :

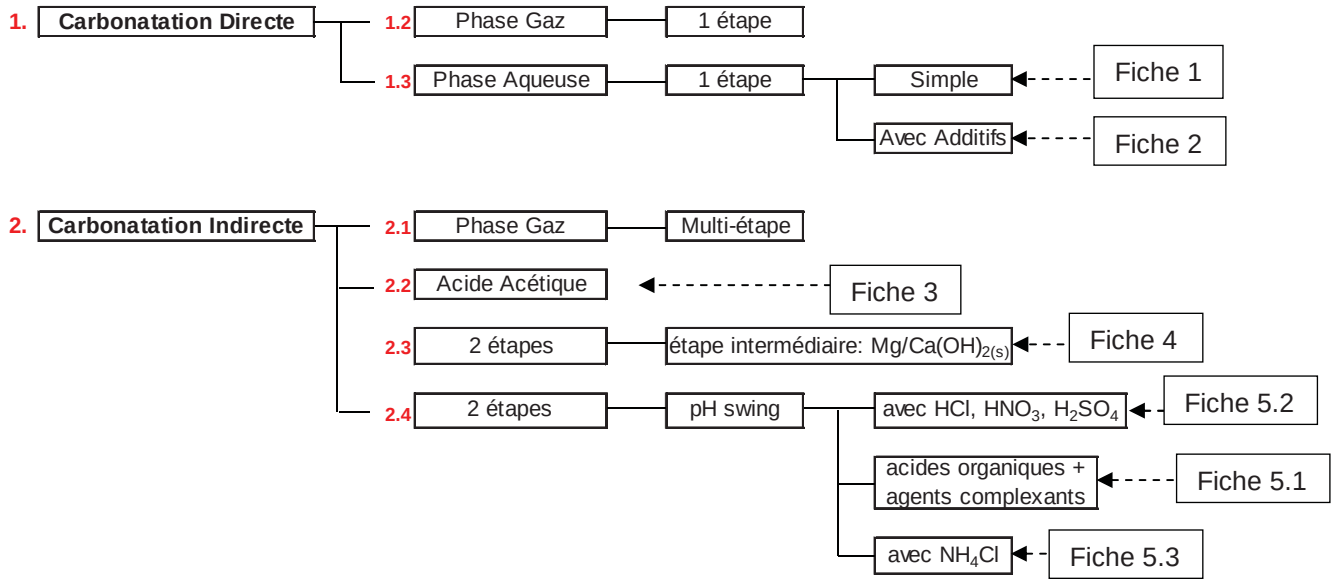
Cette perspective faisant l'objet d'un dépôt de brevet, elle ne peut pas être développée dans la version publique du présent manuscrit.

Annexe I

Bilan préliminaire des procédés proposés dans la littérature

Durant le début de la thèse, des fiches comparatives des différents procédés de carbonatation proposés dans la littérature ont été réalisées afin de les comparer entre eux. Il s'agissait de dresser un inventaire aussi exhaustif que possible des différents schémas de procédés de minéralisation ex-situ, dans le but d'orienter les travaux du projet CARMEX. Ces fiches sont disponibles ci-dessous et présentent le principe général de chaque procédé. Un calcul des pénalités énergétiques est parfois associé, mais à la fois les unités et les pré-traitements envisagés peuvent varier d'un auteur à l'autre. Les procédés ont donc été ici comparés sur la base d'un même cas de référence et en incluant toutes les opérations nécessaires à leur mise en œuvre. Ce tableau comparatif est aussi fourni dans cette annexe, en correspondance avec chaque fiche de procédé.

Rappel sur les différentes voies de procédé avec celles qui seront présentées dans cette partie :



Afin de pouvoir comparer les procédés entre eux, on a pris comme référence une centrale produisant 154 MWe et émettant 1 Mt de CO_2 par an, soit 125 t/h de CO_2 pour un fonctionnement de 8000 h/an.

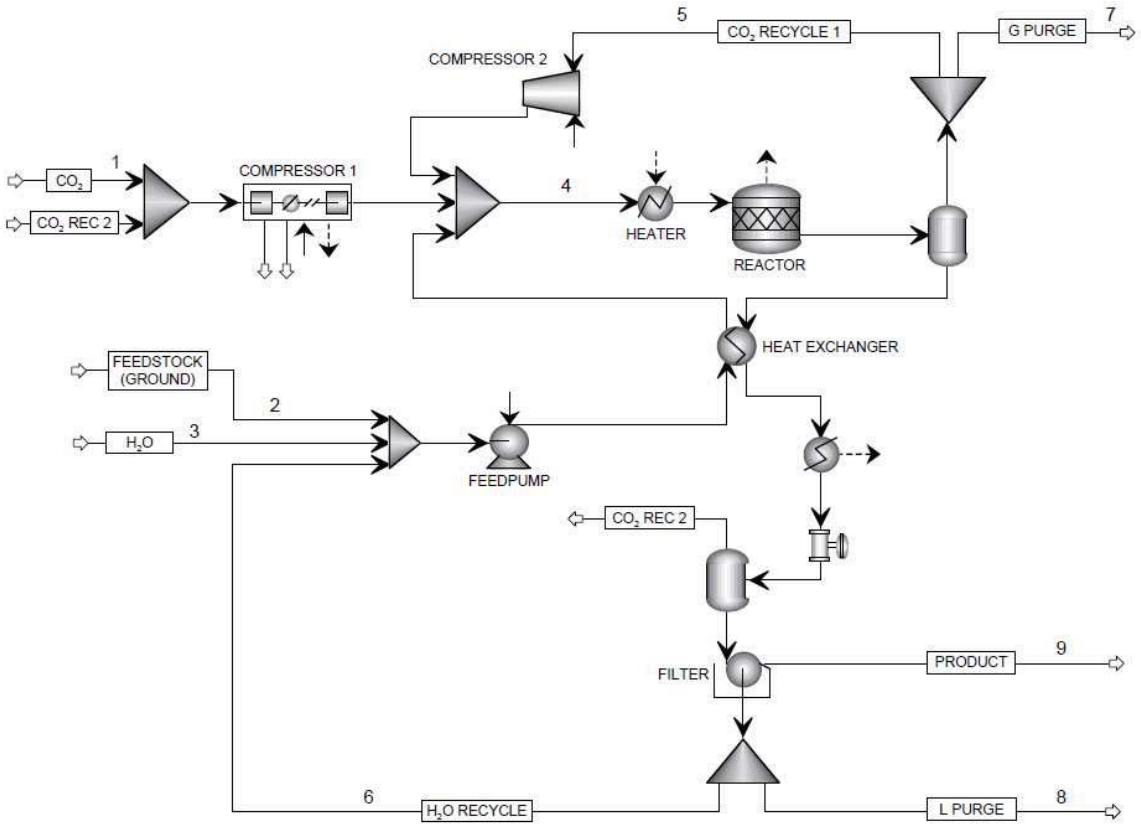
Les bilans énergétiques présentés dans cette partie différencient l'énergie thermique et l'énergie électrique consommée pour faire fonctionner le procédé, de la même façon que les bilans réalisés par Huijgen et coll. [1][2]. En effet le but étant ici de produire de l'électricité, on comparera les spénalités énergétiques à cette production d'électricité. Les données

présentées seront ensuite toutes résumées dans un tableau récapitulatif disponible à la fin de cette partie.

Fiche 1 : Procédé direct sans additifs, sur wollastonite et laitiers d'aciérie [1]

Huijgen a étudié en détails la carbonatation en voie aqueuse de silicates de calcium tels que la wollastonite $CaSiO_3$ et les laitiers d'aciérie (riches en Ca) et a réalisé une analyse du schéma de procédé correspondant.

Description du procédé : le silicate de calcium est mis en suspension dans un seul réacteur, avec de l'eau, et traité à haute température (200°C) et sous pression de CO_2 (20 bar). Le CO_2 dissout se dissocie après réaction avec l'eau en H^+ et HCO_3^-. Les ions H^+ réagissent avec le silicate pour libérer Ca^{2+} qui réagit ensuite avec HCO_3^- pour former le carbonate $CaCO_3$. En sortie on sépare l'eau (recyclée) des carbonates produits et de la silice.



Stream number	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*
Wollastonite									
T [°C]	25	25	25	180	200	39	40	39	39
p [bar]	1.0	1.0	1.0	35.5	34.5	1.0	1.0	1.0	1.0
Mass flow [ton/ton CO_2 seq]									
$CaSiO_3$		3.8		3.8					1.2
$CaCO_3$		0.1		0.1					2.4
SiO_2		0.6		0.6					2.0
H_2O			1.0	22.7	0.0	21.6	0.0	0.0	1.0
CO_2	1.0			1.8	0.1	0.3	0.0	0.0	0.0
Steel slag									
T [°C]	25	25	25	181	200	39	40	39	39
p [bar]	1.0	1.0	1.0	35.5	34.5	1.0	1.0	1.0	1.0
Mass flow [ton/ton CO_2 seq]									
$CaSiO_3$		3.9		3.9					1.3
$CaCO_3$		0.5		0.5					2.8
SiO_2									1.4
FeO		2.4		2.4					2.4
H_2O			1.4	34.4	0.0	33.0	0.0	0.0	1.4
CO_2	1.0			1.7	0.1	0.4	0.0	0.0	0.0

Conditions opératoires : T = 200°C, P_{CO2} = 20 bar, d_p < 38µm et L/S =5 kg/kg.

⟶ *Energie Vapeur* ⇢ *Energie électrique*

Figure A.I.1 – Schéma et bilans du procédé direct proposé dans la thèse de Huijgen [1].

Table 5.4: *Heat and power consumption of process equipment and their individual effect on the CO_2 sequestration efficiency for wollastonite (batch W1) and steel slag (S1).*[a]

Process equipment		*Wollastonite*				*Steel slag*			
		E [kWh/ ton CO_2 seq]		*$\Delta\eta_{CO2}$ [%]*[b]		*E [kWh/ ton CO_2 seq]*		*$\Delta\eta_{CO2}$ [%]*	
Power	Compressor 1	118	(*96*)	-7	(*-6*)	137	(*104*)	-8	(*-6*)
	Compressor 2	0	(*0*)	-0	(*-0*)	0	(*0*)	-0	(*-0*)
	Pump	33	(*13*)	-2	(*-1*)	50	(*20*)	-3	(*-1*)
	Grinding	253	(*253*)	-15	(*-15*)	213	(*213*)	-13	(*-13*)
	Sum	403	(*362*)	-24	(*-22*)	400	(337)	-24	(*-20*)
Heat	Reactor	-752	(*-757*)	+15	(*+15*)	-747	(*-755*)	+15	(*+15*)
	Heater	799	(*462*)	-16	(*-9*)	1101	(*588*)	-22	(*-12*)
	Sum	47	(*-295*)	-1	(*+6*)	354	(*-167*)	-7	(*+3*)
Total efficiency loss				-25	(*-16*)			-31	(*-17*)
η_{CO2} [%]				75	(*84*)			69	(*82*)

[a] Process conditions: d < 38 µm, T = 200 °C, and p_{CO2} = 20 bar (ζ_{CaSiO3} = 69% (wollastonite) and 67% (steel slag)). Standard calculations were performed at L/S = 5 kg/kg, and alternative calculations shown between brackets were performed at L/S = 2 kg/kg. [b] CO_2 sequestration efficiency loss.

Tableau A.I.1 - Bilan énergétique réalisé par Huijgen sur son procédé.

La quantité d'énergie à rajouter est de 403 kW h/tCO_2 séquestré. Donc, pour minéraliser 125 t-CO_2/h, notre cas de référence, il faut **50,5 MWe**, soit **30%** de l'énergie de la centrale. Cependant ces résultats ne sont pas complets, car par exemple la capture n'est pas prise en compte dans le bilan. En incluant la capture, la pénalité énergétique passe à **76 MWe** (pour la wollastonite), soit **51%** de la production totale (voir tableau de synthèse).

Fiche 2 : Procédé direct avec additifs inorganiques, à haute température et pression élevée (NETL).

Le centre de recherche de l'Albany (Albany Research Center, ARC) et l'équipe de O'Connor [9][10][11] ont proposé un procédé considéré comme une référence dans la voie directe.

Description du procédé : Ce procédé en voie aqueuse utilise une solution contenant des additifs inorganiques (0,64 M de $NaHCO_3$ + 1 M de NaCl) permettant d'extraire le magnésium de la serpentine et de précipiter les carbonates en une étape. La carbonatation est conduite à haute température et pression élevée (T=185°C, P_{CO2}=150 atm). La composition de la solution permet d'améliorer la dissolution des silicates, mais aussi d'abaisser la concentration en magnésium nécessaire pour atteindre la saturation en magnésite, la concentration en ions bicarbonate étant très élevée.

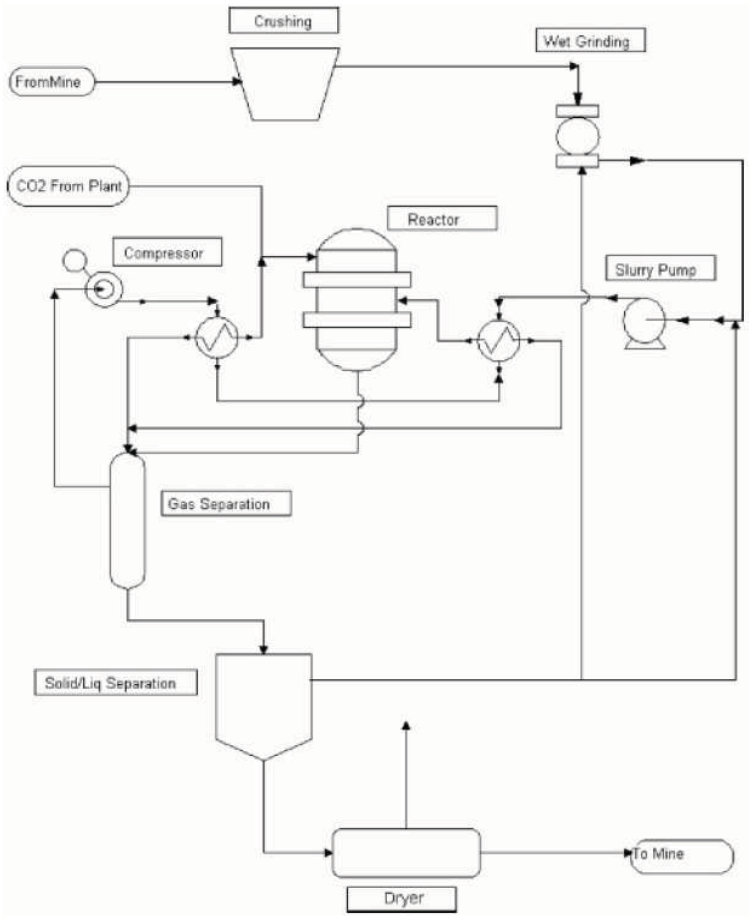


Figure A.I.2 - Procédé de carbonatation directe proposé par O'Connor et Gerdemann [11].

Une étape qui est importante et qui n'est pas représentée sur ce schéma est le prétraitement thermique (ou grillage) de la serpentine visant à améliorer sa réactivité,

nécessaire pour c ette carbonatation direct e. Cette étape est très é nergivore et se ra déterminante dans le bilan énergétique du procédé (voir tableau de synthèse).

Fiche 3 : Procédé indirect avec l'acide acétique

Dans l'étude de la voie indirecte utilisant l'acide acétique comme agent de dissolution, Kakizawa et coll. [8] ont proposé le schéma du procédé et les bilans ci-après. A noter que ce procédé est basé sur un silicate calcique dont la réactivité est différente des silicates magnésiens.

Description du procédé : dans cette voie indirecte, le produit intermédiaire est l'acétate de calcium produit par la dissolution de wollastonite ($CaSiO_3$) dans l'acide acétique. L'acétate de calcium réagit ensuite avec le CO_2 dans un cristallisoir où le $CaCO_3$ précipite et l'acide acétique est régénéré. L'acide acétique et les carbonates solides sont ensuite séparés et l'acide est renvoyé dans l'étape de dissolution. Le CO_2 utilisé est pur car la séparation est prise en compte en sortie de centrale thermique.

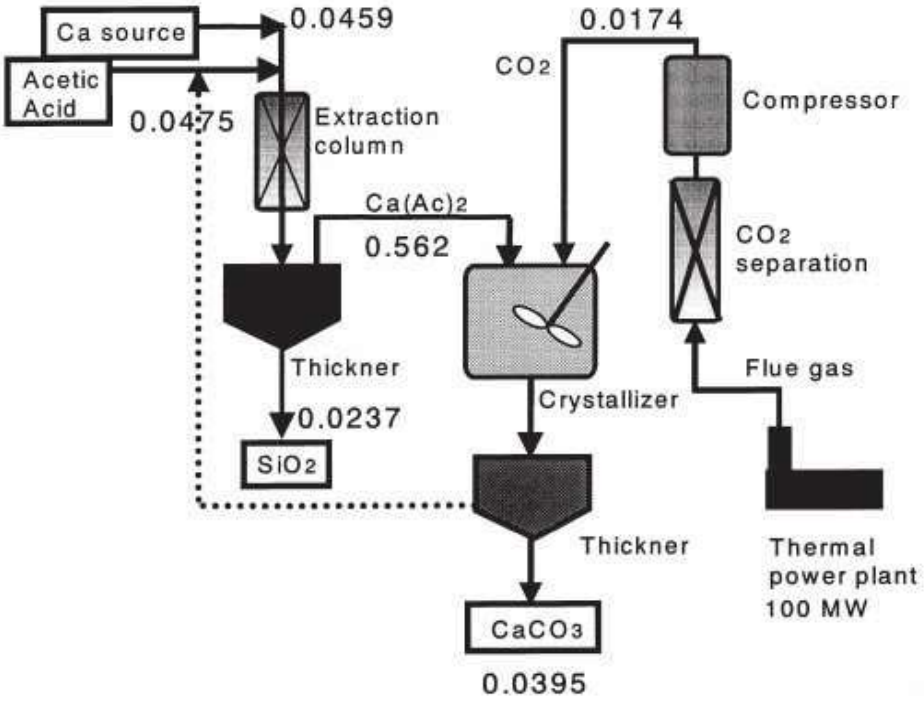


Figure A.I.3 - Bilans proposés par Kakizawa et coll. [8]*, voie acide acétique (débits en t/s).*

	Energy consumption [MW]	Percentage
CO_2 separation	5.56	27.28
CO_2 compression	4.65	22.82
Pulverization	5.29	25.96
Extraction	1.27	6.23
Crystallization	2.60	12.76
$CaCO_3$ separation	1.01	4.96
Total	20.38	100

Tableau A.I.2 – Bilan énergétique sur le procédé de Kakizawa et coll. [8] *(pour 100MWe produisant 62,64 t-CO_2/h).*

Le Tableau 1 présente les consommations énergétiques des différentes étapes du procédé pour une production initiale de 100MWe. La « pulvérisation » correspond au broyage de la wollastonite. Le flux de CO_2 produit par la centrale est de 62,64 t/h pour une production de 100 MWe, ce qui est moindre que dans notre cas car le combustible utilisé n'est pas du charbon mais un combustible liquide tel que le pétrole. La pénalité énergétique de la minéralisation est alors de 20,38 MW. Ramené à notre cas de référence produisant 125 t-CO_2/h, cela représente **53,13 MWe** soit **34%** de la production électrique.

