Carboscories : carbonatation minérale en Nouvelle-Calédonie (rapport bibliographique)

Florent Bourgeois, Carine Julcour-Lebigue

▶ **To cite this version:**

Florent Bourgeois, Carine Julcour-Lebigue. Carboscories : carbonatation minérale en Nouvelle-Calédonie (rapport bibliographique). [Rapport de recherche] tome Nickel et Environnement, CNRT "Nickel et son environnement". 2015, 47 p. ird-02160829v1

HAL Id: ird-02160829

https://ird.hal.science/ird-02160829v1

Submitted on 20 Jun 2019 (v1), last revised 10 Oct 2021 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

CNRT "Nickel et son environnement"

Rapport scientifique

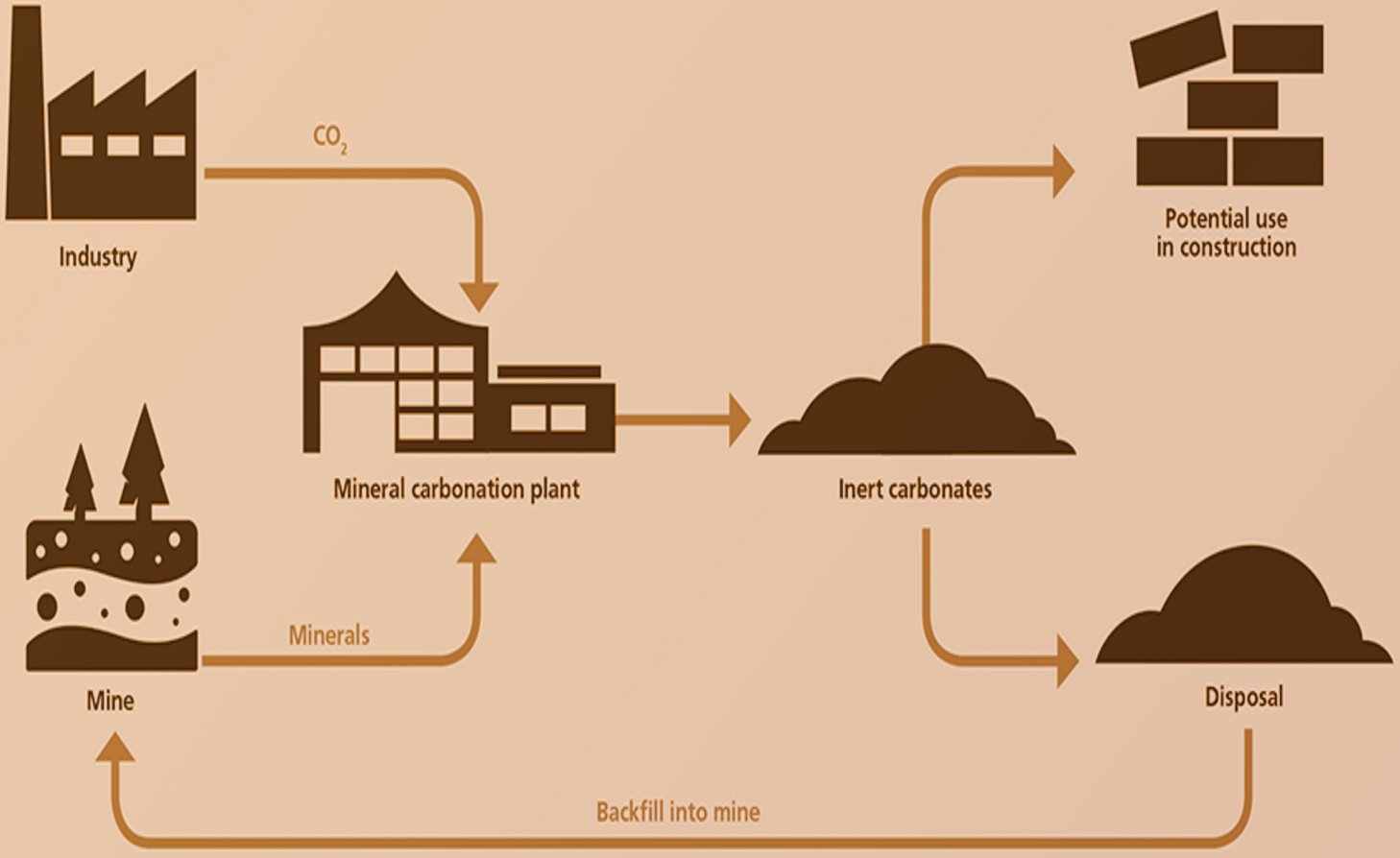
Edition 2015

CARBOSCORIES
Carbonatation minérale en Nouvelle-Calédonie

Rapport bibliographique

Tome Nickel et Technologie

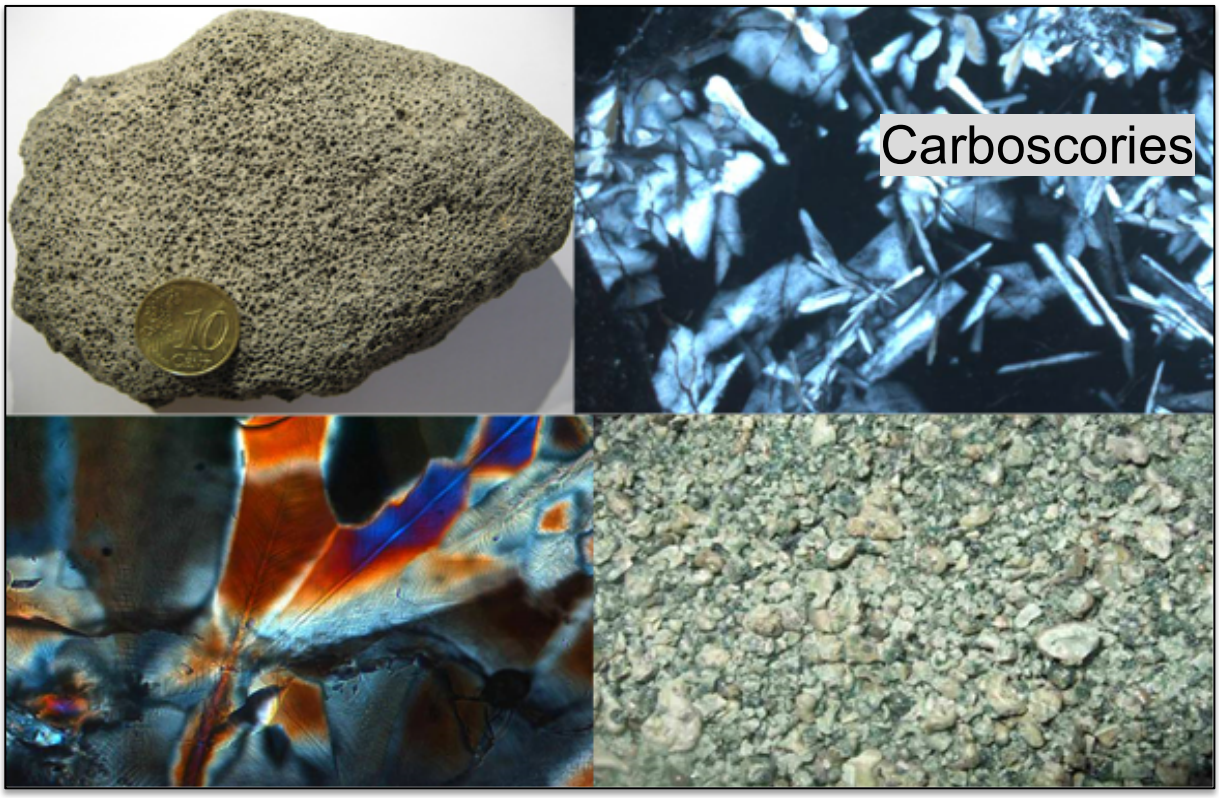
.



Rapport Scientifique 2015

CARBOSCORIES

RAPPORT BIBLIOGRAPHIQUE



Étude réalisée dans le cadre des programmes de recherche financées par le CNRT « Nickel & son environnement »

CNRT NICKEL & son environnement

Avril 2015

IMPMC

LABORATOIRE DE GÉNIE CHIMIQUE TOULOUSE • UMR 5503

Géosciences pour une Terre durable brgm

Programmation Scientifique 2013

Changement climatique
Atténuation

CARBOSCORIES

Dépot de scories de l'usine KNS

La carbonatation minérale ex-situ, accélérant un processus naturel thermodynamiquement favorable, est considérée comme une voie possible pour le piégeage du CO_2 émis par les installations industrielles. La situation insulaire de la Nouvelle-Calédonie, avec une proximité des flux de CO_2 émis et des ressources carbonatables, est favorable au développement d'une filière.

La carbonatation des résidus de pyrométallurgie, largement étudiée dans le monde au stade du laboratoire (notamment par plusieurs équipes d'universités américaines prestigieuses), n'a pas encore pu être menée à un stade pilote/pré-industriel, du fait notamment de verrous liés au procédé (faibles rendements de carbonatation liés à la passivation des surfaces réactives ; conditions opératoires contraignantes).

Le projet CARBOSCORIES s'inscrit dans la continuité du projet ANR/CARMEX (2009-2012) qui a permis des avancées significatives sur la carbonatation minérale ex-situ, avec notamment le développement, au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC), d'un procédé en mode « batch » couplant attrition et réaction de carbonatation (thèse B. Bonfils, 2012).

L'objectif de CARBOSCORIES concerne le transfert des acquis du nouveau procédé CARMEX aux scories de la SLN déjà caractérisées chimiquement et minéralogiquement dans le projet CARMEX et l'évaluation des potentialités de carbonatation des scories de KNS, seconde source de résidus industriels potentiellement carbonatables.

En effet, il existe une différence majeure entre les scories issues des deux procédés. Les scories SLN sont finement fractionnées (<5 mm) grâce à un passage de la scorie en fusion à la sortie du four devant un rideau d'eau de mer (trempe), alors que les scories KNS sont grossièrement concassées après refroidissement (plus lent) à la sortie du four. Les processus de cristallisation s'en trouvent modifiés, ce qui peut influer sur les potentialités de carbonatation.

Il est donc proposé dans le cadre du projet CARBOSCORIES de :

- de tester la démarche 'CARMEX' de carbonatation, valider la bonne réactivité des scories vis-à-vis du CO_2 et d'étudier en détail les sous-produits de réaction, finement divisés ;
- de réaliser des calculs bilanciels massiques et énergétiques de l'intégration du procédé aux installations industrielles à partir des paramètres opératoires principaux des sites, afin de quantifier l'efficacité de l'unité de carbonatation dans les deux environnements industriels ;
- de proposer aux industriels des perspectives opérationnelles en fonction du comportement à la carbonatation des deux types de scories. Des recommandations de préparation industrielle seront proposées le cas échéant.

Coordinateur scientifique
BRGM (FR)
http://www.brgm;fr
Dr Françoise BODENAN

Coordinateur scientifique local
IMPMC (FR & NC)
Dr Farid JUILLOT

Partenaires
LGC Toulouse (FR)

Déroulement
18 mois / 2014-2015

Financement CNRT
17,9 millions CFP / 150 000 EUROS

CNRT "Nickel et son environnement" .101 Promenade Roger Laroque
BP 18235 . 98 857 Nouméa, Nouvelle-Calédonie
Tél. (687) 28 68 72 . cnrt@cnrt.nc . www.cnrt.nc

« CARBOSCORIES »

Rapport bibliographique

Avril 2015

Auteurs

Florent BOURGEOIS (Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse)

Carine JULCOUR (CNRS-Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse)

REVISION DU DOCUMENT

Réf.	CSF…..			
Version	**Date**	**Rédacteur(s)**	**Qualité du rédacteur(s)**	**Révision pour CNRT**
V1	09/04/2015	F. Bourgeois, C. Julcour	BRGM	F. BAILLY CNRT

CITATION DU DOCUMENT

Mots clés : Carbonatation minérale, CO_2

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :
F. Bourgeois, C. Jelcour, (2015) – *Rapport bibliographique*. Programme « Carboscories ». CNRT « Nickel & son environnement. 43 pages.

SOMMAIRE

1. Introduction 9

2. Principes generaux de la carbonatation minerale 12

3. Carbonatation minerale in-situ 13

4. Carbonatation minerale ex-situ 14

4.1. Carbonatation minérale indirecte 15

4.2. Carbonatation minérale directe 19

4.3. Le procédé CARMEX 23

5. La valorisation des produits de mineralisation 25

6. Impact du procede de carbonatation minerale 27

7. Les demonstrateurs 30

8. Conclusion 36

9. Bibliographie 37

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Les différentes voies de carbonatation minérale (modifié d'après Sanna et coll., 2014, Fig. 9 p. 8073). 10

Figure 2. Dissolution de serpentine dans 0.5 M de citrate de sodium, 120°C, pCO2=20 bar (d'après Krevor et Lackner, 2001, Fig. 5 p. 1076) 16

Figure 3. Procédé de CMI par pH-swing proposée par Wang et Maroto-Valer (2011). .. 16

Figure 4. Schéma de principe du procédé de minéralisation proposé par l'équipe de Zevenhoven (extraite de Nduagu, 2012, Figure 21 p. 53). 18

Figure 5. Exemples de couches de passivation riches en silice formées à la surface de particules d'olivine pendant la réaction de carbonatation minérale directe en voie aqueuse. (Bodénan et coll., 2014). 21

Figure 6. Extrait de l'ACV réalisé sur le procédé d'attrition lixiviante développé dans le cadre du projet ANR CARMEX (Petiot et coll., 2012). 28

Figure 7. Diagramme du procédé Calera (Zaelke et coll., 2011, p. 19) 31

Figure 8. Schémas de principe du procédé Calera (http://www.arb.ca.gov/cc/etaac/meetings/102909pubmeet/mtgmaterials102909/basicsofcaleraprocess.pdf) 32

Figure 9. Schéma de concept du procédé Greenmag (mineralcarbonation.com) 35

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Analyse ACV de scenarios permettant d'évaluer les forces et faiblesses du proceed d'attrition lixiviante (Bodenan et coll., 2014) 29

LISTE DES ABREVIATIONS

CM	Carbonatation Minérale
CMD	Carbonatation Minérale Directe
CMI	Carbonatation Minérale Indirecte
CSC	Capture et Stockage du CO2

1. INTRODUCTION

Parallèlement au stockage géologique, un certain nombre de solutions alternatives à la mitigation du CO2 ont été proposées et étudiées, en particulier depuis le milieu des années 90. La carbonatation minérale (CM), qui consiste à convertir le CO2 gazeux en un carbonate minéral chimiquement inerte, a été identifiée comme une solution possible depuis deux décennies déjà (Seifritz, 1990 ; Lackner et coll., 1997). La CM accélère le processus de vieillissement naturel des silicates (Hilley et Porder, 2008), produit à sa sortie des carbonates et autres produits qui sont respectueux de l'environnement dans les conditions ambiantes, offrant ainsi des perspectives de stockage pérenne du CO2. Le développement de la CM reste cependant au stade de l'émergence, et est décrite comme une solution technologique adaptée aux petits et moyens émetteurs < 2.5 Mt CO2 (Sanna et coll., 2012), lorsque le stockage géologique n'est pas viable. Les clés de la viabilité de la MC résident dans l'efficacité du procédé (consommation énergétique et bilan CO2, vitesse de réaction), la gestion des matériaux (manutention, valorisation des produits) (Hitch et Dipple, 2012 ; Sanna et coll. 2014), et, comme pour toute la chaine de captage et stockage du CO2 (CSC), du prix du carbone. Les deux premiers critères contrôlent l'économie de tout procédé de CM, et doivent être au cœur des préoccupations des recherches et développements sur la CM.

