

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M.Ing.

PAR
Shkelzen BEQIRI

ÉVALUATION DU POTENTIEL DE LA SÉQUESTRATION MINÉRALE DU CO₂ PAR
DES RÉSIDUS ET SOUS-PRODUITS INDUSTRIELS À POUVOIR ALCALIN

MONTRÉAL, LE 3 MAI 2010

© Shkelzen Beqiri, 2010

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE

M. Robert Hausler, directeur de mémoire

Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Mathias Glaus

Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Frederick Monette, président du jury

Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

MONTRÉAL, LE 15 AVRIL 2010

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier les sociétés : Alcan Inc. Mittal Canada Inc. St-Laurent Inc. et Ciment Québec Inc. qui nous ont fournies respectivement les boues rouges, les scories, les cendres volantes et les poussières des fours des cimenteries.

Un grand merci au professeur et directeur de recherche Robert Hausler pour son encadrement, ses conseils et ses encouragements.

Des remerciements particuliers s'adressent à Madame Danielle Bonenfant et à Monsieur Mourad Kharoune pour leur expertise dans le domaine de séquestration du CO₂ par les résidus industriels et toute l'équipe de la STEPPE-ÉTS (Station Expérimentale des Procédés Pilotes en Environnement) pour toute l'aide fournie.

Enfin, je dédie ce mémoire à ma famille; à mes deux filles Fabienne et Océanne qui m'ont supporté tout au long de ces dernières années et à mon épouse Aida qui a su si bien s'occuper de ces trois enfants, moi inclus.

ÉVALUATION DU POTENTIEL DE LA SÉQUESTRATION MINÉRALE DU CO₂ PAR DES RÉSIDUS ET SOUS-PRODUITS INDUSTRIELS À POUVOIR ALCALINS

Shkelzen BEQIRI

RÉSUMÉ

De nos jours, les activités industrielles des alumineries, des aciéries, et des cimenteries produisent des quantités très importantes de résidus et de sous-produits alcalins. Une partie de ces sous-produits est utilisée dans d'autres domaines tels que la construction et l'hydrométallurgie, mais des millions de tonnes sont stockées sur des terrains, présentant ainsi un risque pour l'environnement. Ces résidus peuvent être utilisés par ces industries afin de séquestrer le CO₂. Il existe plusieurs techniques de séquestration du CO₂. Ce mémoire aura pour but d'étudier les possibilités de séquestration du CO₂ par des résidus alcalins issus d'un large spectre d'activités industrielles.

Des essais d'adsorption du CO₂ de 24 et 48 heures en cuvée ont été réalisés sur des échantillons de boues rouges humides et sèches, des scories FP, FAÉ, HF et des poussières de four et cendres volantes de cimenteries. Tous les essais ont été réalisés dans des conditions opératoires ambiantes (température 20-22°C, pression atmosphérique ambiante).

Des tests de pH et conductivité ont été effectué sur tous les échantillons afin d'étudier leurs évolutions lors les deux séries d'essais.

Les résultats obtenus lors les essais de 24 heures ont démontré que trois résidus alcalins se sont démarqués par leurs hauts potentiels de séquestration du CO₂ :

- les scories HF : 65 kg de CO₂/t de scories;
- les scories FP : 59 kg de CO₂/t de scories;
- les poussières de fours de cimenteries (CKD) : 47 kg de CO₂/t de CKD.

En revanche, les résultats obtenus lors les essais de 48 heures ont démontré que les mêmes résidus alcalins permettraient une séquestration plus importante du CO₂ selon les performances suivantes :

- les scories FP : 107 kg de CO₂/t de scories;
- les scories HF : 84 kg de CO₂/t de scories;
- les poussières de fours de cimenteries (CKD) : 79 kg de CO₂/t de CKD.

Mots-clés : séquestration, CO₂, boues rouges, scories, CKD, cendres volantes des cimenteries

EVALUATION OF TECHNICAL POTENTIAL OF THE CO₂ MINERAL SEQUESTRATION BY ALCALINE INDUSTRIAL WASTES

Shkelzen BEQIRI

ABSTRACT

Nowadays, the industrial activities of aluminum, steel, and cement produce large quantities of alkalis residues. A part of these residues are used in other areas such as construction and hydrometallurgy, but millions of tons are stored in areas posing a risk to environment. These residues can be used by these industries to sequester the CO₂. Several techniques of CO₂ sequestration exist. The purpose of this master's thesis is to explore the possibilities of CO₂ sequestration by alkalis residues from a wide spectrum of industrial activities.

The batch absorption of CO₂ of 24 and 48 hours CO₂ absorption batch tests were performed on samples of wet and dry red mud, electric arc furnace (EAF), Poche furnace (PF), blast furnace (BF) slags, cement kiln dust and fly ash. All tests are performed in environment operating conditions (temperature 20-22°C ambient, atmospheric pressure). Tests of pH and conductivity were performed on all samples to study their evolution in the two sets of tests.

The results obtained during testing were 24 hours demonstrated that three residues alkali are separated by high potential for CO₂ sequestration:

- Slag BF: 65 kg CO₂ / t slag;
- Slag PF: 59 kg CO₂ / t slag;
- The cement kiln dust (CKD): 47 kg of CO₂ per tonne of CKD.

However, the results obtained during testing of 48 hours showed that the same alkalis residues allow a greater sequestration of CO₂ by following performances:

- Slag PF: 107 kg CO₂ / t slag;
- Slag BF: 84 kg CO₂ / t slag;
- The dust cements kiln dust (CKD): 79 kg of CO₂ per tonne of CKD.

Keywords: sequestration, CO₂, red mud, steel slags, CKD, fly ash

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE	7
1.1 Problématique du CO ₂	7
1.1.1 La chimie du CO ₂	8
1.1.2 Cycle du carbone.....	9
1.2 Technologies de capture et de séquestration du CO ₂	13
1.2.1 Technologies de capture du CO ₂	13
1.2.2 Technologies de séquestration du CO ₂	14
1.3 Séquestration du CO ₂ par des matériaux alcalins.....	20
1.3.1 Séquestration minérale des matériaux alcalins : les fondements.....	20
1.3.2 Effet des variables sur la carbonatation	31
1.3.3 Cinétique d'adsorption du CO ₂	33
1.3.4 Valorisation des résidus et des sous-produits alcalins	38
CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODES	41
2.1 Description des résidus et sous produits alcalins ciblés.....	41
2.1.1 Boues rouges des alumineries	41
2.1.2 Scories des aciéries	43
2.1.3 Poussières de four des cimenteries	46
2.1.4 Cendres volantes	46
2.2 Méthodes expérimentales.....	47
2.2.1 Caractérisation des matériaux ciblés.....	47
2.2.2 Détermination du pH et de la conductivité	47
2.2.3 Détermination du pouvoir alcalin	48
2.2.4 Détermination de la capacité d'adsorption et de séquestration du CO ₂ en cuvée.....	49
2.2.5 Méthodes analytiques.....	51
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....	52
3.1 Évolution du pH et de la conductivité	52
3.1.1 Essais de 48 heures	52
3.1.2 Essais de 24 heures	59
3.2 Détermination du pouvoir alcalin	60
3.3 Détermination de la capacité d'adsorption et de séquestration du CO ₂ en solution aqueuse	61
3.3.1 Essais de 48 heures	61
3.3.2 Essais de 24 heures	63
3.4 Cinétique de l'adsorption du CO ₂ en solution par les scories FP	65

CHAPITRE 4 DISCUSSION GÉNÉRALE	71
4.1 Intégration des résultats des deux séries de tests	71
4.1.1 Comparaison des résultats de pH et de conductivité obtenus lors des essais de 24 et 48 heures	71
4.1.2 Impact du pouvoir alcalin et de la cinétique de l'adsorption du CO ₂ sur la séquestration du CO ₂	73
4.2 Impact environnemental de la séquestration du CO ₂	78
4.3 Séquestration minérale du CO ₂ par les résidus industriels alcalins: perspectives de l'application de la technologie à l'échelle industrielle	79
CONCLUSIONS.....	83
ANNEXE I SCHÉMA DE FABRICATION DE L'ALUMINIUM	88
ANNEXE II SCHÉMA DE FABRICATION DE L'ACIER.....	89
ANNEXE III SCHÉMA DE FABRICATION DU CIMENT	90
ANNEXE IV RÉSULTATS COMPLETS DES ESSAIS DE 48 HEURES EN CUVÉE	91
ANNEXE V RÉSULTATS COMPLETS DES ESSAIS DE 24 HEURES EN CUVÉE	97
ANNEXE VI RÉSULTATS DES TITRAGES DES RÉSIDUS ALCALINS	102
ANNEXE VII RESULTATS DE L'ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION DU CO ₂ EN SOLUTION PAR SCORIES FP NON-PRÉLIXIVIÉES	106
ANNEXE VIII MONTAGE DES ESSAIS EN CUVÉE	107
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	108

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Propriétés physico-chimiques du CO ₂9
Tableau 1.2	Teneur en MgO et CaO des minéraux alcalins22
Tableau 1.3	Composition chimique moyenne des boues rouges25
Tableau 1.4	Composition chimique moyenne des scories26
Tableau 1.5	Composition chimique moyenne des CKD.....27
Tableau 1.6	Composition chimique des cendres volantes28
Tableau 2.1	Composition chimique moyenne des boues rouges humides et sèches42
Tableau 2.2	Paramètres d'expérimentation.....48
Tableau 2.3	Méthodes analytiques appliquées.....51
Tableau 3.1	Valeurs des pH initiaux des huit matériaux testés53
Tableau 3.2	Les valeurs des conductivités initiales des huit matériaux testés.....55
Tableau 3.3	Réserves alcalines des huit résidus59
Tableau 4.1	Réserves alcalines et potentiel de séquestration des résidus alcalins76
Tableau 4.2	Résumé des résultats séquestration du CO ₂ obtenus par d'autres études77
Tableau 4.3	Résumé des émissions par les trois industries et les baisses respectives de leurs émissions suite à la séquestration du CO ₂ par leurs résidus alcalins79

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	Répartition par activité des émissions de CO ₂ dans le monde en 2004.....
Figure 1.2	Cycle du carbone organique
Figure 1.3	Cycle du carbone inorganique
Figure 1.4	Séquestration du CO ₂ par carbonatation minérale.....
Figure 2.1	Photos des boues rouges humides et sèches
Figure 2.2	Photos des scories FAÉ, HF et FP
Figure 2.3	Photo des poussières de four de cimenterie (CKD).....
Figure 2.4	Photo des cendres volantes.....
Figure 2.5	Schéma du barbotage du CO ₂ en cuvée
Figure 3.1	Évolution du pH des huit résidus prélixiviés (filtrés, non filtrés) et non-prélixiviés (filtrés, non filtrés) lors des essais de 48 heures.....
Figure 3.2	Évolution de la conductivité des huit résidus prélixiviés (filtrés, non filtrés) et non-prélixiviés (filtrés, non filtrés) lors des essais de 24 heures
Figure 3.3	Évolution du pH des six résidus prélixiviés (filtrés, non filtrés) et non-prélixiviés (filtrés, non filtrés) lors des essais de 24 heures
Figure 3.4	Évolution de la conductivité des six résidus prélixiviés (filtrés, non filtrés) et non-prélixiviés (filtrés, non filtrés) lors des essais de 24 heures
Figure 3.5	Courbes de titrage des scories FAE, FP et HF en fonction du volume d'acide ajouté

Figure 3.6	Courbes de titrage des CKD C1 et C2 en fonction du volume d'acide ajouté	60
Figure 3.7	Courbes de titrage des boues rouges sèches et humides en fonction du volume d'acide ajouté	60
Figure 3.8	Variation de l'adsorption du CO ₂ par les 8 résidus non-prélixiviés (A) et prélixiviés (B), filtrés et non- filtrés lors des essais de 48 heures	62
Figure 3.9	Variation de l'adsorption du CO ₂ par les 6 résidus non-prélixiviés (C) et prélixiviés (D) filtrés et non- filtrés lors des essais de 24 heures.....	64
Figure 3.10	Évolution du pH des scories FP filtrées et non filtrées en fonction du temps de barbotage au CO ₂	66
Figure 3.11	Évolution de la conductivité des scories FP filtrées et non filtrés en fonction du temps de barbotage au CO ₂	67
Figure 3.12	Évolution du pouvoir de séquestration du carbone de scories FP filtrées et non filtrées en fonction du temps de barbotage au CO ₂	68
Figure 3.13	Vitesse d'adsorption du CO ₂ en fonction du temps par les scories FP non-prélixivées filtrés et non filtrés	69
Figure 4.1	Développement durable et la séquestration du CO ₂	81

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AIE	Agence internationale de l'énergie
AMPERE	Commission pour l'Analyse des Modes de Production de l'Électricité et le Redéploiement des Énergies
CKD	Cement kiln dust
ÉTS	École de technologie supérieure
FAÉ	Four à arc électrique
FHWA	The Federal Highway Administration
FP	Four Poche
GES	Gaz à effet de serre
GIEC	Groupe d'experts intergouvernementaux sur l'évolution du climat
HF	Haut fourneau
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry
MEA	Mono éthylamine
PSA	Pressure Swing Adsorption
STEPPE	Station Expérimentale des Procédés Pilotes en Environnement
TSA	Thermal Swing Adsorption

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURES

m	mètre
kg	kilogramme
Mt	Million de tonnes
Gt	Milliard de tonnes
t	tonne
°C	degré Celsius
Pa	pascal
atm	atmosphère
S	Siemens
min	minute
ppmv	parties par million par volume
g/mol	grammes par mol
L	Litre
Ka	milliers d'années
Ma	millions d'années
kJ	kilo joules
pH	potentiel hydrogène
rpm	rotations par minute
tr/min	tours par minute
1N	1 x Normale

INTRODUCTION

Problématique : impact des activités industrielles

L'activité industrielle mondiale augmente sans cesse année après année. Le bien être des millions de personnes partout dans le monde en dépend. Toutefois, l'industrie n'a pas créé seulement de la richesse, elle a engendré aussi plusieurs problèmes environnementaux. Un des problèmes environnementaux est l'émission des gaz à effet de serre (GES). Il existe plusieurs GES. Le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote ou l'oxyde nitreux (N_2O), l'ozone (O_3), les chlorofluorocarbones (CFC), les hydrocarbures halogénés (HFC, PFC), l'hexafluorure de soufre (SF_6) sont les principaux GES (GIEC, 2007).

Ces gaz, dont le dioxyde de carbone (CO_2), jouent un rôle majeur dans la régulation de la température terrestre, car ils laissent passer les radiations solaires, mais absorbent certaines radiations infrarouges (chaleur) émises par la surface chaude de la Terre ce qui fait augmenter la température de l'atmosphère. Le dioxyde de carbone, avec une durée de vie excédant 120 ans et une contribution pour environ 55 % du réchauffement planétaire, se trouve en tête des gaz à effet de serre (Cooling *et al.*, 2006). Entre 1970 et 2004, les rejets annuels de CO_2 , le principal gaz à effet de serre anthropique, sont passés de 21 à 38 gigatonnes (Gt), soit une augmentation d'environ 80 %. Ces rejets représentaient 77 % des émissions totales de GES anthropiques en 2004 (GIEC, 2007). Le Groupe d'experts intergouvernementaux sur l'évolution du climat (GIEC, 2007), estime que la teneur moyenne en CO_2 dans l'atmosphère a augmenté plus de 30% depuis le début de l'ère industrielle, passant de 280 ppmv à 379 ppmv. De plus, l'Agence internationale de l'énergie (AIE) constate que les émissions de dioxyde de carbone liées aux activités humaines devraient atteindre 43 Gt par an d'ici 2030, soit une augmentation de 60 % (Gielen, 2008). Ces augmentations pourraient provoquer la hausse de la température de la surface de la Terre en moyenne entre 1,4°C au minimum et 4°C au maximum sur la période de 1990 à 2100 (GEIC, 2007).

Selon Environnement Canada (2007), ces augmentations de températures peuvent être à l'origine des fontes des glaces, de l'augmentation des catastrophes naturelles et de la disparition de plusieurs espèces animales et végétales.

Contexte économico-politique

Les activités des alumineries, des aciéries et des cimenteries produisent chaque année des millions de tonnes de résidus alcalins et émettent dans l'atmosphère des quantités considérables de CO₂. Le tableau ci-dessous l'illustre les émissions du CO₂ par les trois industries.

Type d'industrie	Émissions du CO ₂ (en Gt)	Quantités de résidus alcalins (en Mt)	Sources
Alumineries	0,15	90	Institut International de l'aluminium (2008), Kumar <i>et al.</i> , (2006)
Aciéries	1,7	350-420	Miclos (2000); Gielen (2008); Eloneva (2008).
Cimenteries	1,8	480 (30 MT de CKD + 450MT de cendres volantes de tout genre)	Konsta-Gdoutos et Shah (2003); Kumar <i>et al.</i> , (2005).