Fiche 4 : Procédé indirect avec dissolution de silicate de magnésium par HCl, puis régénération de HCl avec formation d'hydroxyde

L'étude de Kohlmann et coll. [3] présente un procédé intégré faisant intervenir $MgCl_2$ et $Mg(OH)_2$ et les bilans associés pour une centrale électrique au charbon émettant 1000 t/h de CO_2 pour une production d'énergie de 1000 MWe. Cette configuration est un peu plus polluante que notre cas de base, qui, pour la même émission de CO_2, produirait 1200 MWe.

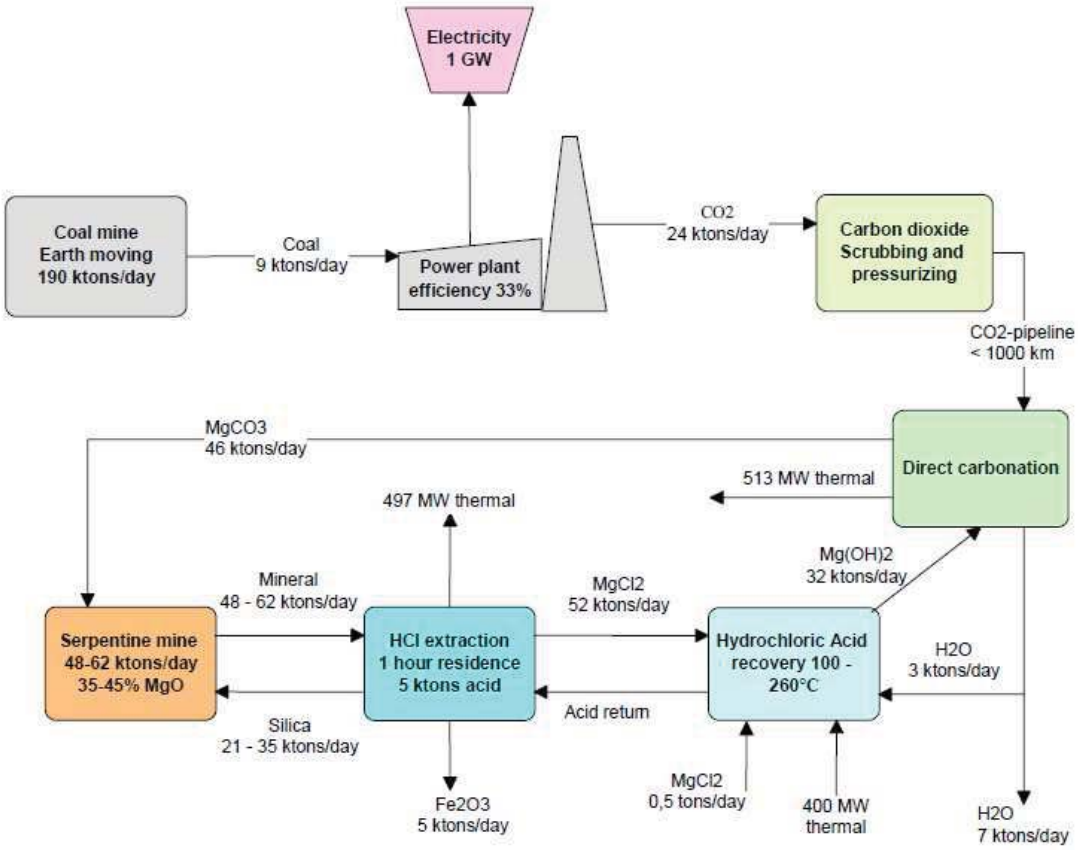


Figure A.I.4 – Bilans réalisés par Kholmann et coll. [3]*, sur le procédé proposé par Lackner et coll.* [4][5]

Description du procédé : Dans ce procédé initialement proposé par Lackner, la serpentine est dissoute en milieu acide à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique, le magnésium est extrait de la matrice du silicate pour donner $MgCl_2$ en solution avec l'acide. Ensuite, l'acide est régénéré dans un évaporateur, et est renvoyé vers l'étape de dissolution, tandis que $Mg(OH)_2$ cristallise. Enfin $Mg(OH)_2$ réagit avec le CO_2 pour donner $MgCO_3$ qui est ensuite renvoyé à la mine d'extraction de la serpentine.

Ici la consommation de la seule régénération de l'acide chlorhydrique est de 400MWt (Figure A. I.4). Cette analyse énergétique est très incomplète et ne prend en compte ni la

capture du CO_2 (400MWth pour 1GWe), ni les étapes de concassage/broyage du minerai, ni les autres coûts énergétiques de fonctionnement du procédé. Dans tous les cas, l'étape de régénération de l'acide est très pénalisante pour ce procédé.

Teir [6] est arrivé à la même conclusion sur ce procédé après avoir établi le même bilan énergétique en se basant sur l'étude de Newall [7]. Les résultats des bilans sont présentés dans le tableau final.

Fiche 5 : Procédé indirect avec changement de pH

5.1 - Park propose dans sa thèse [12] le procédé de « pH swing », qui est représenté par le diagramme de la Figure A.I.5.

Description du procédé : Ce procédé indirect repose sur la dissolution de la serpentine à l'aide d'un mélange d'acides organiques et d'agents complexants (1% d'acide phosphorique, 0,9% d'acide oxalique et 0,1% d'EDTA). Le principe du « pH swing » est de réaliser la dissolution et la précipitation à des pH différents. Donc après une dissolution des ions magnésium en milieu aqueux acide, une base (NaOH ou NH_4OH) est utilisée pour amener progressivement la solution à un pH basique (~9,5) où le CO_2 sera dissous dans la solution contenant les ions Mg^{2+} conduisant à la formation des carbonates $MgCO_3$. L'intérêt est ici de pouvoir séparer graduellement les différents produits de réaction : silice, oxyde de fer et carbonate.

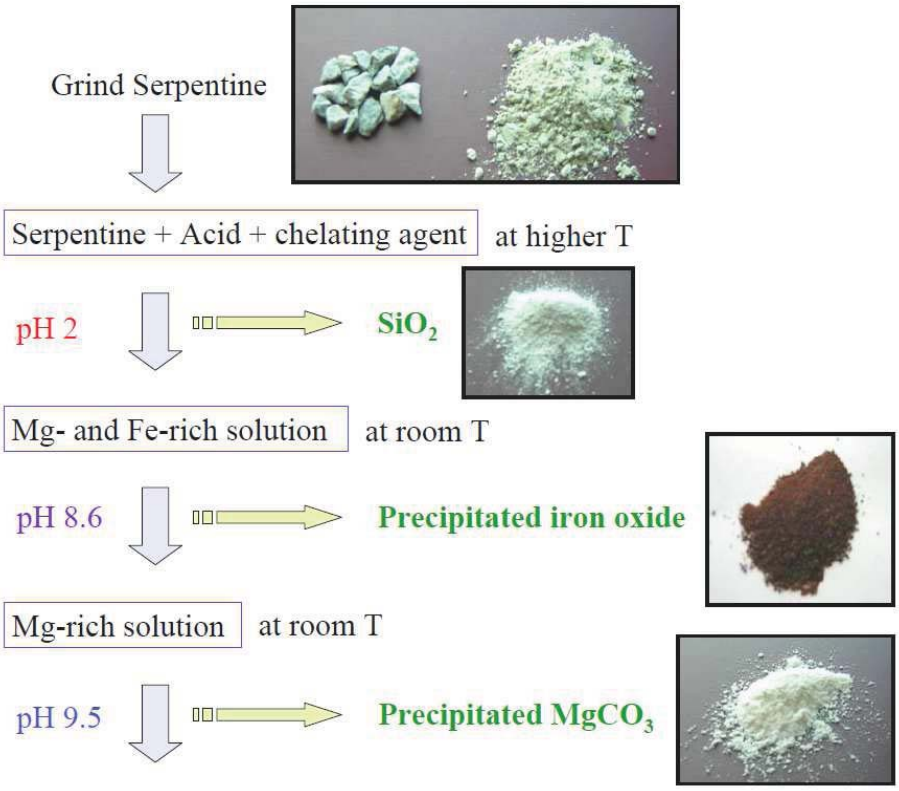


Figure A.I.5 - Schéma de principe du procédé "pH swing" proposé par Park [12].

Park propose seulement un bilan matière sommaire du procédé, sans considération énergétique. Les débits sont calculés sur la base d'un réacteur de 1 m^3 et donc les résultats publiés ne sont pas exploitables.

5.2 - Teir [6] a propos é des procédés de c arbonatation de t ype « pH swing » avec une dissolution réalisée cette fois par un acide fort : HCl, HNO_3, ou H_2SO_4.

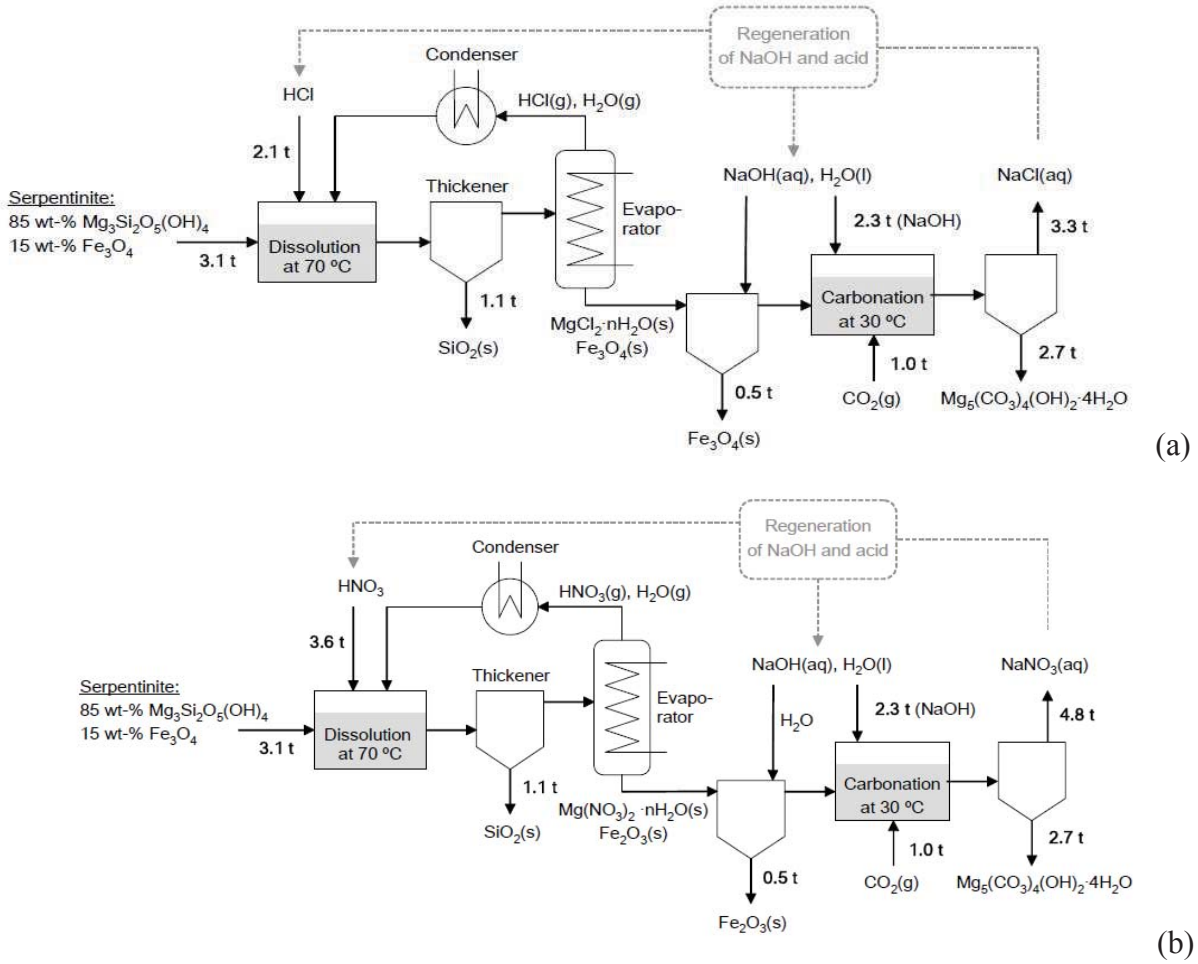


Figure A.I.6 - Procédés proposés par Teir [6] pour la carbonatation de la serpentine : dissolution avec (a) HCl et (b) HNO_3.

Teir [6] mentionne le fait que l'évaporation de l'acide et la régénération de la base et de l'acide sont les étapes énergivores du procédé. Cependant, comme Li et coll. [13], il propose que la régénération soit effectuée par électrolyse (voir 5.4). Des bilans ont été réalisés à partir des données publiées par les auteurs, en incluant cette fois la capture du CO_2, et sont présentés dans le tableau de synthèse.

5.3 - Toujours dans la catégorie des procédés indirects de type « pH swing », Kodoma et coll. [14] ont proposé un procédé basé sur l'utilisation de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) pour la dissolution (voir la figure ci-dessous) et dans lequel le CO_2 est absorbé dans une solution basique de NH_3.

Description du procédé : Ce procédé réalise la dissolution de minerai riche en calcium du type ($2CaO.SiO_2$) dans une solution acide de chlorure d'ammonium NH_4Cl, produisant du $CaCl_2$ et du NH_3 dissous en solution. Cette solution basique est ensuite introduite dans une tour de pulvérisation où le mélange est mis en contact avec les fumées diluées contenant le CO_2. Ce procédé ne nécessite donc pas d'étape de séparation préalable du CO_2. Le CO_2 forme avec l'ammoniaque du $(NH_4)_2CO_3$ qui réagit dans un réacteur de précipitation avec $CaCl_2$ pour former le carbonate de calcium et régénérer le chlorure d'ammonium qui est renvoyé vers la dissolution.

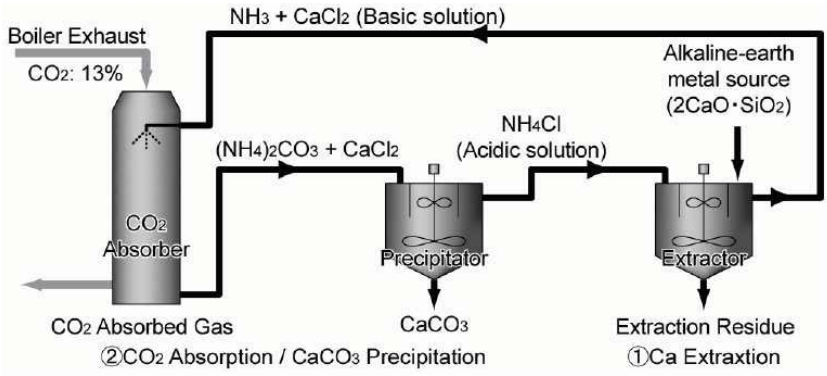


Figure A.I.7 - Procédé utilisant NH_4Cl, proposé par Kodoma et coll. [14].

Process	Equipments	Energy Consumption kWh/t-CO_2
CO_2 Absorption	CO_2 Absorption Tower (Blower)	8
Ca Extraction	Grinder (Ball mill)	209
	Solid-liquid separator (Decanter)	24
	Extractor (Mixer)	8
$CaCO_3$ Precipitation	Solid-liquid separator (Decanter)	24
	Precipitator (Mixer)	8
Pump etc.		22
Total		303

Tableau A.I.3 - Consommations énergétiques des opérations du procédé de Kodoma et coll. [14].

Le bilan énergétique de ce procédé est présenté dans le tableau ci-dessus. La consommation énergétique est de 303 kWh/t-CO_2. Cette valeur ramenée à notre cas de référence produisant 125 t-CO_2/h correspond à **38,1 MWe,** soit une pénalité de **25,3%** sur la production d'électricité. Cependant un facteur important qui n'a pas été pris en compte est la fuite possible de NH_3 dans l'absorbeur.

5.4 - Li et coll. [13] ont proposé une variante de la minéralisation en avec changement de pH dans laquelle les acides et bases nécessaires sont obtenus par hydrolyse d'une solution de NaCl provenant d'eau de mer.

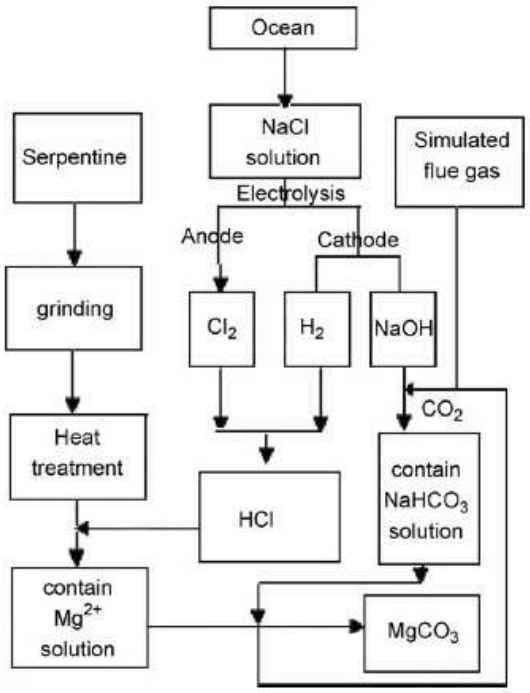


Figure A.I.8 - Procédé de carbonatation minérale avec production d'acide et de base par électrolyse, Li et coll. [13]

Dans cette publication, aucun bilan n'a été réalisé, seule a été prise en compte l'énergie nécessaire à l'électrolyse -448 kJ .mol^{-1}. D'après Teir [6], l'énergie nécessaire à cette électrolyse produirait 2,6 à 3,5 fois la quantité de CO_2 transformée en carbonates dans le procédé (voir tableau de synthèse).