Les principaux matériaux susceptibles d'être traités par CM sont les silicates, principalement les silicates magnésiens. Leur abondance à la surface de l'écorce terrestre fait que la CM est reconnue comme un moyen potentiel de piégeage du CO2 à grande échelle. L'acceptabilité de l'utilisation des sols et autres intérêts concurrentiels, la sécurité alimentaire, en particulier, ne semblent pas être un problème au déploiement de la CM compte tenu de la répartition quasi-universelle des minéraux carbonatables. Les déchets industriels porteurs de Mg (Fauth et coll., 2002), tels que les scories (Huijgen et coll., 2006), les boues rouges (Yadav et coll., 2010), les déchets miniers (Vodeli et coll., 2011 ; Assima et coll., 2013), les cendres volantes (Monte-Hernandez et coll., 2009) et saumures de dessalement (De Vito et coll., 2011) offrent également des opportunités immédiates pour la CM; Malheureusement, leur disponibilité est, sauf contextes particuliers comme avec certains déchets miniers, insuffisante pour permettre une réelle réduction des émissions du CO2, si bien que les minéraux carbonatables d'origine naturelle représentent la seule cible raisonnable pour le développement et le déploiement de la CM.

Longtemps cantonnés à la catégorie immature ou «niche», Burgess et coll. (2011) décrivent la CM comme le seul processus non biologique dont l'échelle peut permettre de traiter les quantités importantes de CO2 contenues dans les gaz de combustion ou directement dans l'atmosphère. La CM est maintenant acceptée comme une solution complémentaire à la geoséquestration pour l'atténuation des émissions de CO2.

Concernant la minéralisation ex-situ, des projets de démonstration à l'échelle pilote sont maintenant en cours de développement, avec des états de maturité différents, des approches différentes et des performances difficiles à apprécier à partir des informations disponibles au public, qui se résument essentiellement à des annonces dans les médias.

Comme tout ce qui a trait à la CSC, il est un fait que les développements, du laboratoire au pilote, sont rendus difficiles par le coût encore trop bas de la tonne de CO2 (autour de 10€). Il s'en suit que les développements en cours s'appuient sur la prévision, souhaitable à plus

d'un point de vue, que le marché du CO2 sera un jour au rendez-vous. Le coût des procédés de carbonatation minérale que l'on trouve dans la littérature sont extrêmement variables, de 50 à 200€ par tonne de CO2 capturée, et ne veulent pas dire grand-chose dans la mesure où ces valeurs sont estimées sur des procédés encore loin de l'échelle industrielle. A titre indicatif, le procédé CARMEX, qui est décrit plus bas dans cette analyse bibliographique, a fait l'objet d'une analyse technico-économique qui laisse penser qu'un tel procédé serait économiquement viable si la tonne de CO2 atteignait 70€, sans prendre en compte une quelconque valorisation des produits de réaction. La valeur de la tonne de CO2 est à la carbonatation minérale ce que le cours des métaux est à la métallurgie…

Depuis le premier état-de-l'art sur la CM publié par Herzog en 2002, plusieurs auteurs se sont succédés pour en produire une mise à jour régulière (Herzog, 2002 ; Huijgen et Comans, 2003; Huijgen et Comans, 2005; Sipilä et coll., 2008; Doucet, 2011 ; Bodor et coll., 2013 ; Sanna et coll., 2014). Le dernier état-de-l'art en date sur les technologies de carbonatation minérale est celui de Sanna et coll. (2014). Cet article de 34 pages résume les principes et les technologies actuelles de la CM. La Figure 1 donne une vision synthétique des voies de carbonatation minérale.

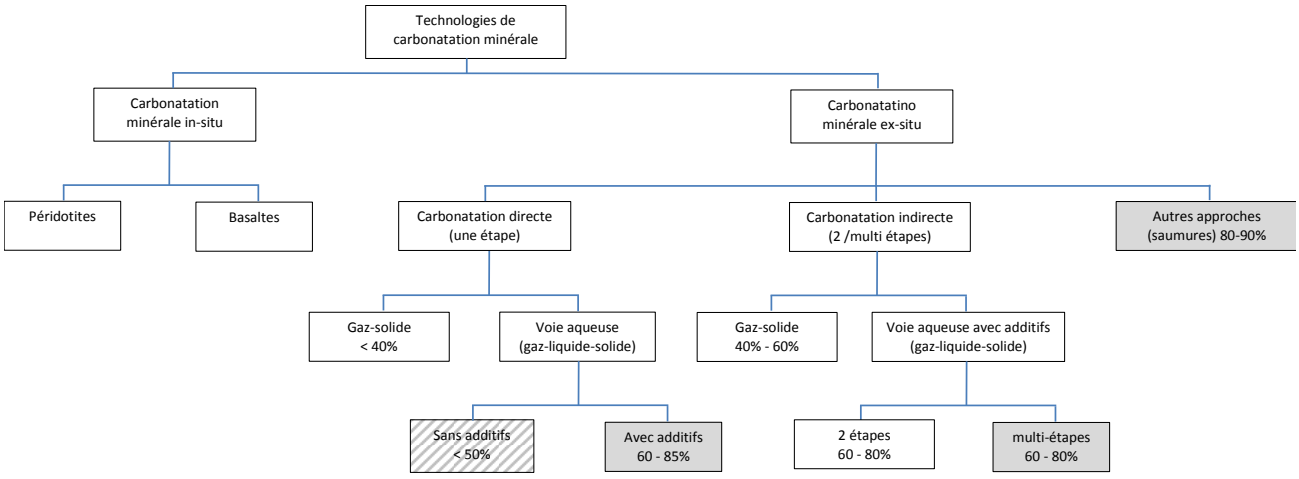


Figure 1. Les différentes voies de carbonatation minérale (modifié d'après Sanna et coll., 2014, Fig. 9 p. 8073).

Sanna et coll. (2014) indiquent le taux (%) de carbonatation obtenu avec les différentes voies de carbonatation minérale, et en gris les technologies qui, selon eux, sont les plus prometteuses. La solution technologique qui sous-tend le projet Carboscories est hâchurée et est exclue des options préconisées par Sanna et coll. Il s'avère que la solution technologique promue par le consortium Carboscories :

- est un concept original, né des travaux conduits dans le cadre du projet ANR CARMEX ;
- se distingue par la non nécessité de recourir à des additifs chimiques. Cette originalité est un atout du consortium Carboscories. Pour autant, la performance de la solution technologique retenue peut potentiellement être améliorée par l'utilisation d'additifs qui

jouent non pas sur la dissolution de la phase solide, mais sur la force ionique de la solution et la solubilité du CO2 ;

- a permis d'obtenir des taux de carbonatation allant de 60% à 90% avec plusieurs silicates magnésiens. Ce résultat n'était pas connu de Sanna et Coll., qui ont publié leur synthèse avant que le consortium Carboscories ne publie ses résultats (Julcour et coll., 2014).

Un facteur différenciant de la review de Sanna et al (2014) par rapport aux précédentes porte sur l'utilisation des sous-produits générés par la CM (Sanna et coll., 2012 ; Verduyn et coll, 2011), une des clés de la viabilité de la CM, à laquelle les chercheurs réfléchissent depuis ces dernières années. La partie qui suit propose un bref résumé sur la CM, et donne des informations sur certains projets de démonstration en cours. Suit une analyse plus personnalisée de la CM en voie aqueuse, sur laquelle porte les efforts du consortium du projet Carboscories.

2. PRINCIPES GENERAUX DE LA CARBONATATION MINERALE

La CM est une méthode sure et pérenne, non pas de stockage, mais bien d'élimination du CO2. La CM élimine les problèmes de monitoring sur le long terme et les questions de responsabilité qui nuisent au déploiement du stockage géologique. L'élimination du CO2 vient du fait que la CM modifie la molécule de CO2 pour la convertir en un minéral, suivant un procédé naturel que la R&D en CM tente d'accélérer pour le rendre viable dans le contexte économique actuel, significatif par rapport à l'échelle du changement climatique, réalisable technologiquement, et acceptable socialement. La CM ne doit pas non plus avoir un impact environnemental qui pourrait annuler son bienfait climatique, si bien que le développement de solutions de CM doit s'accompagner d'une analyse environnementale, qui concerne notamment la consommation d'eau et l'impact sur l'eau, la gestion des sous-produits, et la consommation d'énergie.

Les principales réactions de carbonatation minérale dépendent des matières premières utilisées, les principaux étant des silicates magnésiens, voire des silicates riches en Ca et Fe. L'abondance et l'universalité de ces matériaux sont un atout pour la CM. Les principales réactions citées dans la littérature incluent :

$$Mg_2SiO_{4\,(s)} + 2CO_{2\,(g)} + 2H_2O \rightarrow 2MgCO_{3\,(s)} + H_4SiO_{4\,(s)}$$

$$Mg_3Si_2O_5(OH)_{4\,(s)} + 3CO_{2\,(g)} + 2H_2O \rightarrow 3MgCO_{3\,(s)} + 2H_4SiO_{4\,(s)}$$

$$Fe_2SiO_{4\,(s)} + 2CO_{2\,(g)} + 2H_2O \rightarrow 2FeCO_{3\,(s)} + H_4SiO_{4\,(s)}$$

$$CaSiO_{3\,(s)} + CO_{2\,(g)} + 2H_2O \rightarrow CaCO_{3\,(s)} + H_4SiO_{4\,(s)}$$

Il s'agit de réactions exothermiques qui se déroulent dans le milieu naturel à des échelles de temps longues. Malheureusement, et là réside le défi de la CM, ces réactions sont naturellement très lentes et se déroulent sur des milliers d'années dans les conditions naturelles de pression partielle de CO2 et de température. Le défi de la CM est d'accélérer ce processus par plusieurs ordres de grandeurs. Ce défi fait l'objet de recherches et développements à des fins de mitigation des émissions de CO2 depuis le début des années 90, avec une intensification notable de l'activité depuis les années 2000.

3. CARBONATATION MINERALE IN-SITU

La carbonatation in-situ concerne deux cibles principales :

- les réservoirs naturels de péridotites ;
- les réservoirs naturels de basaltes, terrestres et océaniques.

Sanna et coll. (2014) indiquent qu'une tonne de péridotite, en place, permet de stocker 630 kg de CO2, par injection de CO2 à 90°C à une pression partielle (pCO2) de 100 bar. Par rapport au contexte du projet Carboscories, Kelemen, Matter et coll. (2008, 2009, 2011), dont on peut citer les co-auteurs français Marguerite Godard et Philippe Gouze du Département de Géosciences de l'université Montpellier 2, font état de l'existence de vastes quantités d'ophiolites (~6000 km2) en Nouvelle-Calédonie, dont une très grande proportion est constituée de péridotites. Dans la mesure où la minéralisation in-situ nécessite l'injection de quantités massives d'eau, on conçoit que le verrou de la carbonatation in-situ est l'accès à la roche (et à l'eau), qui est contrôlé par sa porosité. Pour la minéralisation in-situ des massifs dolomitiques, Kelemen et Matter (2008) indiquent qu'un projet de minéralisation in-situ comprendrait le forage du massif rocheux, la fracturation hydraulique du volume de roche pour créer la porosité nécessaire à l'injection, le pompage pour l'injection de fluides chauds pour le préchauffage du milieu à une température optimale de 185°C, puis l'injection de CO2 purifié à 25°C.

La minéralisation in-situ des basaltes est aussi dépendante de la porosité, et implique des réactions de dissolution et de précipitation qui ne sont pas bien comprises à ce jour. Le projet CarbFix, auquel contribue le CNRS / Université Paul Sabatier de Toulouse (France), a été initié en 2007 et est le principal démonstrateur dans ce domaine. Le projet inclut la capture et la séparation des fumées émises par la centrale géothermique de Hellisheidi en Islande, le transport sur 3 km d'un flux enrichi en CO2 (98% CO2, 2% H2S), l'injection du CO2 entièrement dissous dans l'eau à pression élevée à une profondeur entre 400 et 800 m, la surveillance et la vérification du stockage. Le projet CarbFix concerne l'injection de 2200 tonnes de CO2 par an. La carbonatation minérale étant facilitée par la dissolution du CO2 dans la phase aqueuse, CarbFix injecte le CO2 entièrement dissous dans l'eau à un débit de 0,07 kg/s. Le CO2 injecté est isotopiquement marqué au C14, offrant une méthode directe pour étudier les réactions géochimiques de minéralisation de CO2 et pour quantifier le CO2 réellement stocké. L'injection a débuté fin 2010, et le projet CarbFix est aujourd'hui en cours d'analyse de carottes pour comprendre et quantifier la carbonatation qui a résulté de l'injection.

4. CARBONATATION MINERALE EX-SITU

La carbonatation ex-situ est de loin l'objet principal des recherches et développements en CM. Progressivement, la classification (voir Figure 1) des voies de CM qui s'est imposée distingue la Carbonatation Minérale Directe (CMD) et la Carbonatation Minérale Indirecte (CMI).