Illustration des émissions de CO₂ et les quantités des résidus alcalins produits au niveau mondial par les trois industries.

Les émissions de CO₂ augmentent d'année en année malgré les efforts des entreprises à les réduire. Pourtant, le protocole du Kyoto (1997) a fixé des objectifs de réduction de GES pour tous les pays signataires. Le protocole du Kyoto a fixé au Canada à réduire de 6 % ses émissions de GES entre 2008 et 2012 par rapport à l'année 1990 (Environnement Canada, 2007).

Les quinze pays signataires de l'Union Européenne ont déjà atteint l'objectif de 8 % réduction de GES fixé par Kyoto (AÉE, 2009). Des pays tels que la France, L'Allemagne, la Grèce, la Suède le Royaume Uni ont même déjà atteint un niveau inférieur à leur objectif de Kyoto. Les projections réalisées par l'Agence Européenne pour l'Environnement (AÉE) démontrent que les politiques climatiques en vigueur à l'heure actuelle permettront de faire une réduction supplémentaire de 3,5 % d'ici 2012 grâce à l'achat de crédits issus de projets de réduction des émissions menés dans les pays tiers (AÉE, 2009). Le Canada et les États Unis, au contraire, ont augmenté plus du double leurs émissions de GES.

L'amélioration de l'efficacité l'énergétique et l'utilisation de sources alternatives d'énergie pourraient réduire les émissions de CO₂ mais ces mesures seront insuffisantes pour atteindre les objectifs de Kyoto, car la demande mondiale en matière première augmente à un rythme soutenu. Les besoins en acier et en aluminium connaîtront une croissance de 30 % et 60% par décennie et l'Inde estiment Kumar *et al.* (2006), Kharoune (2006), ce qui rend nécessaire la recherche de nouvelles technologies de séquestration du CO₂. De plus, la Chine et l'Inde connaîtront des croissances de 80 à 100% par décennie dans les mêmes domaines. L'industrie de l'acier de la Chine rejette 50 % des émissions mondiales du CO₂. D'ailleurs, il est à noter que les émissions du CO₂ par l'industrie de production de l'aluminium étaient de 96 Mt en 1990 au niveau mondial et elles ont été réduites à moins de 25 Mt de CO₂ en 2007, une réduction de 74 %, alors que la production d'aluminium a doublé pendant la même période de 19,5 à 38 Mt (GEIC, 2006). Entre 1990 et 2002, le secteur canadien du ciment a amélioré le rendement de ses fours de 12 % et diminué ses émissions de GES par tonne de produits cimentaires de 7,1 %. En chiffres absolus, la production totale nette d'émissions de CO₂ a augmenté de 23 % de 1990 à 2004. Toutefois, la production de ciment a augmenté de 25 % au cours de cette période, ce qui explique en grande partie l'accroissement des émissions (Environnement Canada, 2007). Dans les années 1950, la production mondiale d'acier était d'environ 200 million de tonnes métriques. En 2006, le chiffre s'élevait à 1240 Mt d'acier.

Le Japon fait une bonne figure dans le cadre de réductions de GES. Son industrie d'acier a réduit de 6 % sa consommation d'énergie en 2005 par rapport au niveau de 1990 (GEIC, 2006). Les entreprises émettrices de CO₂ doivent faire preuve de plus d'innovations et de recherches technologiques dans ce sens. L'ouverture de la bourse de carbone depuis mai 2008 à Montréal leur permet d'échanger leurs crédits d'émission de GES et de se voir récompensées pour leurs efforts.

Technique de réduction des émissions de CO₂ proposée

Plusieurs procédés sont utilisés pour limiter les émissions atmosphériques de CO₂ qui agissent principalement sur la capture et la séquestration de ce gaz. Alors que les procédés membranaires et d'absorption sont utilisés pour le captage du CO₂, le stockage en réservoirs géologiques ou miniers, en aquifères salins ou encore par enfouissement océanique sont utilisés pour la séquestration (Bonenfant *et al.*, 2006).

L'utilisation des résidus et sous-produits alcalins issus des activités industrielles telles que les alumineries, les aciéries et les cimenteries offrent de nouvelles possibilités de séquestration du CO₂. Cette technologie est basée sur un phénomène chimique simple : la formation de carbonates stables suite à l'absorption du CO₂ par des composés alcalins tels que les oxydes de calcium (CaO) et de magnésium (MgO). L'idée d'utiliser les résidus et les sous-produits alcalins afin de séquestrer le CO₂ a été lancée pour la première fois par Seifritz (1990) et a été étudié en profondeur par Lackner (1995).

La réduction des émissions de CO₂ à la source s'inscrit dans le cadre d'un processus de gestion durable des matières résiduelles et présente un intérêt économique manifeste. À cet effet, la séquestration de CO₂ par carbonatation minérale en milieux aqueux présente une alternative très intéressante (Huijgen *et al.*, 2005 ; Bonenfant *et al.*, 2006). Il s'agit d'un processus naturel menant à la formation des carbonates, produits thermodynamiquement stables et sans effet néfaste sur l'environnement (Boenfant *et al.*, 2006).

Les matériaux employés dans ces études sont des sous produits et résidus industriels à pouvoir alcalin tels que les scories des aciéries, les boues rouges des alumineries et les cendres volantes et poussières des fours des cimenteries. Cette technologie prend une importance particulière si on parle en termes de quantités des résidus produits par ces trois industries (voir tableau 1.1, page 6) et qui peuvent être utilisés afin de séquestrer le CO₂.

En fait, les technologies existantes de séquestration du CO₂, à la différence de la séquestration minérale des résidus industriels alcalins, présentent des coûts élevés de 50 à 100 \$ par tonne de CO₂ séquestré (Bonenfant *et al.*, 2006; Eloneva, 2008). Ces coûts élevés empêchent leur application à grande échelle.

Objectifs de l'étude

Le but du présent travail consiste à déterminer expérimentalement les meilleurs pouvoirs de séquestration du CO₂ par les résidus et les sous-produits industriels alcalins dans des conditions ambiantes d'utilisation : température t= 20°C, temps T= 24 et 48 heures, pression atmosphérique ambiante, granulométrie industrielle).

De cet objectif découlent les sous-objectifs spécifiques suivants :

- déterminer les critères d'utilisation des matériaux ciblés;
- étudier l'effet du pH, de la conductivité et du pouvoir alcalin des résidus en milieux aqueux sur la capacité de séquestration du CO₂ par les matériaux ciblés;
- étudier l'effet de la prélixiviation des résidus sur leurs capacités de séquestration du CO₂.

Pour ce faire, des essais en cuvée ont été menés sur trois types de scories (HF, FP, FAÉ), deux types de boues rouges (humides et sèches), deux types de résidus de cimenteries (poussières de fours et cendres volantes).

Le présent mémoire est organisé comme suit :

Le Chapitre 1 présente les notions fondamentales de la séquestration minérale du CO₂. Après avoir listé les plus grands émetteurs des gaz à effets de serre nous ferons la lumière sur les caractéristiques chimiques du CO₂ et les technologies existantes de la séquestration minérale du CO₂ par les minéraux et les résidus industriels alcalins. Le Chapitre 2 aborde la méthodologie de caractérisation des résidus alcalins. Dans cette partie, nous nous pencheront sur les critères de présélection et de sélection des matériaux ciblés, la façon dont les paramètres et les conditions d'expérimentations sont établis et sur la méthode d'analyse choisie. Le Chapitre 3 présente les résultats obtenus lors des essais. Le Chapitre 4 a pour objectif d'examiner le choix des procédures et les résultats obtenus dans le cadre de cette étude. Enfin, une conclusion complète le mémoire.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Problématique du CO₂

Les activités humaines émettent des quantités très élevées de GES dont le CO₂. La déforestation et l'industrie de l'énergie sont les principaux responsables (voir figure 1.1). Les rejets mondiaux en 2007 suite à la déforestation sont d'environ 8,4 Gt de CO₂ sur une totale de 38 Gt de CO₂ émis dans l'atmosphère. La Terre absorbait environ 11 Gt de CO₂ en 2007. On retrouve un supplément dans l'atmosphère de 27 Gt selon le GIEC (2007).

Les études qui traitent le réchauffement global dû aux émissions de CO₂ par l'activité humaine sont très nombreuses. L'effet de serre est un phénomène normal et nécessaire à la vie sur terre. Ce phénomène se produit par l'accumulation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Il permet de maintenir une température moyenne à la surface de la terre de +18°C (GIEC, 2001). Sans l'effet de serre la température moyenne de la terre serait de -15°C.

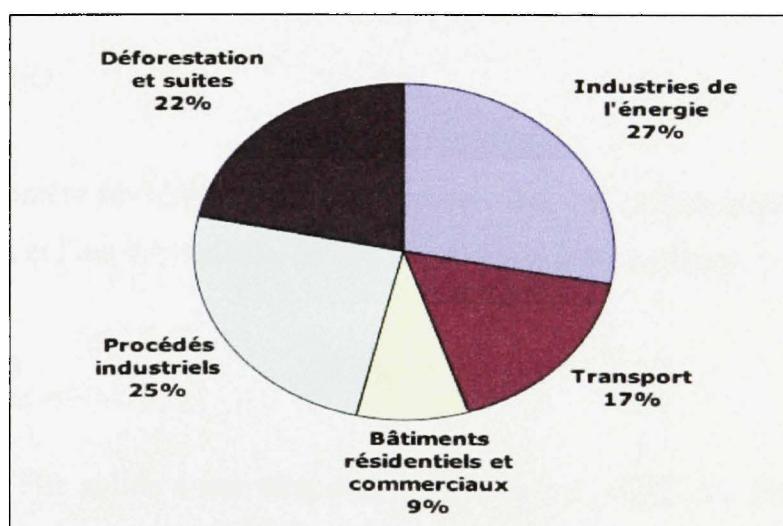


Figure 1.1 Répartition par activité des émissions de CO₂ dans le monde en 2004.
Tiré de GIEC (2007)

Pour mieux comprendre la problématique du réchauffement planétaire, il importe de bien connaître les caractéristiques chimiques et le cycle du CO₂. Les pages qui suivent se proposent de faire la lumière sur le sujet.

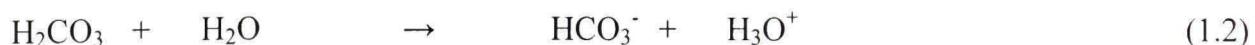
1.1.1 La chimie du CO₂

Le dioxyde de carbone a été identifié pour la première fois dans les années 1750 par le physicien et chimiste écossais Joseph Black (Villiers, 2009). A température ambiante (20-25°C), le dioxyde de carbone est un gaz sans couleur ni odeur, qui est faiblement acide et inflammable. Il est présent dans l'atmosphère dans une proportion approximativement égale à 0,0375 % en volume soit 375 ppmv (Bourque, 2009).

La formule moléculaire du dioxyde de carbone est le CO₂. Cette molécule linéaire est triatomique composée d'un atome de carbone qui est relié par double liaison à deux atomes d'oxygène, O=C=O. Les atomes d'oxygènes dans cette formule sont séparés à des angles de 180 ° et sont liés à l'atome de carbone par des liaisons covalentes qui la rend non polaire selon Sienko (1965). Dissout dans l'eau, il forme de l'acide carbonique qui peut interagir avec des composés alcalins tels les oxydes métalliques de calcium et de magnésium et les zéolites (Sienko, 1965; Auroux et Gervasini, 1990).



Dans l'eau, de manière réversible, l'acide carbonique réagit avec l'eau pour former le cation hydronium, H₃O⁺, et l'ion bicarbonate, HCO₃⁻, suivant la réaction suivante :



Il peut seulement être solide à une température inférieure à -78°C. Le dioxyde de carbone liquide existe principalement quand il est dissout dans l'eau.

Le dioxyde de carbone est seulement soluble dans l'eau lorsque la pression d'injection est maintenue. Les propriétés physico-chimiques du CO₂ sont décrites au Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Les propriétés physico-chimiques du CO₂

Tiré de Goj *et al.*, (2002), Tardat-Henry et Beaudry (1984)

Propriété	Valeur	Unité
Masse molaire	44.01	g/mol
Gravité spécifique à 21°C	1.53 à 21	-
Densité critique	468	kg/m ³
Concentration dans l'air	370,3 * 10 ⁷	ppm
Stabilité	Elevée	-
Liquide	Pression < 415,8	kPa
Solide	Température	< -78 °C
Constante d'Henry de solubilité	298.15	mol/ kg * bar
Solubilité dans l'eau à 20 °C	0.9	vol/vol

Ces propriétés permettent au CO₂ de capturer les rayons infra rouges provenant de la Terre, de l'emmager et passer à un niveau d'énergie supérieur. L'excédent d'énergie est libéré après dans l'atmosphère causant ainsi l'effet de serre (GIEC, 1990).

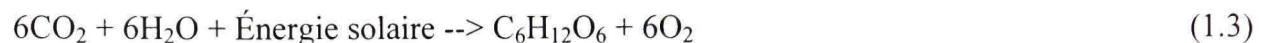
1.1.2 Cycle du carbone

Le carbone est un élément essentiel à la vie. Le carbone suit un certain itinéraire sur la terre, qui est appelé cycle du carbone. Le cycle du carbone se compose en deux parties, le cycle du carbone organique et celui du carbone inorganique. Cette séparation (Bourque, 2009) est artificielle car, en réalité ces deux cycles se réalisent en même temps.

Le cycle du carbone est basé sur le dioxyde de carbone (CO₂), qui peut être fourni à l'air sous forme de gaz et à l'eau sous forme dissoute. Les plantes terrestres utilisent le dioxyde de carbone de l'atmosphère pour créer leurs propres sources d'énergie et pour assurer leur croissance.

Lors le processus naturel, appelé la photosynthèse, les plantes libèrent de l'oxygène essentiel à la vie animale. C'est grâce à la chlorophylle que les plantes et certaines bactéries peuvent effectuer la photosynthèse.

La réaction totale de la photosynthèse est:



Les animaux qui consomment l'oxygène libéré par les plantes s'appellent des consommateurs. Ces derniers relâchent le dioxyde de carbone dans l'atmosphère durant le processus de la respiration. La respiration est l'inverse de la photosynthèse. À partir de l'oxygène libre O₂, elle transforme toute matière organique en CO₂ selon l'équation chimique suivante :



La décomposition aérobie et la fermentation permettent aux microorganismes de libérer le CO₂ dans l'atmosphère. Toutefois, le carbone peut aussi être stocké sous forme de biomasse dans les racines des arbres et d'autres matières organiques durant des années. Lorsque les couches de sédiments compressent cette matière, des combustibles fossiles seront formés, après plusieurs siècles. Des procédés géologiques à long terme pourront exposer le carbone de ces combustibles à l'air après une longue période, mais habituellement le carbone des combustibles fossiles est relâché lors de procédé de combustion réalisé par l'homme (Bourque, 2009). Bien que la combustion des combustibles fossiles ajoute du dioxyde de carbone à l'air, certain d'entre eux sont aussi relâché lors de procédés naturels, tel que les éruptions volcaniques. Dans l'écosystème aquatique, le dioxyde de carbone peut être stocké dans les roches et les sédiments. Il prendra un long temps avant que le dioxyde de carbone soit relâché par la désagrégation des roches ou des processus géologiques qui apportent les sédiments à la surface de l'eau (Bourque, 2009).

Le dioxyde de carbone stocké dans l'eau sera présent à la fois comme ions carbonates ou bicarbonates. Ces ions forment une partie importante des tampons naturels qui empêche l'eau de devenir trop acide ou trop basique. Lorsque le soleil chauffe l'eau, les ions carbonates et bicarbonates retourneront dans l'atmosphère sous forme de dioxyde de carbone (Falkowski *et al.*, 1998; Huntzinger, 2009).

En 2003, Yamasaki estimait à 1,4 Gt la quantité de carbone capturé de l'atmosphère par les systèmes terrestres à l'aide de la photosynthèse. Selon cet auteur, l'océan emmagasine plus de carbone que la végétation terrestre, soit 38 000 Gt. Le phytoplancton emmagasine 50 à 100 Gt de carbone qui soit une quantité beaucoup plus importante que celle emmagasinée par la végétation terrestre.

Les figures 1.2 et 1.3 montrent que le grand réservoir de carbone est constitué principalement par les roches sédimentaires. L'océan représente aussi un autre grand réservoir surtout à des profondeurs supérieures à 100 m. Le séjour du carbone dans les réservoirs dépend du type de réservoir où il se trouve.