		Procédé direct - Huijgen (Fiche n°1)				Procédé Direct - O'Connor/Gerdemann (Fiche n°2)							
	Minerais / déchets	Wollastonite $CaSiO_3$		Laitiers d'aciérie		Olivine Mg_2SiO_3		Serpentine $Mg_3Si_2O_5(OH)_3$ Lizardite		Serpentine $Mg_3Si_2O_5(OH)_3$ Antigorite		Wollastonite $CaSiO_3$	
	Produits intermédiaires	non		non		non		non		non		non	
	Produits et sous-produits	SiO_2, $CaCO_3$		SiO_2, $CaCO_3$		SiO_2, $MgCO_3$		SiO_2, $MgCO_2$		SiO_2, $MgCO_3$		SiO_2, $CaCO_3$	
	Débit de CO_2 traité dans le procédé proposé (t/h)	62		15,6		1058		1058		1058		1058	
débit matière entrant/ sortant en t/t-CO_2	Débit de Minerais/déchets (en t/t-CO_2)	3,8		3,9		2,95		30		17,19		6,5	
	Débit de carbonates produits (t/t-CO_2)	2,4		2,8									
	Débit de silice produite (t/t-CO2)	2		1,4									
		Heat	*Power*	*Heat*	*Power*	*Heat*	*Power*	*Heat*	*Power*	*Heat*	*Power*	*Heat*	*Power*
Etapes et coûts pris en compte par les auteurs en KWh/t-CO_2 à traiter	Pré-Etapes	Concassage (P)	inclus dans le broyage		inclus dans le broyage	Concassage (P)	inclus dans le prétraitement						
		Broyage (P)	253		213	Broyage (P)	333						239
		Séparation/ capture du CO_2				Séparation/ capture du CO_2							
	Minéralisation	Compresseur (P)	118		137	Pré traitement incluant le broyage		2140		829			
		Pompe (P)	33		50	Conditions opératoires	T=185°C, P_{CO2}=150atm, solution: 1M NaCl + 0,64M $NaHCO_3$	T=155°C, P_{CO2}=115atm, solution: 1M NaCl + 0,64M $NaHCO_3$		T=155°C, P_{CO2}=115atm, solution: 1M NaCl + 0,64M		T=100°C, P_{CO2}=40atm, solution: Eau DI	
		Réacteur (H) T=200°C, P_{CO2}=20bar, 17%solide	-752		-747	Procédé global S/L=30%solide	310		180		180		190
		Préchauffe (H)	799		1101								
Consommables (tels que donnés par les auteurs) en t/t-CO_2	Eau	1		1,4		supposée recyclée							
	Acide												
	Base												
	Autre					NaCl, $NaHCO_3$ supposé recyclé							
nombre de publications, commentaires		Résultats de la thèse de Huijgen + de nombreuses publications				pas de thèse mais de nombreuses publications, procédé reconnu comme référence de la voie directe							
indice de confiance		*****				****							
Etapes recalculées pour un débit de 125t-CO_2/h + étapes non prises en compte par les auteurs (MW)	Débit de Minerais/déchets (en t/h)	475		487,5		368,75		3750		2148,75		812,5	
	Débit de carbonates produits (t/h)	300		350									
	Débit de silice produite (t/h)	250		175									
	Pré-Etapes	Concassage (P)	inclus dans le broyage		inclus dans le broyage	Concassage (P)	inclus dans le prétraitement						
		Broyage (d=38µm)	31,625		26,625	Broyage (P)	41,6						29,9
		Séparation/ capture du CO_2 (H)	125	125		Séparation/ capture du CO_2 (H)	125		125		125		125
	Minéralisation	Compresseur (P)	14,75		17,125	Pré traitement incluant le broyage	0		267,5		103,63		0
		Pompe (P)	4,125		6,25	Conditions opératoires	T=185°C, P_{CO2}=150atm, solution: 1M NaCl + 0,64M $NaHCO_3$	T=155°C, P_{CO2}=115atm, solution: 1M NaCl + 0,64M $NaHCO_3$		T=155°C, P_{CO2}=115atm, solution: 1M NaCl + 0,64M		T=100°C, P_{CO2}=40atm, solution: Eau DI	
		Réacteur (H) T=200°C, P_{CO2}=20bar, 17%solide	-94		-93,375	Procédé global S/L=30%solide	38,75		22,5		22,5		23,75
		Préchauffe (H)	99,875		137,63								
Consommables (recalculés pour un débit de 125t-CO_2/h) en t/h	Eau	recyclable	125		175	supposée recyclée							
	Acide												
	Base												
	Autre					NaCl, $NaHCO_3$ supposé recyclé							
Bilan énergétique ramené à 125t-CO_2/h (en MWh/h)	Puissance électrique consommée (P)		50,5		50		80,4		290		126,13		53,6
	Puissance thermique consommée (H)	130,88		169,25		125		125		125		125	
Pénalités énergétiques	Total équivalent en puissance électrique	102,85		117,70		130,375		340		176,125		103,625	
	% sur production électrique	67%		76%		84%		220%		114%		67%	
	Augmentation de la consommation charbon t/h	35,34		40,45		44,80		116,84		60,52		35,61	

	Procédé Indirect avec HCl - Newall (Fiche n°4)			Procédé Indirect - HCl ou HNO_3 pH swing - Teir (Fiche 5.2)							
	Serpentine			Serpentinite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ dont 15%wt Fe_3O_4				Serpentinite $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ dont 15%wt Fe_3O_4			
	$MgCl_2$ dissous puis $Mg(OH)_2$ solide			dissolution avec HCl : $MgCl_2$,nH_2O(s)				dissolution avec HNO_3 : $Mg(NO_3)_2$,nH_2O(s)			
				SiO_2, $MgCO_3$, Fe_3O_4				SiO_2, $MgCO_3$, Fe_2O_3			
	350			1		1		1		1	
débit matière entrant/ sortant en t/t-CO_2	4,285			3,1		3,1		3,1		3,1	
	1,917			2,7		2,7		2,7		2,7	
	1,74			1,1		1,1		1,1		1,1	
	Heat	*Power*		*Heat*	*Power*	*Heat*	*Power*	*Heat*	*Power*	*Heat*	*Power*
Etapes et coûts pris en compte par les auteurs en KWh/t-CO_2 à traiter	Concassage (P)	inclus dans broyage		Concassage (P)							
	Broyage (P)	68		Broyage (P)	48,61		48,61		48,61		48,61
	Séparation/capture du CO_2			Séparation/capture du CO_2							
	Evaporation/ Déshydratation (H) 6088			Evaporateur (H)							
	sécheur (P)	208,6		Electrolyse (P)	0		3270		0		4361
	Carbonatation 817 non récupérable			Dissolution	exothermique non récupérable		exothermique non récupérable		exothermique non récupérable		exothermique non récupérable
Consommables (tels que donnés par les auteurs) en t/t-CO_2	0,657										
	HCl 0,65			HCl, HNO_3 si pas d'électrolyse	2,1		0		3,6		0
				Na(OH) si pas d'électrolyse	2,3		0		2,3		0
nombre de publications, commentaires	Etudes très approfondie de Newall en collaboaration avec l'IEA			Thèse de Teir, publication sur les mécanismes de dissolution très complète, mais bilans incomplets							
indice de confiance	***			**							
Etapes recalculées pour un débit de 125t-CO_2/h + étapes non prises en compte par les auteurs (MW)	535,6			387,5		387,5		387,5		387,5	
	239,6			337,5		337,5		337,5		337,5	
	217,5			137,5		137,5		137,5		137,5	
	Concassage (P)	inclus dans broyage		Concassage (P)	0,25		0,25		0,25		0,25
	Broyage (P)	8,5		Broyage (P)	6,07625		6,07625		6,07625		6,07625
	Séparation/capture du CO_2 125			Séparation/capture du CO_2							
	Evaporation/ Déshydratation (H) T=150°C 761			Evaporateur (H)							
	sécheur rotatif (H) 26,075			Electrolyse (P)	0		408,75		0		545,125
	Carbonatation non récupérable			Dissolution	exothermique non récupérable		exothermique non récupérable		exothermique non récupérable		exothermique non récupérable
Consommables (recalculés pour un débit de 125t-CO_2/h) en t/h	82,125										
	HCl 81,25			HCl, HNO_3 si pas d'électrolyse	262,5		0		450		0
				Na(OH) si pas d'électrolyse	287,5		0		287,5		0
Bilan énergétique ramené à 125t-CO_2/h (en MWh/h)	912,075	8,5			6,33		415,08		6,33		551,45
Pénalités énergétiques	373,33			6,33		415,08		6,33		551,45	
	242%			4%		269%		4%		357%	
	128,29			2,17		142,64		2,17		189,50	

		Procédé Indirect avec Acide Acétique - Kakizawa (Fiche n°3)		Procédé Indirect avec NH_4Cl - Kodoma (Fiche n°5.3)	
	Minerais / déchets	Wollastonite ($CaSiO_3$)		Laitiers d'aciérie (riche en Ca)	
	Produits intermédiaires	Acétate de calcium (en solution)		$CaCl_2 + NH_3$	
	Produits et sous-produits	$CaCO_3$, SiO_2		$CaCO_3$, SiO_2	
	Débit de CO_2 traité dans le procédé	62,64		23,4	
débit matière entrant/ sortant en t/t-CO_2	Débit de Minerais/déchets (en t/t-CO_2)	2,63		4,2	
	Débit de carbonates produits (t/t-CO2)	2,27		2,235	
	Débit de silice produite (t/t-CO2)	1,362			
		Heat	*Power*	*Heat*	*Power*
Etapes et coûts pris en compte par les auteurs en KWh/t-CO_2 à traiter	Pré-Etapes	Concassage (P)		Concassage (P)	
		Broyage (P)	84,5	Broyage (P)	209
		Séparation/capture du CO_2	88,7	Séparation/capture du CO_2	
	Minéralisation	Compresseur (P)	74,2	Tour absorption CO_2	8
		Extraction (P) T=60°C V=7600m^3	20,3	Décanteur Laitiers	24
		Cristallisation (P) T=60°C, P_{CO2}=30bar V=1280m^3	41,5	Réacteur dissolution	8
		Décanteur (P) du $CaCO_3$	16,1	Décanteur $CaCO_3$	24
				Précipiteur (Mixeur)	8
				Pompage	22
Consommables (tels que donnés par les auteurs) en t/t-CO_2	Eau				
	Acide	Acide Acétique	0		
	Base				
	Autre			Fuite NH_3 (kg/t-CO_2)	61,6
nombre de publications, commentaires		1 seule publication, données sur la capture incomplètes		2 publications, expériences de paillasse	
indice de confiance		**		*	
Etapes recalculées pour un débit de 125t-CO_2/h + étapes non prises en compte par les auteurs (MW)	Débit de Minerais/déchets (en t/h)		328,75		525
	Débit de carbonates produits (t/h)		283,75		279,375
	Débit de silice produite (t/h)		170,25		
	Pré-Etapes	Concassage (P)	0,25	Concassage (P)	0,25
		Broyage (P)	10,5625	Broyage (P)	26,125
		Séparation/ capture du CO_2 (H)	125	Séparation/ capture du CO_2 (H)	
	Minéralisation	Compresseur (P)	9,275	Tour absorption CO_2	1
		Extraction (P) T=60°C V=7600m^3	2,5375	Décanteur Laitiers	3
		Cristallisation (P) T=60°C, P_{CO2}=30bar V=1280m^3	5,1875	Réacteur dissolution	1
		Décanteur (P) séparation du $CaCO_3$	2,0125	Décanteur $CaCO_3$	3
				Précipiteur (Mixeur)	1
				Pompage	2,75
Consommables (recalculés pour un débit de 125t-CO_2/h) en t/h	Eau				
	Acide	Acide Acétique	0		
	Base				
	Autre			Fuite NH_3 (t/h)	7,7
Bilan énergétique ramené à 125t-CO_2/h (en MWh/h)	Puissance électrique consommée (P)		29,83		38,13
	Puissance thermique consommée (H)	125,00			
Pénalités énergétiques	Total équivalent en puissance électrique		79,83		38,13
	% sur production électrique		52%		25%
	Augmentation de la consommation charbon t/h		27,43		13,10

Données fournies par les auteurs

Données ramenées au cas de référence : centrale produisant 1 Mt-CO_2/an

Annexe II

Figure A.II.1 - Diffractogramme de l'harzburgite de Nouvelle-Calédonie.

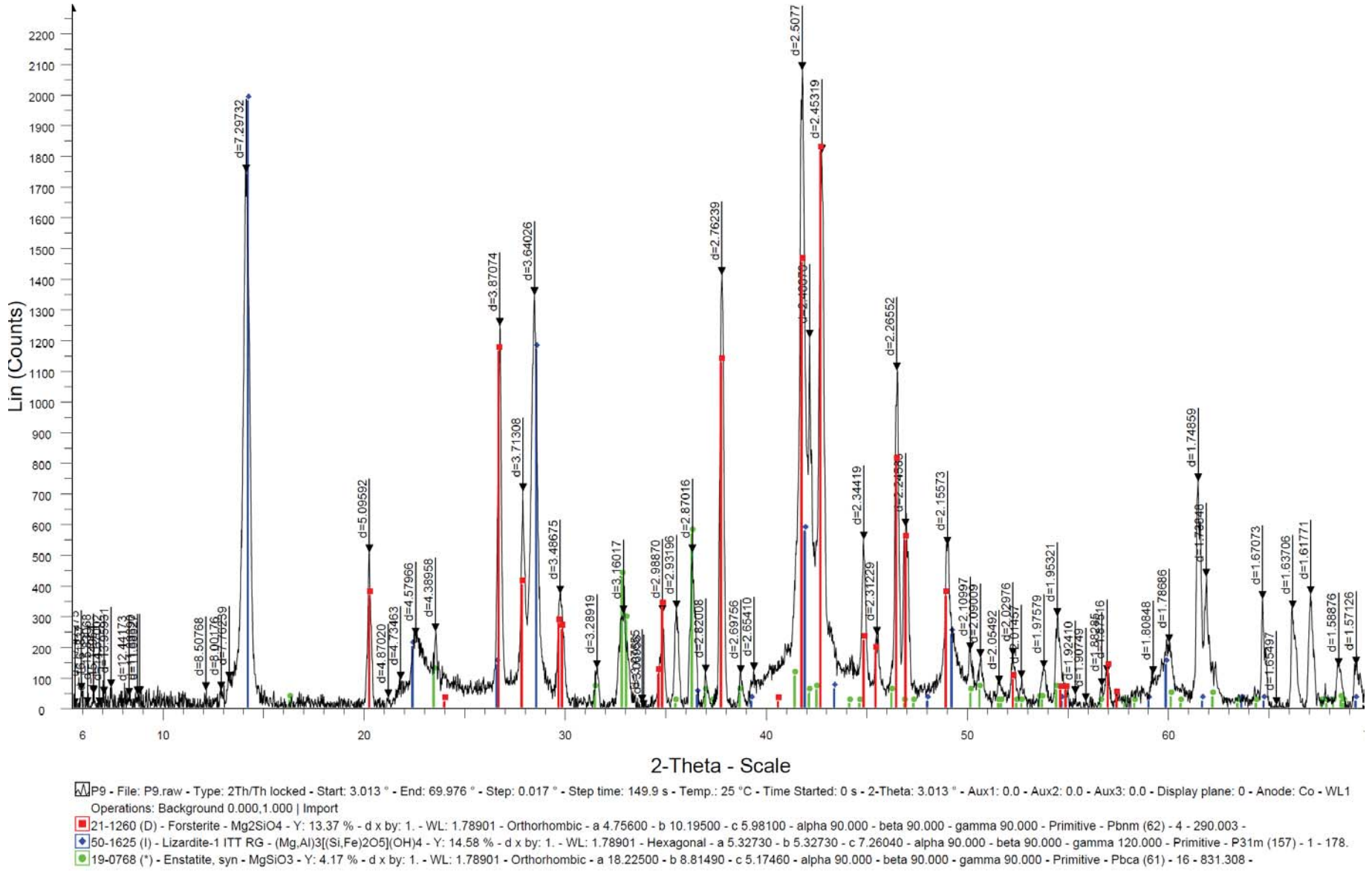


Figure A.II.2 - Diffractogramme de l'olivine Magnolithe.