La CMD rassemble des procédés dits « en une étape », où les étapes de lixiviation et de précipitation sont concomitantes et se déroulent dans l'enceinte d'un seul et même réacteur. Sanna et coll. (2014) caractérisent la CMD comme « the simplest approach », ce qui paraît bien réducteur dans la mesure où assurer la concomitance des étapes susmentionnées n'est pas chose simple, ces étapes nécessitant des conditions opératoires souvent antagonistes. Au sein de la CMD, on distingue les procédés en voie sèche, qui mettent en jeu des réactions gaz-solide, et les procédés en voie aqueuse, qui impliquent des suspensions et des réactions gaz-liquide-solide. Le procédé étudié par le consortium Carboscories s'inscrit dans les procédés de CMD en voie aqueuse.

La CMI réunit les procédés au sein desquels l'étape de lixiviation des matières premières, qui aboutissent à la formation d'oxydes ou d'hydroxydes de Mg/Ca, et l'étape de carbonatation impliquant les cations lixiviés et le CO2 ne sont pas concomitantes, mais bien séquentielles. Par rapport à la CMD, la CMI paraît plus complexe du point de vue des équipements mis en jeu et de leur séquençage, mais est a priori bien plus simple du point de vue de la maîtrise des réactions et mécanismes mis en jeu.

Quelles que soient les voies de CM, les facteurs qui conditionnent la performance des solutions développées sont :

- la nature des matières premières ;
- la consommation nette d'énergie, à laquelle peuvent contribuer de nombreux facteurs, comme les conditions de pression et température du procédé, le broyage mécanique utilisé pour obtenir une granulométrie adéquate (surface réactive) des matières premières, des prétraitements des matières premières visant à augmenter leur réactivité, la régénération d'additifs chimiques, etc. Si une température croissante diminue la dissolution du CO2 dans l'eau, elle augmente la cinétique de dissolution des roches. L'augmentation de la pression partielle de CO2 (pCO2) a un rôle favorable sur la solubilité et la spéciation du CO2 dans l'eau, aux températures adaptées à la CM ;
- l'utilisation d'additifs chimiques ;
- la consommation d'eau : le ratio des proportions solide-liquide (S/L) est un facteur d'efficacité important des procédés de CM en voie aqueuse ;
- le taux de conversion des matières premières en carbonates ;
- le temps de réaction, qui est conditionné par la cinétique des réactions limitantes. Pour la CMD en voie aqueuse, qui intéresse tout particulièrement le consortium Carboscories, l'étape limitante est la lixiviation, qui requiert la diffusion des cations hors de la phase solide. Cette étape est limitée par la faible acidité (concentration faible en protons) de la suspension, et freinée par la formation systématique de couches passivantes autour des

particules réactives, dont l'origine et les propriétés semblent très variables et dépendent de manière très sensible des matériaux et des conditions opératoires.

4.1. CARBONATATION MINERALE INDIRECTE

La Carbonatation Minérale Indirecte (CMI) regroupe les solutions technologiques qui utilisent plusieurs étapes de manière séquentielle. L'intérêt de la CMI est qu'elle offre la possibilité d'optimiser chacune des étapes séparément. Cela permet par exemple d'aller au terme de la dissolution des matière premières, mais aussi d'envisager de produire des carbonates purs en fin de procédé, les étapes précédentes ayant permis d'éliminer les autres phases et impuretés. A titre d'exemple, Munz et coll. (2009) ont montré qu'il est possible, à des pressions et températures bien contrôlées, de faire précipiter les carbonates et la silice séparément. La CMI repose sur une complexité technologique forte, qui implique plusieurs réacteurs et des changements de conditions opératoires, notamment de température et pH, le long du procédé. On retrouve parmi la CMI de nombreux procédés de pH-swing.

L'étape de dissolution fait généralement appel à des acides et bases fortes (HCl, H2SO4 et HNO3), qui, s'ils ne sont pas régénérés à des coûts énergétiques significatifs, sont consommés lors du procédé. En attaquant une serpentine avec de l'acide chlorhydrique HCl à 150°C, puis en neutralisant la solution à la chaux NaOH pour obtenir un pH de 8, Lin et coll. (2009) ont pu faire précipiter la silice dans un premier temps, puis le Mg dissous sous forme de $Mg(OH)_{2\,(s)}$ en remontant le pH à 11. L'étape de carbonatation qui s'en suit consiste à faire réagir le $Mg(OH)_{2\,(s)}$ avec du CO2 dans une suspension aqueuse :

$$Mg(OH)_{2\,(s)} + 4CO_{2\,(g)} \rightarrow MgCO_{3\,(s)} + H_2O$$

Ce type d'approche pour la CMI, en dépit de la maîtrise des produits qu'elle offre, nécessite une quantité importante d'additifs et une consommation énergétique rédhibitoire pour leur régénération.

Des acides organiques comme l'acide acétique par exemple (Teir et coll., 2007), donnant des pH faiblement acides, ou l'utilisation d'agents chélatants (citrate, oxalate ou EDTA) (Krevor et Lackner, 2009, 2011) dans des conditions d'acidité faible assurées par la dissolution du CO2, ont permis d'obtenir des taux et cinétiques de dissolution très élevés. Ces auteurs ne traitent pas dans leurs articles des questions de récupération du Mg, ni de la régénération des additifs, ce qui ne permet pas d'analyser la viabilité de ces options de CMI. Sanna et coll. (2014) ajoutent concernant ces travaux que les temps de dissolution obtenus (voir Figure 2), même dans le meilleur des cas, impliqueraient de très grandes installations pour être économiques. Notons que le consortium CARMEX a finalement fait la démonstration de la non-viabilité de la voie utilisant des agents chélatants (bonfils et coll., 2012).

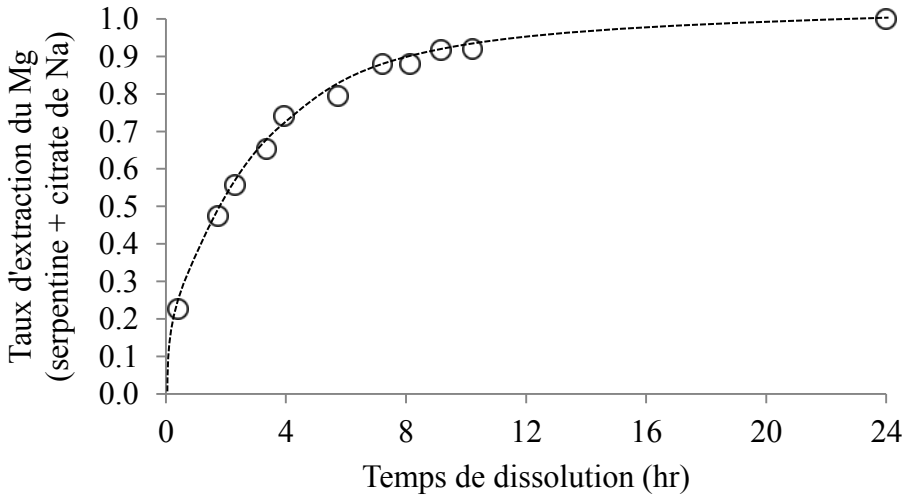


Figure 2. Dissolution de serpentine dans 0.5 M de citrate de sodium, 120°C, pCO2=20 bar (d'après Krevor et Lackner, 2001, Fig. 5 p. 1076)

Viennent ensuite des travaux qui intègrent la récupération et la réutilisation des additifs, comme ceux de Wang et Maroto-Valer (2011), qui utilisent un procédé de pH-swing avec des sels d'ammonium NH4HSO4. De nombreux schémas de procédés de CMI utilisant le principe du pH-swing ont été proposés dans la littérature. Le procédé de Wang et Maroto-Valer (2011) en est un exemple intéressant (Figure 3).

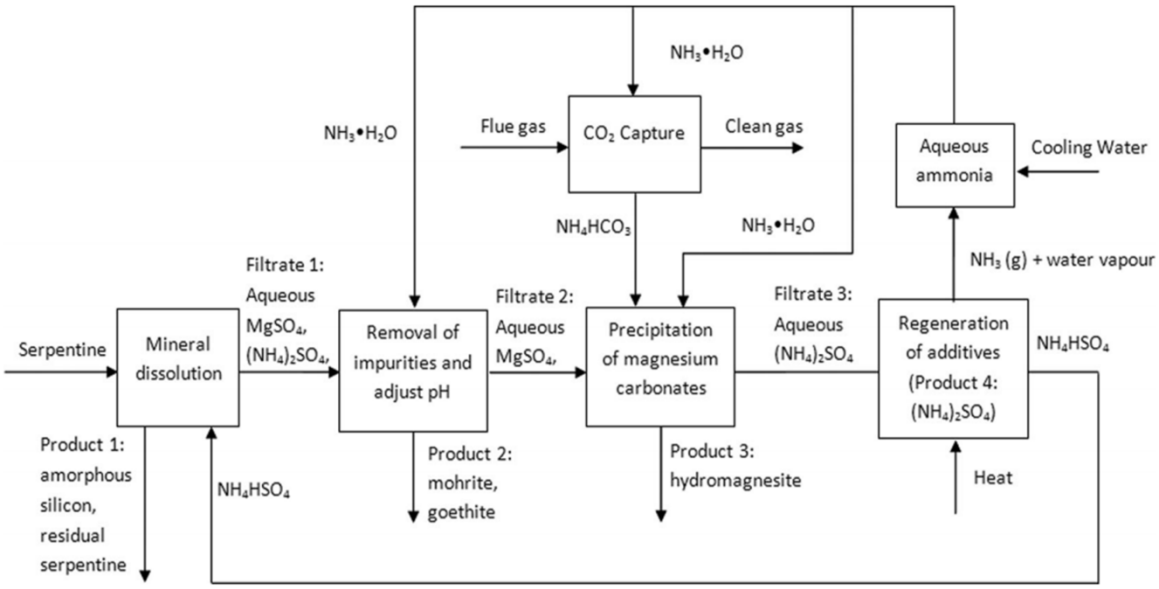


Figure 3. Procédé de CMI par pH-swing proposée par Wang et Maroto-Valer (2011).

On distingue bien dans ce schéma de procédé les étapes de dissolution de la serpentine par NH4HSO4, du pH-swing, de la carbonatation, et de la régénération de NH4HSO4. Wang et Maroto-Valer (2011) annoncent une dissolution de 90% à 100 °C en 2 heures, une efficacité de carbonatation de 95,9 % pour un ratio molaire Mg/NH4HCO3/NH3 de 1:4:2, et une régénération de 95% de NH4HSO4. La Figure 3 permet aussi d'apprécier la complexité de mise en œuvre d'un tel procédé de carbonatation minérale. On note qu'un tel procédé intègre l'étape de capture du CO2, a priori directement à partir des fumées diluées. Cela représente un avantage significatif. Au-delà de la complexité du procédé, un inconvénient de ce procédé est la grande quantité d'eau nécessaire à l'étape de régénération. Wang et Maroto-Valer annoncent une consommation de l'ordre de 50 à 60 t d'eau par tonne de CO2 séquestrée, à laquelle il faut associer une consommation d'énergie considérable pour l'étape d'évaporation. A ce jour, il semble qu'aucune solution séparative autre n'ait été identifiée pour rendre ce procédé viable économiquement. Ce procédé de CMI reste au demeurant particulièrement intéressant dans son concept, qui intègre toute la chaine de capture et de stockage par sa conception même.

De nombreuses autres solutions ont été proposées dans la même veine. Parmi les plus récentes, nous pouvons citer celle de l'équipe dirigée par Zevenhoven (E. Nduagu, 2012 ; Zevenhoven et coll., 2014). Dans ce procédé, Mg(OH)2 est produit à partir de silicates de Mg, puis, dans une seconde étape, est carbonaté dans un lit fluidisé sous pression. L'intérêt de cette approche est que la réaction gaz-solide de la seconde étape est intéressante en termes d'utilisation et de récupération. En particulier, l'exothermicité de la réaction de carbonatation de Mg(OH)2 est valorisée dans la première étape. Comme pour tous les procédés de carbonatation minérale, l'extraction du Mg est l'étape la plus consommatrice d'énergie et celle qui contrôle la conversion du procédé. Dans ce procédé, l'extraction de Mg est obtenue par réaction entre un minerai pulvérisé (olivine, serpentine) avec un sel de sulfate d'ammonium (NH4)2SO4 (s) à des températures allant de 270 à 600 °C. Selon les conditions utilisées, les auteurs ont obtenu un taux d'extraction du Mg entre 50 et 65% en 30 à 75 minutes, auxquelles il faut ajouter environ 45 minutes de temps de montée en température, à des températures entre 400 et 480°C. Les résultats ont été obtenus dans un réacteur rotatif dont le passage à l'échelle industrielle est envisageable. A priori, l'étape de carbonatation de ce procédé est envisagée non pas avec des fumées diluées, mais en aval d'une étape de captage du CO2.

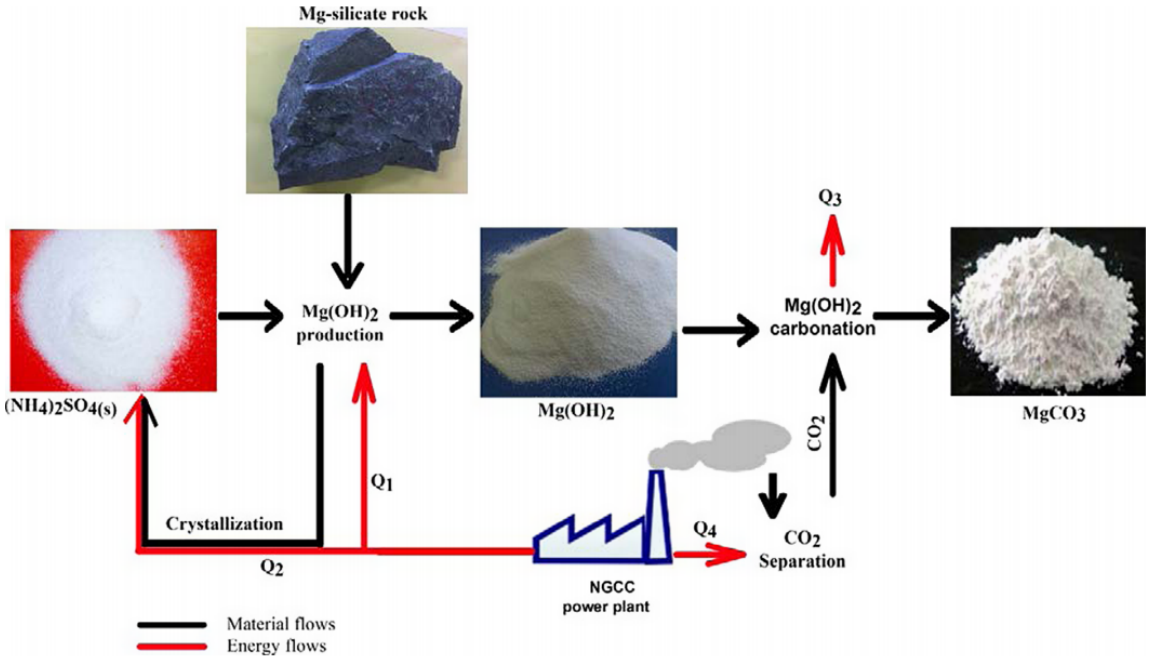


Figure 4. Schéma de principe du procédé de minéralisation proposé par l'équipe de Zevenhoven (extraite de Nduagu, 2012, Figure 21 p. 53).