Le séjour du CO₂ est de quatre ans dans l'atmosphère, de 11 ans dans la biosphère, de 385 ans dans l'hydrosphère superficielle (océan de 0 à 100 m), de plus de 100 Ka (milliers d'années) dans l'océan profond et de quelques 200 Ma (millions d'années) dans la lithosphère (Bourque, 2009). Le cycle du carbone est composé de plusieurs sous-cycles qui durent de la décennie (le recyclage du CO₂ par les plantes) aux centaines de millions d'années (le recyclage du carbone organique par l'intermédiaire des roches sédimentaires ou des hydrocarbures par exemple).

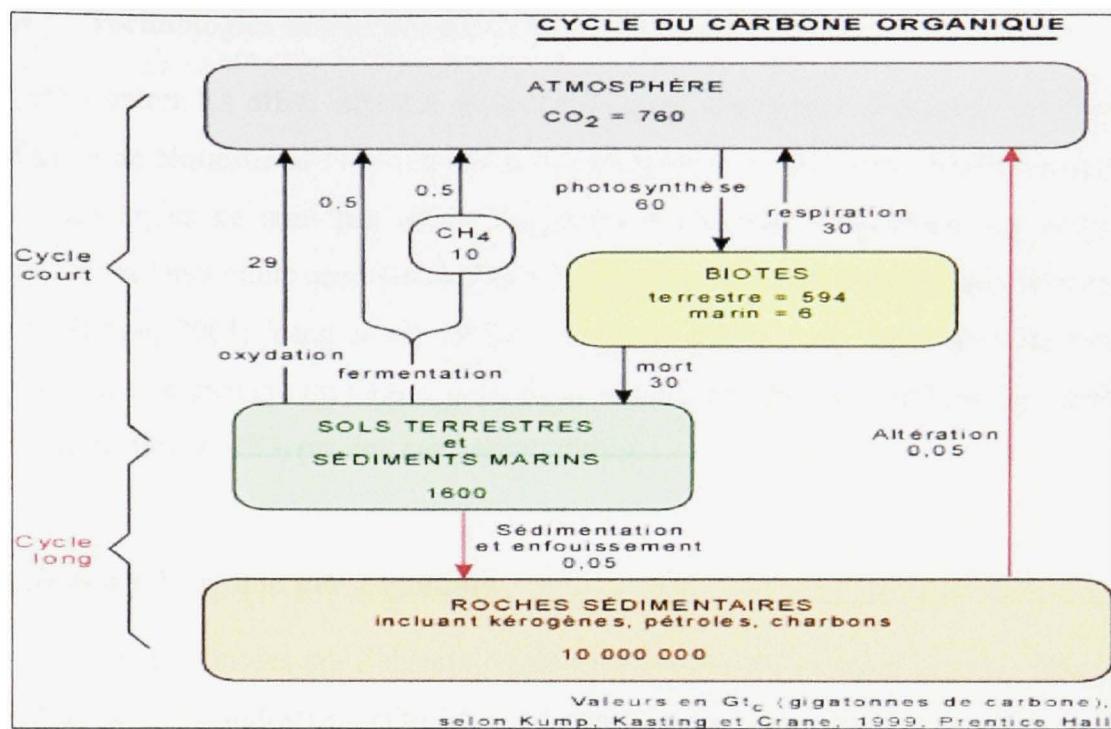


Figure 1.2 Le cycle du carbone organique.
Tiré de Bourque (2009)

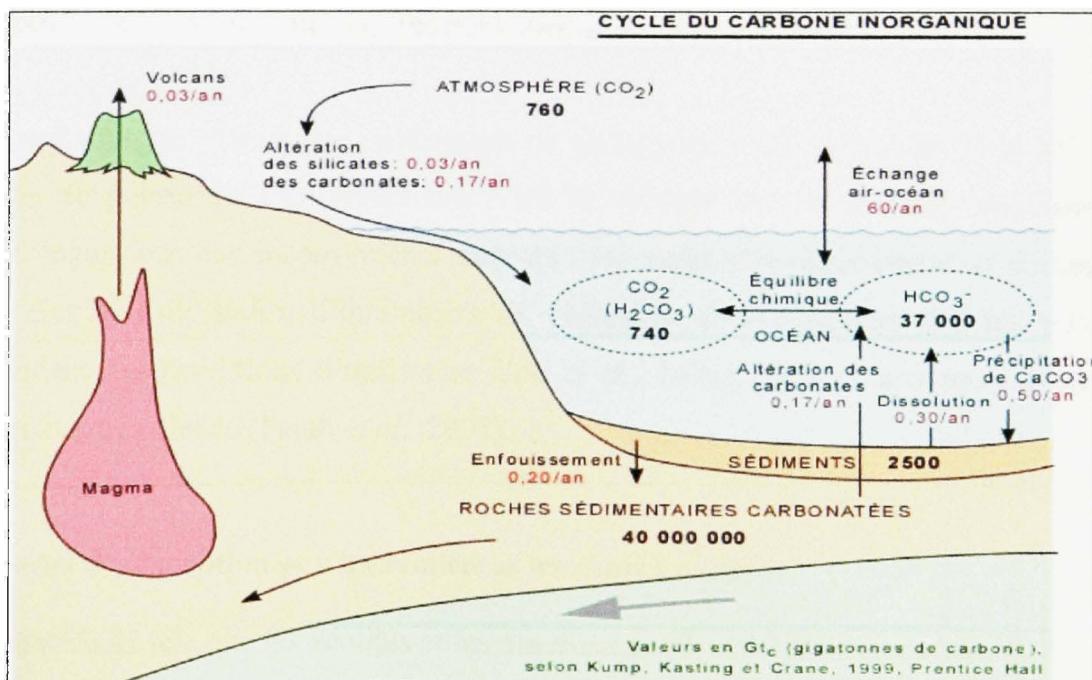


Figure 1.3 Le cycle du carbone inorganique.
Tiré de Bourque (2009)

1.2 Technologies de captage et de séquestration du CO₂

1.2.1 Technologies de captage du CO₂

Afin de contrer les effets néfastes du réchauffement climatique plusieurs, technologies de captage et de séquestration du CO₂ ont été développées ces dernières années. La majorité de ces technologies ne sont pas encore implantée à l'échelle industrielle, car leurs faibles efficacités et leurs coûts économiques élevés ont empêchés leur implantation (Herzog *et al.*, 1997; Herzog, 2001; Yang *et al.*, 2008). Dans cette partie, nous décrirons brièvement les technologies de captage du CO₂ et nous nous attarderons plus en détail sur les technologies de séquestration du CO₂ par des matériaux alcalins.

Procédés d'adsorption par les amines

Les technologies basées sur l'absorption du CO₂ par les amines sont les plus fréquemment utilisées dans les industries pétrolières, d'extraction du gaz naturel et de la production d'ammoniaque (Liao *et al.*, 2002; Rao *et al.*, 2002). La mono éthylamine (MEA) par exemple réagie avec le CO₂ et forme le carbamate de MEA. On utilise la solution de cet composé afin d'extraire du CO₂ très pur (Stewart et Hessami, 2005).

Ces technologies offrent des rendements de captage du CO₂ variant de 75 à 90 % et des grades de pureté du CO₂ supérieurs à 99 %. Malgré des rendements satisfaisants, ces technologies ont des inconvénients majeurs : les coûts d'investissement et d'exploitation sont élevés, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion et d'oxydation et leurs rendements dépendent des conditions d'utilisation (Jou *et al.*, 1995). La consommation d'énergie est également très élevée (Fauth *et al.*, 2005).

Procédés d'adsorption par les zéolites et les charbons actifs

Les matériaux tels que les zéolites et les charbons actifs ont des surfaces spécifiques élevées ($> 1500 \text{ m}^2/\text{g}$) et adsorbent sélectivement différents gaz en fonction de leur superficie, la taille des pores et les volumes de pores (Rege et Yang, 2001).

Ce processus repose sur la neutralisation d'un gaz acide fort (CO_2) par une base faible (absorbant). Ils opèrent à des cycles dites de pression PSA (Pressure-Swing-Adsorption) ou à des cycles thermiques TSA (Thermal-Swing-Adsorption).

Ce type d'adsorption peut atteindre un rendement d'enlèvement du CO_2 d'environ 92 %. Toutefois, les zéolithes ne sont pas efficaces pour capter le CO_2 émis par les centrales à charbon car, la consommation d'énergie est très élevée (Maroto-Valer, 2005).

Procédés membranaires

Ces technologies utilisent des membranes constituées d'un polymère déposé sur un support microporeux ou métallique ou d'un film liquide absorbant immobilisé sur un support de polymère (Feron *et al.*, 1992; Herzog *et al.*; 1997; Herzog, 2001). Le CO_2 est mis en contact avec la membrane et le polymère ou le film liquide qui facilite son transport à travers la membrane au détriment des autres polluants. Ces procédés offrent plusieurs avantages par rapport aux autres procédés par leurs simplicités et leurs stabilités. Toutefois, ces technologies présentent de sérieux désavantages dont des coûts d'utilisation élevés, des rendements de captage du CO_2 inférieurs à 80 %, une faible sélectivité, en plus de ne pouvoir traiter que des effluents ayant de faibles concentrations en CO_2 (Yang *et al.*, 2008).

1.2.2 Technologies de séquestration du CO_2

L'augmentation constante des activités industrielles des aciéries, des cimenteries et des alumineries a pour conséquence non seulement l'accroissement des émissions du CO_2 mais aussi l'accumulation de millions de tonnes de résidus alcalins partout dans le monde. Le défi pour ces entreprises et pour le monde de la recherche est de taille : utiliser ces résidus industriels afin de limiter (séquestrer) une partie du CO_2 émis dans l'atmosphère. En fait, c'est depuis les quinze dernières années que la recherche essaye à répondre à cette problématique.

Les efforts les plus consistants reposent sur le développement d'une technologie utilisant les scories des aciéries et les poussières de four de cimenteries comme matrices afin de séquestrer le CO₂ (Hujgen et al., 2005; Kharoune, 2006). Quant à l'utilisation des boues rouges des alumineries et les cendres volantes des fours de cimenteries sont dans leurs premières phases d'essais.

Les technologies de séquestration du CO₂ on peut les classifier en quatre catégories : la séquestration océanique, la séquestration biologiques, la séquestration géologique et la séquestration minérales des matériaux alcalins. Il importe de mentionner que la définition de technologie est peut-être inexacte, car le phénomène de la séquestration du CO₂ par des matières alcalines est un phénomène naturel. Toutes ces «technologies» permettent la séquestration du CO₂ à très longs termes (plusieurs milliers à plusieurs millions d'années) à l'exception de la séquestration du CO₂ par la biomasse des végétaux qui ne le séquestre que pour une cinquantaine d'année (Santos, 2006).

La séquestration océanique

Les océans ont un potentiel de séquestration du CO₂ très élevé, plus de 1000 Gt (AMPERE, 2006), mais la durée de rétention du CO₂ est beaucoup plus courte que les autres types de séquestration. Le CO₂ injecté à 1500 m de profondeur libère 18 % de la quantité séquestré du CO₂ après 200 ans de stockage (Hanish, 1999). Ceci s'explique par le fait que le CO₂ dissout dans l'eau se transforme en acide carbonique H₂CO₃ qui baisse le pH de l'eau marine. Des ions bicarbonates HCO₃⁻ et des ions carbonates CO₃²⁻ sont libérés dans l'eau qui à leur tour vont réagir avec les ions métalliques qui se trouvent dans l'eau pour former des sels tels que la calcite CaCO₃ (carbonate de calcium) et la dolomite CaMg(CO₃)₂. La formation du carbonate de calcium CaCO₃ produit deux phénomènes: le premier est celui de l'augmentation de la concentration en acide carbonique qui peut aussi s'écrire CO₂ + H₂O, et, par voie de conséquence, de celle du CO₂ et le deuxième est celui de la réduction de la concentration en ions bicarbonates, ce qui va provoquer une baisse du pH.



Les concentrations élevées de CO₂ suites à la production de CaCO₃ provoquent la création d'un gradient entre l'océan et l'atmosphère qui favorise une diffusion du CO₂ de l'océan vers l'atmosphère (Bourque, 2009).

Un autre inconvénient de cette méthode est la distance sur laquelle le CO₂ récupéré des usines doit être transporté pour atteindre l'océan. Le coût de cette méthode de stockage a été estimé entre 18 et 128 \$ par tonne de CO₂ séquestré (AMPERE, 2006).

La séquestration géologique

Le stockage géologique du CO₂ présente une autre alternative intéressante pour limiter les émissions de gaz dans l'atmosphère. L'Ouest canadien par son relief et ses caractéristiques géologiques semble l'endroit idéal, car les réservoirs géologiques peuvent recevoir toutes les émissions de CO₂ qui seront produites au Canada dans les prochaines années.

Toutefois, plusieurs chercheurs s'inquiètent de l'impact de ce gaz stocké à des pressions très élevées sur les parois rocheuses (Reeve, 2000 ; His, 2003; Thomas et Kerr, 2005; Montes-Hernandez, 2009). La dissolution du CO₂ peut causer la formation des carbonates, des oxydes métalliques et des hydroxydes qui à longues termes peuvent affecter la solidité des réservoirs (Montes-Hernandez 2009). La séquestration géologique du CO₂ se déroule en trois étapes : le captage, le transport et l'injection du gaz. Le captage est l'étape la plus coûteuse du processus (GIEC, 2005).

De plus, plus des deux tiers du coût du captage et du stockage du CO₂ provenant des gaz de combustion y sont accaparés par sa séparation et son traitement. Ces couts élevés présentent (40 à 70 \$ US/tonne de CO₂) le principal obstacle à la commercialisation des technologies de stockage du CO₂ au Canada (Reeve, 2000).

Stockage dans les gisements de gaz ou de pétrole

Cette technologie est en cours de développement. Les gisements de gaz et de pétrole peuvent servir de réservoirs naturels du CO₂. Ces réservoirs offrent des potentiels de séquestration supérieurs à 180 Gt de CO₂ (Reeve, 2000).

De nombreuses expérimentations sont en cours au Japon, aux États-Unis et en Europe. Le CO₂ capté peut être injecté et emprisonné dans des structures géologiques telles que des veines de charbon inexploitables, des gisements épuisés de gaz ou de pétrole ou des roches poreuses. Une fois aboutie, cette technologie permettrait de réduire massivement les émissions de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère. Un aspect intéressant de cette technologie est le transport direct du CO₂ des usines vers les sites de stockage.

Les grands émetteurs de CO₂ tels que les alumineries, les aciéries, les cimenteries et les raffineries de pétrole peuvent utiliser facilement cette technologie (Montes-Hernandez, 2009).

Stockage dans les formations houillères

Une autre possibilité de séquestration du CO₂ est l'injection dans les formations houillères (Mastalerz *et al.*, 2004). Le méthane (CH₄) a la propriété de s'accrocher aux parois rocheuses mais le CO₂, une fois injecté, déplace le méthane pour prendre sa place. Cette technologie présente un avantage considérable; la vente du méthane ainsi produit peut aider à compenser le coût de la séquestration du CO₂. Dépendant du type de charbon utilisé les études de laboratoire indiquent qu'entre deux et dix molécules de CO₂ sont absorbées pour chaque molécule de méthane libéré (Stanton *et al.*, 2001; Pan et Connell, 2009). L'inconvénient majeur de cette technologie est la faible porosité de la surface du charbon qui se traduit par un mauvais contact du CO₂ avec l'ensemble de la surface du charbon.

Stockage dans les aquifères salins

Les réserves planétaires en eau saline dépassent largement celles du pétrole et de gaz naturel. Leurs potentiels de séquestration du CO₂ sont considérables; plus 7000 milliards de tonnes de CO₂ (Yang, 2008).

Les aquifères sont des formations géologiques constitués de roches perméables contenant de l'eau mobilisée qu'elles sont capables de restituer naturellement (Herzog *et al.*, 1997; Herzog, 2001). Une telle technologie est déjà utilisée en Norvège où la plate-forme off shore de gaz naturel de Sleipner injecte un million de tonnes de CO₂ par année à 1000 mètre de profondeur, dans la mer du Nord (Santos, 2005).

Stockage dans la biomasse

Tel que expliqué à la section 1.1.2 lors du processus de la photosynthèse, les plantes vertes absorbent du CO₂ de l'atmosphère afin de le convertir en glucose et en d'autres substances indispensable à leur survie. Lors de la respiration cellulaire le glucose est «brûlé» pour produire de l'énergie qui sert à maintenir les fonctions vitales des végétaux (Campagna, 1996). Les forêts et les algues marines sont les principaux réservoirs verts du CO₂.