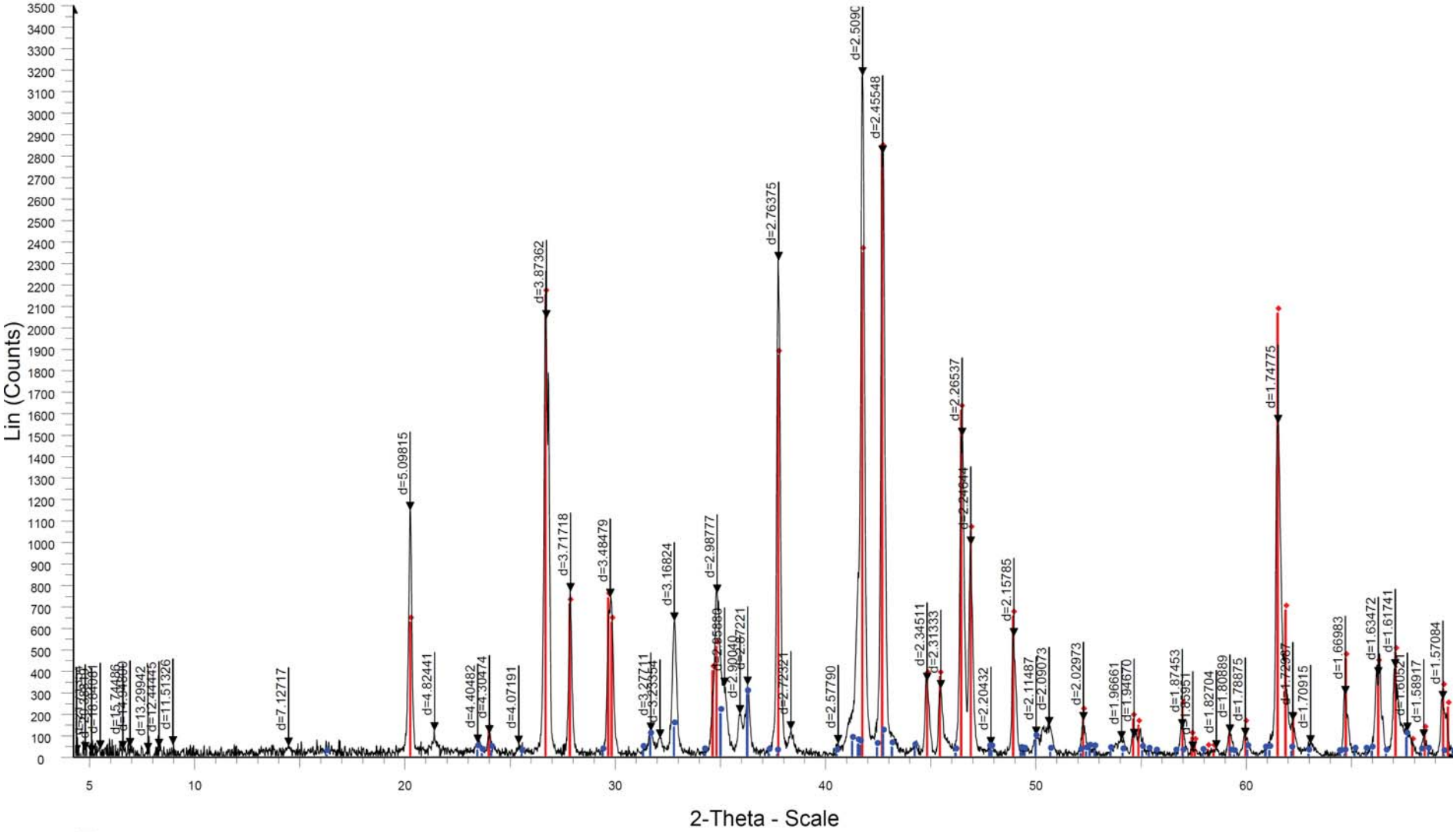


Diagramme de solubilité de l'antigorite

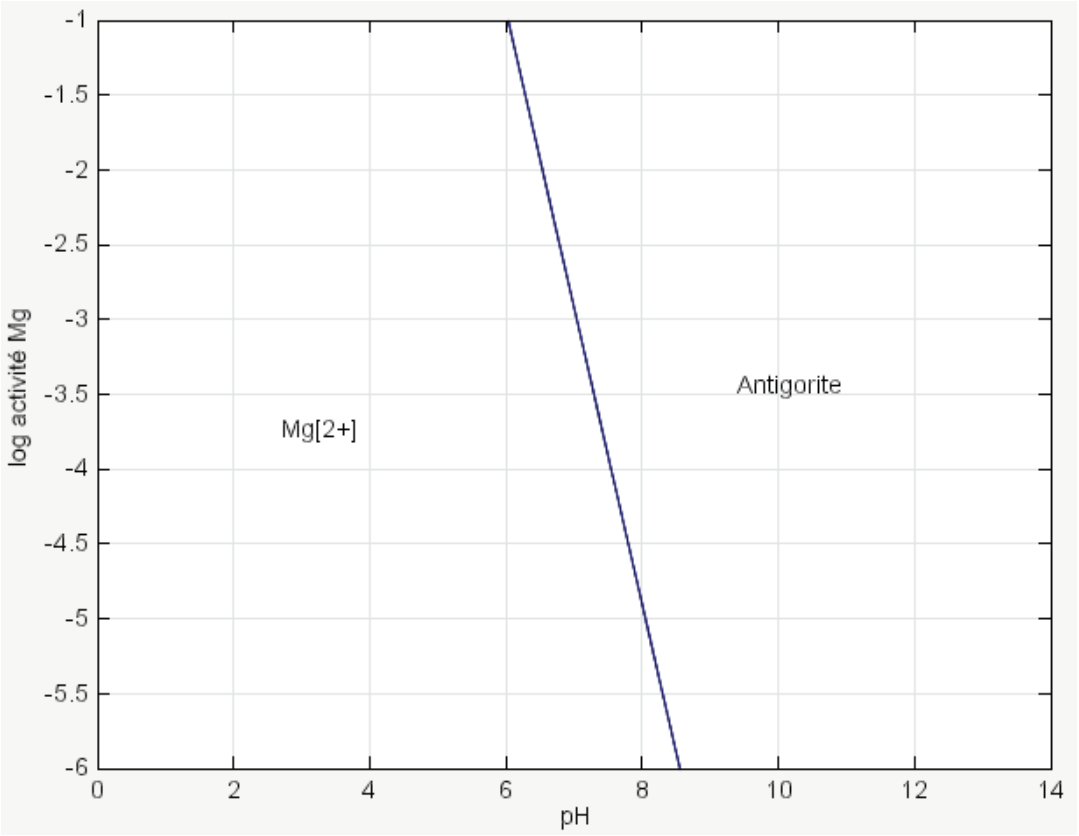
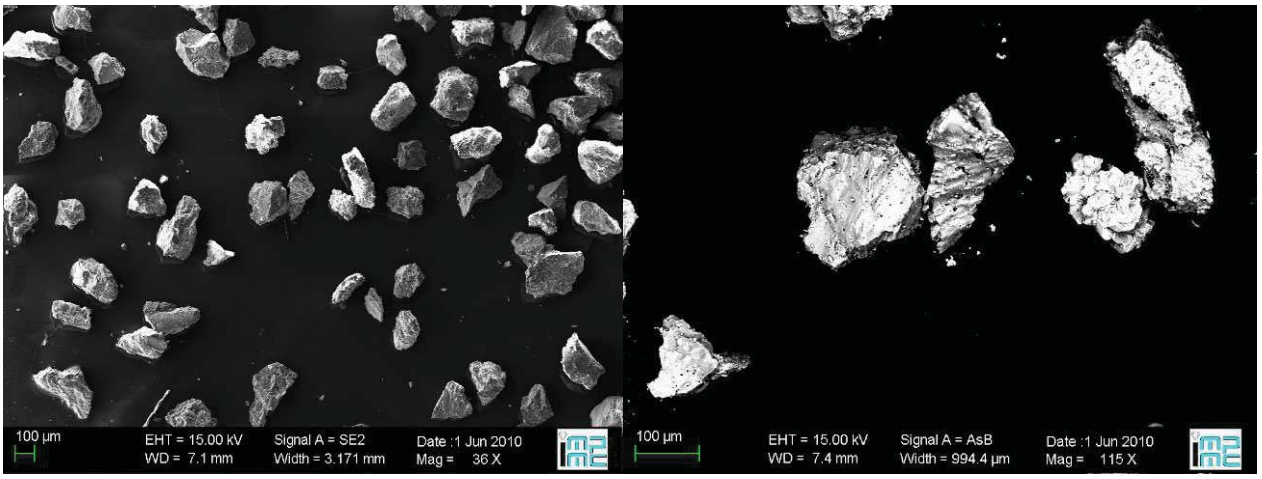


Figure A.II.3 - Diagramme de solubilité de l'antigorite en fonction du pH et de l'activité des ions Mg^{2+}, à 120°C et pour une activité de $SiO_{2(aq)}$ fixée à 10^{-4} (diagramme réalisé avec le logiciel de spéciation géochimique CHESS).

Annexe III

Les photographies MEB sont toujours critiquables pour leur possible manque de représentativité, puisque, comme dans ce manuscrit, seules les plus riches en informations sont rapportées dans le texte. Aussi, par souci de transparence, cette annexe III contient d'autres photographies MEB et MET prises durant la thèse. Ces images viennent ainsi compléter les images des chapitres III et IV.

Figure A.III.1 - Photographies au MEB de l'olivine initiale.



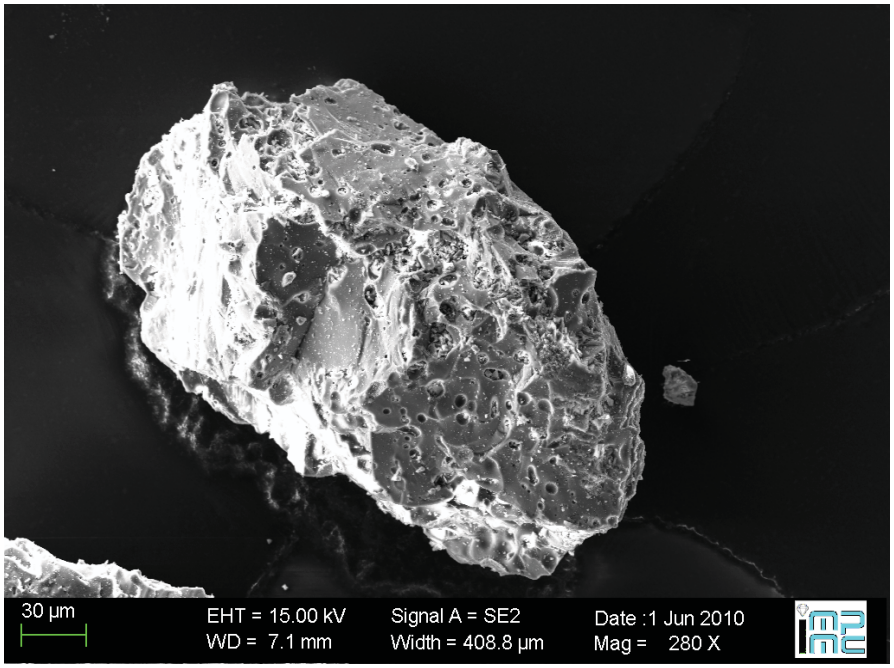


Figure A.III.2 - Photographie au MET de la coupe transversale d'une particule d'olivine après 24h de réaction dans l'eau (suspension à 90 g/l, 120°C, 20 bar de CO_2).

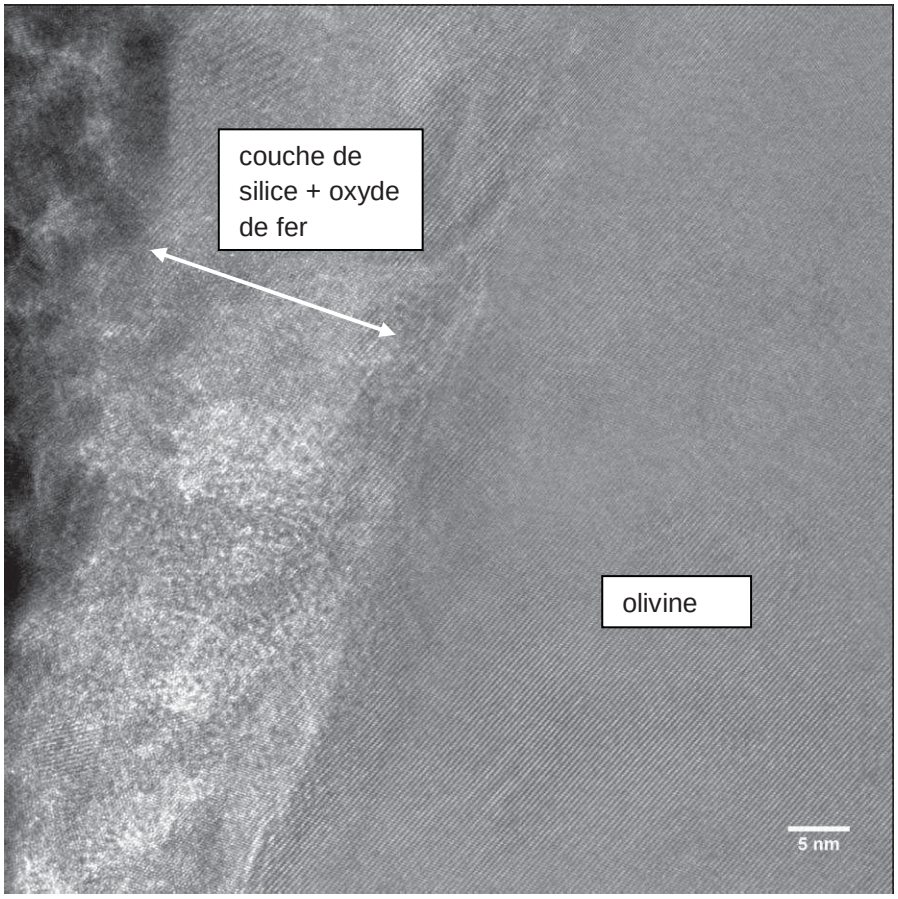
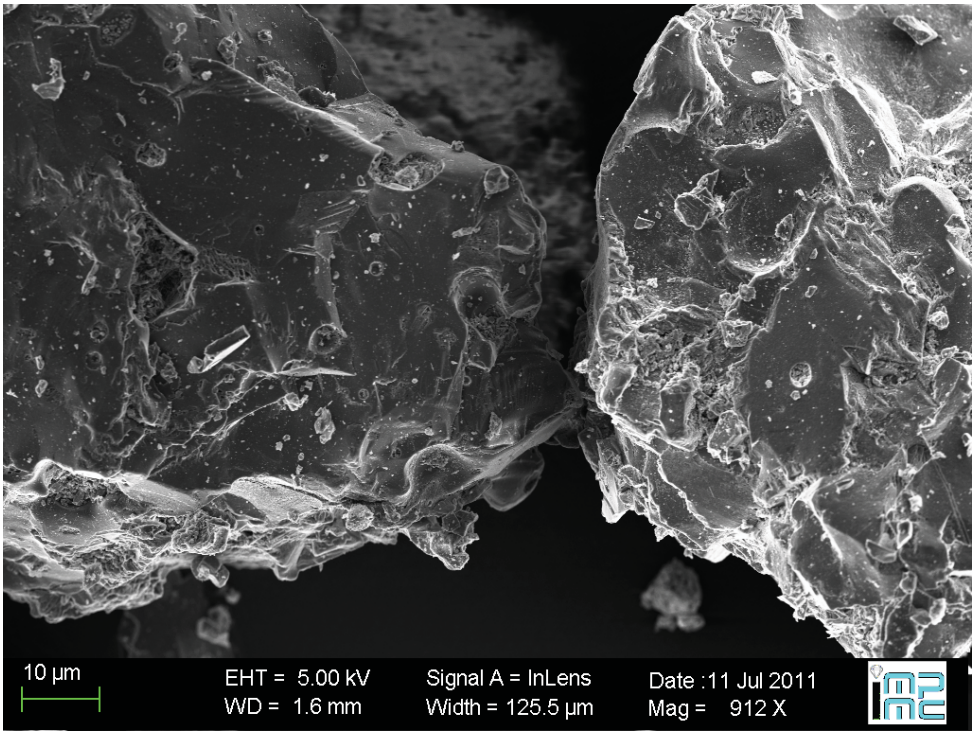


Figure A.III.3 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction dans l'eau (suspension d'olivine à 3g/l, 180°C, 20 bar de CO_2).



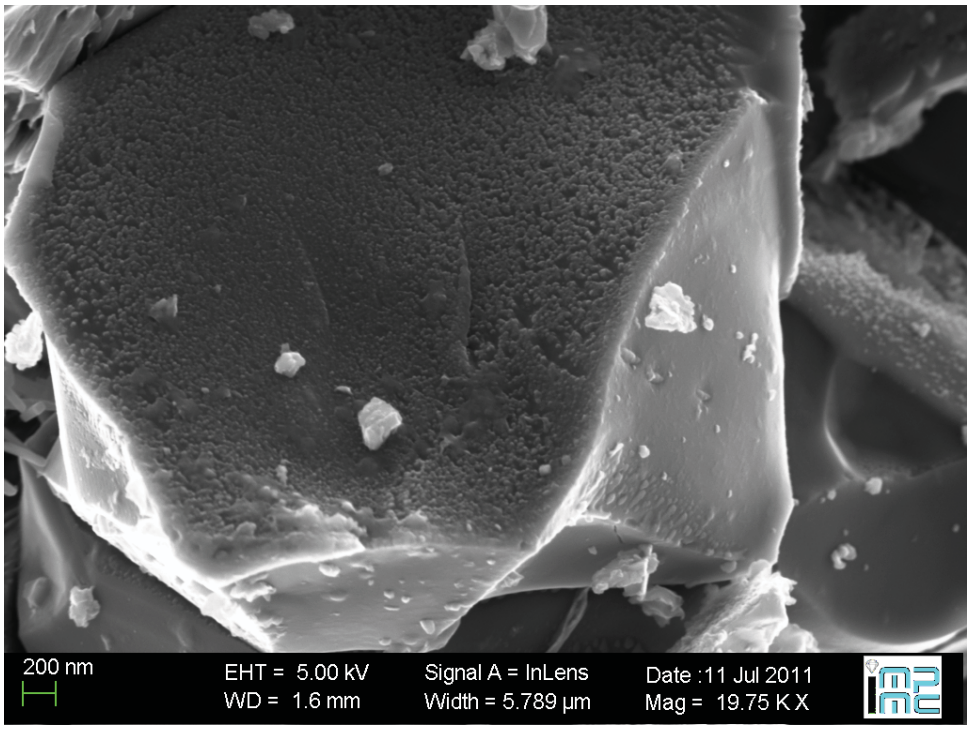


Figure A.III.4 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction dans l'eau (suspension d'olivine à 90 g/l, 180°C, 20 bar de CO_2).