Un autre procédé prometteur ayant fait l'objet de nombreux articles est le procédé "chilled ammonia", qui permet lui-aussi de décarbonater des fumées diluées à partir de suspensions de silicates magnésiens dans l'ammoniaque. Le procédé comprend trois étapes principales :

- la production d'une suspension de silicates magnésiens dans l'ammoniaque ;
- le spray de la suspension pour décarbonater les fumées diluées ;
- le passage de la suspension contenant le CO2 absorbé à travers un réacteur qui, sous des conditions contrôlées, favorise la formation de carbonates.

Le réactif (l'ammoniaque) est récupéré dans ce procédé.

En conclusion sur les procédés de CMI, on note qu'ils sont envisagés pour se positionner en sortie de centrales thermiques. Il est important de noter que les fumées émises étant diluées, puisqu'elles contiennent généralement entre 5 à 15% de CO2, les procédés de minéralisation sont très largement pensés pour se positionner après une étape de concentration du CO2 par une unité dite de captage. Quoiqu'il en soit, les procédé de CMI sont souvent complexes technologiquement, de véritables « usines à gaz », qui peuvent généralement s'intégrer énergétiquement aux centrales thermiques. Du fait de la séparation des étapes d'extraction des éléments à carbonater (Mg, Ca, Fe(II), etc) et de carbonatation de ces derniers, les procédés de CMI ouvrent la possibilité de traiter des fumées diluées, certains auteurs ayant même démontré cette possibilité expérimentalement, ce qui semble beaucoup plus difficile avec les procédés de CMD au sein desquels toutes les étapes sont concomitantes. Force est de reconnaitre que la CMI, parce qu'elle sépare les étapes réactionnelles, ouvre de nombreuses possibilités pour inventer des schémas de procédés.

La démonstration de leur faisabilité n'en demeure pas moins très difficile, et n'est souvent pas rapportée dans la littérature.

4.2. CARBONATATION MINERALE DIRECTE

Parmi les procédés de CMD, on distingue les procédés en voie sèche des procédés en voie aqueuse.

Si l'on exclut ici les travaux de l'équipe de Zevenhoven qui a appliqué la carbonatation gaz-solide à l'issue d'un procédé multi-étapes (impliquant la formation de Mg(OH)2, plus facilement carbonatable que le matériau d'origine, la serpentine), les cibles visées par le procédé en voie sèche ont été principalement des résidus miniers ou industriels : cendres volantes [Reddy et coll., 2008] ou chrysotile [Larachi et coll., 2010] par exemple. Outre la faible abondance de ces résidus, les cinétiques observées en phase gaz restent très lentes et nécessitent de travailler à des températures élevées (300°C-500°C), défavorables thermodynamiquement. L'ensemble de ces contraintes ont conduit la plupart des équipes de recherche à se tourner vers la carbonatation minérale aqueuse qui est reconnue comme la voie la plus viable. Notons cependant que l'étude de Larachi et coll. a mis en évidence le rôle promoteur joué par l'humidité sur la carbonatation gaz-solide : pour la chrysotile, on passe d'une conversion quasi-indétectable en atmosphère sèche à quelques pourcents sous 10% d'humidité, à 375°C et 0,6 atm de CO2.

A ce jour, la carbonatation minérale aqueuse a donc conduit aux résultats les plus prometteurs pour un large éventail de silicates naturels avec divers degrés de serpentinisation, ainsi que pour des déchets industriels. Les procédés les plus intéressants sur le plan technologique sont :

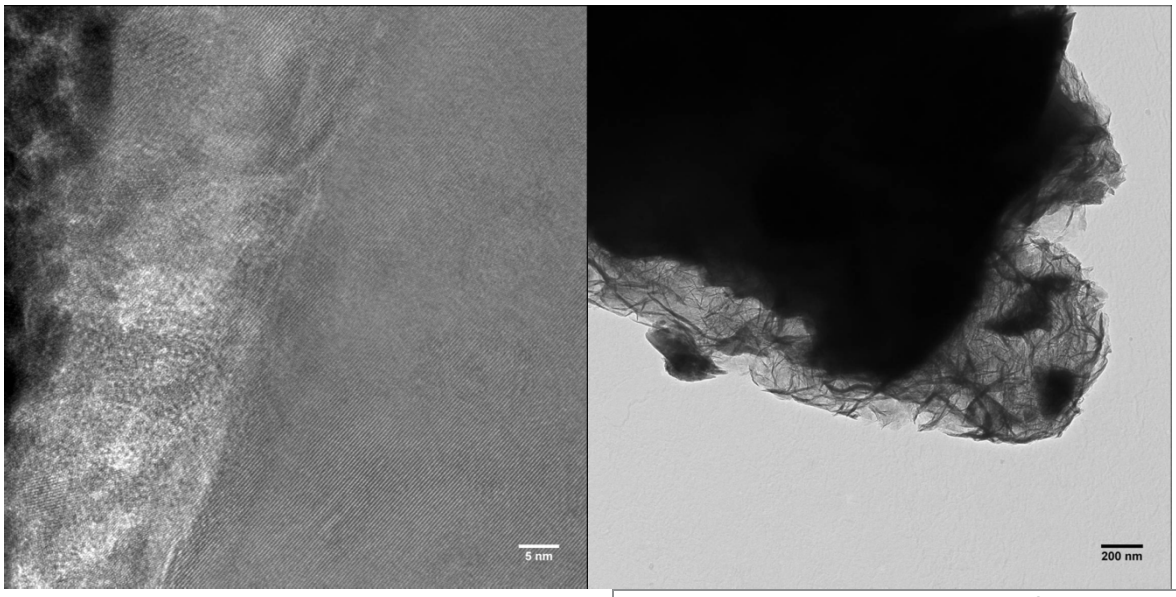
- le procédé de carbonatation minérale aqueuse directe, souvent désigné sous le nom de processus ARC (O'Connor et coll., 2001) car il a d'abord été proposé et développé par le Centre de recherche Albany, maintenant NETL-Albany, une branche du National Energy Technology Laboratory du DOE américain ;
- le procédé utilisant un acide faible (Ghoorah et coll., 2013).

Le processus ARC est reconnu comme donnant la meilleure performance globale pour la carbonatation minérale directe en voie aqueuse. O'Connor et coll. (2001) ont rapporté des rendements de conversion stœchiométrique allant jusqu'à 78% en 30 minutes pour des particules de serpentine thermiquement activées de quelques dizaines de microns.

Le processus ARC utilise une gamme de températures comprises entre 155 °C et 185 °C, et une pression de CO2 de 185 atm. Le gaz est du CO2 pur, considérant qu'il s'agirait du CO2 provenant d'un procédé de capture du CO2 placé en amont du procédé de carbonatation minérale, clairement vu comme un procédé de stockage du CO2. Le procédé utilise un mélange d'additifs devenu un standard dans le domaine, à savoir 1 M NaCl + 0,64 M NaHCO3, pour optimiser la solubilité du Mg, la concentration en HCO3- et le pH. Le procédé ARC utilise typiquement une concentration solide de 15% en masse. Au plan énergétique, le problème le plus important associé au processus ARC concerne le prétraitement thermique utilisé pour déshydrater des matériaux serpentinisés. Cette étape pénalise fortement le procédé puisque le matériau doit être chauffé à 600-650 °C. Les résultats obtenus montrent, comme prévu pour un processus régi par la surface réactionnelle, que la taille des particules

joue un rôle important à la fois sur la vitesse et le taux d'avancement de la réaction. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des particules inférieures à 37 µm, c.à.d. avec des valeurs de d50 de l'ordre de 2 à 10 µm (Penner et Coll., 2004). La finesse des particules, qui affecte la cinétique et l'avancement de la réaction, est aussi synonyme de consommation d'énergie de broyage.

Une équipe de l'Arizona State University (ASU) a étudié le processus ARC et revisité les effets des principales conditions opératoires proposées par l'ARC, avec comme objectifs principaux la réduction du besoin de prétraitement thermique du minerai et la compréhension des mécanismes réactionnels à l'échelle locale (McKelvy et coll., 2006; Chismeshya, McKelvy et coll., 2007; Béarat et coll., 2006). Il est intéressant d'apprécier que le défi d'accélérer le processus naturel d'altération des silicates, un processus d'échelle planétaire, nécessite d'étudier la complexité des mécanismes de réaction à l'échelle la plus locale. L'équipe ASU s'est concentrée sur la complexité des espèces en solution aqueuse et de leurs activités, et a pu ainsi identifier une performance optimale avec NaHC03 à 2,5 M. Ils ont confirmé que l'augmentation de la pression de CO2 donne un rendement de carbonatation supérieur à une température optimale de 185 °C. Leur contribution la plus importante réside a priori dans l'analyse des phénomènes locaux qui ont lieu à la surface des serpentines lors de la dissolution et de la carbonatation. Dans le contexte de la carbonatation minérale directe en voie aqueuse, il est juste de dire qu'ils ont découvert et documenté la formation de couches de passivation riches en silice amorphe sur la surface de l'olivine pendant l'étape de lixiviation. La formation de couches dites de protection à la surface de silicates par altération naturelle dans des conditions oxydantes est cependant connue depuis longtemps (Velbel, 1993). Pourtant, les mécanismes de formation des couches de silice amorphe (Hellman et coll., 2012; Daval et coll., 2011), tout comme leurs propriétés de transport (Daval et coll., 2013) font l'objet d'une certaine controverse. Quoi qu'il en soit, ces couches apparaissent systématiquement, mais sous une grande variété de formes, certaines ne font que quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur et constituent une véritable barrière de diffusion, parfois totalement imperméable (Andreani et coll., 2009; Daval et coll., 2011), tandis que d'autres sont plus épaisses et inégales à la surface des particules, donc plus perméables. La nature de la couche de passivation dépend de nombreux facteurs, y compris la structure et la composition chimique des particules du substrat (Schott et coll., 1983), la densité de la phase minérale qui constitue la couche de passivation et la température de carbonatation. La Figure 5 obtenue à partir de nos travaux (Bodénan et coll., 2014) illustre cette complexité, en montrant les produits de réaction obtenus à partir de particules d'olivine de moins de 100 µm, carbonatées dans de l'eau sans additif, à 120°C et à 180°C.



(a) image MET d'une section de particule d'olivine après 24 h de réaction à 120°C (concentration solide de la suspension: 3 g.L-1; PCO2: 20 bar): (A) olivine n'ayant pas réagi, (B) couche d'oxyde de fer et de silice, (C) traces d'or de la surface du dépôt pour la découpe de la lame mince par FIB. Indicateur d'échelle = 5 nm	(b) image TEM de la surface d'une particule d'olivine après 95 h de réaction à 180°C (concentration solide de la suspension: 90 g.L-1; PCO2: 20 bar): (A) olivine n'ayant pas réagi, (B) couche de phyllosilicate magnésien. Indicateur d'échelle = 200 nm.

Figure 5. Exemples de couches de passivation riches en silice formées à la surface de particules d'olivine pendant la réaction de carbonatation minérale directe en voie aqueuse. (Bodénan et coll., 2014).

Toutes choses étant égales par ailleurs, la modification de la température de 120°C à 180°C pour le même matériau fait passer la couche formée d'une couche de silice riche en oxyde de fer et silice de 20-30 nm d'épaisseur, totalement étanche, à une couche d'épaisseur micrométrique de phyllosilicate magnésien s'apparentant à du talc. Aucune formation de carbonates n'a pu être mesurée avec la couche de passivation nanométrique, tandis qu'un rendement de carbonatation de quelques pourcents a été obtenu en 24 h avec la couche micrométrique, peut-être moins imperméable et / ou moins uniformément répartie à la surface des particules d'olivine.

Comme mentionné précédemment, les mécanismes géochimiques qui conduisent à la formation de ces couches de passivation sont complexes et mal compris, si bien que du point de vue de la conception de procédés, le développement d'un procédé basé sur le contrôle de la chimie en solution aqueuse semble presque insurmontable. En effet, la réalisation du fait que des couches de passivation très différentes peuvent se former à partir d'un seul et même matériau, alors qu'on attend d'un procédé de carbonatation minérale ex-situ qu'il soit capable de fonctionner avec une grande palette de matériaux, jette de sérieux

doutes sur la possibilité de développer des solutions technologiques basées sur une maîtrise de la chimie en solution.

Cette difficulté a conduit le consortium CARMEX à attaquer le problème sous un angle différent, en s'éloignant de l'idée d'adapter la chimie du procédé au minerai. Il est également important de noter que les solutions chimiques nécessitent souvent la consommation d'additifs, qui ne sont pas toujours recyclables et ajoutent généralement un coût supplémentaire et un impact potentiel sur l'environnement.

Sur la base de leurs résultats expérimentaux, McKelvy et coll. (2004) ont interprété que la couche siliceuse grandirait en épaisseur jusqu'à se fracturer, invoquant des contraintes différentielles à l'interface entre la couche siliceuse et la particule (McKelvy et coll., 2004). De l'observation de ce phénomène, qu'ils ont jugé favorable pour le traitement, ils ont délibérément tenté d'exfolier la couche de passivation. Leur mise en œuvre a consisté à (i) appliquer une sonication aux particules pour améliorer la cinétique de la réaction de carbonatation, ce procédé étant connu pour exfolier des matériaux stratifiés (Nicolosi et coll., 2013), et (ii) ajouter des particules de quartz de la même taille que les particules d'olivine pour promouvoir l'abrasion physique de la couche de passivation.