Les forêts

Les arbres durant leur croissance, absorbent et stockent le CO₂ de l'air jusqu'à ce que leur bois soit brûlé ou décomposé naturellement. Les forêts contiennent 80 % de la biomasse continentale (Fischlin *et al.*, 2006). Les forêts fonctionnent donc, durant un certain temps comme des puits de CO₂ et contribuent à réduire l'effet de serre. Une forêt est considérée comme puis de carbone quand elle absorbe et stocke le CO₂ de manière durable dans la biomasse faisant de sorte que la teneur en CO₂ de l'atmosphère diminue. La biomasse aérienne des jeunes forêts à croissance rapide fixe plus de gaz carbonique qu'elle n'en rejette (Campagna, 1996). Toutefois, les arbres mûrs des forêts séquestrent très peu de CO₂. Après une période de 50 ans, la forêt est considérée mature.

Ce n'est pas le taux de fixation du carbone qui est déterminant, mais le temps pendant lequel il est stocké dans la biomasse (Fischlin *et al.*, 2006). Les forêts et les autres types de végétation peuvent capter et transformer entre 20 et 30% des émissions causées par la combustion d'énergies fossiles, et cette valeur pourrait encore être augmentée par des reboisements. Cependant, on admet que tous les puits de CO₂ du monde seront saturés d'ici à 2050. Par ailleurs, les puits actuels pourraient aussi devenir des sources de CO₂ si l'atmosphère devait se réchauffer. Fischlin *et al.*, (2006) considère qu'en cas de réchauffement climatique selon les modèles prévisionnels actuels, les périodes de sécheresse (entraînant un risque accru d'incendie et un affaiblissement des arbres), voire les tempêtes, pourraient se multiplier globalement et localement, d'où, entre autres, une possible augmentation des attaques par des insectes. Tous ces facteurs pourraient faire mourir les arbres qui à leur tour une fois décomposés libéreront du CO₂ dans l'atmosphère.

Algues marines

Les algues marines à la surface des océans jouent un rôle important dans l'écosystème marin. Les micros-algues utilisent les rayons du soleil pour leur croissance étant donné qu'elles sont sources d'énergie et permettent de transformer le CO₂ en composants organiques (Herzog *et al.*, 1997; Herzog, 2001). Elles représentent la base nutritionnelle de la vie marine et terreste car, elles produisent plus de 90 % de l'activité photosynthétique représentant par le fait même la première source d'oxygène sur la Terre. Les expériences ont démontré que les rendements de la séquestration du CO₂ par les algues marines, le zooplancton et les bactéries ont quadruplé suite à la fertilisation des algues en ajoutant 800kg de fer sur une surface de 49 km² dans l'océan Atlantique Sud mais elle peut représenter certains dangers comme le déséquilibre de la flore marine (Herzog, 2001).

La manipulation génétique est une autre voie qui permettra aux algues à augmenter leur pouvoir de séquestration du CO₂.

Cette voie a été envisagée pour créer des algues résistantes à un environnement pauvre en fer et ainsi augmenter la prolifération des algues marines, mais des plantes marines pouvant proliférer abondamment dans un milieu carencé en fer pourraient induire des réactions en chaînes imprévisibles dans les écosystèmes marins (Herzog, 2001). Les études portant sur la séquestration du CO₂ par des résidus et sous-produits alcalins sont beaucoup moins nombreuses.

1.3 Séquestration du CO₂ par des matériaux alcalins

Puisque la séquestration de CO₂ par des résidus et sous-produits alcalins est l'objectif principal de la présente étude, la revue détaillée de la littérature sur le sujet est présentée dans cette section.

Plusieurs recherches (Lackner *et al.*, 1995 ; Stolaroff *et al.*, 2005 ; Huijgen *et al.*, 2005-2006 ; Soong *et al.*, 2006 ; Bonenfant *et al.*, 2008 ; Montes-Hernandez *et al.*; 2008-2009) ont proposé la séquestration minérale du CO₂ comme une alternative afin réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère en utilisant les résidus alcalins tels que les déchets municipaux, les cendres volantes des fours, de la saumure, les déchets de béton et de ciment, les scories d'acier et les boues de désencrage des papeteries.

1.3.1 Séquestration minérale des matériaux alcalins : les fondements

L'idée de la séquestration minérale du CO₂ a été lancée par Seifritz en 1990 et a été étudié en profondeur par Lackner dans les débuts des années 90. Cette technologie est basée sur un phénomène chimique simple : la formation de carbonates stables suite à l'adsorption du CO₂ par des composés alcalins tels que les oxydes de calcium (CaO) et de magnésium (MgO) (Lackner, 1995). Les efforts les plus constants sont posés sur l'invention d'une technologie utilisant les scories des aciéries, les poussières de four de cimenteries et les minéraux alcalins tels que l'olivine, la serpentine, le wollastonite comme matrices afin de séquestrer le CO₂.

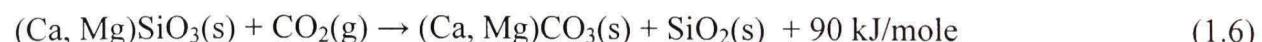
Quant à l'utilisation des boues rouges des alumineries et les cendres volantes des fours de cimenteries sont dans leurs premières phases d'essais. En fait, il existe deux types de séquestration minérale du CO₂ : *ex-situ* et *in-situ*.

La séquestration *ex-situ*

Cette technologie est appelée *ex-situ* car, on utilise les minéraux alcalins qui se trouvent dans la nature tels que la serpentine, l'olivine, le wallastonite, le talc etc pour la séquestration du CO₂. L'intérêt d'utiliser les minéraux et les résidus industriels alcalins pour la séquestration du CO₂ consiste dans le fait que ce processus est exothermique et qu'il permet la formation de carbonates stables (Lackner, 1995 ; Khoo et Tan, 2006) grâce à leurs teneurs élevées en oxydes de magnésium (MgO) et de calcium (CaO) (Proctor *et al.*, 2000) comme le démontre le tableau 1.2.

La serpentine et l'olivine ont été identifiées par plusieurs (Bearat *et al.*, 2006, Khoo et Tan, 2006; Chen *et al.*, 2006, Huijgen *et al.*, 2006 ; Krevor et Lackner, 2009 ; Prigobbe *et al.*, 2009) comme les minéraux les plus prometteurs à utiliser pour la séquestration du CO₂ grâce à leurs pouvoirs alcalins et les quantités élevées qu'on trouve dans la nature.

Ces minéraux doivent être transportés près des usines émettrices de CO₂ et broyés avant d'être utilisés pour la séquestration du CO₂. Le concept est basé sur le phénomène naturel de l'altération des minéraux alcalins par le CO₂ dans lequel les silicates de calcium ou de magnésium sont transformés en carbonates. La carbonatation minérale englobant tous les minéraux alcalins est présentée par les réactions ci-dessous (Khoo et Tan, 2006).



La réaction 1.6 démontre le potentiel de transformer naturellement des minéraux riches en silicates de magnésium et de calcium en carbonates et en silice.

Tableau 1.2 La teneur en MgO et CaO des minéraux alcalins

Tiré de Bonenfant *et al.*, (2006)

Matériaux (minéraux alcalins)	Teneur en MgO	Teneur en CaO
	%/masse	%/masse
Peridotite Dunite (olivine)	49,5	0,3
Hazburgite	45,4	0,7
Lhezhorlite	28,1	7,3
Serpentine	40,0	0
Gabro	10,0	13,0
Basalt	6,2	9,4
Talc	44,0	-
Wallastonite	-	35,0

De toute évidence, la capacité de séquestrer le CO₂ pour les résidus alcalins dépend directement de la proportion des oxydes métalliques de calcium et de magnésium (CaO et de MgO) et leurs hydroxydes respectifs Ca(OH)₂ et Mg(OH)₂ contenues dans la matrice des déchets (Montes-Hernandez *et al.*, 2009).

Dans des conditions idéales en suivant la réaction 1.6, une tonne de serpentine peut séquestrer environ une demi-tonne de CO₂ et une tonne de l'olivine peut séquestrer environ deux tiers d'une tonne de CO₂ (Khoo et Tan, 2006). La réaction est exothermique et elle libère 90 kJ/mole de CO₂. Les études démontrent que le processus de carbonatation aqueuse suit deux étapes: a) la dissolution des cations en solution suivi par b) la nucléation et la croissance des précipités de carbonate (Park et Fan, 2004; Maroto-Valer *et al.*, 2005 ; Krevor et Lackner, 2009). La raison principale de l'utilisation de ces minéraux est l'abondance de ces derniers dans la nature.

Les quantités de serpentine, en particulier, sont largement disponibles dans le monde entier de tel point qu'on peut séquestrer tout le CO₂ qui peut être généré à partir de toutes les réserves planétaires en charbon. Leur faible coût combiné avec le caractère exothermique du processus de carbonatation (réaction 1.6) sont les deux principaux arguments qui peuvent justifier le développement de ce procédé au niveau industriel (voir figure 1.4). Malgré les avantages décrits ci-dessus, la séquestration du CO₂ par la carbonatation minérale est un processus qui est limitée par la lenteur de la réaction de carbonatation et notamment de la lenteur du taux de dissolution des silicates dans des conditions faiblement acides (Chen *et al.*, 2008).

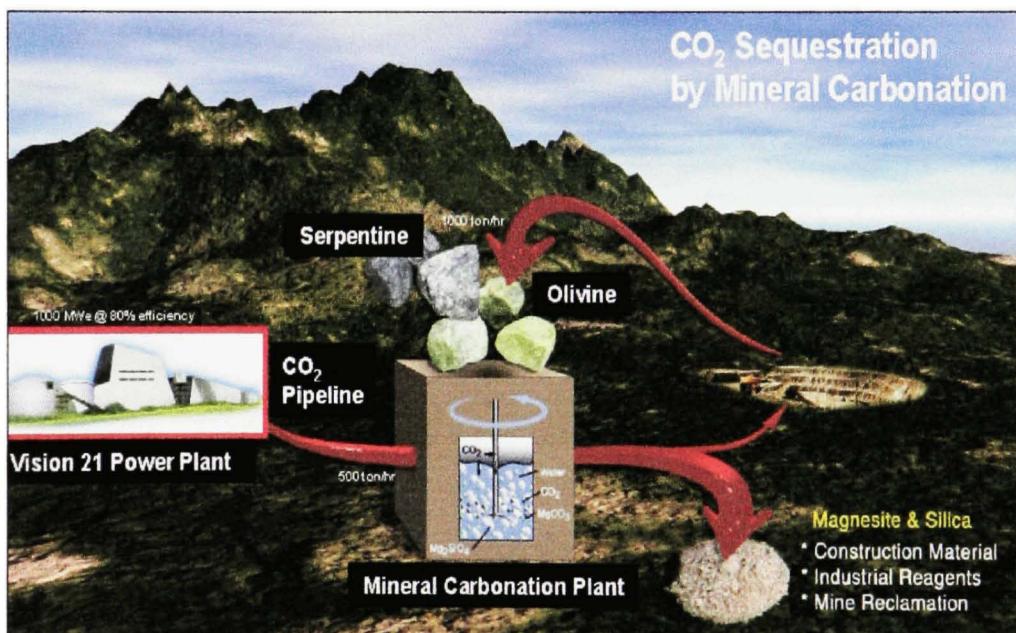


Figure 1.4 La séquestration du CO₂ par carbonatation minérale.
Tiré de Goldberg (2001)

Le renforcement de la vitesse de la dissolution a été identifié comme l'une des principales opportunités pour la réduction des coûts directs de ce processus (Krevor et Lackner, 2009). Les coûts d'utilisation de ces minéraux sont faibles, mais les coûts de transports élevés. Ils peuvent donc limiter leur utilisation en grande échelle pour la séquestration du CO₂. La consommation d'énergie associée au broyage des minéraux représentent 75 % du coût total de l'énergie demandée de tout le processus de séquestration du CO₂.

Ces coûts peuvent augmenter jusqu'à 90 % si on vise à obtenir une granulométrie de moins de 75 mm (Krevor et Lackner, 2009). De plus, les minéraux alcalins ne se comportent pas de la même façon lors le processus de la carbonatation. Les serpentines réagissent plus facilement, tandis que la péridotite est la plus difficile à carbonater. Pour avoir des rendements satisfaisants (40 à 80 %) de carbonatation, il faut augmenter la température au-dessus de 150°C et ajouter des solutions tampons telles que le chlorure de sodium (NaCl) et bicarbonate de sodium (NaHCO₃) ou ajouter des quantités très élevées de acide chlorhydrique (HCl) afin d'accélérer la réaction de formation des carbonates (Chen *et al.*, 2008).

La séquestration *in-situ*

L'utilisation des résidus et des sous-produits alcalins issus de l'activité industrielle des alumineries, des aciéries et des cimenteries est une autre alternative de séquestration du CO₂. Ces matériaux alcalins (boues rouges, scories, poussières de four et cendres volantes) sont produits par ces usines et grâce à leur haute teneur en MgO et CaO, ils peuvent être utilisés sur place (*in-situ*) pour séquestrer le CO₂ évitant ainsi les coûts de transport.

Les boues rouges des alumineries

Les boues rouges sont des résidus industriels issus du processus d'extraction d'aluminium à partir de la bauxite (procédé Bayer). Ces résidus (Doye et Duchesne, 2003) ont un pH supérieur à 12 et sont produits à un taux de 2 t/t d'aluminium commercialisé (Vachon *et al.*, 1994). Les boues rouges sont stockées soit au fond des océans (France, Allemagne), soit près des usines comme au Canada (Vachon *et al.*, 1994).

La production des boues rouges en 2006 s'est chiffrée à 90 Mt dans le monde dont, 3 Mt au Canada et on prévoit une augmentation de production de 60 % par décennie (Kharoune *et al.*, 2006). Les grandes alumineries peuvent en générer jusqu'à 675 000 tonnes par année (Doye et Duchesne, 2003).

Le tableau 1.3 démontre que les boues rouges ont une teneur élevée d'oxyde de calcium (CaO) et elles peuvent donc, être utilisées afin de séquestrer le CO₂.

Tableau 1.3 La composition chimique moyenne des boues rouges

Tiré de Cabeza et al (2003)

Composition %en masse	Al₂O₃	CaO	Fe₂O₃	Na₂O	SiO₂	TiO₂
	10-20	2-8	30-60	2-10	3-50	trace-10

Les scories des aciéries

L'industrie canadienne de l'aciérage constitue le secteur le plus important de la métallurgie du pays (Mikhail et Aota, 2006). Dix-sept aciéries exploitent 21 usines dans huit provinces canadiennes. Dans les usines intégrées, toutes situées en Ontario, des hauts fourneaux produisent du fer primaire à partir de matières brutes comme du minerai de fer, du charbon et de la chaux (Mikhail et Aota, 2006).

Les quatre catégories des scories (Kharoune *et al.*, 2006) désignées selon leur procédé de fabrication sont : les scories FOP (four à oxygène pur), les scories FAÉ (four à arc électrique), les scories HF (haut fourneau) et les scories FP (four poche). L'utilisation des scories dans le but de séquestrer le CO₂ est importante si on considère qu'il se produit actuellement 14 Mt au Canada, 21 Mt aux États Unis et 350 Mt de scories dans le monde dont 190 Mt de type HF (Proctor *et al.*, 2000). Pour chaque tonne d'acier produit, 0,28 à 1 tonne CO₂ sont émis dans l'atmosphère.

Ce sont les pH élevés (12 à 13) et de leurs teneurs élevées en oxydes métalliques (Huijgen *et al.*, 2005) les raisons principales de l'utilisation des scories comme substrat de séquestration du CO₂ comme le démontre le tableau 1.4.

Tableau 1.4 La composition chimique moyenne des scories

Tiré de Bonenfant *et al.*, (2006)

Composants (% en masse)	Types de scories			
	FAÉ	FOP	FP	HF
CaO	30-40	42-52	48-52	39-42
SiO ₂	10-20	9-13	8-10	33-39
Al ₂ O ₃	<10	0,5-3	15-25	9-13
MgO	<10	1-8	8-10	6-9
FeO	15-35	15-35	2-4	0-0,1
MnO	<10	3-10	<4	0,1-0,5

Les scories FOP et FP sont plus riches en calcium que celle FAÉ, tandis que les scories FP sont plus riches en oxyde d'aluminium. Les teneurs en métaux lourds sont faibles pour les trois types de scories étudiées.

Les poussières de four des cimenteries

Les poussières de four de cimenterie, connues aussi sous le nom de « cement kiln dust » (CKD), sont des résidus industriels récupérés par les filtres électrostatiques lors de la fabrication du clinker (Doye et Duchesne, 2003). Généralement, 1-1,5 tonnes de calcaire et de 0,5 tonnes de charbon sont utilisés pour la fabrication d'une tonne de clinker. La consommation d'énergie pour la fabrication d'une tonne de ciment s'élève à 4000 MJ dont près de 80 % est d'origine thermique et le reste de l'énergie électrique. En outre, 0,8-1 tonne de CO₂ est émise dans l'atmosphère par tonne de clinker produite (Kumar *et al.*, 2006). La production mondiale des CKD s'élève à 30 millions de tonnes. Une très faible proportion (15 %) de CKD est utilisée comme substitut à la chaux dans les industries agricoles et de la construction (Konsta-Gdoutos et Shah, 2003).