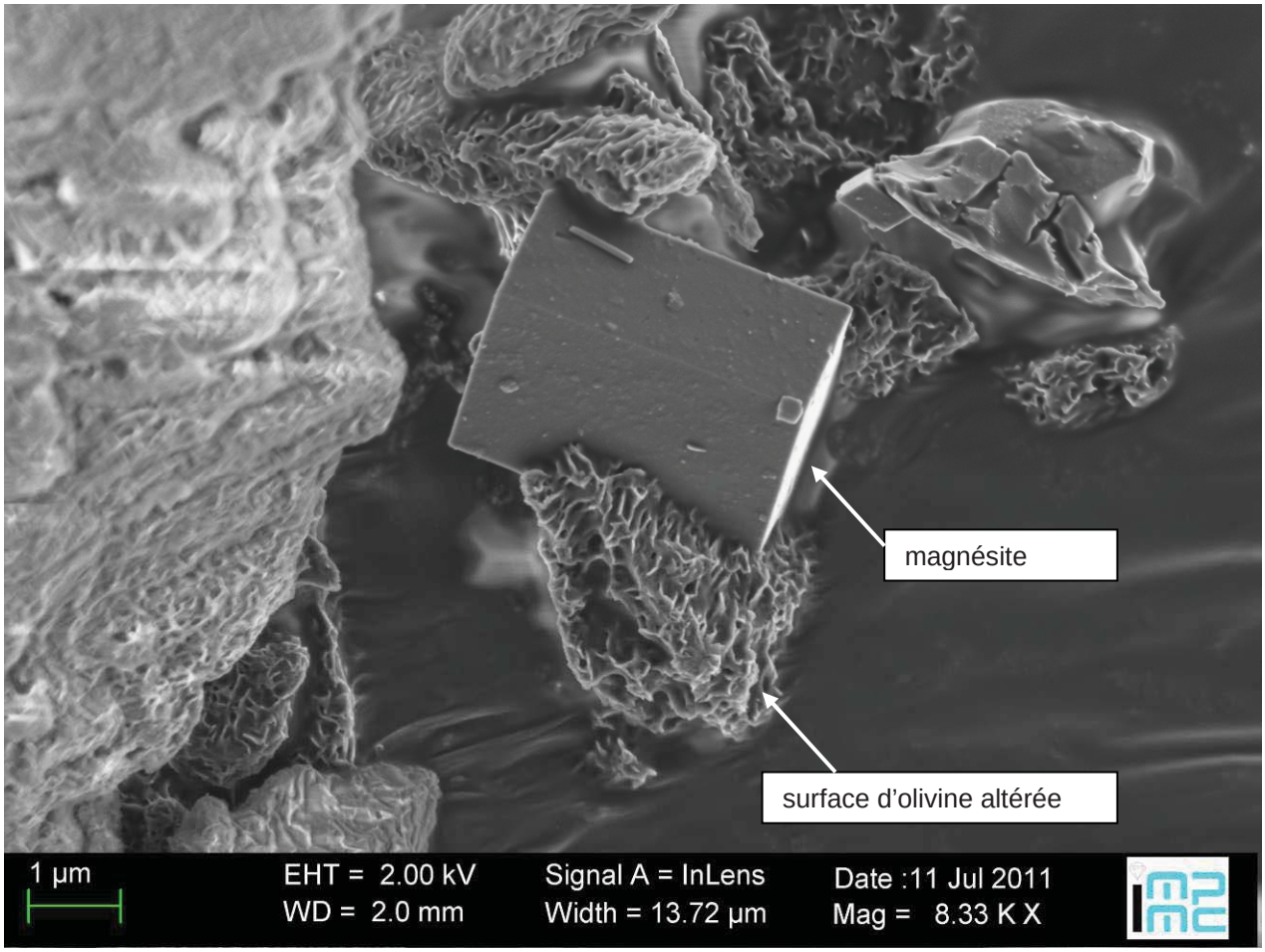
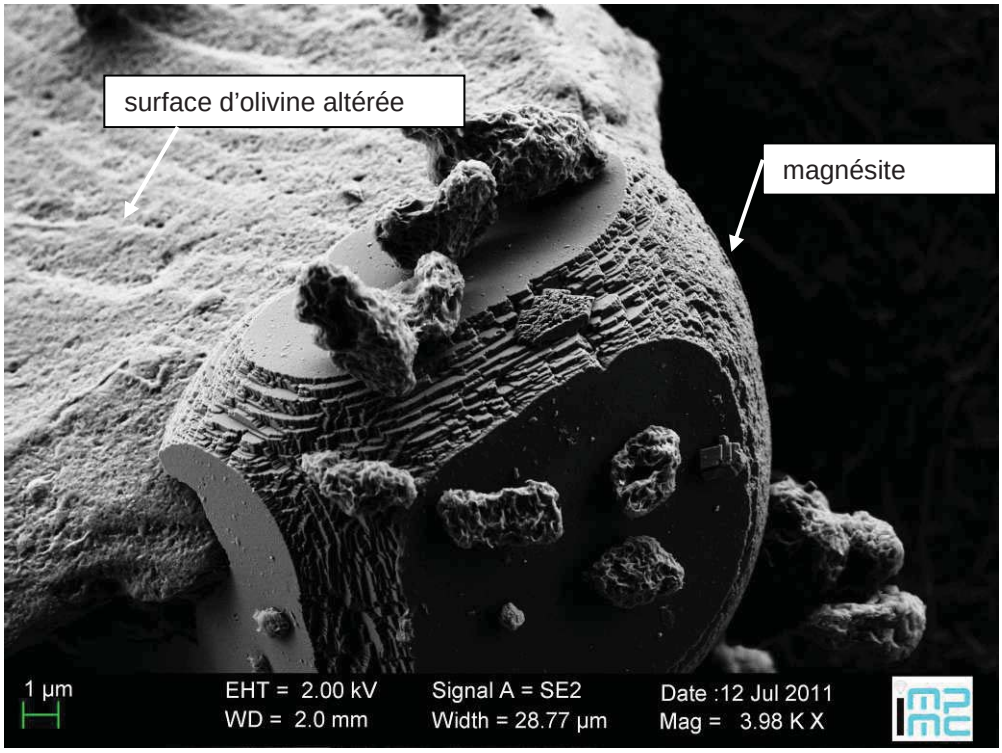
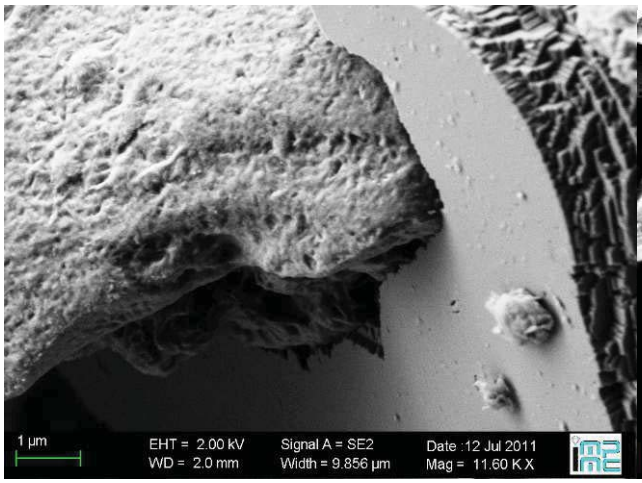


Figure A.III.5 - Photographie au MEB du solide après 95h de réaction dans l'eau (suspension d'olivine à 90 g/l, 180°C, 20 bar de CO_2).





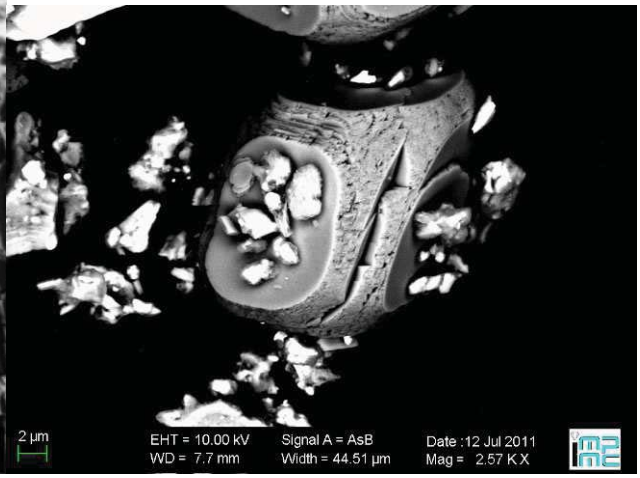
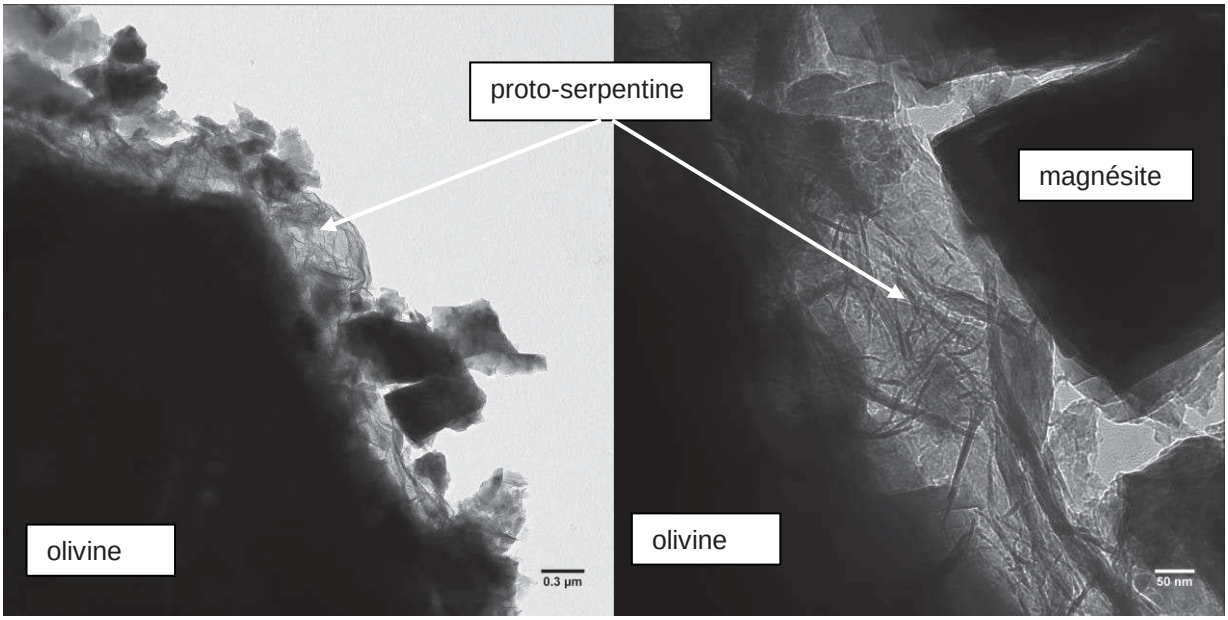


Figure A.III.6 - Photographie au MET du solide après 95h de réaction dans l'eau (suspension d'olivine à 90 g/l, 180°C, 20 bar de CO_2).



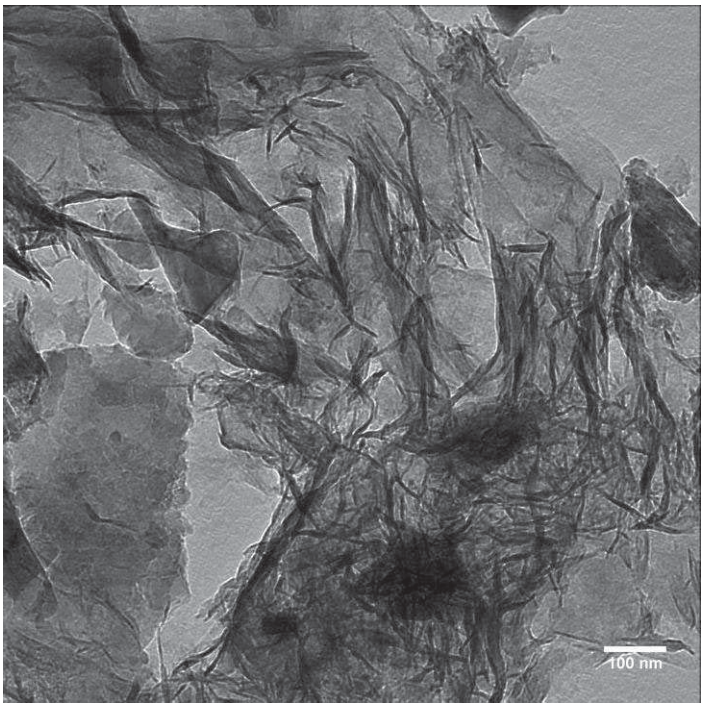
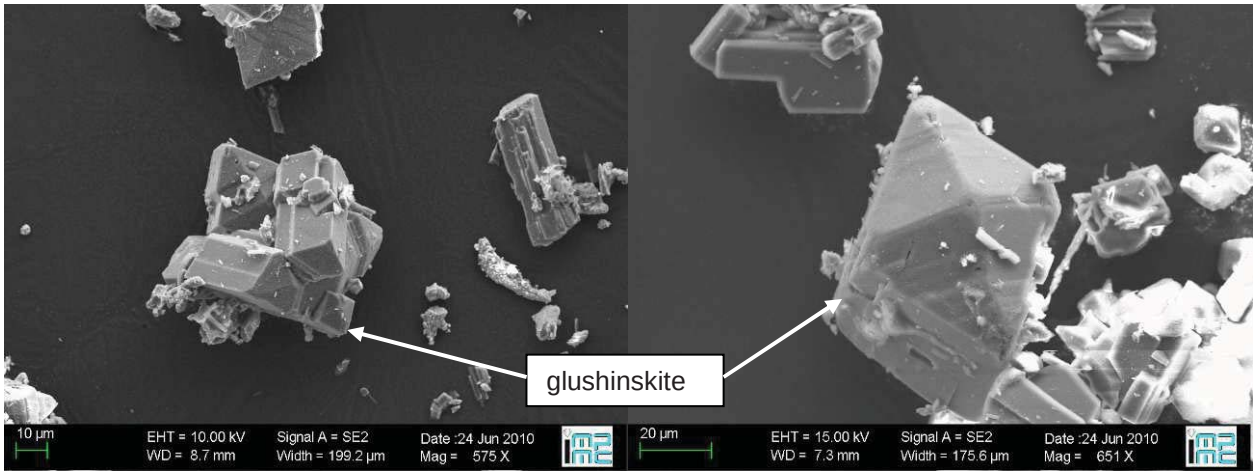


Figure A.III.7 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C, 20 bar de CO_2).



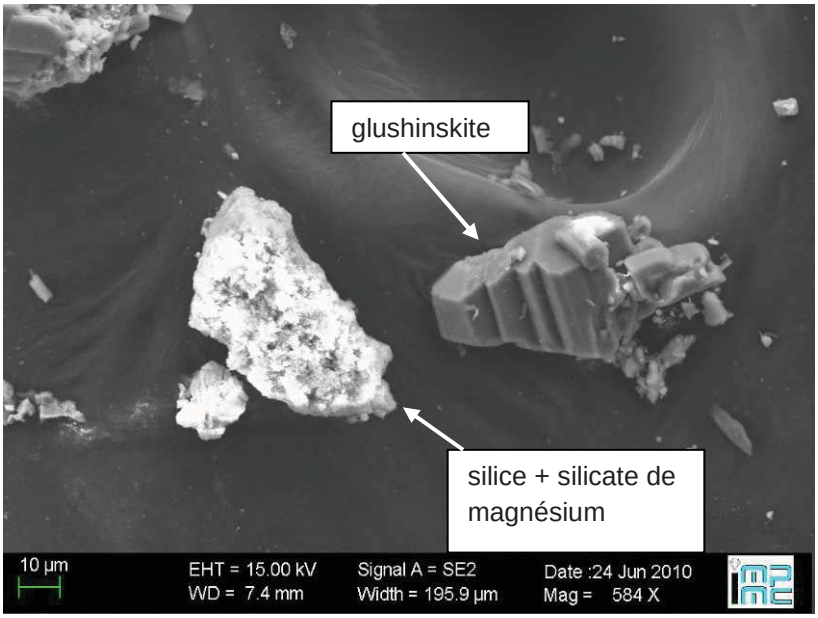
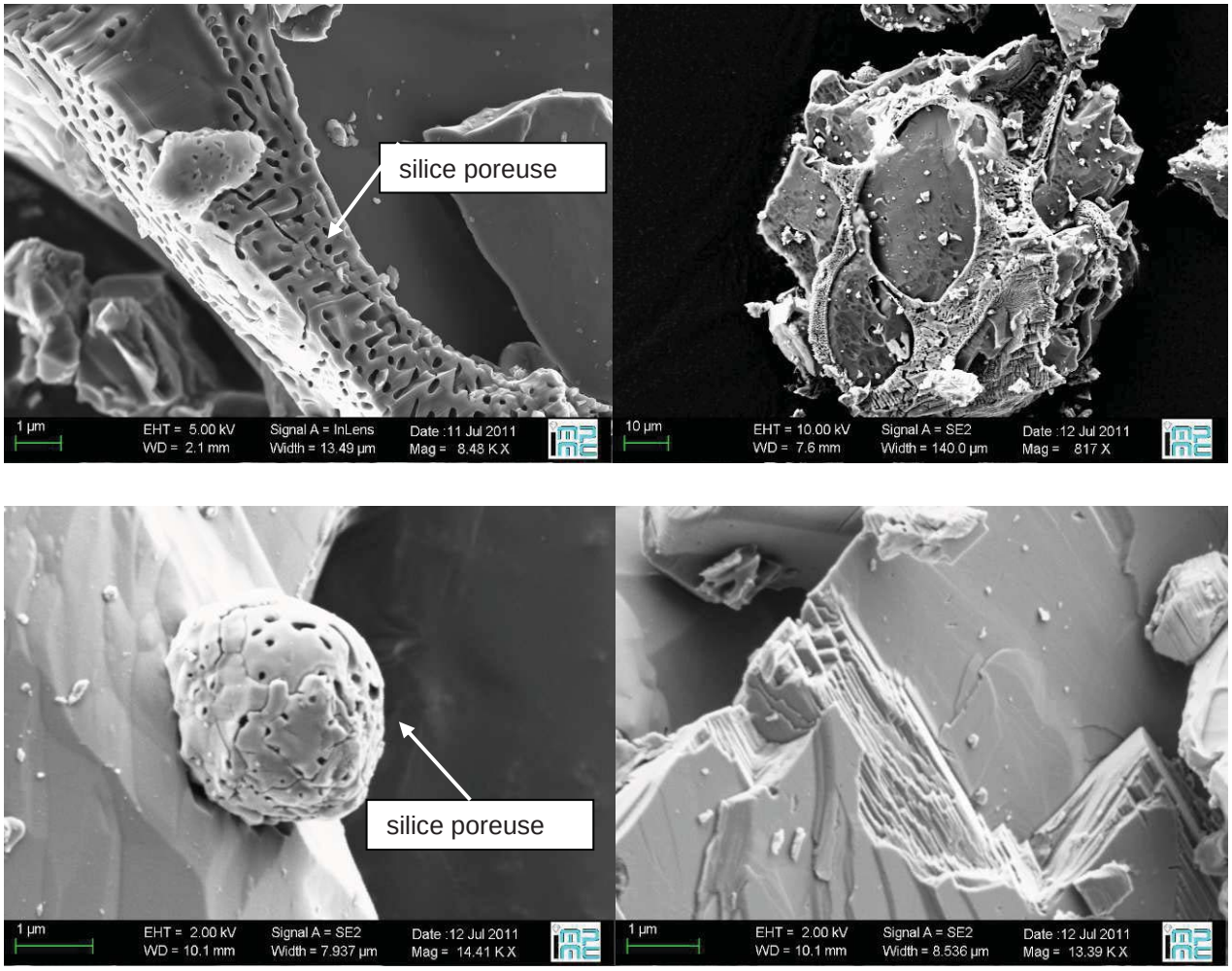


Figure A.III.8 - Photographie au MEB du solide après 1h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C, 20 bar de CO_2).