L'approche de traitement par ultrasons, pour lesquelles l'équipe de l'ASU a conçu un système à 20 kHz et 1500 Watt dédié, permettant le contrôle de la température et la pression, n'a pas conduit à une amélioration significative de la performance de carbonatation. La lecture de leur rapport final (Chizmeshya et coll., 2007) révèle qu'ils n'ont pas réalisé la sonication et la carbonatation simultanément, et l'on peut se demander si la mise en œuvre de façon concomitante de la carbonatation et de la sonication donnerait un résultat différent. Cette idée est à l'étude actuellement au Laboratoire de Génie Chimique.

L'ajout de particules abrasives a quant à lui donné des résultats plus probants. Chizmeshya et coll. (2007) ont réalisé leurs expériences d'exfoliation mécanique dans un réacteur agité de 100 mL, ce qui est 20 fois plus petit que le réacteur de 2 litres utilisé par l'ARC dans leur travail pionnier, avec une vitesse d'agitation de 1500 rpm. Les tests d'exfoliation ont été réalisés avec une olivine synthétique. Chaque test utilisait 10 g de solides, dont 0 à 80% de la masse était constituée de particules abrasives de silice. Des tests ont été réalisés à 185 °C et 150 bar de CO2 avec la solution de l'ARC 1 M de NaCl + 0,64 M de NaHCO3. Après 1 heure avec 60% en poids de particules abrasives, le taux de conversion est passé de 70% sans abrasion à 84% avec. Au-delà de 60% en poids de particules de silice abrasives, le taux de carbonatation diminue. La baisse d'efficacité de l'agent exfoliant de la silice a été interprétée par l'équipe de l'ASU comme le résultat d'une auto-abrasion de la silice. Ils ont également confirmé que cette exfoliation était efficace sur une large plage de température et de pression. Ils ont conclu que l'efficacité de l'exfoliation doit être contrôlée par la maîtrise des conditions d'écoulement, ce qui les a conduit à faire la déclaration suivante : « Collectively, our results suggest that a reaction process that offers the potential to better enhance feedstock abrasion, such as fluidized-bed approach, may lead to significant further improvements in carbonation reactivity».

Cette déclaration est peut-être liée aux recherches concomitantes de Park et Fan (Park et coll., 2003; Park et Fan, 2004; Park, 2005), qui utilisaient un lit fluidisé à haute pression et haute température, au lieu d'une cuve agitée, pour le développement de leur processus de carbonatation minérale par pH-swing. Avec l'objectif d'éliminer la limitation diffusionnelle due à la couche de silice, dont ils avaient indiqué l'effet dans leurs travaux de 2003 (Park et coll., 2003), ils ont testé des traitements par ultrasons, des traitements acoustiques et de broyage.

Il est important de souligner que le pH-swing est un processus en deux étapes, contrairement à la carbonatation directe en voie aqueuse. Contrairement à l'équipe de l'ASU, Fan et Park n'ont pas réalisé d'expériences où les processus d'exfoliation et de minéralisation étaient concomitants. Ils ont utilisé différents corps broyants dans un autre réacteur à lit fluidisé fonctionnant dans les conditions de l'étape de dissolution du procédé pH-swing. Cela leur a permis d'utiliser du dioxyde de sirconium ZrO2 comme corps broyant, matériau qui ne résiste pas dans les conditions de la carbonatation minérale directe en voie aqueuse. En effet, les propriétés de la zircone tétragonale, une céramique polycristalline, se dégradent rapidement quand le matériau est exposé à la vapeur d'eau autour de 200°C. Ils ont effectué des tests avec des particules de serpentine inférieures à 75 µm, avec une taille moyenne de 37 µm. Ils sont arrivés à la conclusion que des billes de verre étaient les plus efficaces pour rafraîchir les surfaces passivées de la serpentine et que l'effet combiné du broyage et de la lixiviation du Mg entraînait une dissolution rapide de la serpentine. Park et Fan ont finalement déposé un brevet pour leur procédé de pH-swing (Park et Fan, 2005) qui stipule, en référence à l'exfoliation dans l'article de brevet (0033) que "the physical interaction between grinding media and mineral particles will substantially continuously remove the diffusion resistant silica layer on the mineral particles and result in the further dissolution of the mineral. Preferably, the internal grinding media particles are both larger and harder than the mineral particles." Le même article inclut le procédé développé par l'ASU en ajoutant que "A continuously stirred tank reactor can also be used for the dissolution step of the process".

La légitimité de leurs revendications par rapport à l'efficacité du système mis en œuvre pour le rafraîchissement des surfaces passivées soulève des questions. En effet, Park et Fan (2004) ont utilisé des billes de broyage de 2 à 5 mm avec des particules de serpentine de moins de 75 µm, ce qui est un choix questionnable du point de vue de l'efficacité de l'attrition. Les équipes de l'ARC et de l'ASU n'ont pas suivi le même raisonnement, puisqu'ils utilisaient des particules abrasives de même taille que les particules de minerai. Par rapport aux travaux de l'ARC, Park et Fan (2004) ont fait valoir que le gain de performance obtenu par l'ARC était tout simplement dû à la réduction de la taille des particules, créant ainsi de nouvelles surfaces non passivées par fragmentation des particules réactives, alors que leur solution visait bien l'attrition des surfaces passivées. On peut cependant s'interroger sur la validité de leur critique vis-à-vis du choix des conditions d'abrasion par l'ASU. En effet, il n'est pas possible de vérifier si les conditions utilisées par l'ASU favorisaient plus la rupture des particules que l'attrition de leur surface ; cependant, leurs conditions de fonctionnement ne sont pas incompatibles avec la concomitante de l'exfoliation et de la minéralisation. Le fait que les essais de l'ARC / ASU aient conduit à des particules de 2 µm dans le produit final (Penner et coll., 2003) est sans doute, partiellement au-moins, dû à la concomitance de l'exfoliation et de la minéralisation dans leurs essais, ce que Park et Fan ne pouvaient pas réaliser dans leur procédé de pH-swing. Le bien-fondé technologique de la solution en lit fluidisé de Park et Fan est également difficile à évaluer, si l'on considère les volumes de matériaux à traiter.

4.3. LE PROCEDE CARMEX

Il existe donc des preuves dans la littérature existante que l'exfoliation mécanique des couches de passivation est une option qui, en cas de succès, confèrerait à la carbonatation minérale la robustesse adaptée à la variabilité du type de minerai et des conditions d'exploitation. Notre analyse critique de la littérature nous a conduit à penser que les

résultats de l'ASU ont été limités du fait qu'ils n'ont pas mis en œuvre le procédé couplé d'exfoliation / minéralisation dans un environnement efficace pour ce qui concerne l'exfoliation mécanique. Nos travaux, dans le cadre de la thèse de doctorat de B. Bonfils (2012) et des travaux qui ont suivi (Bodenan et coll., 2014 ; Julcour et al., 2014) ont permis d'obtenir d'excellents rendements de carbonatation en conduisant le procédé de carbonatation minérale directement à l'intérieur d'un véritable environnement d'attrition, à savoir dans l'enceinte d'un broyeur à billes agitées. Nous parlons ici d'un procédé hybride d'attrition lixiviante (Julcour et coll., 2014). Avec le procédé, la lixiviation du minerai s'effectue directement à l'intérieur d'un broyeur, qui permet l'élimination continue de couches de passivation formées par la lixiviation. Les auteurs sont d'avis que la valeur d'un tel procédé s'étend au-delà du seul procédé de carbonatation minérale, et qu'il pourrait trouver des applications dans les traitements hydrométallurgiques des minerais, en particulier avec les minerais polymétalliques sulfurés. Julcour et coll. (2014) présentent dans le détail les résultats qui ont été obtenus en couplant l'attrition et la lixiviation pour la carbonatation minérale dans l'enceinte d'un broyeur à billes agitées.

L'idée d'utiliser un broyeur à billes agitées comme réacteur pour l'attrition lixiviante, notamment dans le contexte de la carbonatation minérale en voie aqueuse, paraît pertinente à de nombreux égards. Parmi eux, nous retenons (Jankovic et coll., 2003; Johnson, 2006; Rule et de Waal, 2011) :

- l'existence de nombreux modèles commerciaux de broyeurs à billes agitées, et leur acceptation par l'industrie minière ;
- la possibilité démontrée de changement d'échelle des résultats expérimentaux, depuis une échelle de quelques litres jusqu'à l'échelle industrielle, par le biais de la vitesse en bout de pale et du « grinding media stress intensity » ;
- la maturité technologique pour des opérations continues, traitant des tonnages de 20 m3.h-1 pour les grosses unités et de fortes concentrations en solides (40 wt% et plus);
- une efficacité énergétique pour l'attrition de particules de moins de 100 µm en général, mais avec une possibilité de traiter des particules plus grenues, de l'ordre de 2 mm ;
- la possibilité d'utiliser des billes de broyage naturelles à bas coût (silice), voire la possibilité d'opérer en mode de broyage autogène ;
- l'adaptabilité des modèles existants aux pressions et températures nécessaires à la carbonatation minérale en voie aqueuse, par un choix adéquat de matériaux de construction, ainsi que la possibilité d'injection et de dispersion continues de gaz.

Compte tenu de la capacité des broyeurs à billes agitées à traiter de forts débits dans les procédés miniers, le procédé d'attrition lixiviante développé au LGC ouvre de réelles perspectives pour le développement d'une solution robuste à grande échelle pour la carbonatation minérale aqueuse directe.

Un point intéressant à noter est la possibilité d'utiliser de l'eau de mer dans les procédés de carbonatation minérale en voie aqueuse. Verduyn et coll. (2011) indiquent que l'utilisation de l'eau de mer accélère la cinétique de dissolution de la serpentine et, par voie de conséquence, celle de la précipitation. Ce résultat est sans doute à rapprocher de l'effet du cocktail d'additifs NaCl/NaHCO3 préconisé par l'ARC. Toutefois, Verduyn et coll. (2011) notent que l'utilisation d'eau de mer requiert une attention particulière quant au choix des matériaux utilisés.

5. LA VALORISATION DES PRODUITS DE MINERALISATION

Verduyn et coll. (2011) soutiennent l'idée que l'ensemble de la chaîne technologique associée à la carbonatation minérale doit impérativement être prise en compte pour quantifier la valeur des solutions technologiques proposées et notamment éviter les émissions supplémentaires de CO2 et minimiser les coûts. Les frontières du système doivent donc intégrer les étapes amont (extraction minière, transport) et aval (valorisation des produits et gestion des rejets). Il est intéressant de noter qu'ils soulignent dans leur conclusion, sans pour autant avoir développé le point dans leur publication, que le procédé de carbonatation minérale doit absolument être simplifié. Ce point, qui n'est a priori souligné nulle part ailleurs, nous semble essentiel, et en parfaite adéquation avec les raisonnements qui ont conduit le consortium CARMEX au procédé d'attrition lixiviante. Le développement industriel de procédés multi-étapes discutés précédemment dans la cadre de la CMI ne répond pas à cette stratégie de développement d'un procédé de carbonatation minérale simple, qui nous semble s'imposer de par l'ampleur des débits et la variabilité des matériaux à traiter.

Dans l'optique de valorisation des produits de la carbonatation minérale, Verduyn et coll. se sont penchés sur les différentes formes que peuvent prendre les produits des procédés de carbonatation minérale, arrivant à la conclusion générale que les produits de la carbonatation minérale, sous toutes leurs formes, sont valorisables. Suivant les solutions technologiques adoptées, Verduyn et coll. (2011) identifient, dans une vision simplificatrice, trois familles de produits issus du procédé de carbonatation minérale en voie aqueuse, suivant que les précipités sont séparés ou non en fin de procédé, et suivant que les conditions de précipitation de la magnésite sont atteintes ou non :

- MgCO3(s) et SiO2 (s)
- suspension de MgCO3(s) et SiO2 (s)
- suspension de SiO2 (s) et Mg(HCO3)2 dissous

Parmi les solutions de valorisation des produits de la carbonatation minérale, ils identifient notamment :

- la création de nouvelles surfaces terrestres gagnées sur la mer à partir des précipités solides ou en suspension, comme cela se pratique avec des suspensions de sable ;
- l'utilisation comme fillers dans les matériaux de construction (béton, bitumes routiers).

Sanna et coll. (2014) font une analyse bibliographique plus poussée des formes de valorisation qui ont été envisagées dans la littérature. Ils indiquent que les procédés multi-étapes permettent, par principe, d'envisager la séparation des produits de réaction, ainsi qu'un contrôle de la morphologie des particules précipitées. Il est ainsi possible de produire des concentrés de carbonates de Ca/Mg, des hydroxydes de fer, ainsi que de la silice à des taux de pureté élevés par contrôle strict du pH dans les procédés de pH-swing. Il est possible après extraction des cations d'envisager par exemple la production de silice amorphe ultrafine de grande pureté. Toutefois, il faut reconnaitre que les marchés à haute

valeur ajoutée de la chimie nécessitent des produits de très haute pureté qu'il est difficile d'obtenir sans recourir à des étapes supplémentaires de purification.

Sanna et coll. (2014) divisent les produits de réaction en deux catégories, selon les volumes produits et les caractéristiques physico-chimiques (finesse et taux d'impuretés). Ils indiquent que le secteur de la construction est un débouché naturel pour les produits silicatés et carbonatés, tandis que les oxydes de fer sont destinés plus logiquement à la métallurgie. En plus des applications à fort volume déjà identifiées par Verduyn et coll., ils indiquent que certains produits de carbonatation, à condition d'avoir un taux d'impuretés faible, peuvent servir de tampon contre l'acidification des sols. Le consortium CARMEX a aussi identifié l'utilisation des produits de réaction dans le secteur de la construction, même s'il n'existe pas de bibliographie sur le sujet, comme le révèle indirectement la review de Sanna et coll. (2014) qui ne cite aucun article en ce sens. Le procédé CARMEX aboutit, comme on l'a vu, à un mélange de particules de taille micrométriques qui contiennent de la silice (aux formes variées), de la magnésite et des résidus des particules initiales. Le mélange en question est complexe, et la séparation de ses constituants est vraisemblablement difficile à mettre en œuvre. L'idée ici serait de valoriser le mélange en tant que tel, sans séparation, par exemple sous la forme de ciments magnésiens. De tels développements s'inscrivent dans la démarche de production de ciments à faible empreinte carbone. Un travail de R&D est nécessaire pour développer et tester les formes de matériaux de construction sous lesquelles les produits de réaction du procédé de carbonatation minérale en voie aqueuse pourraient être valorisés. Le consortium CARMEX bénéficie de l'appui de spécialistes en matériaux cimentaires pour explorer ces pistes, mais des études spécifiques doivent être menées pour cela en marge du développement du procédé de carbonatation.