Il faut noter que jusque à la fin des années 90 près de 4 millions de CKD se retrouvaient en tas ou dans des étangs à côté des usines en Amérique du Nord (Doye et Duchesne, 2003). De nos jours, presque toutes les CKD sont recyclées dans le processus de fabrication du ciment (Huntzinger, 2009).

Le tableau 1.5 démontre que les CKD sont riche en oxydes de calcium. Elles possèdent un potentiel net de neutralisation très élevé (426 kg CaCO₃/t), un pH de 12,6, une réserve importante en sulfates (10,3 % SO₄) ainsi que des concentrations en métaux lourds plus ou moins importantes de l'ordre de ppm tels que Cr, Pb, et Zn. (Doye et Duchesne, 2003).

Tableau 1.5 La composition chimique moyenne des CKD

Tiré de Corish et Coleman (1995).

Composition %en masse	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
Poussières de four (CKD)	3-6	38-50	1-4	0-2	0-2	11-16

Les cendres volantes

Les cendres volantes représentent des résidus très fins issus entre autres de la combustion du charbon pulvérisé et poussé dans la chambre de combustion d'un four par des gaz d'échappement. Les cendres volantes sont classifiées selon leurs teneurs en CaO et du type du charbon brûlé (voir tableau 1.6) en deux classes : F et C (Biernacki *et al.*, 2007).

Les cendres volantes de classe F contiennent moins de 10 % de CaO et sont utilisées pour la fertilisation des sols. Les cendres volantes de classe C contiennent plus de 10 % de CaO et elles sont plus communément utilisées pour la fabrication du béton (Montes-Hernandez *et al.*, 2009).

La production des cendres volantes s'élevait à 4800000 tonnes à travers le Canada en 2001 dont 450000 tonnes ont été utilisées pour la fabrication du ciment (Bouzoubaa et Fournier, 2003).

Tableau 1.6 La composition chimique des cendres volantes

Tiré de Soong *et al.*, (2006)

Composition %masse	Sulfur	C	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
	0-0,02	0-1,5	5,9-18,7	18-29	5-8,5	0,3-2,4	1,4-6,4	0,6-5,5	14-51,6

En Europe et selon les années, de 2 à 3 Mt de cendres volantes, sur une production totale de 43 Mt sont utilisées dans la construction de routes soit un taux d'utilisation global dans ce secteur d'activité de 8 %.

On enregistre actuellement 7 Mt en Australie, 70,8 Mt (Konsta-Gdoutos et Shah, 2003) aux États Unis, des centaines des mégatonnes en Chine et 100 Mt dans des décharges en Indes (Kumar *et al.*, 2005). Une tonne de cendres volantes pourrait séquestrer jusqu'à 26 kg de CO₂ (Montes-Hernandez *et al.*, 2009).

Il existe deux types de séquestration du CO₂ par les résidus industriels alcalins : la carbonatation directe et la carbonatation indirecte des oxydes métalliques.

A) La carbonatation directe

Ce procédé permet d'injecter du CO₂ gazeux directement sur des résidus alcalins à l'état solides. Le CO₂ réagit avec les oxydes métalliques de CaO et MgO et forme des carbonates stables selon les équations suivantes (Lackner *et al.*, 1995):



Pour ce type de séquestration les quantités de CaO et de MgO nécessaires pour lier le CO₂ produit par la combustion d'une tonne de carbone sont respectivement de 4,7 et 3,4 tonnes.

B) Carbonatation des oxydes métalliques en milieux aqueux acides

La séquestration indirecte du CO₂, soit la carbonatation des oxydes métalliques des résidus alcalins en milieux aqueux basiques, est la méthode la plus étudiée. Même si l'étude des mécanismes qui régissent la carbonatation des oxydes métalliques ne fait pas partie des objectifs de ce mémoire, il importe de décrire brièvement les principaux mécanismes afin de mieux comprendre ce processus. D'une façon plus détaillée, la carbonatation se déroule en cinq étapes : 1) La diffusion du Ca sur la surface des particules de la scorie, 2) la dissolution du Ca dans la solution, 3) la dissolution du CO₂, 4) la conversion du CO₂ dissout en ions bicarbonate et 5) la précipitation du CaCO₃ (Huijgen *et al.*, 2005).

Le CO₂ réagit avec de l'eau et forme de l'acide carbonique (H₂CO₃) selon les équations suivantes (Iizuka *et al.*, 2004) :



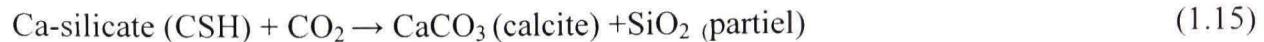
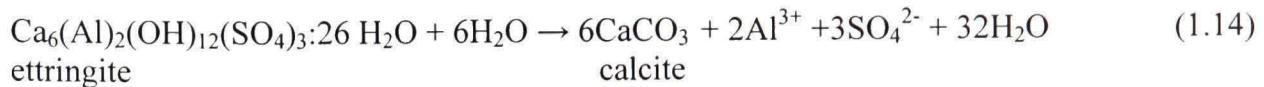
Le CaO peut également réagir avec l'eau pour produire des cations calcium selon la réaction suivante (Huijgen et Comans, 2003):



Tous les produits des réactions 1.9 à 1.12 peuvent réagir avec le CO₂ pour former des carbonates. La réaction entre ces oxydes, le CO₂ et l'eau a pour résultat la formation des monocarbonates et bicarbonates (Bonenfant *et al.*, 2006, Soong *et al.*, 2006).

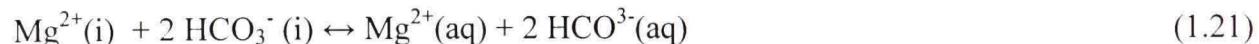
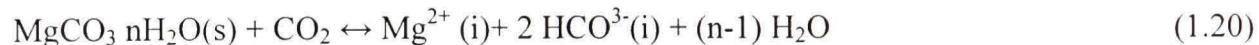
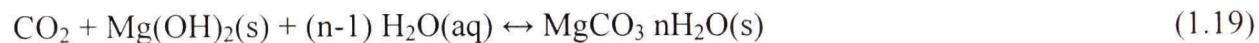
Huijgen *et al.*, (2006) ont déterminé les mécanismes réactionnels de Ca-carbonatation (modèle géothermique) comme suit :





Réactions 1.9 à 1.11 représentent la dissociation de la dissolution CO₂ dans l'eau, les réactions de 1.12 et 1.13 représentent l'extraction des ions calcium des résidus alcalins. Les réactions 1.14 et 1.15 représentent la précipitation du carbonate de calcium.

Le mécanisme réactionnel du CO₂ avec le MgO en milieu aqueux est semblable à celui de CaO (Fernández *et al.*, 1999):



où le $\text{CO}_2(\text{i})$, le $\text{Mg}^{2+}(\text{i})$ et le $\text{HCO}(\text{i})$ sont les produits formés et/ou adsorbés à l'interface.

La réaction 1.20 où le carbonate de magnésium formé à la surface des particules réagit avec le CO₂ pour former du bicarbonate de magnésium représente l'étape la plus importante de ce mécanisme.

Toutefois, lorsque la concentration de MgO en solution excède 0,55 g/L, la précipitation du carbonate de magnésium peut devenir la réaction dominante (Evans et St-Clair, 1949).

Les réactions 1.9 à 1.21 démontrent que ce processus se produit spontanément, sans nécessiter de la chaleur.

D'un point de vue thermodynamique, le maximum de conversion de calcium contenu dans les résidus alcalins dépend de deux facteurs, la solubilité des ions du calcium dans le processus d'extraction et de la solubilité des ions calcium dans la précipitation. Le produit net de la production de CaCO_3 , dépend de la différence de solubilité entre le processus d'extraction et celui de la précipitation (Iizuka *et al.*, 2004).

1.3.2 L'effet des variables sur la carbonatation

Plusieurs variables affectent la carbonatation des oxydes métalliques des résidus et sous-produits alcalins. Nombreux chercheurs ont étudié l'effet des variables sur le processus de la carbonatation (Stolaroff *et al.*, 2003; Druckenmiller et Maroto-Valera, 2005; Maroto-Valera *et al.*, 2005; Stolaroff *et al.*, 2003; Hujgen *et al.*, 2003-2006; Bonenfant 2008). L'effet des variables sur la carbonatation des oxydes métalliques basiques en solution peut être séparé en deux catégories.

Variables affectant la solubilité du CO₂ dans l'eau

Le pH, la température et la salinité de l'eau ainsi que la pression partielle du CO₂ ont un effet direct sur la solubilité du CO₂ dans l'eau. Plus le pH est basique, plus la solubilité du CO₂ est élevée. La solubilité du CO₂ se fait selon la loi d'Henry pour des pressions supérieures à 5 atm (Vas Bhat, 2000):

$$[\text{CO}_2]_{\text{aq}} = K_H \text{pCO}_2 = 0.032 \text{ pCO}_2 \quad (1.22)$$

K_H est le coefficient de solubilité ou constante d'Henry du CO₂ qui est dépendante de la température et de la salinité et pCO₂ est la pression partielle du CO₂.

L'approche de Setchenow qui illustre l'influence des sels sur la solubilité du CO₂ peut s'appliquer à différents sels minéraux comme suit :

$$x = x_0 \exp(-kI) \quad (1.23)$$

où x et x₀ sont les fractions molaires du gaz acide dans l'eau pure et dans la solution saline. K est la constante de Setchenow et I est la force ionique du sel.

Variables affectant directement la carbonatation des oxydes métalliques basiques en solution

La granulométrie des particules, la concentration (ratio solide/liquide) d'oxyde métallique dans la solution, le temps, la température de réaction, la pression partielle et le débit du CO₂ ainsi que la vitesse de brassage de la solution sont les variables qui influencent directement la carbonatation des oxydes métalliques basiques en solution.

Il faut noter que la vitesse de brassage n'est pas influencée et n'influence pas les autres variables lors du processus de carbonatation.

Granulométrie des particules

La granulométrie des particules joue un rôle très important sur la carbonatation des oxydes métalliques. Les études de Hujgen *et al.*, (2006), Bonenfant *et al.*, (2008), Baciocchi *et al.*, (2009) ont démontré que les quantités des carbonates et des silicates de magnésium étaient plus élevées à des granulométries de scories et de wallastonite < 38 µm. La conversion du CaO de scories d'aciéries en carbonates passe de 24 à 74% lorsque la granulométrie des particules diminue de < 2 mm à < 38 µm. Réduire la granulométrie par deux peut augmenter la conversion de 32 à 62 % (Hujgen ., 2005).

Vitesse de brassage

La conversion de CO₂ en carbonates n'est pas influencée par la vitesse de brassage > 500 rpm (Hujgen *et al.*, 2006) mais, peut empêcher la précipitation du MgO (Fernández *et al.*, 1999). En revanche, baisser la vitesse de brassage de 500 à 100 rpm résulte en une diminution marquée de la conversion de CO₂ en carbonates (Hujgen *et al.*, 2006).

Ratio solide/liquide (L/S)

Plus la solution est diluée plus la conversion du CO₂ en carbonates est élevée (Huijgen *et al.*, 2006., Bonenfant *et al.*, 2008). Autrement dit, plus le ratio L/S est élevé plus, le degré de carbonatation est élevée. Toutefois, l'effet de ce paramètre sur la carbonatation dépend des autres paramètres tels que la température et la pression de l'expérimentation (Baciocchi *et al.*, 2009).

La température et la pression du CO₂

Ces deux variables sont très liées l'une à l'autre. La température peut avoir des effets contradictoires sur la carbonatation. À haute température, la lixiviation du Ca de la matrice peut être très rapide, mais la solubilité du CO₂ dans la solution peut diminuer (Huijgen *et al.*, 2005). À une pression de 20 bars de CO₂ la carbonatation augmente si la température ne dépasse pas les 150C° et atteint son maximum à 200C. La conversion diminue abruptement au-dessus de 200C. Ce résultat est dû aux effets contradictoires de la température l'augmentation de la température augmente la vitesse de réaction et le transfert de masse des ions de calcium (lixiviation) mais, de l'autre côté, elle provoque la baisse des ions bicarbonate dans l'eau (Montes-Hernandez *et al.*, 2009). La formation des carbonates est plus élevée aux basses pressions et à de hautes températures (Ochs *et al.*, 1998).

1.3.3 Cinétique d'adsorption du CO₂

La cinétique d'adsorption du CO₂ dépend comme on vient de voir, de plusieurs paramètres. La vitesse de réaction dépend grandement de la température et de la pression (Huijgen *et al.*, 2006). Alors que la première étape est rapide et caractérisée par la formation de CaCO₃ en quantité relativement importante, la seconde étape est plus lente (Gupta et Fan, 2002).

En effet, le CaCO₃ formé préalablement dans la première étape, constitue une barrière qui gêne la réaction du CaO disponible avec le CO₂. De ce fait, l'adsorption du CO₂ se trouve limitée.

Par conséquent, le phénomène de diffusion des composants chimiques à travers la couche de CaCO_3 formé constitue un paramètre clé qui gouverne la cinétique de la seconde étape. Le processus de lixiviation influence donc le degré de carbonatation. Le transfert de masse dans les pores du solide est difficile à évaluer selon Ochsenkuhn-Petroloulou *et al.*, (2002), car il est impossible de définir la forme des canaux empruntés par la matière. On peut toutefois, selon ces auteurs, obtenir une estimation approximative du transfert des particules dans la solution à l'aide de l'équation suivante :

$$D_m/dt = k' A(c_s - c)/b \quad (1.24)$$

ou:

A est l'aire de l'interface solide-liquide ;

b est l'épaisseur du film entourant les particules ;

c est la concentration (m/v) du soluté;

t est le temps;

c_s est la concentration de la solution saturée en contacte avec les particules ;

m est la masse des particules transférées dans le temps t ;

k' est le coefficient de diffusion.

L'air de l'interface solide-liquide est proportionnel aux nombres des particules solides dans la solution et le ratio L/S est la fraction de l'aire spécifique des particules du résidu alcalin qui participent dans le processus de lixiviation (Ochsenkuhn-Petroloulou *et al.*, 2002). Ainsi, la taille des pores de CaO et leur distribution deviennent des facteurs importants quant à la conversion de CaO en CaCO_3 . À ce propos, des performances de conversion de 70 et 82 % ont été réalisées par Bhatia and Perlmutter (1983) et Mess *et al.*, (1999) respectivement pour des granulométries de 81-173 μm et 15-20 μm .

Pour exprimer de façon apparente la cinétique de cette conversion de CaO en CaCO₃, un modèle mathématique a été proposé par Lee (2004) :

$$X = k b t / (b + t) \text{ et } dX/dt = k (1 - X/X_u)^2 \quad (1.25)$$

où X et Xu sont la conversion et la conversion ultime de CaO, k est une constante de la vitesse de cinétique, b est le temps nécessaire atteindre Xu/2 et t est le temps.

Pour décrire la vitesse de conversion de MgO en MgCO₃, un modèle mathématique a été proposé par Fernández *et al.*, (1999) :

$$kt = 1 - (1 - XMgO)^{1/3} \quad (1.26)$$

où XMgO représente la conversion de MgO, k est une constante de la vitesse de cinétique, t est le temps.

Lors de ces réactions, le CO₂ s'attache chimiquement à la surface des oxydes métalliques de MgO, CaO, TiO₂ pour former des unidentates dans le cas de CaO (Auroux et Gervasini, 1990) et de unidentates (un seul atome est donneur d'électrons) et bidentates (deux atomes sont des donneurs d'électrons) dans le cas de MgO et de TiO₂ (Udovic et Dumestic, 1984).

L'aluminium est également libéré en grandes quantités dans les solutions des boues rouges, mais il forme beaucoup moins de carbonates comparés aux CaO et MgO. Cooling *et al.*, (2002) ont démontré que la soude caustique et le TCA-6 (3 Ca(OH)₂. 2 Al(OH)₃) adsorbent respectivement 29,0 et 46,9 % du CO₂ adsorbé par les boues rouges. Le SiO₂ ne forment pas de carbonates même s'il adsorbe une bonne quantité de CO₂ (Ueno et Bennett 1978, Bal *et al.*, 2001). En revanche, les bicarbonates se forment suite à l'adsorption du CO₂ sur les sites acides forts des oxydes selon un mécanisme du type Langmuir-Hinshelwood. Ces mécanismes impliquent l'isotherme de Langmuir (cas I et III).