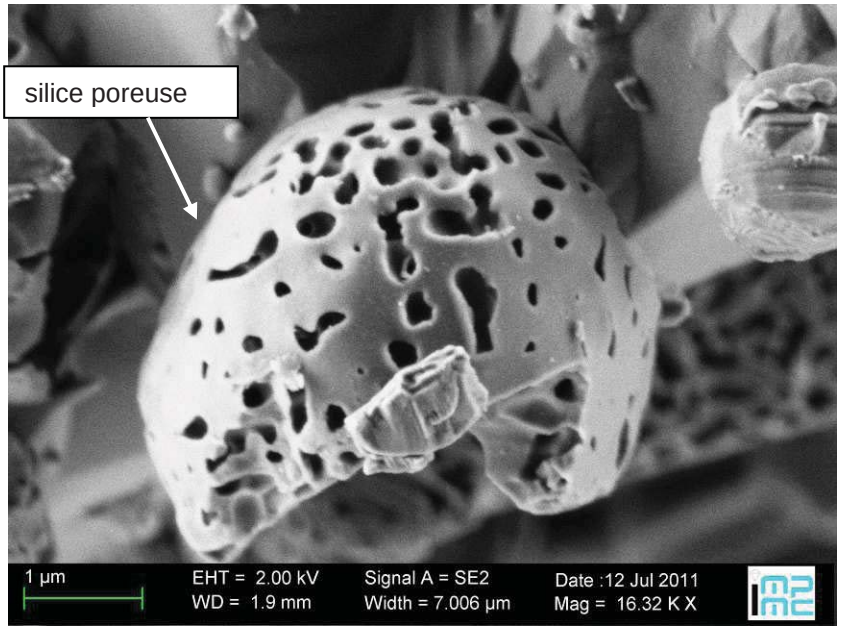


Figure A.III.9 - Photographie au MET du solide après 24h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C, 20 bar de CO_2).

Billes de silice pures précipitées lors de la trempe de la réaction

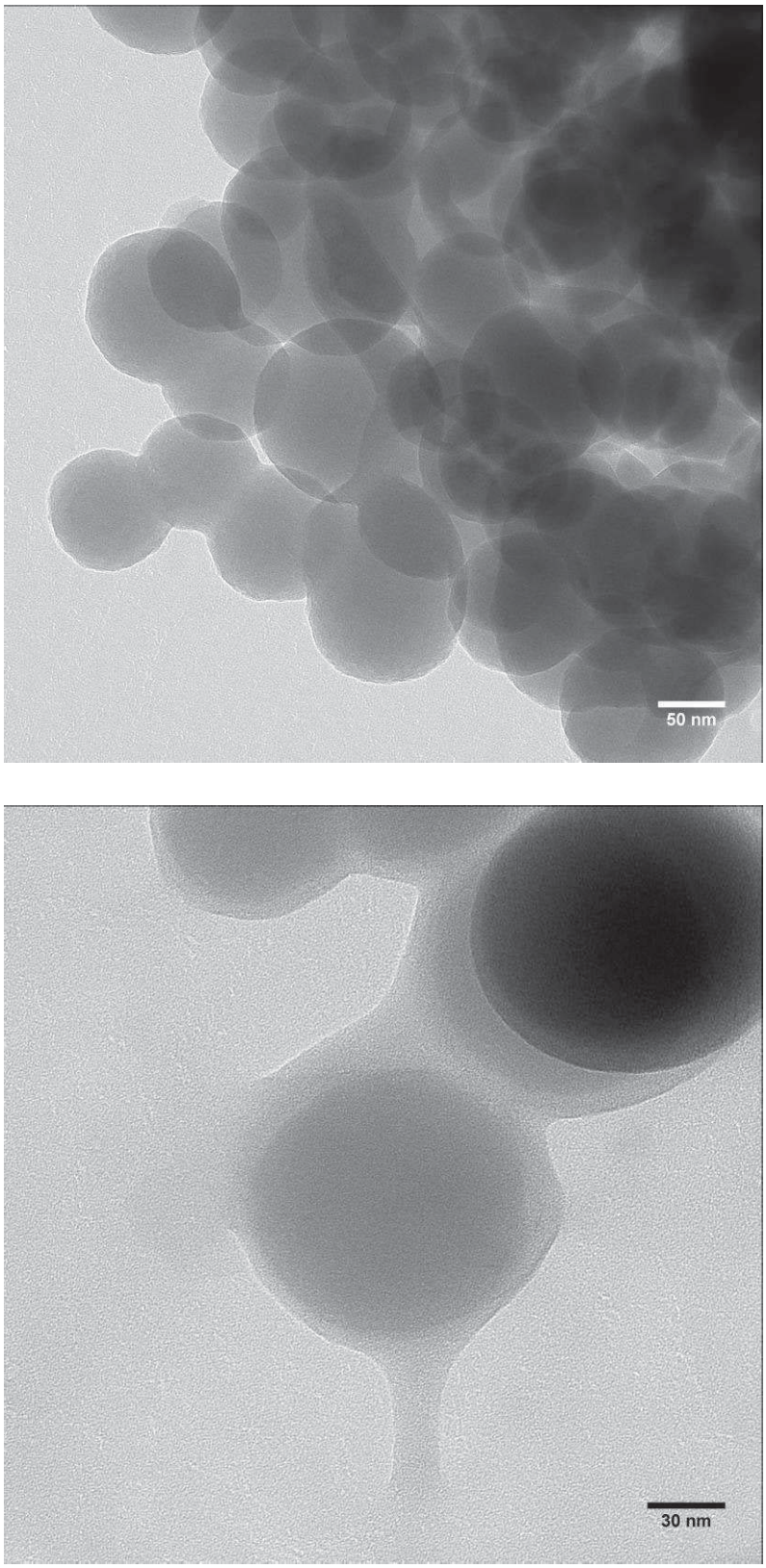
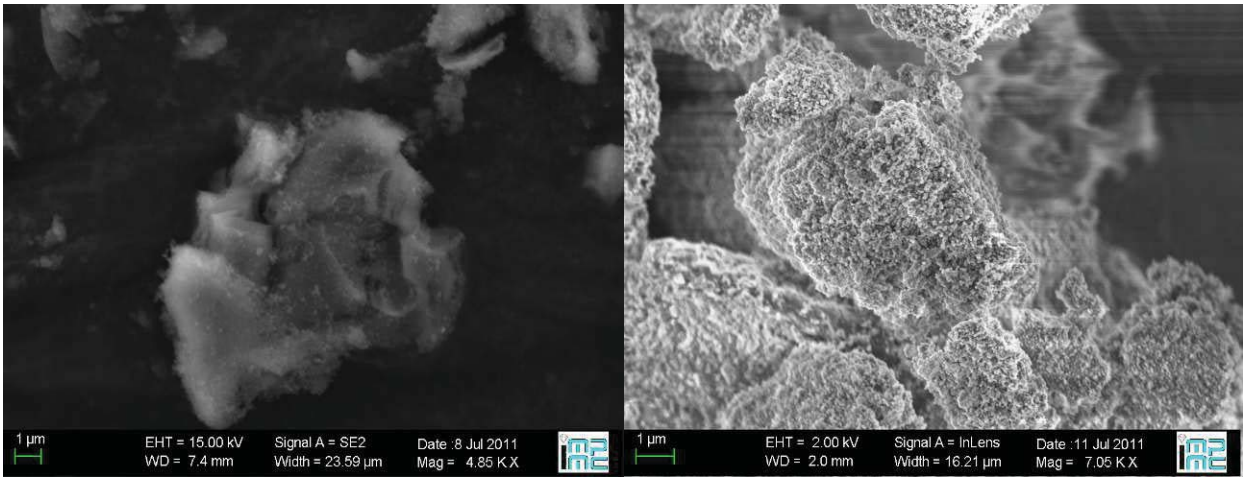


Figure A.III.10 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'EDTA, 120°C, 20 bar de CO_2).



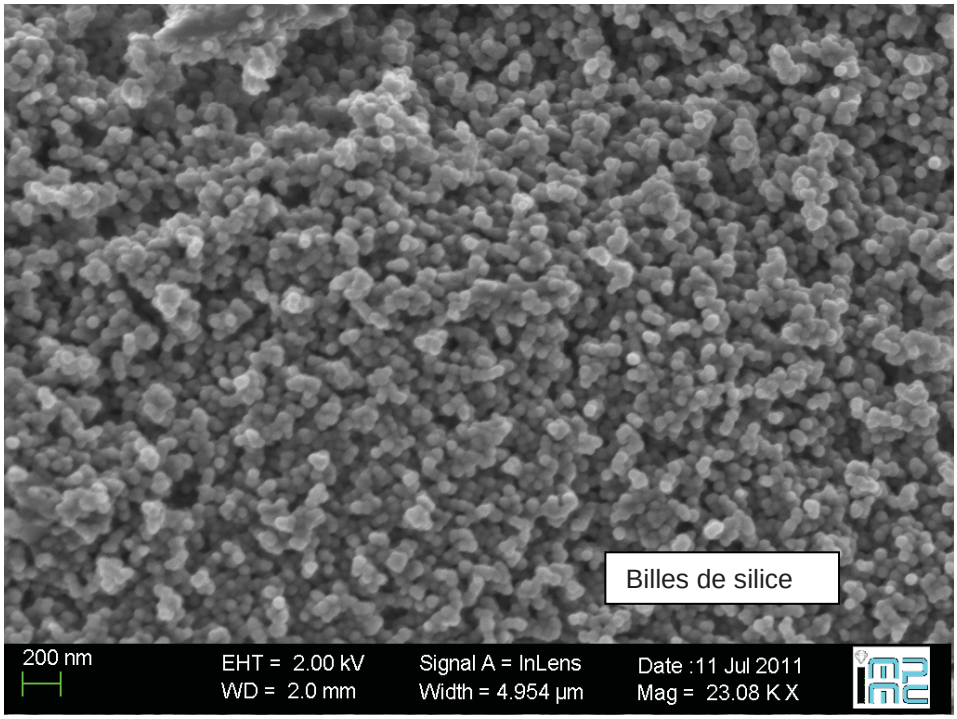
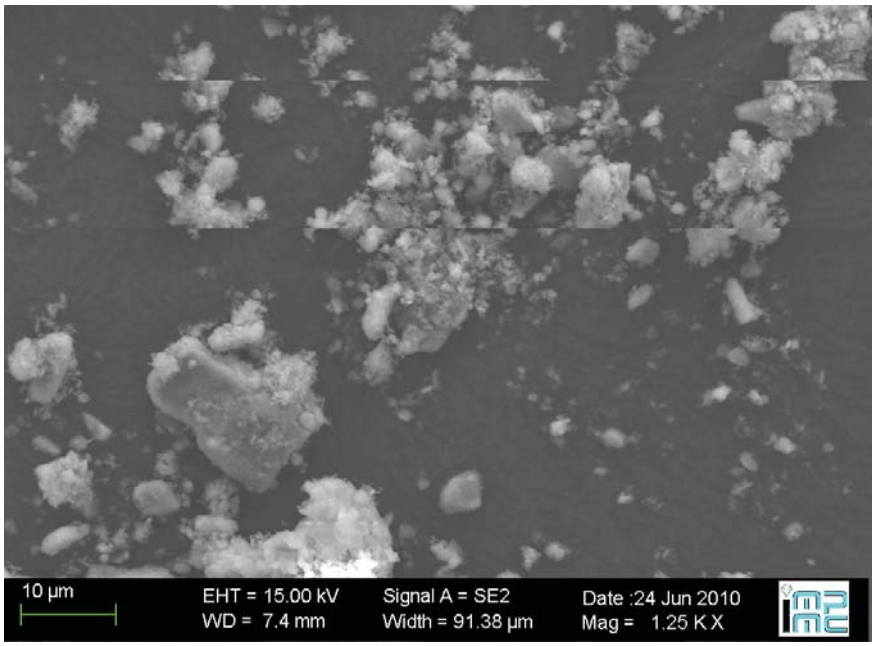
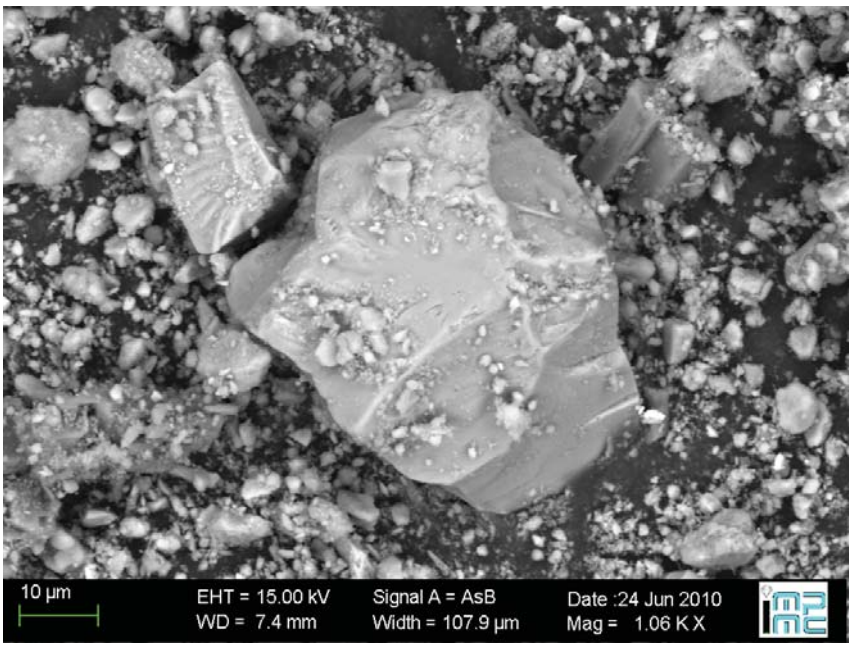


Figure A.III.11 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction (suspension d'harzburgite à 250 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C, 20 bar de CO_2).





Liste des figures

Figure I.1 – a) Émissions annuelles de GES anthropiques dans le monde, 1970–2004. b) Parts respectives des différents GES anthropiques dans les émissions totales de 2004, en équivalent CO_2. c) Contribution des différents secteurs aux émissions totales de GES anthropiques en 2004, en équivalent CO_2 [1]..... 1
Figure I.2 – Etude comparative des méthodes de capture et stockage du dioxyde de carbone, selon les critères de capacité et de longévité du stockage, d'après Lackner [5]. 3
Figure I.3 – Capture de CO_2 et notion de « CO_2 évité ». 5
Figure I.4 – Concepts de minéralisation et comparaison aux autres solutions CSC. 5
Figure I.5 - Enthalpies libres de réaction à partir de la forme oxyde (à 298 K et 393 K). 9
Figure I.6 - Enthalpies libres de réaction à partir de la forme hydroxyde (à 298 K et 393 K). 9
Figure I.7 – Types de structure cristalline pour la serpentine [11]. 11
Figure I.8 - Distribution des roches mafiques et ultramafiques naturelles dans le monde (1995) [4]. 12
Figure I.9 – Cartographie de tous les sites d'émissions de CO_2 (points noirs) et des sites miniers disposant de roches ultramafiques (points rouges) et mafiques (points verts) de classe 3 et 4 [15, 16]. 13
Figure I.10 – Sites retenus selon les critères de l'étude menée par le BRGM : sites de classe 4 distants de moins de 300 km d'une source d'émission supérieure à 1 Mt-CO_2/an [15]. 14
Figure I.11 – Les différentes routes de carbonatation, d'après Sipilä et coll. [10]. 17
Figure I.12 – Diagramme de prédominance de la forstérite en fonction du pH et de l'activité des ions Mg^{2+}, à 120°C et pour une activité de $SiO_{2(aq)}$ fixée à 10^{-4} (diagramme réalisé avec le logiciel de spéciation géochimique CHESS). 25
Figure I.13 - Schéma de réaction de particule à cœur (a) et grain (b) rétrécissant, selon Levenspiel [50]... 26
Figure I.14 - Schéma de formation de la couche de silice, d'après Chizmeshya et coll. 29
Figure I.15 – Mécanisme d'action de l'oxalate proposé par Olsen et Rimstidt [34]. L'ion oxalate se lie avec l'atome de magnésium et affaiblit la charge électronique de la liaison Mg-O. 31
Figure I.16 – Évolution de la vitesse de dissolution d'olivine en fonction de l'activité de l'ion oxalate, d'après Prigiobbe et coll. [35], pour un pH de 5,06. 33
Figure I.17 - Schéma de dissolution du CO_2. 34
Figure I.18 – Digramme de prédominance de la magnésite $MgCO_3$ en fonction du pH à 120°C (pour une fugacité de CO_2 de 20 bar). 36
Figure I.19 – Superposition des diagrammes de prédominance de la magnésite et de la forstérite à 120°C. La ligne pointillée est la limite du domaine de solubilité de la forstérite, la ligne continue est la limite de solubilité de la magnésite dans ces conditions (20 bar de CO_2, et activité de $SiO_{2(aq)}$ fixée à 10^{-4}). 37
Figure I.20 - Image MEB de cristaux de magnesite obtenus pour T=120°C, P_{CO2}=100 bar 38
Figure I.21 – Schéma des mécanismes impliqués dans la carbonatation en voie aqueuse. 39
Figure II.1 – Vue d'ensemble du pilote utilisé pour réaliser les expérimentations de carbonatation. (1) : réacteur autoclave, (2) : capacité instrumentée, (3) : détendeur, (4) : tableau d'affichage des températures et pressions, (5) : système d'acquisition sur PC. 48
Figure II.2 – Vue détaillée du réacteur autoclave : éléments externes (à gauche) et internes (à droite). (1) : capteurs de pression, (2) : vanne de prélèvement d'échantillon, (3) : électrovanne du circuit de refroidissement, (4) : four annulaire, (5) : turbine d'agitation à dispersion de gaz (autoaspirante), (6) : tube plongeant équipé d'un fritté (2 µm), (7) : serpentin de refroidissement, (8) : sonde de température dans un doigt de gant, (9) tête fixe du réacteur, (10) réacteur amovible en Hastelloy. 49
Figure II.3 – Schéma du dispositif expérimental : alimentation à pression constante du réacteur par la capacité gaz dont on mesure la consommation par suivi en pression et température. 52