Le procédé Calera, discuté plus bas dans la section sur les démonstrateurs, a été spécifiquement pensé pour la production de sources alternatives de matériaux cimentaires et de granulats. Des travaux de recherche ont été réalisés sur les propriétés des produits de réactions de la carbonatation minérale pour la fabrication de ciment. Pour autant, il ne parait pas possible de trouver des articles scientifiques sur l'adéquation entre les produits de Calera et la fabrication de ciment. On peut lire sur le site de Calera que le CaCO3 formé est un polymorphe du carbonate de Ca du type vaterite, stable lorsque stocké en l'absence d'humidité. Ce dimorphe de la calcite se transforme spontanément après hydratation en aragonite par cémentation.

Il existe des applications pour des produits à forte pureté, mais elles concernent des quantités faibles. Même si Sanna et coll. (2014) passent en revue des débouchés possibles pour des carbonates à très haute pureté, voire à forme contrôlée, dans l'industrie des encres par exemple, il est difficilement envisageable que ce type de débouché, qui concerne des quantités faibles de produits, puissent servir de levier au développement de procédés de carbonatation minérale. Seuls les marchés associés à la construction et au remblai minier s'appuient sur de vastes quantités de matériaux, et sont donc susceptibles de pouvoir absorber les produits de la carbonatation minérale.

6. IMPACT DU PROCEDE DE CARBONATATION MINERALE

Aucune publication à ce jour ne semble proposer d'analyse de cycle de vie (ACV) propres aux procédés de carbonatation minérale. Dans le cadre du projet ANR CARMEX, une ACV du procédé de carbonatation minérale a été réalisée (Rapport BioIS, 2012), basée sur des résultats de la littérature et d'essais à l'échelle du laboratoire, notamment pour ce qui concerne le procédé CARMEX. Certains de ces résultats ont été publiés par le consortium CARMEX (Bodénan et coll., 2014).

L'ACV réalisée s'appliquait à l'unité fonctionnelle suivante : « Produire 1 MWh d'électricité avec une centrale à charbon ». Ses principales conclusions, qui concernaient le procédé de carbonatation minérale en voie aqueuse avec et sans attrition étaient les suivantes :

- Sans attrition, la filière captage et stockage est pénalisée par un indicateur « réchauffement climatique » multiplié par un facteur variant de 1,2 à plus de 20 par rapport au système sans captage. De plus, les autres impacts environnementaux sont également aggravés. Pour ces cas expérimentaux, pour lesquels de faibles taux de conversion du Mg sont atteints, la filière n'atteint donc pas son objectif et émet plus de CO2 qu'elle ne permet d'en stocker ;
- Avec le procédé d'attrition lixiviante, qui permet d'atteindre des taux de conversion du Mg de l'ordre de 80 %, l'écart par rapport au système sans captage est significativement réduit. L'augmentation de la concentration en solide du mélange réactionnel (de 90 g/l à 250 g/l) réduit la consommation d'énergie et permet ainsi au procédé de carbonatation avec attrition en solution concentrée d'atteindre ses objectifs en termes de réduction des gaz à effet de serre. Même si l'analyse ACV a été réalisée sur la base de performances du procédé obtenues en laboratoire, dans une configuration et un mode de fonctionnement différent d'une version d'échelle industrielle, l'analyse ACV permet de conclure que le procédé de carbonatation minérale en voie aqueuse par attrition lixiviante est prometteur d'un point de vue environnemental.

La figure suivante, extraite du rapport interne CARMEX (Petiot et coll., 2012) montre l'effet du taux de conversion du minerai sur un des paramètres ACV, indiquant qu'au-delà d'une conversion de 70% environ, le procédé d'attrition lixiviante permet de réduire l'impact « réchauffement climatique » d'une centrale à charbon.

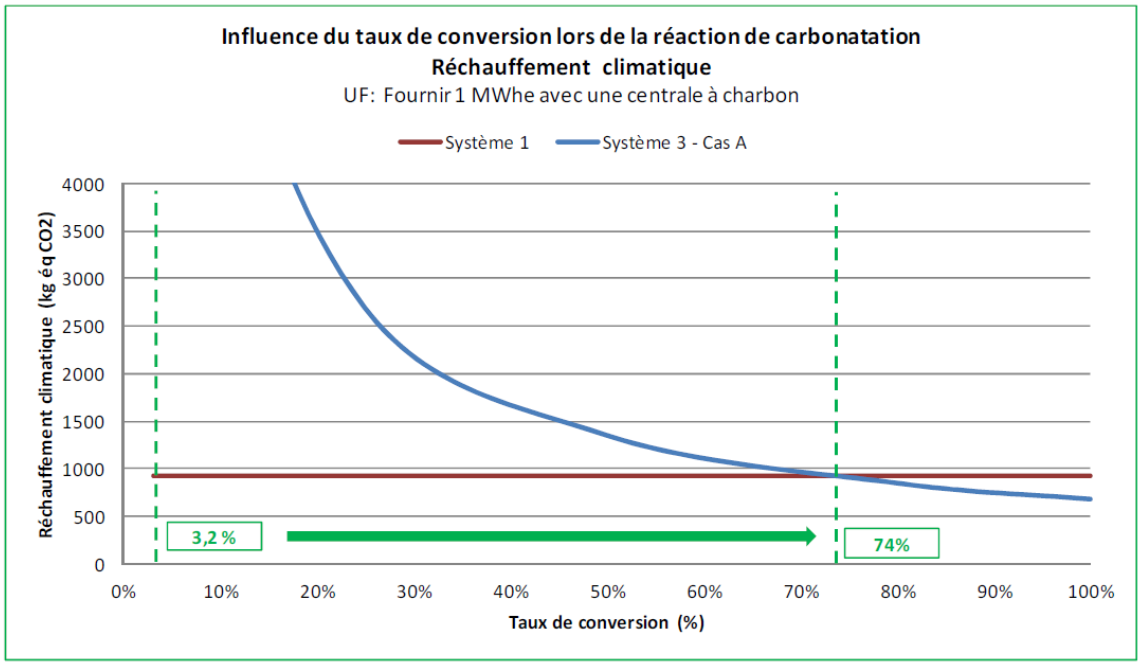


Figure 6. Extrait de l'ACV réalisé sur le procédé d'attrition lixiviante développé dans le cadre du projet ANR CARMEX (Petiot et coll., 2012).

Le tableau 1 projette une vision ACV des forces et faiblesses du procédé de CMD par attrition lixiviante, par comparaison au stockage géologique. Cette analyse demande à être consolidée pour une version continue du procédé, dont on peut logiquement supposer que les performances seront bien supérieures au procédé batch dont les résultats ont servi à réaliser l'analyse ACV.

Tableau 1. Analyse ACV de scenarios permettant d'évaluer les forces et faiblesses du proceed d'attrition lixiviante (Bodenan et coll., 2014)

Indicateurs d'impact environnemental	Unités	Sans capture de CO_2	Avec capture de CO_2 et stockage géologique	Avec capture de CO_2 et procédé d'attrition lixiviante
Epuisement des ressources naturelles	Kg Sb eq.	6.7	+46%	+79%
Consommation d'énergie primaire non renouvelable	MJ Primaire	9990	+47%	+110%
Réchauffement climatique	kg CO_2 eq.	923	-68%	-34%
Acidification	kg SO_2 eq.	1.64	-26%	+52%
Oxydation photochimique	kg NMVOC eq.	0.973	+38%	+105%

Ce type d'analyse est particulièrement pertinent dans la mesure où il permet de fixer des objectifs de performance à atteindre pour le procédé de carbonatation minérale. Un autre paramètre clé identifié par l'analyse ACV est la concentration en solide du procédé, qui doit fort logiquement être la plus élevée possible, un argument qui vient renforcer le choix du consortium CARMEX de s'appuyer sur des broyeurs à billes agitées.

7. LES DEMONSTRATEURS

Les procédés discutés dans ce rapport sont le procédé Calera, le procédé Skyonic et le procédé Greenmag, qui figurent parmi les procédés à l'échelle pilote les plus en vue. Les deux premiers utilisent, au moins initialement, des saumures comme source d'alcalinité, tandis que le dernier utilise des roches mafiques. Notons que quel que soit le démonstrateur, il subsiste des zones d'ombre sur leurs performances réelles, et leurs conditions d'exploitation. Les paragraphes ci-dessous transcrivent sans parti pris les informations disponibles.

Le procédé Calera

Le rapport de Zaelke et coll. (2011) constitue l'étude la plus détaillée sur ce procédé, qui a toutefois fait l'objet de développements depuiss. Le procédé Calera (brevet US 20090169452 A1), schématiquement représenté sur les Figures 7 et 8 suivantes, opère en 2 étapes :

- La première étape utilise des saumures alcalines extraites du milieu géologique naturel pour capter directement le CO2 émis de centrales thermiques, sous la forme de carbonates précipités stables et de bicarbonate en solution. A défaut de pouvoir disposer de saumures alcalines, le procédé s'appuie sur une technologie électrochimique propre pour produire de la soude caustique NaOH à partir d'eau de mer comme source d'alcalinité.
- La seconde étape consiste à sécher le matériau carbonaté pour l'utiliser en substitution partielle dans du ciment Portland ordinaire (OPC), réduisant ainsi l'empreinte carbone du ciment.

Les principales réactions de ce procédé alcalin sont les suivantes :

$$2\ NaCl + 2\ H2O \rightarrow Cl2 + H2 + 2\ NaOH$$
$$CO2 + 2\ NaOH + CaCl2 \rightarrow CaCO3 + 2\ NaCl + H2O$$

Le produit solide principal est bien du calcaire, encore faut-il que le procédé puisse être alimenté en saumures riches en ions calcium.

Un démonstrateur du procédé Calera, opérant avec de l'hydroxyde de Na, a capté 90% des émissions de CO2 d'une centrale thermique de 10MW avec une pénalité énergétique de 5-10% pour le procédé de captage seul.

Un point particulièrement intéressant du procédé Calera est que son objectif premier est la production de sources alternatives de matériaux cimentaires, voire de matériaux de construction (agrégats), que le captage de CO2 permet d'obtenir. Le procédé Calera est présenté commercialement comme un procédé de fabrication de ciment, biomimétique de la production de carbonates par les coraux. L'approche de Calera intègre donc, dans sa définition même, la valorisation des produits de la carbonatation minérale. Au-delà du captage du CO2, le procédé a aussi démontré son potentiel pour capter d'autres gaz acides,

ainsi dans les carbo

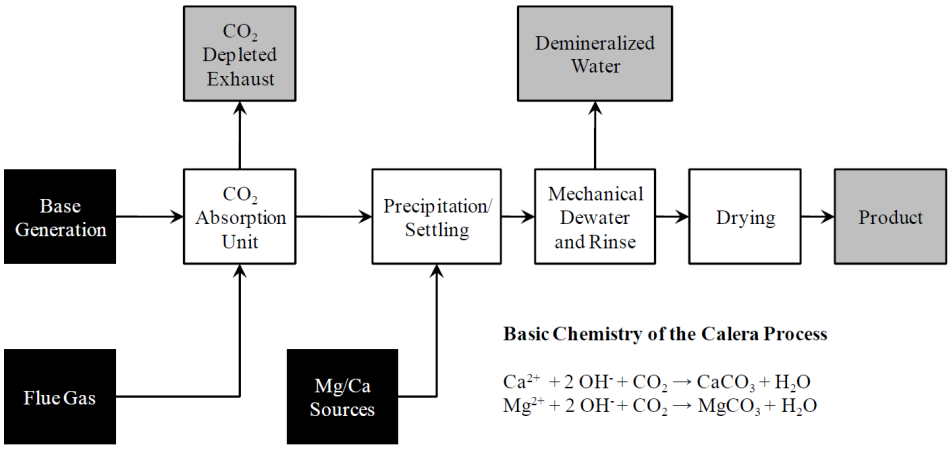


Figure 7. Diagramme du procédé Calera (Zaelke et coll., 2011, p. 19)

Même si le schéma ci-dessus laisse entendre que le procédé Calera peut utiliser de ions Mg, il apparait à la lecture des documents sur ce procédé qu'il a été pensé pour la synthèse de carbonates de Ca, et non pas de Mg. Le champ de la valorisation des carbonates de Mg formé par carbonatation minérale, visé par le consortium CARMEX, parait relativement vierge.