Cette isotherme peut être décrite en termes de taux de réaction à la surface de l'adsorbant Θ (Erzeng, 2006) :

$$\Theta = \frac{\text{nombre de sites d'adsorption occupés}}{\text{nombre de sites d'adsorption disponibles}} \quad (1.27)$$

$$\Theta = 0 \sim 1$$

Ce mécanisme (Langmuir-Hinshelwood) s'applique dans le cas de l'adsorption de deux réactifs sur une surface sans dissociation:



La vitesse de cette réaction est donnée par :

$$r_i = k [A] [B] = k \Theta_A \Theta_B \quad (1.29)$$

L'isotherme de Langmuir s'applique comme suit :

$$\Theta_A = B_{0,A} P_A / (1 + B_{0,A} P_A + B_{0,B} P_B) \quad (1.30)$$

$$\Theta_B = B_{0,B} P_B / (1 + B_{0,A} P_A + B_{0,B} P_B) \quad (1.31)$$

où B est le coefficient d'adsorption (A et B) et P_A et P_B , les pressions partielles de A et B.

La vitesse dérivée de l'isotherme de Langmuir cas III s'illustre comme suit :

$$r_i = k B_{0,A} B_{0,B} P_A P_B / (1 + B_{0,A} P_A + B_{0,B} P_B) \quad (1.32)$$

De nos jours, aucune étude n'a élucidé complètement les mécanismes qui régissent l'adsorption du CO₂ en milieux aqueux des oxydes métalliques basiques présents dans les scories d'aciéries (Bonenfant, 2008). Un nombre important de variables peut ralentir ou accélérer la vitesse de la réaction de l'adsorption du CO₂.

Plusieurs méthodes ont été examinées jusqu'à présent par les chercheurs y compris l'augmentation de la surface des particules de roche par pulvérisation, l'utilisation de catalyseurs de réaction tels que l'acide chlorhydrique, l'acide acétique ou hydroxyde de lithium, des solutions tampons telles que bicarbonate de sodium et le carbonate de fer (Krevor et Lackner, 2009) et des températures et des pressions élevées où le CO₂ est en état supercritique (Iizuka *et al.*, 2004). Prigobbe *et al.*, (2009) ont remarqué que les sels inorganiques tels que NaCl, NaHCO₃, et KHCO₃ ont amélioré la carbonatation des silicates. Ils ont conclu que la variation du pH peut influencer la dissolution du CO₂ dans la solution. En revanche, la variation des taux de HCl, de LiOH ou de la salinité a produit un changement dans la valeur du pH ce qui à son tour conduit à un changement du taux de la dissolution du CO₂ mais, il n'y avait pas de preuves d'un effet direct et indépendant de ces paramètres sur le taux de dissolution du CO₂.

La variation de pH n'a pas la même influence sur toutes les matrices alcalines. L'olivine semble d'être le minéral alcalin le plus influencé par la variation du pH si on parle en termes de dissolution du CO₂. Il n'y a pas d'effet d'inhibition sur la dissolution du CO₂ à un pH supérieur à 5. Ce constat est important, car, à ces valeurs de pH et à des températures de 25 à 150 °C les précipitations de carbonates sont les plus élevées (Prigobbe *et al.*, 2009). Lorsque le pH de ce système est presque neutre, la dissolution du CO₂ est lente et donc la dissolution des minéraux dans ces conditions est moindre (Krevor et Lackner ,2009).

Liu *et al.*, (2005) ont développé une méthode biométrique dans laquelle l'enzyme anhydrase carbonique joue le rôle de catalyseur biologique. Les résultats obtenus ont démontré que l'enzyme a accéléré la carbonatation des oxydes métalliques dans le milieu aqueux.

En conclusion, plusieurs paramètres influences la cinétique d'adsorption du CO₂ et la formation des carbonates. Ce sont donc, l'augmentation de la température, du rapport L/S, du temps de réaction et de la pression partielle du CO₂ les principaux facteurs qui favorisent la conversion du Ca en carbonates.

1.3.4 Valorisation des résidus et des sous-produits alcalins

Les boues rouges des alumineries

La production des boues rouges en 2006 s'est chiffrée à 90 millions de tonnes dans le monde dont trois millions de tonnes au Canada et on prévoit une augmentation de production de 60 % par décennie (Kumar *et al.*, 2006).

Le stockage des boues rouges représente non seulement un problème économique, à cause des coûts de préparation et de maintenance des sites, mais aussi un problème environnemental dû à leur nature caustique.

Les boues rouges sont utilisées dans les domaines de (Sglavo *et al.*, 2000, Gupta *et al.*, 2001, Brunori *et al.*, 2005, Li *et al.*, 2006) :

- construction des routes à cause de leur solidité et de leur durabilité;
- production du ciment à cause de leur résistance au gel et leur bas prix;
- fertilisation des sols grâce à leur teneur élevée en potassium et en phosphate;
- extraction des oxydes de fer, de scandium, de plomb et de titan;
- fabrication de céramique;
- neutralisation des eaux des mines et des sites contaminés.

Les scories des aciéries

L'utilisation des scories dans le but de séquestrer le CO₂ est importante si on considère qu'il se produit actuellement 14 millions de tonnes au Canada, 21 millions de tonnes aux États Unis et 350 millions de tonnes de scories dans le monde (Proctor *et al.*, 2000). Pour chaque tonne d'acier produit, 0,28 à 1 tonne CO₂ sont émis dans l'atmosphère. Les scories sont utilisées dans plusieurs domaines de l'économie. Les principales utilisations des scories sont dans le domaine de la construction (bitume) et comme matériaux de remblai (Kharoune, 2006). Des techniques récentes permettent la récupération du phosphore des eaux usées (Soulard, 2001).

Les scories de type FP (Four Poche) sont certifiés pour un usage comme amendement calcique des sols (Proctor *et al.*, 2000). D'autres utilisations connues des scories sont dans les domaines de neutralisation des eaux de drainage des mines, contre l'érosion des sols, comme matériel de drainage et d'adsorption des métaux lourds. Même si plusieurs utilisations des scories sont répertoriées, actuellement plusieurs dizaines de millions de tonnes de scories se trouvent accumulées sur des terrains partout dans le monde.

Les poussières de four des cimenteries (CKD)

La production mondiale des CKD s'élève à 30 millions de tonnes (Konsta-Gdoutos et Shah, 2003). Une très faible proportion (15 %) de CKD est utilisée comme substitut à la chaux dans les industries agricoles et de la construction. Une bonne partie (jusqu'à 67 %) est réutilisée dans les fours de production du ciment et le reste des CKD se retrouvent en pile ou dans des étangs à proximité des usines. On estime à quatre millions de tonnes de poussières accumulées en Amérique du Nord. (Van Hoss et Padovani, 2003).

Grace à leur teneur élevée en calcium et potassium les CKD sont très utilisées dans la fertilisation des sols et la stabilisation des eaux usées et des boues des stations d'épuration. Les CKD sont également utilisées avec succès comme remplissant bitumineux dans le pavage et la toiture d'asphalte. En outre, les CKD et les cendres volantes carbonatés (utilisées pour la séquestration du CO₂) sont riches en carbonate de calcium (CaCO₃) et de ce fait, elles peuvent être réutilisées comme matières premières dans la fabrication du ciment. Dans ce cas, le processus de carbonatation peut être considéré comme un processus de recyclage du ciment (Iizuka *et al.*, 2004).

Les cendres volantes des cimenteries

Aux États Unis, 70,8 millions de tonnes de cendres volantes de tout genre ont été produites en 2004. Près de 40 % de ces résidus sont utilisés comme additif de ciment (Biernacki *et al.*, 2007), dans des blocs de maçonnerie, comme matériel en alliages légers, comme matières d'agrégation fluides, dans la chaussée/construction de piste et comme granules de toiture.

La plus grande application des cendres volantes est dans le ciment, bien que, de nouvelles utilisations créatrices pour les cendres volantes soient activement cherchées (Konsta-Gdoutos et Shah, 2003; Kim, 2004).

Pour la période 2003 à 2005, les centrales alimentées au charbon au Canada ont produit en moyenne 4,52 Mt de cendres volantes par année (Panagapko, 2005). Dans l'ensemble, 28 % des cendres volantes ont été réutilisés. Le gypse synthétique entre dans la fabrication de panneaux de placoplâtre et est utilisé à titre d'additif à ciment (Panagapko, 2005). En Inde, la production de cendres volantes est supérieure à 110 millions de tonnes par an et seulement 20-25 % de ces résidus sont utilisés à la fabrication du ciment (Kumar *et al.*, 2005).

Récemment, Soong *et al.*, (2006) ont proposé l'utilisation des cendres volantes et des solutions de saumure afin de séquestrer le CO₂ par carbonatation minérale. En Europe et selon les années, de 2 à 3 millions de tonnes de cendres volantes, sur une production totale de 43 millions, sont utilisées en constructions de routes soit un taux d'utilisation global dans ce secteur d'activité de 8 %.

CHAPITRE 2

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Ce chapitre présente la méthodologie suivie et les critères de sélection des matériaux ciblés lors du projet: boues rouges des alumineries, scories des aciéries, poussières de four et les cendres volantes des cimenteries.

2.1 Description des résidus et sous produits alcalins ciblés

Des critères de présélection et de sélection ont été appliqués pour chacun des matériaux ciblés. Par critères de présélection, on sous-entend toute propriété physique de résidus susceptible à présenter des dangers pour la santé humaine telles que des odeurs nauséabondes, dégagement de gaz toxiques, etc. Les résidus industriels demandant des procédés supplémentaires afin de les rendre non-toxiques ou utilisables avant de les utiliser au laboratoire ont été écartés de la présente étude. La teneur en oxydes métalliques (CaO , MgO , Si_2O etc), la teneur en métaux lourds (lixiviation), le pH, la conductivité, la granulométrie sont les principaux critères de sélection des résidus. Huit résidus et sous-produits alcalins ont été choisis pour réaliser l'étude sur la séquestration du CO_2 : deux types de boues rouges (humides et sèches), trois types de scories (FAÉ, HF, FP) et deux types de résidus des cimenteries (poussières de four, cendres volantes).

2.1.1 Les boues rouges des alumineries

Les boues rouges ont été fournies par Alcan Inc. (Vaudreuil, Québec, Canada) stockées dans des conteneurs hermétiquement fermés à 22 °C. La couleur rouge (Figure 2.1) est due à la forte teneur en fer et son pH élevé est la conséquence du traitement de la bauxite à l'hydroxyde de sodium (NaOH).

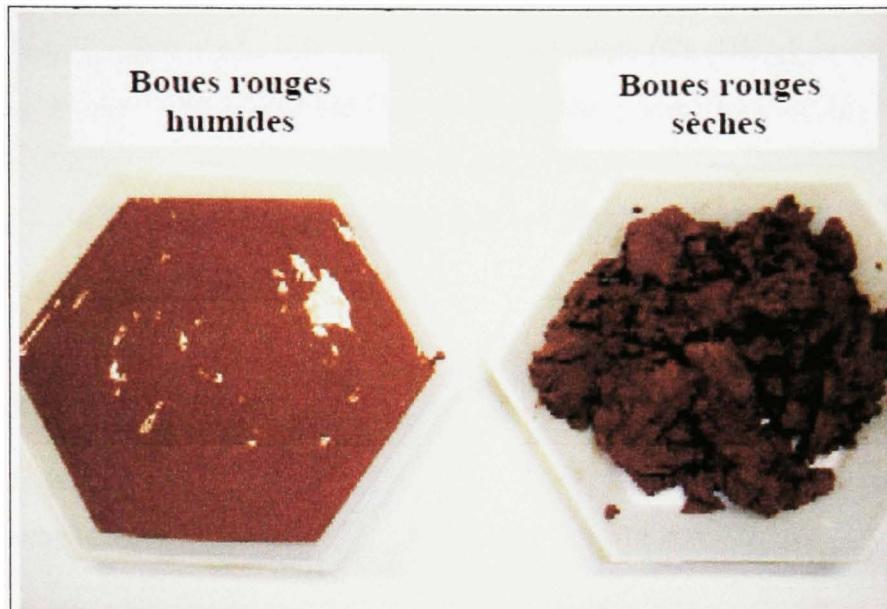


Figure 2.1 Photos des boues rouges humides et sèches.

Les boues rouges ont une granulométrie très fine comprise entre 0,1 à 1000 µm, une surface spécifique de 10 à 40 m²/g et une masse volumétrique qui varie de 3,0 à 3,5 g/cm³ (Bonenfant *et al.*, 2006). Les boues rouges humides ont une siccité de 50 %.

Tableau 2.1 La composition chimique moyenne des boues rouges
Tiré de Bonenfant (2006)

Composition % en masse	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
Boues rouges humides	19,3	5,8	35,2	0,7	14,3	5,3
Boues rouges sèches	19	7,7	33,5	0,8	8	9,6

Les oxydes présentés au tableau 2.1 font partie des principales phases (Hind *et al.*, 1999, Cooling *et al.*, 2002, Cabeza *et al.*, 2003) comme la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), le carbonate de sodium (Na_2CO_3), le naal ($\text{OH}_4^- \text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$), la cristalline d'hématite (Fe_2O_3), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$), la sodalite ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$), la anastase (TiO_2), la rutile (TiO_2), la katoite ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH})_{12}$), le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), et le quartz (SiO_2).

2.1.2 Les scories des aciéries

Les scories FAÉ (four à arc électrique), HF (haut fourneau) et FP (four Poche) ont été fournies par la compagnie Mittal Canada Inc (Contrecoeur, Québec, Canada).

Dans les usines intégrées, toutes situées en Ontario, des hauts fourneaux (voir le schéma de production de l'acier, Annexe II) produisent du fer primaire à partir de matières brutes comme du minerai de fer, du charbon et de la chaux (Mikhail et Aota, 2006). Les scories sont inodores et ont une granulométrie fine de 0 à 5mm mais, elles sont commercialisées aussi à une granulométrie de 5 à 14 mm (voir figure 2.2).



Figure 2.2 Photos des scories FAÉ, HF et FP.

Sont les pH élevés (12 à 13) et de leurs teneurs élevées en oxydes métalliques (Huijgen *et al.*, 2005). Les raisons principales de l'utilisation des scories comme substrat de séquestration du CO_2 .

Les scories FOP et FP sont plus riches en calcium que celle FAÉ, tandis que les scories FP sont plus riches en oxyde d'aluminium. Les teneurs en métaux lourds sont faibles pour les trois types de scories étudiées. Les scories de type FOP et FAÉ sont différentes des scories HF (Figure 2.2). Elles sont plus légères et plus riches en fer (Bonenfant *et al.*, 2006). Les scories HF ayant une masse volumique de 2000 kg/m³ sont les plus légères, tandis que les scories FOP et FAÉ ont une masse volumique de 3000 kg/m³.

Plusieurs phases minéralogiques composent les scories dont les principales sont la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui est généralement la phase dominante, la calcite, la magnésite, les silicates et divers oxydes tels que des oxydes de calcium, de magnésium, de fer, de manganèse et de silicium (voir tableau 1.4). Selon Huijgen *et al.*, (2005), les conditions dans lesquelles les scories sont générées déterminent les proportions de ces phases dans les scories (Huijgen *et al.*, 2005).

2.1.3 Les poussières de four des cimenteries

Les poussières de four ont été fournie par les cimenteries St-Laurent Inc. (Longueuil, Québec, Canada) et Ciment Québec Inc. (St-Basil, Québec, Canada).

Les poussières de four de cimenterie (voir figure 2.3), connues aussi sous le nom de «cement kiln dust» (CKD), sont des résidus industriels récupérés par les filtres électrostatiques (Doye et Duchesne, 2003) lors de la fabrication du clinker (voir le schéma de la fabrication du ciment, Annexe III). Les CKD ont une granulométrie très fine variant de 0,1 à 100 µm, une surface spécifique de 46 à 140 m²/g. Les CKD ont une masse volumique de 480 kg/m³, mais compactées, leur masse volumique peut atteindre 1350 à 1500 kg/m³ (The Federal Highway Administration, 2006). La composition chimique moyenne des CKD est représentée au tableau 1.5.

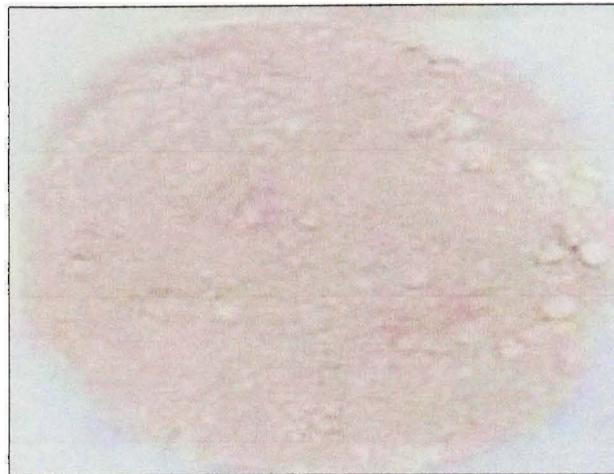


Figure 2.3 Photo des poussières de four de cimenterie (CKD).