Figure II.4 – Evolution du nombre de moles de CO_2 dans la capacité pour un remplissage du réacteur et une dissolution du CO_2 dans de l'eau seule à 120°C. (A) : ouverture de la vanne d'alimentation du réacteur, (B) mise en route de l'agitation. (1) : quantité de CO_2 correspondant au remplissage du ciel gazeux du réacteur, (2) : quantité de CO_2 correspondant à la dissolution du CO_2 dans l'eau..... 54
Figure II.5 – Schéma de l'analyseur liquide à torche à plasma ICP-OES Jobin Yvon. (A) : système d'introduction de l'échantillon qui l'amène dans le plasma, (B) : générateur électrique qui apporte l'énergie au plasma, (C) : système optique, (D) : traitement du signal et système informatique qui réalise l'interface avec l'utilisateur. 56
Figure II.6 – (a) Thermogramme du carbonate de magnésium partiellement hydraté ($MgCO_3.xH_2O$), (b) couplage avec analyse infrarouge des gaz de décomposition au cours du temps : 1- eau, 2- CO_2. 60
Figure II.7 – Thermogrammes des matériaux utilisés dans les essais de carbonatation : olivine et harzburgite (Hz1). 68
Figure II.8 – Système de broyage : (A) broyeur rotatif avec sa jarre de broyage en céramique, (B) intérieur de la jarre de broyage avec sa charge de boulets et le solide avant broyage, (C) idem après 4h de broyage. 71
Figure II.9 – Distribution granulométrique des particules avant et après broyage à 2h et 4h. Après 4h de broyage, 80% de la masse du matériau est inférieure à 100 µm. 72
Figure II.10 – Photographies des poudres d'olivine et de harzburgite avant broyage (haut) et après broyage (bas). 73
Figure II.11 – Distributions granulométriques (réalisées au granulomètre laser) de l'olivine et de l'harzburgite après broyage (fraction tamisée < 100 µm), exprimées en % passant massique. 74
Figure III.1 – Evolution (a) des concentrations du magnésium et du silicium en solution et (b) des taux d'extraction correspondants (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau, particules inférieures à 100 µm (d_{50}= 40 µm), 120°C et 20 bar de CO_2). 80
Figure III.2 – Image MET d'une coupe transversale de surface d'olivine après réaction pendant 24h à 120°C (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau sous 20 bar de CO_2). De bas en haut on trouve (A) : olivine résiduelle, (B) : couche d'oxyde de fer et silice, (C) : traces d'or issu de la métallisation, (D) : couche de protection de carbone et platine, (E) : couche de protection au platine et gallium, (F) : couche de platine. 81
Figure III.3 – Image MET agrandie de la coupe transversale d'une surface de particule d'olivine après réaction pendant 24h à 120°C (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau sous 20 bar de CO_2). De droite à gauche : (A) : olivine résiduelle, (B) : couche composée d'oxyde de fer et silice, (C) : traces d'or issu de la métallisation de l'échantillon lors du passage au MEB-FIB pour la réalisation de la coupe. 82
Figure III.4 – Spectre EDX de la couche déposée à la surface de l'olivine après 24h de réaction à 120°C (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau sous 20 bar de CO_2). L'analyse montre un mélange d'oxyde de fer et de silice. 83
Figure III.5 – Evolution (a) des concentrations de magnésium et silicium en solution et (b) des taux d'extraction correspondants pour 3 classes granulométriques différentes (suspension d'olivine à 3 g/l dans l'eau, à 120°C et 20 bar de CO_2)..... 86
Figure III.6 – Evolution (a) des concentrations de magnésium et silicium en solution et (b) des taux d'extraction correspondants (suspensions d'olivine à 3 g/l et 90 g/l dans l'eau, particules tamisées entre 50 et 63 µm, 120°C et 20 bar de CO_2). 88
Figure III.7 - Modèles théoriques de dissolution de particules (a) avec cendres adhérentes (ou modèle à cœur rétrécissant) ou (b) avec élimination du produit (ou modèle à grain rétrécissant). 89
Figure III.8 – Comparaison des modèles de dissolution de particules sphériques et mono-disperses pour deux fractions granulométriques d'olivine à 3 g/l dans l'eau (120°C et 20 bar de CO_2). 91

Figure III.9 – Application sur 24h du modèle de dissolution limité par la diffusion dans la couche poreuse de cendres (fraction 50-63 µm de particules d'olivine à 3 g/l dans l'eau, 120°C et 20 bar de CO_2).... 93
Figure III.10 - Répartition du magnésium après 24h de réaction à 120°C et sous 20 bar de CO_2. 95
Figure III.11 – Thermogramme du solide obtenu après 24 h de réaction à 180°C sous 20 bar de CO_2 (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée < 40 µm). 97
Figure III.12 – Evolution (a) des concentrations de magnésium et de silicium en solution et (b) du taux d'extraction en solution correspondant (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée < 40 µm, 180°C et 20 bar de CO_2). Figurent aussi les taux de carbonatation obtenus à la fin des 3 essais. 99
Figure III.13 - Spéciation du magnésium au cours du temps pour les essais de carbonatation de la suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, à 180°C et sous 20 bar de CO_2. 100
Figure III.14 - Photographies MEB-FEG des particules après 24h de réaction (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée < 40 µm, 180°C et 20 bar de CO_2). 101
Figure III.15 – Photographies MEB des particules de magnésite précipitées à 180°C, 20 bar de CO_2 : (A) après 45h de réaction et (B) après 95h de réaction (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée <40 µm). 102
Figure III.16 – Photographies MET de la surface des particules après 95h de réaction à 180°C :. (A) olivine initiale, (B) phyllosilicate de magnésium identifié comme une proto-serpentine (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, sous 20 bar de CO_2). 103
Figure III.17 - Photographies MET de la surface des particules après 95h de réaction à 180°C : (A) olivine initiale, (B) phyllosilicate de magnésium identifié comme une proto-serpentine (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, sous 20 bar de CO_2). 104
Figure III.18 – Taux d'extraction total du magnésium - en solution et sous forme de carbonate, selon la consommation de CO_2 mesurée sur 24h de réaction (suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau, fraction tamisée < 40 µm, 180°C et 20 bar de CO_2). 106
Figure III.19 - Comparaison des modèles de dissolution pour la suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau sur 9h de réaction (fraction tamisée < 40 µm, CV=0,8 ; 180°C et 20 bar de CO_2). 107
Figure IV.1 – Analyse thermogravimétrique du produit final, faisant apparaître principalement l'oxalate de magnésium di-hydraté. Deux pertes de masse significatives sont observées : H_2O entre 120°C et 300°C et CO et CO_2 entre 300°C et 600°C. 113
Figure IV.2 – Résultats de l'analyse infrarouge des gaz émis lors du couplage ATG-IR pour la glushinskite identifiée. (1) : perte d'eau (signal marron), (2) : perte de CO (signal rouge) et CO_2 (signal bleu). . 114
Figure VI.3 – Spectre Raman montrant la précipitation de la glushinskite dans des conditions de suspension diluée (3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2). 114
Figure IV.4 – Diffractogramme de rayons X du produit final de la réaction dans des conditions de suspension diluée (3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2). (1) = α-$MgC_2O_4.2H_2O$ (23-0394) ou glushinskite synthétique, (2) = clinoenstatite (35-0610) (traces du matériau initial). 115
Figure IV.5 – Extraction et spéciation du magnésium en fonction de la concentration de solide après 24h de réaction batch, avec arrêt après refroidissement (0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2). 117
Figure IV.6 – Spectre infrarouge du solide final après réaction de la suspension d'olivine à 250 g/l. Pics de magnésite correspondant aux lignes en pointillés. 118
Figure IV.7 – Evolution des concentrations des différentes espèces en solution : fer, magnésium et silicium (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2). 120
Figure IV.8 - Evolution des taux d'extraction du magnésium, fer et silicium (en solution pour ces derniers) et de la spéciation du Mg entre solide et liquide (suspension à 3 g/l d'olivine avec 0,1 M oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2). 120
Figure IV.9 – Photographies MEB-FEG des particules de solide après 1h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2). (A) : particule d'olivine partiellement couverte

d'une couche poreuse de silice amorphe (on peut aussi voir un cristal de glushinskite), (B) : détail de la microstructure de couche de silice, (C) et (D) : billes poreuses de silice à la surface de l'olivine, probablement formées par repliement de la couche observée en B. 122
Figure IV.10 – Microsphères de silice présentes à la surface de la glushinskite, probablement formées par effet de « trempe ». 124
Figure IV.11 – Photographie MEB-FEG des particules récupérées après 12h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2). 125
Figure IV.12 – Photographie MEB-FEG du solide après 24h de réaction (suspension à 3 g/l d'olivine, 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2) : les particules initiales ont disparu, reste un mélange de silice et de phyllosilicate (et des particules de glushinskite non visibles sur cette photographie). 126
Figure IV.13 – Taux d'extraction et spéciation du magnésium pour une suspension d'olivine à 6 g/l après 24h de réaction à (A) 120°C et (B) 150°C (0,1 M d'oxalate, 20 bar de CO_2). 127
Figure IV.14 – Taux d'extraction du magnésium et du silicium pour différentes solutions aqueuses : sans additif, avec 0,1 M d'oxalate, de citrate ou d'EDTA (suspension à 3 g/l d'olivine, 120°C et 20 bar de CO_2). 129
Figure IV.15 – Taux d'extraction du magnésium et du silicium en solution sans additif et avec 0,1 M d'acétate de sodium (120°C et 20 bar CO_2). 130
Figure IV.16 – Comparaison des taux d'extraction du magnésium pour l'harzburgite et l'olivine dans les mêmes conditions de suspension solide (120°C, 20 bar de CO_2, 0,1 M d'oxalate). 131
Figure IV.17 – Courbes de distribution de tailles de particules d'olivine (fraction tamisée <100 µm) du granulomètre en (a) fraction surfacique et (b) fraction pondérale. La courbe continue bleue représente la granulométrie réelle et les losanges verts représentent les 20 classes découpées pour la simulation. 135
Figure IV.18 – Comparaison entre les résultats expérimentaux (symboles) et la prédiction du modèle de dissolution à grain rétrécissant (lignes) pour une précipitation instantanée de la silice amorphe (suspension à 3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2). 139
Figure IV.19 – Résultats de la spéciation du magnésium après 24h de réaction d'après dans la première simulation du modèle de dissolution (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2). 140
Figure IV.20 – Schéma du principe de l'optimisation par l'algorithme de Levenberg-Marquardt intégrée au logiciel Octave. 142
Figure IV.21 – Comparaison entre les valeurs expérimentales (symboles) et les prédictions du modèle de dissolution à grain rétrécissant (lignes) qui tient ici compte des cinétiques de précipitation du talc et de la silice amorphe (suspension à 3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2). 143
Figure IV.22 – Prédiction de la spéciation du magnésium après 24h de réaction d'après la deuxième simulation en prenant en compte les cinétiques de précipitation de la silice et du talc (suspension à 3 g/l d'olivine avec 0,1 M d'oxalate, à 120°C et 20 bar de CO_2). 144
Figure IV.23 – Simulation de la cinétique de dissolution (lignes) et comparaison aux valeurs expérimentales à 24h (symboles) pour la suspension d'olivine à 90 g/l (0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2). 145
Figure IV.24 – Comparaison des taux d'extraction simulés pour différentes distributions de tailles de particules (découpées aussi en 20 classes). La ligne pointillée est la simulation sur la granulométrie expérimentale à 0,58 m^2/g (suspension d'olivine à 3 g/l, 0,1 M d'oxalate, 120°C et 20 bar de CO_2). 146
Figure IV.25 – Résultats de la simulation de l'essai de dissolution avec l'additif citrate (suspension d'olivine à 3 g/l, avec 0,1 M de citrate de sodium, 120°C et 20 bar de CO_2). 148

Figure IV.26 – Spéciation du magnésium en solution en présence de citrate d'après la simulation (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M de citrate, 120°C et 20 bar de CO_2). 149
Figure V.1 – Comparaison des évolutions (a) des concentrations du magnésium et du silicium en solution et (b) des taux d'extraction correspondants (suspension d'olivine à 90 g/l avec 0,5 M de catéchol, particules inférieures à 100 µm, 180°C et 20 bar de CO_2). 159
Figure A.I.1 – Schéma et bilans du procédé direct proposé dans la thèse de Huijgen [1]. 165
Figure A.I.2 - Procédé de carbonatation directe proposé par O'Connor et Gerdemann [11]. 166
Figure A.I.3 - Bilans proposés par Kakizawa et coll. [8], voie acide acétique (débits en t/s). 168
Figure A.I.4 – Bilans réalisés par Kholmann et coll. [3], sur le procédé proposé par Lackner et coll. [4][5] 170
Figure A.I.5 - Schéma de principe du procédé "pH swing" proposé par Park [12]. 172
Figure A.I.6 - Procédés proposés par Teir [6] pour la carbonatation de la serpentine : dissolution avec (a) HCl et (b) HNO_3. 173
Figure A.I.7 - Procédé utilisant NH_4Cl, proposé par Kodoma et coll. [14]. 174
Figure A.I.8 - Procédé de carbonatation minérale avec production d'acide et de base par électrolyse, Li et coll. [13] 175
Figure A.II.1 - Diffractogramme de l'harzburgite de Nouvelle-Calédonie. 181
Figure A.II.2 - Diffractogramme de l'olivine Magnolithe. 182
Figure A.II.3 - Diagramme de solubilité de l'antigorite en fonction du pH et de l'activité des ions Mg^{2+}, à 120°C et pour une activité de $SiO_{2(aq)}$ fixée à 10^{-4} (diagramme réalisé avec le logiciel de spéciation géochimique CHESS). 183
Figure A.III.1 - Photographies au MEB de l'olivine initiale. 187
Figure A.III.2 - Photographie au MET de la coupe transversale d'une particule d'olivine après 24h de réaction dans l'eau (suspension à 90 g/l, 120°C, 20 bar de CO_2). 188
Figure A.III.3 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction dans l'eau (suspension d'olivine à 3g/l, 180°C, 20 bar de CO_2). 189
Figure A.III.4 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction dans l'eau (suspension d'olivine à 90 g/l, 180°C, 20 bar de CO_2). 190
Figure A.III.5 - Photographie au MEB du solide après 95h de réaction dans l'eau (suspension d'olivine à 90 g/l, 180°C, 20 bar de CO_2). 191
Figure A.III.6 - Photographie au MET du solide après 95h de réaction dans l'eau (suspension d'olivine à 90 g/l, 180°C, 20 bar de CO_2). 192
Figure A.III.7 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C, 20 bar de CO_2). 193
Figure A.III.8 - Photographie au MEB du solide après 1h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C, 20 bar de CO_2). 194
Figure A.III.9 - Photographie au MET du solide après 24h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C, 20 bar de CO_2). 195
Figure A.III.10 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction (suspension d'olivine à 3 g/l avec 0,1 M d'EDTA, 120°C, 20 bar de CO_2). 196
Figure A.III.11 - Photographie au MEB du solide après 24h de réaction (suspension d'harzburgite à 250 g/l avec 0,1 M d'oxalate, 120°C, 20 bar de CO_2). 197

Liste des Tableaux

Tableau I.1 – Exemples de compositions de serpentines en % massique, d'après Goff et coll. 11
Tableau I.2 – Caractéristiques des 8 sites retenus dans l'étude du BRGM : types de minerais, disponibilité, émissions de CO_2 des sites à proximité [15]. 14
Tableau I.3 - Comparaison des solubilités des carbonates alcalins et alcalino-terreux [20]..... 16
Tableau I.4 – Types de procédés pour la carbonatation minérale..... 18
Tableau I.5 - Équations du modèle de particule à cœur rétrécissant pour une particule sphérique, selon le phénomène limitant. 27
Tableau I.6 - Équations du modèle de grain rétrécissant pour une particule sphérique, selon le phénomène limitant. 28
Tableau I.7 – Paramètres de la vitesse de dissolution d'olivine accélérée par l'oxalate (équation I.13) en fonction de la température, selon Prigiobbe [59]. 32
Tableau I.8 - Produits de solubilité des carbonates de magnésium et de calcium à 298 K (Handbook) [20]. 38
Tableau I.9 – Mécanismes de la carbonatation en voie aqueuse. 40
Tableau II.10 – Composition chimique (exprimée en pourcentage massique d'oxydes) des 2 matériaux étudiés dans le cadre de la thèse, d'après l'analyse par fluorescence de rayons X. 67
Tableau II.11 – Paramètres de broyage issus des conditions de l'essai de broyage de Bond : vitesse de rotation et taille maximale des boulets. 69
Tableau II.12 – Distribution de taille de boulets du « broyeur de Bond » et du broyeur utilisé. 70
Tableau II.13 – Résultats de l'adaptation de la distribution de charge des boulets entre le broyeur du test de Bond et le broyeur utilisé. Les charges volumiques en boulets sont égales. 70
Tableau III.1 – Résultats de la simulation à l'équilibre de la dissolution de l'olivine à 3 g/l dans l'eau, à 120°C et sous 20 bar de CO_2. 79
Tableau III.2 – Données caractéristiques des fractions granulométriques de l'olivine. 85
Tableau III.3 - Comparaison des modèles de dissolution (de particules sphériques et mono-disperses) pour les fractions 50-63 µm et 75-100 µm de particules d'olivine à 3 g/l dans l'eau (120°C et 20 bar de CO_2). 90
Tableau III.4 - Comparaison des modèles de dissolution pour la suspension d'olivine à 90 g/l dans l'eau sur 9h de réaction (fraction tamisée < 40 µm, 180°C et 20 bar de CO_2). 106
Tableau IV.1 – Comparaison des résultats de dissolution après 24h pour les deux protocoles d'arrêt, avec et sans refroidissement, pour l'essai avec une suspension d'olivine à 3 g/l, 120°C et 20 bar de CO_2. 117
Tableau IV.2 - Constantes d'équilibre des différents complexes aqueux avec le magnésium à 25°C, (a) selon Martell et Smith [71], (b) selon Prapaipong et coll. [72] et (c) dans la base thermodynamique CTDP [73]. 128
Tableau IV.3 – Décomposition en 20 classes de la distribution granulométrique de la tranche d'olivine broyée et tamisée inférieure à 100 µm. 137
Tableau A.I.1 - Bilan énergétique réalisé par Huijgen sur son procédé. 165
Tableau A.I.2 – Bilan énergétique sur le procédé de Kakizawa et coll. [8] (pour 100MWe produisant 62,64 t-CO_2/h). 169
Tableau A.I.3 - Consommations énergétiques des opérations du procédé de Kodoma et coll. [14]. 174

Bibliographie

[1] **GIEC**, Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des Groupes de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, *GIEC, Genève, Suisse*. 2007.