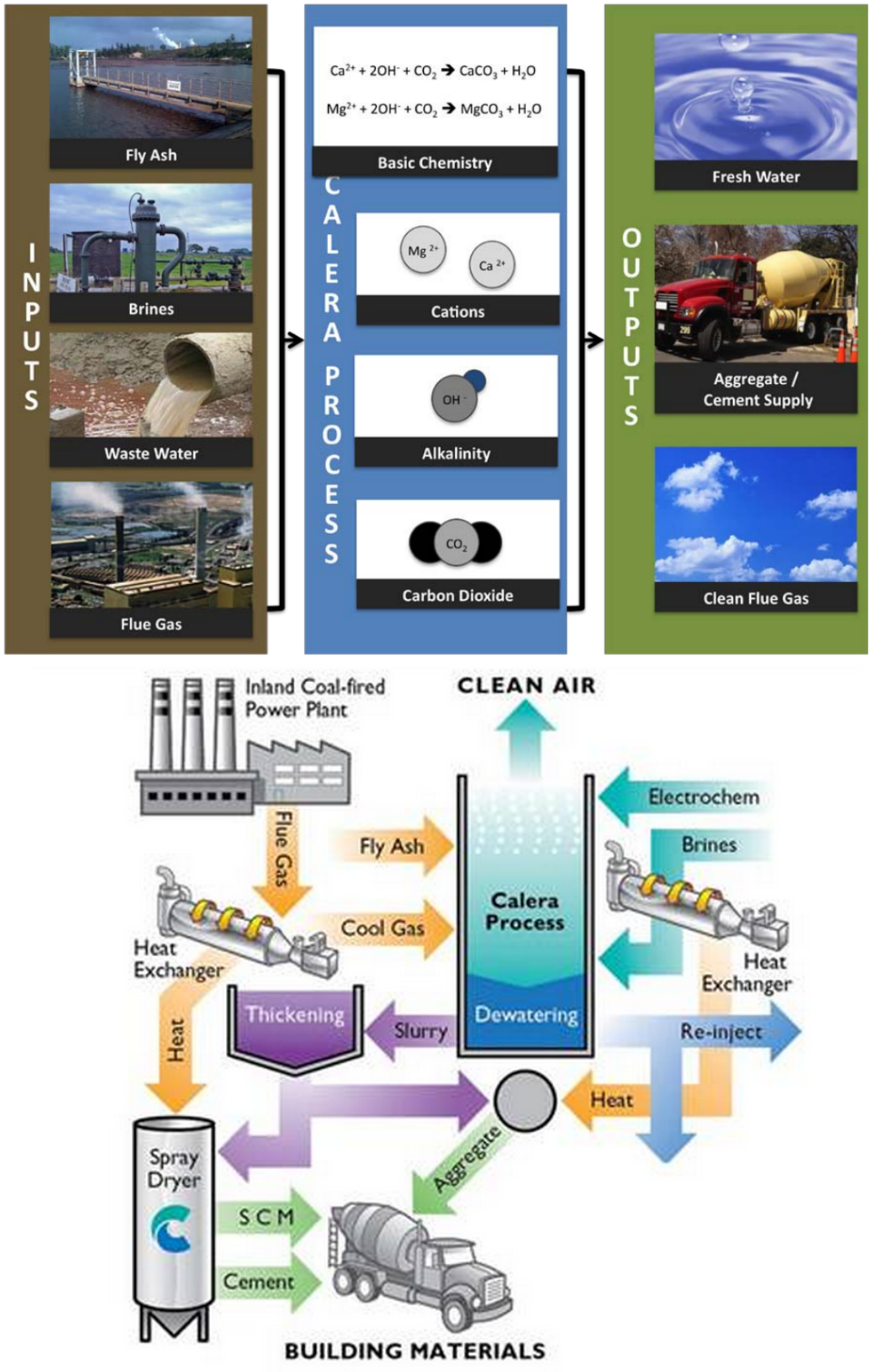


Figure 8. Schémas de principe du procédé Calera (http://www.arb.ca.gov/cc/etaac/meetings/102909pubmeet/mtgmaterials102909/basicsofcaleraprocess.pdf)

Le rapport de Zaelke et coll. (2011) consacre de nombreuses pages à la valeur des produits du procédé Calera : la première cible visée est le ciment Portland, qui peut accepter a priori 20% de produits du procédé Calera en substitution, la seconde est celle des granulats pour des marchés locaux, et la troisième est le bicarbonate. L'essence de la stratégie de développement du procédé étant dictée par la valorisation des produits de réaction, Zaelke et coll. (2011) insistent sur le fait que les étapes d'absorption et de précipitation du procédé doivent être ajustées pour conférer aux carbonates précipités la structure qui leur permettent de répondre aux exigences spécifiques au ciment, aux granulats ou autres applications.

Un point soulevé par Zaelke et coll. (p. 28 de leur rapport) est que l'économie et l'impact environnemental du procédé dépendent des conditions locales de son implantation. Cela est un point particulièrement important, qui si on le généralise, reconnaît de fait qu'il n'est pas possible d'attribuer une valeur économique ou environnementale à un procédé de carbonatation minérale sans considérer les conditions spécifiques dans lesquelles il est implanté.

On peut lire sur la toile que certains experts se posent des questions sur le bilan carbone effectif du procédé Calera, ainsi que sur la réelle possibilité d'introduire directement les produits du procédés en substitution d'une fraction d'un ciment Portland.

Toutefois, la problématique qui semble limiter de manière critique le développement du procédé Calera, mis à part le cours trop bas de la tonne de CO2, est l'accès aux saumures alcalines, son coût, ainsi que la recirculation et le rejet des saumures, dont on évalue mal les incertitudes et conséquences associées.

Le procédé Skyonic

Le second procédé, qui utilise aussi des saumures, est le procédé SkyMine® de la Skyonic Corporation, un développeur de technologie de capture de CO2, dont les deux principaux investisseurs sont BP Plc (BP/) and ConocoPhillips (COP). Il s'agit d'un procédé décrit comme une méthode de séquestration du CO2 à partir de silicates. Le brevet associé (WO 2012006601 A2) « porte sur des procédés de séquestration de dioxyde de carbone écoénergétiques par lesquels des minéraux silicates d'éléments du groupe 2 et du CO2 sont convertis en calcaire et en sable à l'aide d'un procédé thermolytique à base de deux sels qui permet le recyclage de chaleur et de produits chimiques d'une étape à l'autre ». Le processus SkyMine®, testé dans une cimenterie au Texas, est décrit comme permettant aux exploitants d'installations industrielles alimentées en combustibles fossiles ou par des centrales thermiques de capturer jusqu'à 90 % des émissions de CO2 des gaz de combustion et de les transformer en produits solides commercialisables. Les produits en question sont le bicarbonate de soude (NaHCO3), le chlorure d'hydrogène (HCl) et le carbonate de sodium (Na2CO3).

Comme pour le procédé Caléra, un milieu alcalin est requis pour l'étape de précipitation des carbonates, qui passe par la production de soude. Celle-ci est réalisée par électrolyse de chlorure de sodium :

$$2\ NaCl + 2\ H2O \rightarrow Cl2 + H2 + 2\ NaOH$$

Le procédé conduit aux produits suivants :

$$CO2 + NaOH \rightarrow NaHCO3$$
$$CO2 + 2\ NaOH + H2O \rightarrow Na2CO3 + 2\ H2O$$

Le procédé Alcoa

La société Alcoa carbonate des résidus de bauxite ou boues rouges depuis 2007, pour capter les émissions d'une usine d'ammoniaque. Le procédé consomme 30 à 35 tonnes de boues rouges par tonne de CO2 captée, car elles ont une faible capacité d'absorption, et nécessite par conséquent d'être à proximité d'une usine de traitement de bauxite par le procédé Bayer. A la différence des procédés précédents, le procédé Alcoa ne nécessite pas de soude, car les résidus de bauxite ont une alcalinité très forte (pH >13) et sont déjà chargés en soude (Global CCS Institute, 2011).

Le procédé Greenmag

La joint-venture australienne connue sous le nom de Mineral Carbonation International (ou MCi) prévoit une exploitation à l'échelle industrielle de la CM d'ici 2020. MCi annonce que 15 usines de minéralisation ex-situ permettraient de stocker 1 Gt de CO2 par an (les émissions anthropiques actuelles étant estimées à 30 Gt/an).

L'internet est riche d'articles de presse sur ce procédé datant d'août 2013, date à laquelle le projet a été financé et lancé avec un soutien médiatique majeur. Le rapport de développement durable de la société Orica (Orica, 2014), qui a investi dans le projet, mentionne en page 26 que la première usine de carbonatation minérale a été lancée en 2014, et que les premiers essais sont prévus pour le début de l'année 2015. Il est donc prématuré de s'avancer sur les résultats attendus, même si le développement de la technologie s'appuie sur plusieurs années de recherches réalisés à l'Université de Newcastle. La Figure 9 en présente juste un schéma de concept.

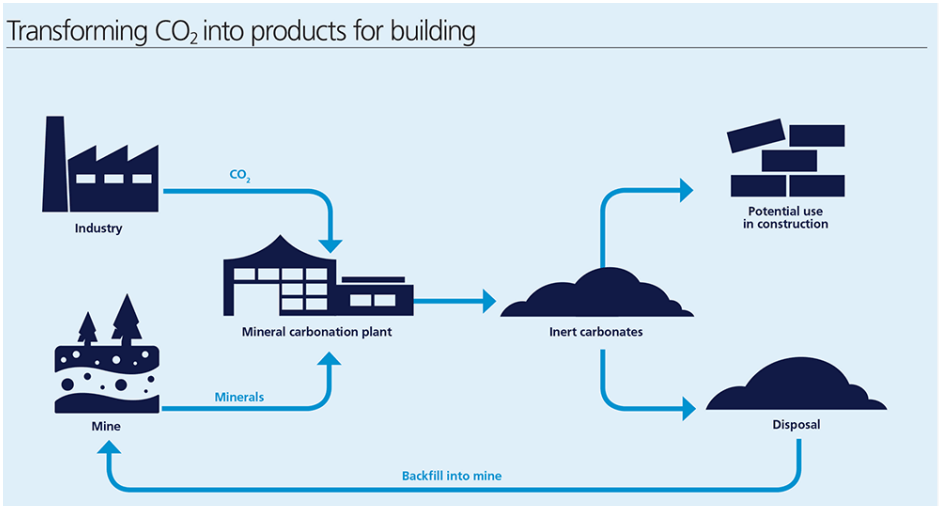


Figure 9. Schéma de concept du procédé Greenmag (mineralcarbonation.com)

En dépit de l'absence de résultats sur la performance de ce procédé, il paraissait logique de lui consacrer une section dans la mesure où il est analogue au procédé CARMEX de par la nature des entrants et des produits issus du procédé.

8. CONCLUSION

Cette revue bibliographique présente les options de piégeage du CO_2 par carbonatation minérale, du stade laboratoire jusqu'au développement de démonstrateurs.

La carbonatation minérale est une voie possible de mitigation du CO_2, capable de stocker des quantités de CO_2 compatibles avec l'échelle des enjeux associés au changement climatique. Jusque récemment, des procédés de carbonatation minérale se sont développés dans l'ombre du stockage géologique. Le stade de maturité des procédés de carbonatation minérale ne dépasse pas, dans la majorité des cas, l'échelle du laboratoire, même si quelques solutions technologiques connaissent des développements d'échelle pilote. La revue de synthèse de Sanna et coll. (2014) est la plus récente sur le sujet de la carbonatation minérale.

Les principaux procédés de carbonatation minérale se différencient principalement entre les procédés in-situ et les procédés ex-situ, les procédés indirectes (ou multi-étapes) et les procédés directs, les procédés en voie sèche et les procédés en voie aqueuse. Les procédés directs ex-situ en voie aqueuse sont les plus performants puisqu'ils permettent de convertir des matériaux naturels ou déchets en carbonates solides en quelques heures. Les conditions opératoires de ces procédés conditionnent leur efficacité et leur impact environnemental, puisque ces procédés nécessitent une pression partielle de CO_2 élevée (environ 20 bar) et une température proche de 200°C. L'objet des recherches actuelles porte sur l'optimisation de ces conditions opératoires.

Une dimension importante du développement des procédés de carbonatation minérale, compte –tenu de la quantité des produits de réaction, certes sans danger, est la valorisation de ces derniers. Le secteur de la construction apparait d'ores et déjà comme la principale cible de valorisation des produits de la carbonatation minérale.

Le consortium CARMEX a développé une solution originale de carbonatation minérale directe en voie aqueuse avec le procédé d'attrition-lixiviante. Ce procédé consiste à réaliser la carbonatation minérale dans l'enceinte d'un broyeur à billes agitées, qui permet de surmonter la passivation des particules, phénomène qui entrave le rendement de la carbonatation minérale. Même si la faisabilité technologique ne présente pas a priori de problème, des développements importants demeurent nécessaires pour tester un tel procédé en mode opératoire continu et pour en définir les meilleures conditions de fonctionnement.

9. BIBLIOGRAPHIE

Principales revues de synthèse sur la carbonatation minérale de 2003 à 2014

Bodor, M., Santos R.M., Van Gerven, T., Vlad, M., 2013. Recent developments and perspectives on the treatment of industrial wastes by mineral carbonation – a review, Central European Journal of Engineering, 3(4), 566-584.

Doucet, F., 2011. Scoping Study on CO2 Mineralization Technologies, Report No CGS-2011-007, South African Centre for Carbon Capture and Storage.

Herzog, H., 2002. Carbon Sequestration via Mineral Carbonation: Overview and Assessment, MIT Laboratory for Energy and the Environment.

Huijgen, W.J.J., et Comans, R.N.J., 2005. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2003-2004; rapport du Energy Research Centre of the Netherlands (ECN).

Huijgen, W.J.J., et Comans, R.N.J., 2003. Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation: Literature Review; Rapport du Energy Research Centre of the Netherlands: Petten, The Netherlands.

Sanna, A., Uibu, M., Caramanna, G., Kuusik, R., Maroto-Valer, M.M., 2014. A review of mineral carbonatation technologies to sequester CO2, Chem. Soc. Rev., 43, 8049-8080.

Sipilä, J., Teir, S., Zevenhoven, R., 2008, Carbon Dioxide Sequestration by Mineral Carbonation Literature Review Update 2005-2007; Report for Faculty of Technology, Heat Engineering Laboratory, Åbo Akademi University: Turku, Finland.

Minéralisation in-situ

Kelemen, P. et Matter, J., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO2 storage, PNAS, 105 (45), 17295-17300.

Kelemen, P., Matter, J., Boschi, C., Dipple, G., Dryry, M., Früh-Green, G., Garrido, C., Godard, M., Goldberg, D., Gouze, P., Spiers, C., 2009. In Situ Mineral Carbonation in Peridotite and Basalt for CO2 Capture and Storage,

http://www.marum.de/Binaries/Binary18309/Kelemen_CO2CaptureStorage.pdf.

Kelemen, P., Matter, J., Streit, E., Rudge, J., Curry, W., Blusztajn, J., 2011. Rates and Mechanisms of Mineral Carbonation in Peridotite: Natural Processes and Recipes for Enhanced, in situ CO2 Capture and Storage, Annu. Rev. Earth Planet. Sci., 39, 545-576.

Matter, J.M., Broecker, W.S., Stute, M., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., Stefánsson, A., Wolff-Boenisch, D., Gunnlaugsson, E., Axelsson, G., Björnsson, G., 2009. Permanent Carbon Dioxide Storage into Basalt: The CarbFix Pilot Project, Iceland, Energy Procedia, 1, 3641–3646.