Tiré de Doye et Duchesne (2003)

Les CKD libèrent très rapidement de fortes concentrations en potassium, en sulfate et en alcalinité (Doye et Duchesne, 2003). La quantité d'oxyde de CKD dépend du type de four, la source des matières, du type de carburant utilisé, et la manière dont les CKD ont été récupéré par le système.

L'analyse minéralogique des CKD montre qu'elles sont composées de calcite (CaCO_3), de dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), du quartz (SiO_2), le portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), des sels d'arkanite (K_2SO_4), de gypse (CaSO_4), de sylvite (KCl), d'halite (NaCl) et d'ettringite ($\text{Ca}_6(\text{Al})_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ H}_2\text{O}$).

2.1.4 Les cendres volantes

Les cendres volantes (voir figure 2.4) ont été fournies par les cimenteries St-Laurent Inc. (Longueuil, Québec, Canada).



Figure 2.4 Photo des cendres volantes.

Les particules de cendres volantes sont la plupart du temps sphériques avec une surface spécifique de 250 à 600 m²/kg. Les cendres volantes de classe C ont un pH de 12 et une masse volumique de 2340 kg/m³ (Biernacki *et al.*, 2007). La composition chimique des cendres volantes est décrite au tableau 1.6.

Une tonne de cendres volantes pourrait séquestrer jusqu'à 26 kg de CO₂ (Montes-Hernandez, 2009).

En général, les phases minérales présentes, (Biernacki *et al.*, 2007) dans cendres volantes sont le quartz (SiO₂), la mullite (3Al₂O₃ \wedge 2SiO₂), la plagioclase (Na, Ca (Si, Al) 4O₈), la gehlenite (Ca₂Al [AlSiO₇]), l'anhydrite (CaSO₄), l'hématite (Fe₂O₃), l'halite (NaCl), la sylvinit (KCl), et la calcite (CaCO₃).

2.2 Méthodes expérimentales

2.2.1 Caractérisation des matériaux ciblés

La composition chimique des matériaux ciblés (scories et boues rouges) a été évaluée par fluorescence à rayon X à l'aide d'un spectromètre Philips PW2400. Elle a permis l'analyse quantitative des principaux composants tels que : le CaO, le FeO, et le MgO. Ces mesures ont été réalisées en triplicata sur des échantillons de différents lots des matériaux ciblés et utilisées pour l'ensemble des expérimentations.

2.2.2 Détermination du pH et de la conductivité

Le pH et la conductivité des mélanges lixiviés ont été mesurés selon les méthodes respectives normalisées 4500-H⁺-B et 2510-B (APHA, 1989) avec le pH-mètre numérique PHM 250 ION Analyser ainsi que le conductimètre numérique CDM Conductivity Meter de la compagnie MaterLab™. Les valeurs de pH et de conductivité ont été mesurées pour chacun des matériaux ciblés avant et après la carbonatation ainsi que sur tous les échantillons prélixiviés et non prélixiviés, filtrés et non-filtrés. La filtration a été réalisé à l'aide de filtres Filtropur stériles en acétates de cellulose ayant un diamètre de 0,45 µm.

2.2.3 Détermination du pouvoir alcalin

L'alcalinité des matériaux a été mesurée à l'aide du titreur automatique TIM865 Titration manager et du logiciel Titramaster 85V.1.3.0. Le titrage a été effectué avec de l'acide chlorhydrique (HCl) 1 N. Afin d'évaluer le potentiel de séquestration des huit matériaux testés, les réserves alcalines des matrices ont été mesurées dans des échantillons ayant des granulométries industrielles. Les échantillons contenaient 10 g de matériaux ciblés et 20 mL d'eau déionisée et ont été agités à 20°C et 200 rpm et titrés par titrage automatique avec HCl 1N. Le but de l'activité était d'évaluer le potentiel de séquestration des matériaux ciblés en partant de leurs pH naturel jusqu'à pH 8,3 soit le pH limite de formation des carbonates.

2.2.4 Détermination de la capacité d'adsorption et de séquestration du CO₂ en cuvée

Des essais en cuvée ont été réalisés avec les huit résidus alcalins ciblés. Les capacités d'absorption des matériaux choisis ont été déterminées par le barbotage du CO₂ (15 % en volume, CO₂/N₂) en fonction de temps donnés de réaction : 24 et 48 heures. Le choix du mélange 15 % en volume, CO₂/N₂ a été fait en tenant compte des émissions réels en CO₂ qu'une cheminée d'usine rejette dans l'atmosphère (8 à 15 %). Cette opération a été effectuée dans des Erlenmeyer de 250 mL qui contenaient 20 g de résidu et 200 mL d'eau déionisée à 20 °C avec un débit de 5 ml/min durant 24 et 48 heures, sous une agitation de 200 rpm. Le tableau ci-dessous illustre les paramètres d'expérimentation.

Tableau 2.2 Paramètres d'expérimentation

Paramètres	Mesures	Unités
Temps	24, 48	Heures
Température	Constante	20°C
Pression	Atmosphérique	atm
Granulométrie	Industrielle	µm
Volume d'eau distillée	200	mL
Rapport liquide/solide (L/S)	10	kg/kg
Vitesse de rotation	200	rpm

Le pH, et la conductivité ont été mesurés selon les techniques décrites précédemment. Les quantités de carbone absorbées ont été mesurées à l'aide d'analyseur DC-85A TOC de la compagnie Dohrmann Division Co muni d'un four à combustion (800°C), d'un flux contenu d'oxygène et d'un tube à catalyse contenant de l'oxyde de cobalt sur alumine. L'analyseur est étalonné avec une solution de biphtalate de potassium à une concentration en carbone organique de 2000 mg-C/L. Les concentrations en carbone organique des matériaux ciblés lixiviées, non-lixiviées, filtrées et non-filtrées ont été mesurées après l'injection de 20-40 µL dans le four du TOC-mètre.

Avant l'injection dans le four du TOC-mètre tous les échantillons ont été agités avec un baveau magnétique à environ 500 tr/min.

Les concentrations en carbone organique de tous les échantillons ont été évaluées par la soustraction des quantités de carbone mesurées avant et après la carbonatation de ces échantillons.

La séquestration du CO₂ a été faite en bouteilles de Pyrex de 250 mL. Ces derniers étaient ouverts à l'atmosphère. Le CO₂ a été injecté à partir d'un mélange de gaz de réservoir, et le débit de gaz a été contrôlé à l'aide d'un débitmètre à flotteur en acier inoxydable de Cole-Parmer Instrument Co. La répartition uniforme du gaz dans la boue rouge en milieu aqueux a été réalisée à l'aide d'un diffuseur poreux situé à l'intérieur de chaque fiole conique (voir figure 2.5 et photo Annexe VIII). Les échantillons ont été jetés après chaque analyse.

Deux types d'essais ont été conduits :

- essais de barbotage prélixiviés pour lesquels les échantillons ont été lixiviés pendant 24h et 48h, puis barbotés avec le mélange enrichi en CO₂ pour une même durée;
- essais de barbotage non prélixiviés pour lesquels l'étape de lixiviation a été supprimée.

Il faut noter que pour les deux temps d'adsorption du CO₂ les échantillons utilisés pour la série de 24 heures sont différents de ceux utilisés pour la série de 48 heures.

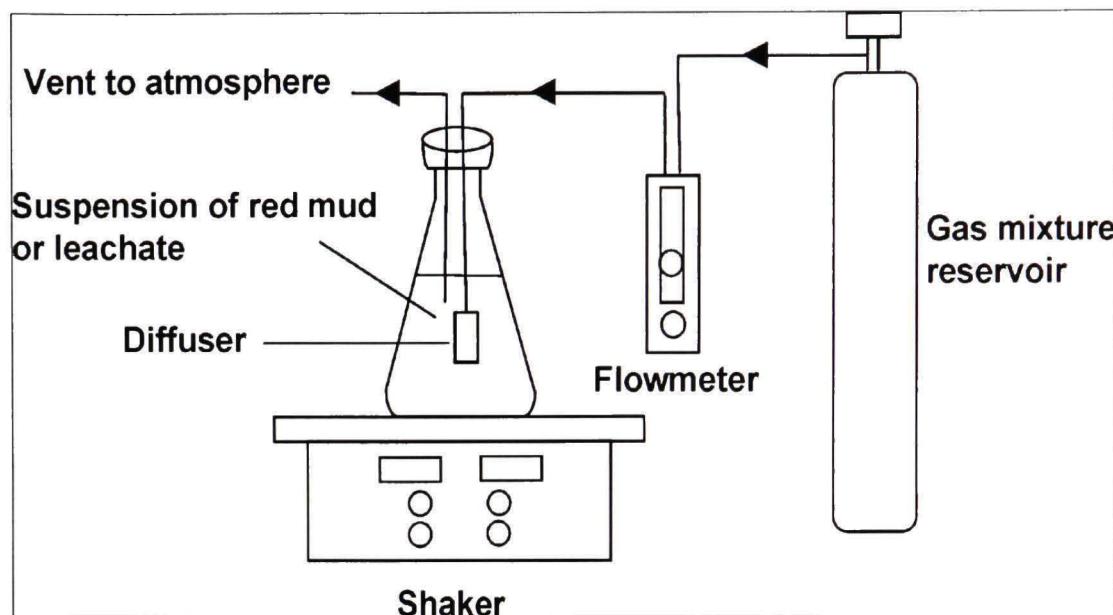


Figure 2.5 Schéma du barbotage du CO₂ en cuvée.
Adopté de Bonenfant *et al.*, (2008)

Capacité d'adsorption du CO₂

La capacité d'adsorption (K_{CO_2}) du CO₂ par les résidus alcalins a été déterminée en fonction du rapport liquide solide (L/S) à la fois pour des essais prélixiviés et non prélixiviés.

Celle-ci est donnée par la formule suivante :

$$K_{CO_2} (\text{g CO}_2/100\text{ g de résidu}) = \alpha * \frac{(TOC_{mélange}(ppmC) - TOC_{filtré}(ppmC)) * M(CO_2) / M(C)}{1000} \quad (2.1)$$

où : M(CO₂) et M(C) sont respectivement les masses molaires (g/mol) de CO₂ et de C.

Et α est un facteur de conversion qui se calcule comme suit :

$$\alpha = \frac{100}{\frac{ms(g)}{\left(\frac{ms(g)}{\rho s(g/mL)} + 200mL \right) / (1000mL/L)}}$$

ms : masse de résidus utilisé dans l'essai en g;

ρs : masse volumique du résidu alcalin en g/cm³.

2.2.5 Méthodes et appareillages analytiques

Le tableau 2.3 résume les méthodes et les appareillages utilisés pour les différentes analyses qui ont été réalisées au cours de la présente étude.

Tableau 2.3 Méthodes et appareillages analytiques appliquées

Type d'analyse	Méthodes d'analyse	Appareillage
pH	4500-H+-B, PHM APHA, 1989	pH-mètre 250 Ion Analyser (MeterLab™)
Conductivité	2510-B APHA, 1989	Conductimètres numérique CDM Conductivity Meter (MeterLab™)
Alcalinité	2320B APHA, 1989	TIM865 Titration manager + logiciel Titramaster 85 V.1.3.0.
Ca, Na, K, Mg, Fe,	3500 APHA, 1989	ICP-AES-IRIS ADVANTAGE THERMOELECTRIQUE 2000
Carbone organique	APHA, 1989	Analyseur DC-85A TOC Dohrmann Division Co. Apollo 9000 TOC Combustion Analyzer de la compagnie Dohrmann Division Co.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats obtenus suites aux essais réalisés seront présentés et discutés dans ce chapitre. Afin de sélectionner les trois résidus alcalins ayant les meilleurs potentiels de séquestration du CO₂, des essais de séquestration du CO₂ de 24 et 48 heures ont été réalisés. Pour ce faire, les résultats de l'évolution du pH, de la conductivité, du potentiel de séquestration du CO₂ et du pouvoir alcalin seront présentés. Enfin, les résultats des essais de la cinétique de l'adsorption du CO₂ réalisés avec le matériau ayant démontré le meilleur potentiel de séquestration seront discutés.

3.1 Évolution du pH et de la conductivité

3.1.1 Essais de 48 heures

La figure 3.1 illustre la variation du pH des huit résidus après 48 heures de séquestration de CO₂. Le graphique démontre clairement que tous les résidus ont subi des baisses remarquables de pH après 48 heures d'adsorption de CO₂. Les pH initiaux (voir tableau 3.1) des trois scories varient de 11,2 à 11,9 et ils ont baissés de près de 6 unités pour atteindre la valeur de 7,2 pour les scories S3. La figure 3.1 démontre qu'il y a très peu de variation de pH entre les deux valeurs extrêmes du pH concernant les deux types de boues testées. En effet, la variation du pH concernant les boues rouges humides prélixivées et non prélixivées ne dépasse pas les deux unités. Dans le cas des boues rouges sèches (prélixivés et non prélixivés), la différence est moindre soit 1.5 unités. En revanche, la diminution des valeurs du pH par rapport à la valeur du pH initial est remarquable : du 12,6 à 7,2. Les poussières de fours C1 et C2 ont obtenu les plus fortes baisses de pH dans leurs formes non-filtrées. Toutefois, seulement le C2 prélixivées et non-filtré a subie une baisse de pH inférieur à 7,0 soit près de 6,8 unités.

Il faut souligner que les différences de pH entre les quatre échantillons de C1 sont minimes soit 0,1 unité contrairement à celles de C2 qui sont dix fois plus grandes soit une unité. En revanche, tous les échantillons des cendres volantes F subis des baisses remarquables de pH variant de 6,6 à 6,8 unités.

Ces résultats prouvent que la lixiviation, en général, joue un rôle minime sur le pH peu importe le résidu utilisé. Toutefois, les solutions de boues rouges conservent plus d'ions métallique tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} selon Bonenfant (2008). Ce sont ces ions et leurs oxydes respectifs qui assurent le pH et les conductivités élevées des résidus ciblés.

Tableau 3.1 Les valeurs des pH initiaux des huit matériaux testés

Types de résidus	pH					
	Prélixivié				Non-prélixivié	
	Filtré		Non-filtré		Filtré	Non-filtré
	24 heures	48 heures	24 heures	48 heures	-	-
Boues rouges humides (B1)	11,5	12,6	11,7	12,6	12,1	12,4
Boues rouges sèches (B2)	11,5	12,1	11,6	12,1	12,0	12,2
Scories SAÉ (S1)	11,5	11,6	11,9	11,9	11,2	11,5
Scories FP (S2)	11,6	11,8	11,6	11,9	11,4	12,4
Scories HF (S3)	11,8	11,6	11,9	11,7	11,5	11,7
CKD St-Laurent C1	12,6	12,7	13,0	12,7	12,8	12,8
CKD Ciment Québec (C2)	-	12,5	-	12,7	12,5	12,6
Cendres volantes (F)	-	9,5	-	9,2	8,8	8,9

Quant à l'évolution de la conductivité (figure 3.2), si on compare ces résultats avec ceux du pH, on peut constater qu'il existe un lien direct entre l'évolution du pH et l'évolution de la conductivité; plus les valeurs de pH augmentent, plus les valeurs de la conductivité augmentent aussi. Cette relation peut s'expliquer par une teneur plus élevée des métaux dans la solution surtout dans les solutions de CKD.