[2] **Lescanne, M., Hy-Billiot, J., Aimard, N., Prinet, C.**, The site monitoring of the Lacq industrial CCS reference project. *Energy Procedia* (2011) **4**: pp. 3518-3525.

[3] **Thibeau, S., Chiquet, P., Mouronval, G., Lescanne, M.**, Geochemical assessment of the injection of CO2 into Rousse depleted gas reservoir. *Energy Procedia* (2009) **1**: pp. 3383-3390.

[4] **Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D., Joyce Jr, E., Sharp, D.**, Carbon Dioxide Disposal in Carbonate Minerals. *Energy* (1995) **20**: pp. 1153-1170.

[5] **Lackner, K.S.**, A Guide to CO2 Sequestration. *Science* (2003) **300**: pp. 1677-1678.

[6] **Werner, M., Verduyn, M., van Mossel, G., Mazzotti, M.**, Direct flue gas CO2 mineralization using activated serpentine: Exploring the reaction kinetics by experiments and population balance modelling. *Energy Procedia* (2011) **4**: pp. 2043-2049.

[7] **Knudsen, J.N., Jensen, J.N., Vilhelmsen, P., Biede, O.**, Experience with CO2 capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents. *Energy Procedia* (2009) **1**: pp. 783-790.

[8] **Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J.**. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review. (2003) Energy Research Center of the Netherlands

[9] **Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J.**. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2003-2004. (2004) Energy Research Center of the Netherlands

[10] **Sipilä, J., Teir, S., Zevenhoven, R.**. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2005-2007. (2008) Abo Akademi University, Heat Engineering Laboratory, Finland

[11] **McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Diefenbacher, J., Béarat, H., Wolf, G.**. Investigations of the CO2 sequestration reaction mechanisms that govern serpentine mineral carbonation. In *Annual Conference on Carbon Capture and Storage*. 2003.

[12] **Goff, F., Guthrie, G., Lipin, B., Fite, M., Chipera, S., Counce, D., Kluk, E., Ziock, H.**. Evaluation of the Ultramafic Deposits in the Eastern United States and Puerto Rico as Sources of Magnesium for Carbon Dioxide Sequestration. (2000) Los Alamos National Laboratory

[13] **Park, A.H.A.**, Thesis: Chemical and Physical Activation of aqueous carbonation of Mg-bearing minerals and pH-swing Process. Ohio State University. 2005.

[14] **Goldberg, P.**. CO2 Mineral sequestration studies. In *Workshop on CO2 Sequestration with Minerals, Albany Research Center*. 2001.

[15] **Picot, J.C., Cassard, D., Maldan, F., Greffié, C., Bodénan, F.**, Worldwide potential for ex-situ mineral carbonation. *Energy Procedia* (2011) **4**: pp. 2971-2977.

[16] **PICOT, J.C., GREFFIE, C., MALDAN, F.**. Identification de sites miniers favorables pour la carbonatation ex-situ du CO2 (Projet CARMEX). BRGM/RP-58296-FR. (2011) BRGM

[17] **Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J.**, Carbonation of steel slag for CO2 Sequestration: Leaching of Products and Reaction Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* (2006) **40**: pp. 2790 - 2796.

[18] **Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.J., Comans, R.N.J.**, Mineral CO2 Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environ. Sci. Technol.* (2005) **39**: pp. 9676-9682.

[19] **Teir, S.**, Thesis: Fixation of Carbon Dioxide by Producing carbonates from minerals and steelmaking slags. Helsinki University of Technology. 2008.

[20] **Lide, D.**, Handbook of chemistry and physics, *CRC*. 2000.

[21] **Zevenhoven, R., Eloneva, S., Teir, S.**, Chemical fixation of CO2 in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today* (2006) **115**: pp. 73-79.

[22] **Zevenhoven, R., Teir, S., Eloneva, S.**, Heat optimisation of a staged gas-solid mineral carbonation process for long-term CO2 storage. *Energy* (2008) **33**: pp. 362-370.

[23] **Reddy, K.J., Argyle, M.D., Viswatej, A.**. Capture and Mineralization of flue gas carbon dioxide. In *2nd Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Roma, Italy*. 2008.

[24] **Larachi, F., Daldoul, I., Beaudoin, G.**, Fixation of CO2 by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex -situ and in-si tu characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2010) **74**: pp. 3051-3075.

[25] **Fagerlund, J., Teir, S., Nduagu, E., Zevenhoven, R.**, Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurised gas/solid process. *Energy Procedia* (2009) **1**: pp. 4907-4914.

[26] **O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nielsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P., Turner, P.C.**. Carbon dioxide Sequestration by direct Mineral Carbonation: Results from Recent Studies and Current Status. (2001) Albany Research Center

[27] **Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Penner, L.R., Rush, H.**, Ex S itu Aqueous Mineral Carbonation. *Environ. Sci. Technol.* (2007) **41**: pp. 2587-2593.

[28] **Chen, Z.Y., O'Connor, W.K., Gerdemann, S.J.**, Chemi stry o f Aqueous Mineral Carbonation for Carbon Sequestration and Ex planation of Ex perimental Results. *Environmental Progress* (2006) **25**: pp. 161-166.

[29] **Park, A.H.A., Jahdav, R., Fan, L.S.**, CO2 Mineral Sequestr ation: Chemically Enhanced Aqueous Carbonation of Serpentine. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* (2003) **81**: pp. 885-890.

[30] **Krevor, S.C., Lackner, K.S.**, Enhancin g s erpentine dissolution kineti cs for miner al carbon diox ide sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control* (2011) **5**: pp. 1073-1080.

[31] **Krevor, S.C., Lackner, K.S.**, Enhancin g process kine tics for mineral carbon sequestration. *Energy Procedia* (2009) **1**: pp. 4867-4871.

[32] **Krevor, S., Lackner, K.S.**. Enhancin g the r eaction kine tics of the dissolution o f serpentine for mineral c arbon sequestration. In *2nd Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Roma, Italy*. 2008.

[33] **Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S.**, Experimental study of th e effect of or ganic ligands on diopside dissolution kinetics. *Chemical Geology* (2006) **235**: pp. 377-389.

[34] **Olsen, A.A., Rimstidt, J.D.**, Ox alate-promoted forste rite dissolution at low pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2008) **72**: pp. 1758-1766.

[35] **Prigiobbe, V., Mazzotti, M.**, Dissolution of olivine in the presence of oxalate, citrate, and CO2 at 90°C and 120°C. *Chemical Engineering Science* (2011) **66**: pp. 6544-6554.

[36] **Kakizawa, M., Yamasaki, A., Yanagisawa, Y.**, A new CO2 dispo sal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. *Energy* (2001) **26**: pp. 341-354.

[37] **Teir, S., Revitzer, H., Eloneva, S., Fogelholm, C.J., Zevenhoven, R.**, Dissolution of natural serpentine in mineral and organic acids. *Int. J. Miner. Process.* (2007) **83**: pp. 36-46.

[38] **Hänchen, M., Prigiobbe, V., Storti, G., Seward, T.M., Mazotti, M.**, Dissolution kinetics of foste ritic olivine at 90-150°C inc luding effect of the pre sence of CO2. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2006) **70**: pp. 4403-4416.

[39] **Kohlmann, J.**. Removal of CO2 f rom Flue Gases using Magnesium Silicates in F inland. (2001) Helsinki University of Technlology

[40] **Park, A.H.A., Fan, L.S.**, CO2 Mineral sequestr ation: Ph ysically activated di ssolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* (2004) **59**: pp. 5241-5247.

[41] **Park, A.H.A., Fan, L.S.**. Carbon diox ide sequestration using alkaline earth metal-containing minerals. (2005) US Patent No. 2005/0180910

[42] **McKelvy, M.J., Sharma, R., Chizmeshya, A.V.G., Carpenter, R.W., Streib, K.**, Magnesium Hydroxide Dehydroxylation: In Situ Nanoscale Observations of Lamellar Nucleation and Growth. *Chem. Mater* (2001) **13**: pp. 921-926.

[43] **Béarat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Sharma, R., Carpenter, R.W.**, Magnesium H ydroxide Deh ydroxylation/Carbonation Reaction Pr ocesses: I mplications for Carbon Dioxide Mineral Sequestration. *Journal of the American Ceramic Society* (2002) **85**: pp. 742-748.

[44] **McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Diefenbacher, J., Béarat, H., Wolf, G.**, Exploration of the Rol e of He at Activati on in Enhancin g Serpen tine Carbon Sequestration Reactions. *Environ. Sci. Technol.* (2004) **38**: pp. 6897-6903.

[45] **Béarat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Gormley, D., Nunez, R., Carpenter, R.W., Squires, K., Wolf, G.H.**, Carbon Sequestration via Aqueous Olivine Mineral Carbonation: Role of Passivating Layer Formation. *Environ. Sci. Technol.* (2006) **40**: pp. 4802-4808.

[46] **McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Squires, K., Carpenter, R.W., Béarat, H.**. A novel approach to mineral carbonation: Enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost. (2005) Arizona State University

[47] **Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J., Witkamp, G.J.**, Cost Evaluation of CO2 sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Conversion and Managment* (2007) **48**: pp. 1923-1935.

[48] **Huijgen, W., Ruijg, G.J., Witkamp, G.J., Commans, R.**. Aqueous Mineral Carbonation as a Possible CO2 Sequestration Process: Energetic efficiency and Costs. In *8th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Trondheim*. 2006.

[49] **Huijgen, W.J.J., Ruijg, G.J., Comans, R.N.J., Witkamp, G.J.**, Energy Consumption and Net CO2 Sequestration of aqueous Mineral Carbonation. *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006) **45**: pp. 9184-9194.

[50] **Levenspiel, O.**, Chemical Reaction Engineering - 3rd Edition, *John Wiley and Sons*. 1999.

[51] **Chizmeshya, A.V.G., McKelvy, M.J., Squires, K., Carpenter, R.W., Béarat, H.**. A novel approach to mineral carbonation: Enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost. (2007) Arizona State University

[52] **White, A.F., Brantley, S.L.**, Chemical weathering rates of silicate minerals. *Reviews in Mineralogy* (1995) **31**: .

[53] **Wogelius, R.A., Walther, J.V.**, Olivine dissolution at 25°C: Effects of pH, CO2, and organic acids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1991) **55**: pp. 943-954.

[54] **Pokrovsky, O.S., Schott, J.**, Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25°C and pH from 1 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2000) **64**: pp. 3313-3325.

[55] **Hänchen, M., Krevor, S., Mazzotti, M., Lackner, K.S.**, Validation of a population balance model for olivine dissolution. *Chemical Engineering Science* (2007) **62**: pp. 6412-6422.

[56] **Prigiobbe, V., Costa, G., Baciocchi, R., Hänchen, M., Mazotti, M.**. Experimental study on olivine dissolution kinetics. In *2nd Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Roma, Italy*. 2008.

[57] **Bales, R.C., Morgan, J.J.**, Dissolution kinetics of chrysotile at pH 7 to 10. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1985) **49**: pp. 2281-2288.

[58] **Liu, Y., Olsen, A.A., Rimstidt, J.D.**, Mechanism for the dissolution of olivine series minerals in acidic solutions. *American Mineralogist* (2006) **91**: pp. 455-458.

[59] **Prigiobbe, V.**. MINERAL CARBONATION FOR CO2 STORAGE. *ETH Zurich*. 2010.

[60] **Roustan, M.**, Transferts Gaz-Liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux, *Editions Tec & Doc*. 2003.

[61] **Hänchen, M., Prigiobbe, V., Baciocchi, R., Mazotti, M.**, Precipitation in the Mg-carbonate system-effects of temperature and CO pressure. *Chemical Engineering Science* (2008) **63**: pp. 1012-1028.

[62] **Augé, T.**. Caractérisation minéralogique des roches et minéraux pour la carbonatation ex-situ (projetCARMEX). Rapport en cours de finalisation.. (2012) BRGM

[63] **Napier-Munn, T., Centre, J.K.M.R.**, Mineral comminution circuits: their operation and optimisation, . 1996.

[64] **Gbor, P.K., Jia, C.Q.**, Critical evaluation of coupling particle size distribution with the shrinking core model. *Chemical Engineering Science* (2004) **59**: pp. 1979-1987.

[65] **Takeyama, N., Nakashima, K.**, Thermodynamics of Thermal Diffusion in Aqueous Ionic Solutions. *Journal of the Physical Society of Japan* (1983) **52**: pp. 2699-2705.

[66] **Van Essendelft, D.T., Schobert, H.H.**, Kinetics of the Acid Digestion of Serpentine with Concurrent Grinding. 1. Initial Investigations. *Ind. Eng. Chem. Res* (2009) **48**: pp. 2556-2565.

[67] **Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoisé, E., Gibert, B.**, Experimental Study of Carbon Sequestration Reactions Controlled by the Percolation of CO2-Rich Brine through Peridotites. *Environ. Sci. Technol* (2009) **43**: pp. 1226-1231.

[68] **D'Antonio, M.C., Mancilla, N., Wladimirsky, A., Palacios, D., González-Baró, A.C., Baran, E.J.**, Vibrational spectra of magnesium oxalates. *Vibrational Spectroscopy* (2010) **53**: pp. 218-221.

[69] **Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R.**, Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated pCO2. *Chemical Geology* (2011) **284**: pp. 193-209.

[70] **Kettler, R.M., Wesolowski, D.J., Palmer, D.A.**, Dissociation Constants of Oxalic Acid in Aqueous Sodium Chloride and Sodium Trifluoromethanesulfonate Media to 175 °C. *J. Chem. Eng. Data* (1998) **43**: pp. 337-350.

[71] **Martell, A.M., Smith, R.M.**, NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database, *Plenum Press.*. 2001.

[72] **Prapaipong, P., Shock, E.L., Koretsky, C.M.**, Metal-organic complexes in geochemical processes: temperature dependence of the standard thermodynamic properties of aqueous complexes between metal cations and dicarboxylate ligands. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (1999) **63**: pp. 2547-2577.

[73] . www.ctdp.org.

[74] **Krevor, S.C.**. Thesis: Mineral Carbon Dioxide Sequestration: Enhancing Process Kinetics and a Resource Base Assessment for Minerals Suitable for Use in Enhanced Carbonation Processes. *Columbia University*. 2009.

[75] **van der Lee, J.**. Reactive transport modelling with HYTEC. Users guide and tutorial. Users Guide Nr. LHM/RD/05/30. (2007) Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau, France

[76] Lichstein, B., Brescia, F.. Contribution from the Department of Chemistry of The City College of New York. In . . 1956. .

[77] **Barnum, D.W.**, Catechol complexes with silicon. *Inorg. Chem* (1970) **9**: pp. 1942-1943.

[78] **Russo-Mascioli, T.**. Thesis: Mannich Bases of Catechol: Their Synthesis and Complex Derivatives With Silicon (IV) and Aluminium (III). *University of Melbourne*. 2001.

Titre : Mécanismes et verrous de la carbonatation minérale du CO_2 en voie aqueuse

Résumé
La carbonatation minérale est une technique alternative de capture et stockage du CO_2 anthropique. L'abondance des matériaux carbonatables sur terre en fait une solution à fort potentiel. En particulier, la carbonatation directe en voie aqueuse a été présentée dans la littérature comme la voie la plus intéressante d'un point de vue énergétique pour la carbonatation minérale ex-situ, à la condition que les cinétiques naturellement lentes de dissolution des silicates magnésiens en phase aqueuse puissent être accélérées de plusieurs ordres de grandeur. Cette thèse étudie en détail les verrous et mécanismes de cette réaction en présence d'additifs organiques tels que l'oxalate, connus pour leur capacité à accélérer la dissolution des silicates magnésiens. Dans un premier temps, la carbonatation en voie aqueuse sans additif d'une olivine modèle est étudiée de manière à mettre en évidence la nature des phénomènes limitants. Ensuite le travail se concentre sur l'étude du rôle de l'additif oxalate à travers des essais spécifiques et une analyse fine de la phase solide. Il est démontré que pour différentes concentrations de suspension et sous 20 bar de CO_2, cet additif conduit à la formation de complexes aqueux stables du magnésium avec l'oxalate et à la précipitation de $MgC_2O_4,2H_2O$ (glushinskite), qui empêchent toute précipitation quantitative de magnésite. La simulation géochimique complète du système a été réalisée et a permis d'expliquer les résultats des essais par un mécanisme de dissolution à grain rétrécissant. L'extension de l'étude à un autre silicate (harzburgite) et à d'autres ligands organiques accélérateurs de la dissolution des silicates tels que le citrate et l'EDTA n'a pas non plus permis d'obtenir la formation quantitative de carbonate, à cause d'une forte complexation en phase aq ueuse du Mg extrait du minerai. Ces travaux remettent en doute la perspective de développement d'un procédé industrialisable de minéralisation du CO_2 en présence d'additifs organiques.

Mots–Clés : carbonatation minérale, silicates magnésiens, CO_2, simulation géochimique, oxalate

Title: Development of an Innovative Mineral carbonation Process for CO_2 Capture and Storage

Abstract
Mineral carbonation is an interesting option for mitigation of anthropogenic CO_2 emissions. Direct aqueous mineral carbonation has been presented by many as a promising strategy for ex-situ mineral carbonation, on the basis that organic additives such as oxalate increase the rate and extent of dissolution of magnesium silicates several folds. This thesis discusses and extends the current understanding of this process through geochemical modelling and detailed solid characterization. First, mineral carbonation is investigated in water alone, without additives, in order to understand and quantify the actual limitations of the process with specific magnesium silicate ores. Dissolution kinetics being critical with this process, the role of disodium oxalate as a dissolution accelerating agent is thoroughly examined with olivine, through dedicated experiments and comprehensive analysis of both solid and liquid phases. Under 20 bar of CO_2, and irrespective of the conditions used, it is found that the formation of strong oxalate-magnesium complexes in solution and precipitation of $MgC_2O_4,2H_2O$ (glushinskite) impede any chance of precipitating significant amounts of magnesium carbonate. Geochemical modelling permits successful simulation of the dissolution kinetics of magnesium silicate using a shrinking particle model. Other promising ligands from a dissolution perspective, namely citrate and EDTA, were also investigated. Contrary to oxalate, these do not form any solid by-products with magnesium, and yet they do not produce better carbonation results. The results and findings from this work cast strong doubts about the possibility of developing a viable direct aqueous mineral carbonation process using organic salts.

Keywords: mineral carbonation, magnesium silicate, CO_2, oxalate, geochemical modelling