Matter, J.M., Broecker, W.S., Gislason, S.R.,Gunnlaugsson, E., Oelkers, E.H., Stute, M., Sigurdardóttir, H., Stefansson, A., Alfreðsson, H.A., Aradóttir, E.S., Axelsson, G., Sigfússon, B., Wolff-Boenisch, D., 2011. The CarbFix Pilot Project – Storing Carbon Dioxide in Basalt, Energy Procedia, 4, 5579-5585.

Carbonatation minérale ex-situ indirecte

Munz, I.A., Kihle, J., Brandvoll, Ø., Manchenbach, I., Carey, J.W., Haug, T.A., Johansen, H., Eldrup, N., 2009. A continuous process for manufacture of magnesite and silica from olivine, CO2 and H2O, Energy Procedia, 1, 4891-4898.

Nduagu, E., 2012. Production of Mg(OH)2 from Mg-silicate rock for CO2 mineral sequestration, Academic Dissertation, Thermal and Flow Engineering Laboratory, Department of Chemical Engineering, Division for Natural Sciences and Technology, Åbo Akademi University, Turku, Finland 2012, 78 pages, ISBN 978-952-12-2821-6.

Teir, S., Revitzer, H., Eloneva, S., Fogelholm, C.J., Zevenhoven, R., 2007. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids, Int. J. Miner. Process., 83, 36-46.

Krevor, S.C.M., et Lackner, K.S., 2009. Enhancing Process Kinetics for Mineral Carbon Sequestration, Energy Procedia, 1, 4867-4871.

Krevor, S.C.M., et Lackner, K.S., 2011. Enhancing serpentine dissolution kinetics for mineral carbon dioxide Sequestration, Int. J. Greenhouse Gas Control, 5, 1073-1080.

Wang, X. et Maroto-Valer, M.M., 2011. Integration of CO2 Capture and Mineral Carbonation by Using Recyclable Ammonium Salts, Fuel, 90, 1229–1237.

Zevenhoven, R., Fagerlund, J., Björklöf, T., Mäkelä, M., Eklund, O., 2014. Carbon dioxide mineralisation and integration with flue gas desulphurisation applied to a modern coal-fired power plant, J. of Energy and Power Engineering, 8(4), 431-447.

Carbonatation minérale ex-situ directe

Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoisé, E., Gibert, B., 2009. Experimental Study of Carbon Sequestration Reactions Controlled by the Percolation of CO2-Rich Brine through Peridotites, Environmental Science & Technology, 43, 1226-1231.

Bonfils, B., 2012. Mécanismes et verrous de la carbonatation minérale du CO2 en voie aqueuse, thèse de doctorat, Université de Toulouse.

Bonfils, B., Julcour-Lebigue, C., Guyot, F., Bodénan, F., Chiquet, P., Bourgeois, F., 2012. Comprehensive analysis of direct aqueous mineral carbonation using dissolution enhancing organic additives, International Journal of Greenhouse Gas Control, 9, 334-346.

Chizmeshya, A.V.G., McKelvy, M.J., Squires, K., Carpenter, R.W., Béarat, H., 2007. A novel approach to mineral carbonation: enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment cost, DOE: DE-FG26-04NT42124 final report.

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

Daval, D., Hellmann, R., Martinez, I., Gangloff, S., Guyot, F., 2013. Lizardite serpentine dissolution kinetics as a function of pH and temperature, including effects of elevated pCO2, Chemical Geology, 351, 245-256.

Ghoorah, M., Balucan, R.D., Kennedy, E.M., Dlugogorski, B.Z., 2013. Selection of acid for weak acid processing of Australian wollasnotine for mineralisation of CO2, in proceedings of the 4th International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering (ACEME 2013), 9-12 April 2013, Leuven, Belgium.

Jankovic, A., Valery, W., La Rosa, D., 2003. Fine Grinding in the Australian Mining Industry, in proceedings of the 3rd International Conference on Recent Advances in Materials, Minerals and Environment (RAMM 2003), Malaysia.

Johnson, N.W., 2006. Review of Existing Eco-efficient Comminution Devices, The Coalition for Eco-Efficient Comminution (CEEC) Review paper.

Julcour, C., Bourgeois, F., Bonfils, B., Benhamed, I., Guyot F., Bodénan, F., Petiot C., et Gaucher, E., 2014. Development of an attrition-leaching hybrid process for direct aqueous mineral carbonation, Chemical Engineering Journal, 262, 716-726.

Larachi, F., Daldoul, I., Beaudoin, G., 2010. Fixation of CO2 by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations, Geochimica and Cosmochimica Acta, 74 (11), 3051-3075.

McKelvy, J.M., Chizmeshya, A.V.G., Diefenbacher, J., Béarat, H., Wolf, G., 2004. Exploration of the Role of heat activation in enhancing serpentine carbon sequestration reactions, Environmental Science and Technology, 38, 6897-6903.

McKelvy, M.J., Chizmeshya, A.V.G., Squires, K., Carpenter, R.W., Béarat, H., 2006. A novel approach to mineral carbonation: enhancing carbonation while avoiding mineral pretreatment process cost, Arizona State University, Report DE-FG26-04NT42124.

Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M.G., Strano, M.S., Coleman, J.N., 2013. Liquid exfoliation of layered materials, Science, 340, 1226419.

O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nielsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P., Turner, P.C., 2001. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status. DOE/ARC-2001-029, Albany Research Center.

Park, A.H., Jadhav, R., Fan, L.S., 2003. CO2 mineral sequestration: chemically enhanced aqueous carbonation of serpentine, Canadian Journal of Chemical Engineering, 81 (3-4), 885-890.

Park, A.H., et Fan, L.S., 2004. CO2 mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process, Chemical Engineering Science, 59, 5241-5247.

Park, A.H., et Fan, L.S., 2005. US 2005/0180910 A1.

Park, A.H., 2005. Carbon dioxide sequestration: Chemical and physical activation of aqueous carbonation of Mg-bearing minerals and pH swing process, PhD dissertation, The Ohio State University.

Penner, L., O'Connor, W.K., Gerdemann, S., Dahlin, D.C., 2003. Mineralization Strategies for Carbon Dioxide Sequestration, in proceedings of 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, 819-830.

Reddy, K.J., Argyle, M.D., Viswatej, A., 2008, Capture and mineralization of flue gas carbon dioxide, in proceedings of the 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering (ACEME 2008), 1-3 October 2008, Roma, Italy.

Valorisation des produits de minéralisation

Sanna, A., Hall, M.R., Maroto-Valer, M.M., 2012. Post-processing pathways in carbon capture and storage by mineral carbonation (CCSM) towards the introduction of carbon neutral materials, Energy & Environmental Science, 5, 7781-7796.

Verduyn, M., Geerlingsa, H., van Mossel, G., Vijayakumaria, S., 2011. Review of the various CO2 mineralization product forms, Energy Procedia, 4, 2885–2892.

Impact de la carbonatation minérale ex-situ

Bodénan, F., Bourgeois, F., Petiot, C., Augé, T., Bonfils, B., Julcour, C., Guyot, F., Boukary, A., Tremosa, A., Lassin, A. et Chiquet, P., 2014. Ex-situ mineral carbonation for CO2 mitigation: evaluation of mining waste resources, aqueous carbonation processability and life cycle analysis (Carmex project), Minerals Engineering, 59, 52-63.

Petiot, C., Cassowitz, L., Boukary, A., 2012. Bilan environnemental de la filière de captage et stockage

du CO2 par carbonatation minérale ex-situ, Rapport interne du projet ANR CARMEX, 57 pages, Décembre 2012.

Démonstrateurs de carbonatation minérale

Brevet US 20090169452 A1 - Methods of sequestering CO2, Brent R. Constantz, Andrew Youngs, Philip Brian Tuet, Sidney Omelon, Kasra Farsad, Ryan J. Gilliam, Valentin Decker, Donald W. Kirk, J. Douglas Way, Allen J. Bard.

Brevet WO 2012006601 A2 - Séquestrations de dioxyde de carbone entraînant des procédés thermolytiques à base de deux sels, Joe David Jones, Ai Yablonsky, Skyonic Corporation.

Global CCS Institute, ACCELERATING THE UPTAKE OF CCS: INDUSTRIAL USE OF CAPTURED CARBON DIOXIDE, Mars 2011.

Orica Sustainability Report 2014 –

http://www.orica.com/ArticleDocuments/311/2014_Orica_Sustainability-Report.pdf.aspx

Zaelke, D., Young, O., Andersen, S.O., 2011. Scientific Synthesis of Calera Carbon Sequestration and Carbonaceous By-Product Applications, Janvier 2011,

http://www.igsd.org/climate/documents/Synthesis_of_Calera_Technology_Jan2011.pdf

Références non classées

Assima, G.P., Larachi, F., Beaudoin, G., Molson, J., 2013. Dynamics of carbon dioxide uptake in chrysotile mining residues - Effect of mineralogy and liquid saturation, International Journal of Greenhouse Gas Control, 12, 124-135.

Burgess, J., Jeffery, L., Lowe, A., Schuck, S., Flentje, W., 2011. Novel CO2 capture task force report, Australian National Low Emissions Coal Research & Development (ANLEC R&D), 159 pages, December 2011.

De Vito, C., Mignardi, S., Ferrini, V., Matin, R.F., 2011. Reject Brines from Desalination as Possible Sources for Environmental Technologies, Expanding Issues in Desalination, Prof. Robert Y. Ning (Ed.), ISBN: 978-953-307-624-9, InTech, DOI: 10.5772/20302.

Fauth, D.J., Soong, Y., White, C.M., 2002. Carbon sequestration utilizing industrial solid residues, Fuel Chemistry Division, 47 (1), 37-38.

Hilley, G.E., et Porder, S., 2008. A framework for predicting global silicate weathering and CO2 drawdown rates over geologic time-scales, in proceedings of The National Academy of Sciences, 105 (44), 16855-16859.

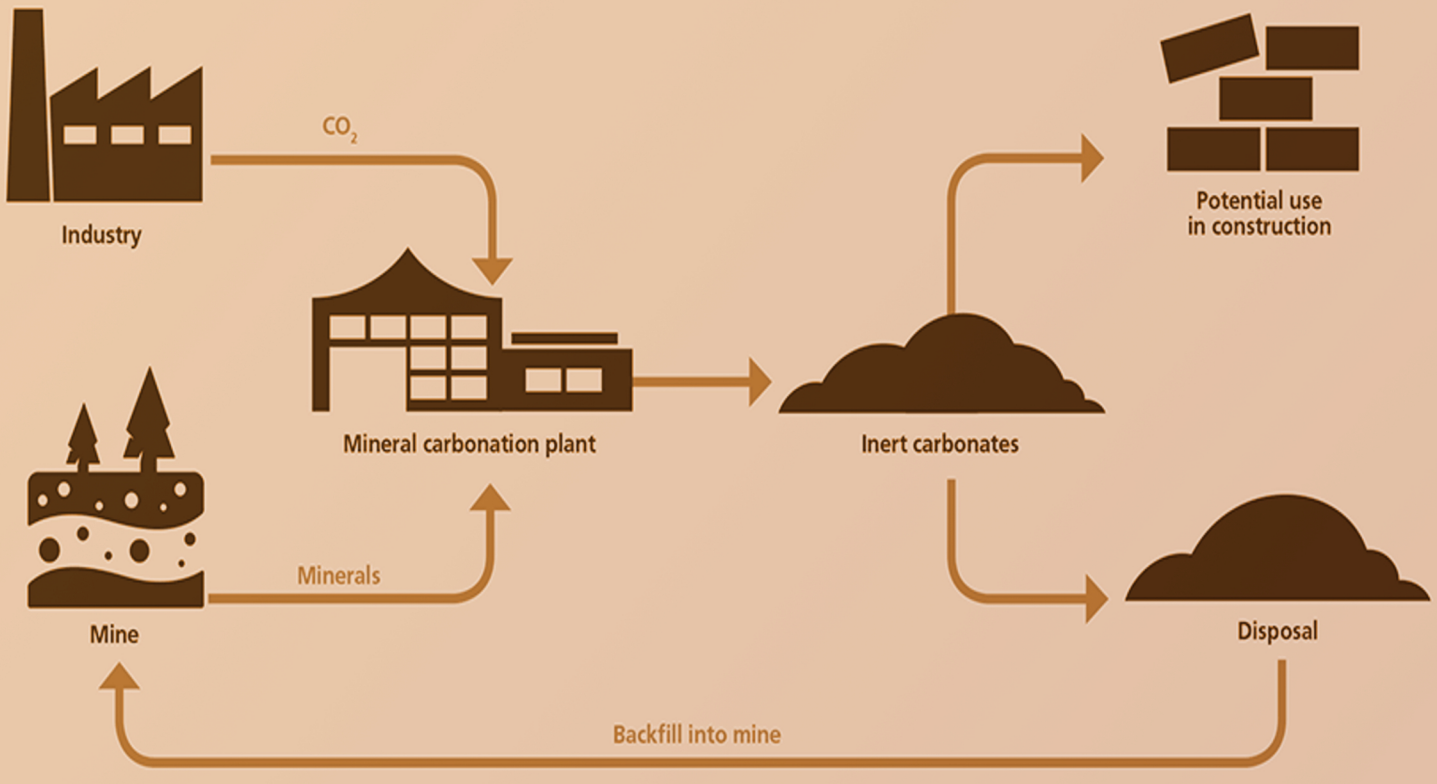
Lackner, K.S., Butt, D.P., Wendt, C.H., 1997. Progress on binding CO2 in mineral substrates, Energy Conversion and Management, 38, S259-S264.

Montes-Hernandez, G., Pérez-López, R., Renard, F., Nieto, J.M., Charlet, L., 2009. Mineral sequestration of CO2 by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, Journal of Hazardous Materials, 161 (2-3), 1347-1354.

Seifritz, W., 1990. CO2 disposal by means of silicates, Nature, 345 (6275), 486.

Vogeli, J., Reid, D.L., Becker, M., Broadhurst, J., Franzidis, J.P., 2011. Investigation of the potential for mineral carbonation of PGM tailings in South Africa, Minerals Engineering, 24 (12), 1348-1356.

Yadav, V.S., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S.S., Singh, M., Raju, C.B., 2010. Sequestration of carbon dioxide (CO2) using red mud, Journal of Hazardous Materials, 176 (1-3), 1044-1050.

CNRT "Nickel et son environnement"

Tome Nickel et Technologie