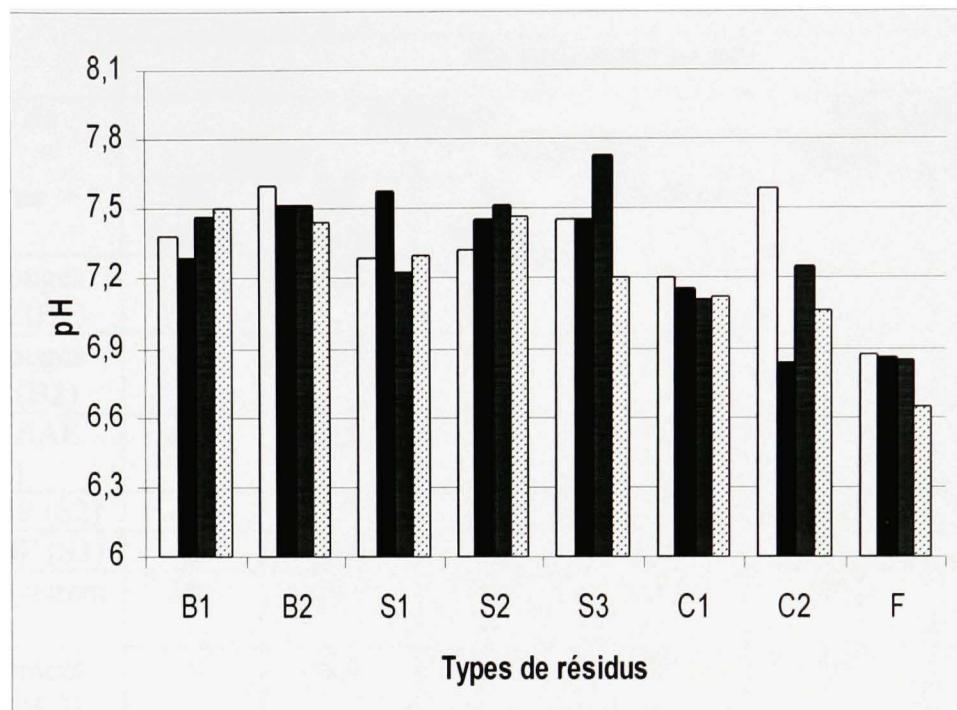


Figure 3.1 Évolution du pH des huit résidus prélixiviés : filtrés (□), non filtrés (■) et non-prélixiviés : filtrées (▨), non filtrés (▨) lors des essais de 48 heures.

Il est connu qu'en général, les ions métalliques en solution tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ forment des électrolytes beaucoup plus puissants que ceux des non-métaux d'où les valeurs plus élevées de conductivité des CKD (C1). Toutefois, si on compare les valeurs de conductivités initiales résumées au tableau 3.2 des scories FAÉ, HF et les cendres volantes F, on remarque que, contrairement aux autres résidus, leurs valeurs de conductivité après 48 heures de carbonatation ont augmentés. Ces résultats corroborent ceux obtenus par Bonenfant (2008). Bonenfant explique cet écart par la présence des oxydes amphotères dans la solution tels que l' Al_2O_3 qui diminuent substantiellement leurs influences sur le pH des matériaux ciblés comparativement à ceux des oxydes fortement basiques tels que les oxydes de calcium et de sodium.

Tableau 3.2 Les valeurs des conductivités initiales des huit matériaux testés

Types de résidus	Conductivité en mS					
	Prélixivié				Non-prélixivié	
	Filtré		Non-filtré		Filtré	Non-filtré
	24 heures	48 heures	24 heures	48 heures	-	-
Boues rouges humides (B1)	5,8	7,2	6,3	7,8	5,9	6,2
Boues rouges sèches (B2)	4,3	4,4	4,7	4,9	4,4	4,5
Scories SAÉ (S1)	0,5	0,3	0,6	0,7	0,6	0,7
Scories FP (S2)	6,9	7,7	6,6	7,1	5,9	6,1
Scories HF (S3)	1,1	1,8	1,5	1,9	1,0	1,4
CKD St-Laurent C1	24,3	18,7	26,2	25,1	20,8	17,2
CKD Ciment Québec (C2)	-	6,9	-	8,5	9,2	10,0
Cendres volantes (F)	-	1,8	-	1,6	1,4	1,4

En revanche, la présence de grandes quantités d'aluminium dans les lixiviats des boues rouges et des scories FAÉ est susceptible d'être en partie responsable des valeurs élevées de conductivité de ces trois solutions selon Bonenfant (2008). Il est intéressant de constater encore une fois que la prélixivation, comme dans le cas du pH, a très peu d'incidence sur l'évolution de la conductivité. En fait, il n'existe aucune différence significative de conductivité entre les résidus prélixiviés et non-prélixiviés comme le démontre la figure 3.2.

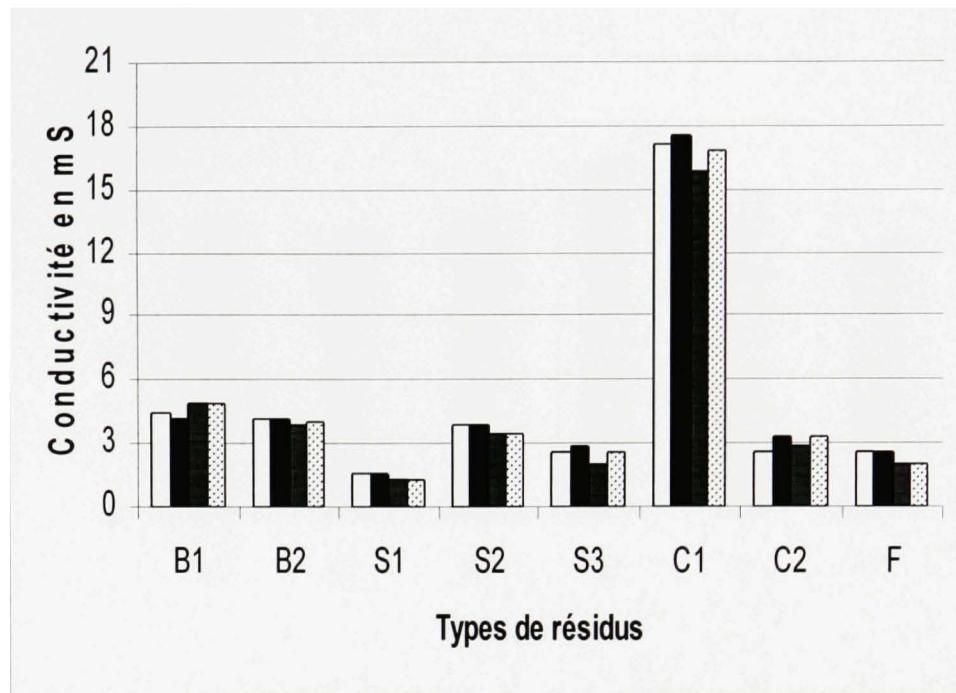


Figure 3.2 Évolution de la conductivité des huit résidus prélixiviés : filtrés (□), non filtrés (■) et non-prélixiviés : filtrés (■), non filtrés (▨) lors des essais de 48 heures.

3.1.2 Essais de 24 heures

Tel qu'expliqué précédemment, les essais de séquestration du CO₂ de 24 heures ont été réalisés dans le but de découvrir s'il existait une différence significative entre les deux temps de séquestration du de CO₂ étudiés : 24 et 48 heures. Pour ce faire, les résidus qui ont obtenus les meilleurs résultats de séquestration du CO₂ lors des essais de 48 heures ont été soumis à des tests de séquestration de 24 heures. Ces résidus sont les boues rouges (humides et sèches), les scories (FAÉ, FP, HF) et les CKD St Laurent.

La figure 3.3 illustre les résultats de l'évolution du pH après 24 heures de barbotage de CO₂. On remarque que les valeurs de pH des B1, B2, S1, S3 et C1 sont très semblables. Ils varient de 6,9 (C1 prélixivié filtré) à 8,2 unités (S1 non – prélixivié filtré).

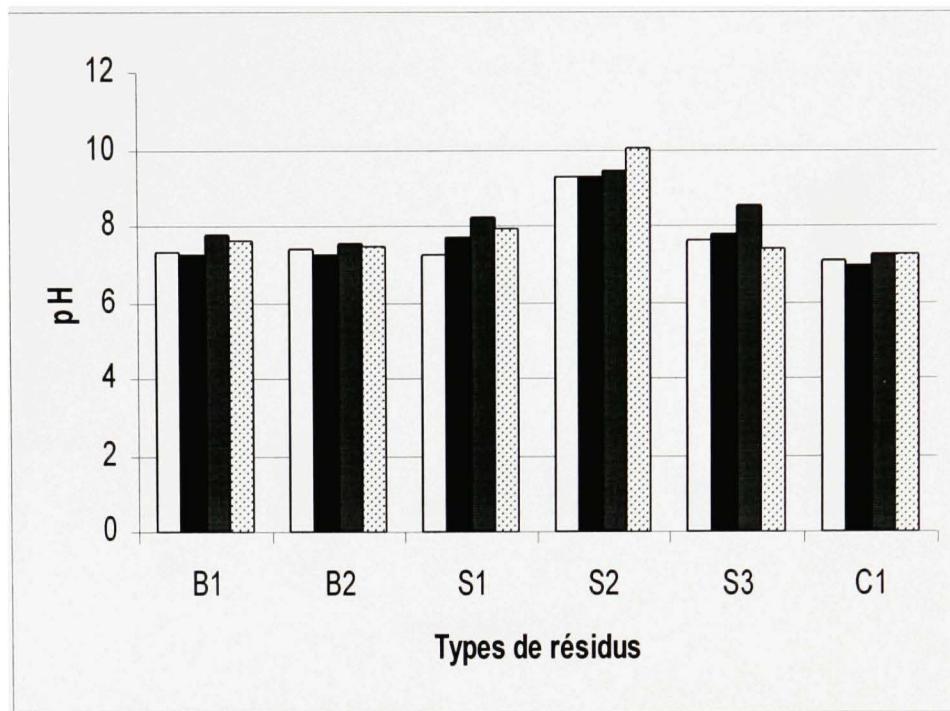


Figure 3.3 Évolution du pH des six résidus prélixiviés : filtrés (□), non filtrés (■) et non-prélixiviés : filtrés (▨), non filtrés (▨) lors des essais de 24 heures.

Les scories S2 se démarquent par leurs valeurs de pH élevées soient de 9,3 (prélixivié filtré) à 10,04 (non-prélixivié, non-filtré). Ces résultats démontrent que les scories S2 relâchent plus difficilement les ions métalliques que le reste des résidus alcalins. Rappelons que les CKD (C1) ont obtenu les plus fortes baisses de pH par rapport aux valeurs avant la carbonisation soit plus de 6 unités. Toutefois, les différences de pH entre les échantillons prélixivié et non-prélixivié sont moins significatives soient de 0,1 à 1 unité. Ces résultats démontrent encore une fois que la prélixivation a peu d'incidence sur l'évolution du pH.

Quant à l'évolution de la conductivité, la figure 3.4 permet de constater que les valeurs de conductivité obtenues sont très semblables avec celles obtenues lors les essais de 48 heures, car les mécanismes qui régissent la libération des ions métalliques sont identiques.

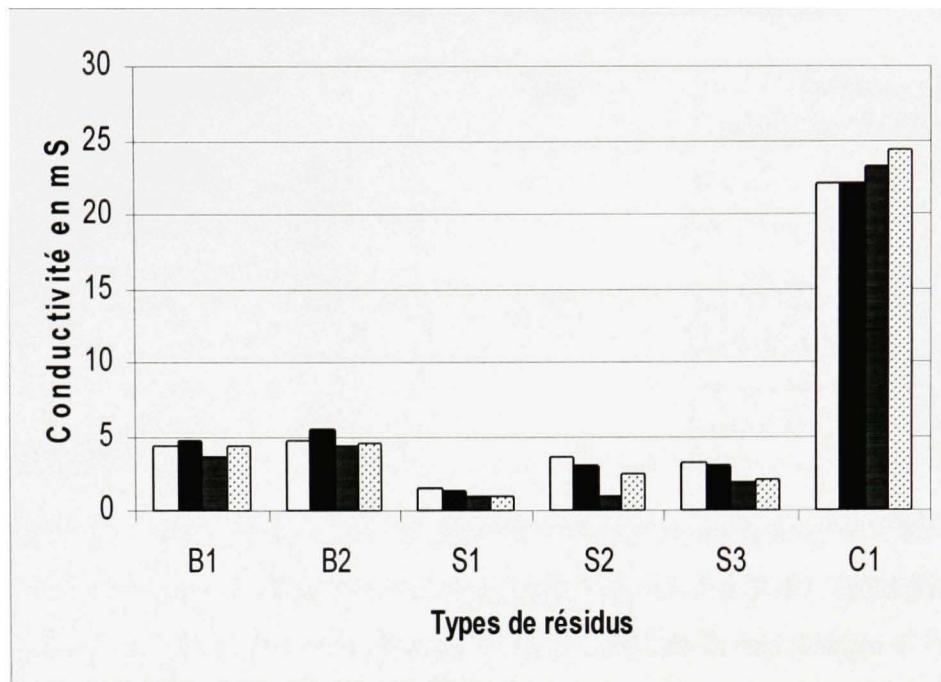


Figure 3.4 Évolution de la conductivité des six résidus prélixiviés : filtrés (□), non filtrés (■) et non-prélixiviés : filtrés (▨), non filtrés (▨) lors des essais de 24 heures.

3.2 Détermination du pouvoir alcalin

Les résultats des essais de titrage réalisés avec les huit résidus (voir les résultats complets Annexe VI) sont illustrés respectivement par les figures 3.5 à 3.7. Les réserves alcalines calculées à partir de ces figures sont résumés dans le tableau 3.3. Ces résultats indiquent clairement que les quantités d'acide chlorhydrique (acide fort) nécessaires pour atteindre le pH 8,3 (pH de saturation en CaCO₃ d'une solution à l'équilibre et à la pression atmosphérique) sont de 8 à 11 fois plus élevées dans le cas des scories d'aciéries comparativement aux boues rouges, de 2 à 2,7 fois plus élevées que les CKD et jusqu'à 38 fois plus élevées que les cendres volantes. Les cendres volantes ont un pouvoir alcalin très faible; seulement 2 mL de HCl suffit pour baisser le pH initial en-dessous de 5 unités. Les CKD présentent des pouvoirs tampons les plus élevés parmi les résidus alcalins suivis par les scories HF et FP.

Tableau 3.3 Réserves alcalines des huit résidus

Type de résidu	pH	Réserve alcaline (mole de HCl/kg de résidu)
Boues rouges humides (B1)	8,3	0,38
Boues rouges sèches (B2)		0,4
Scories FAE (S1)		3,1
Scories FP (S2)		3,9
Scories HF (S3)		4,3
CKD (C1)		1,4
CKD (C2)		1,6
Cendres volantes (F)		0,12

En revanche, les boues rouges ont un pouvoir tampon beaucoup plus faible comparé aux autres résidus mentionnés ci-dessus mais, plus élevé que les cendres volantes. Les particules solides contribuent pour 76 % du pouvoir neutralisant des boues rouges et la phase liquide pour 24 % constate Bonenfant *et al.*, (2008).

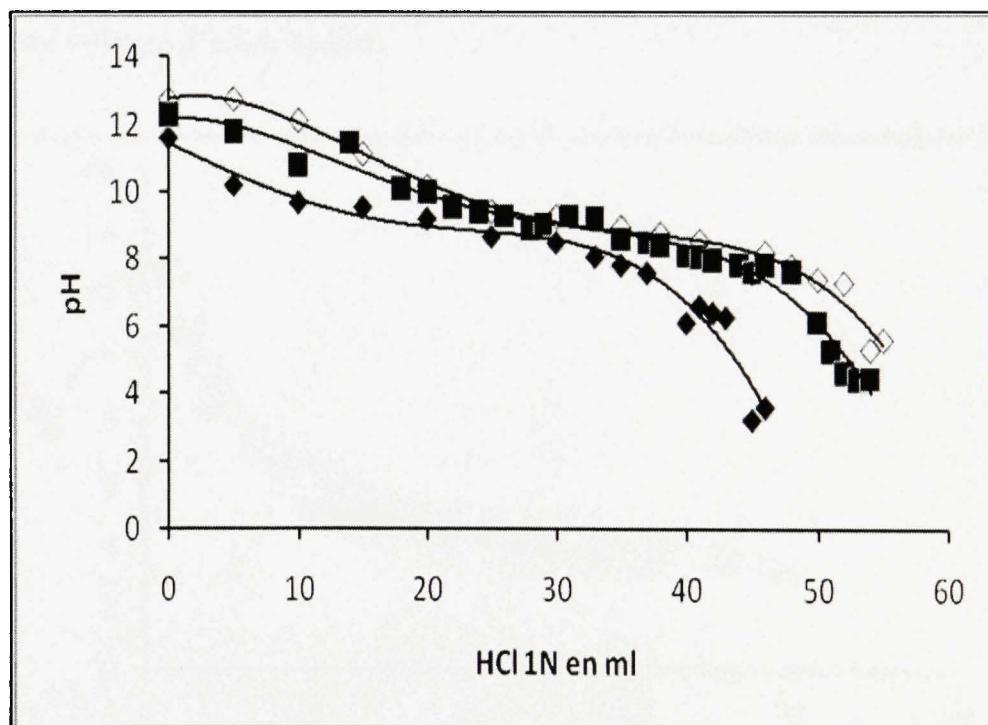


Figure 3.5 Courbes de titrage des scories FAE (♦), FP (■) et HF (◊) en fonction du volume d'acide ajouté.

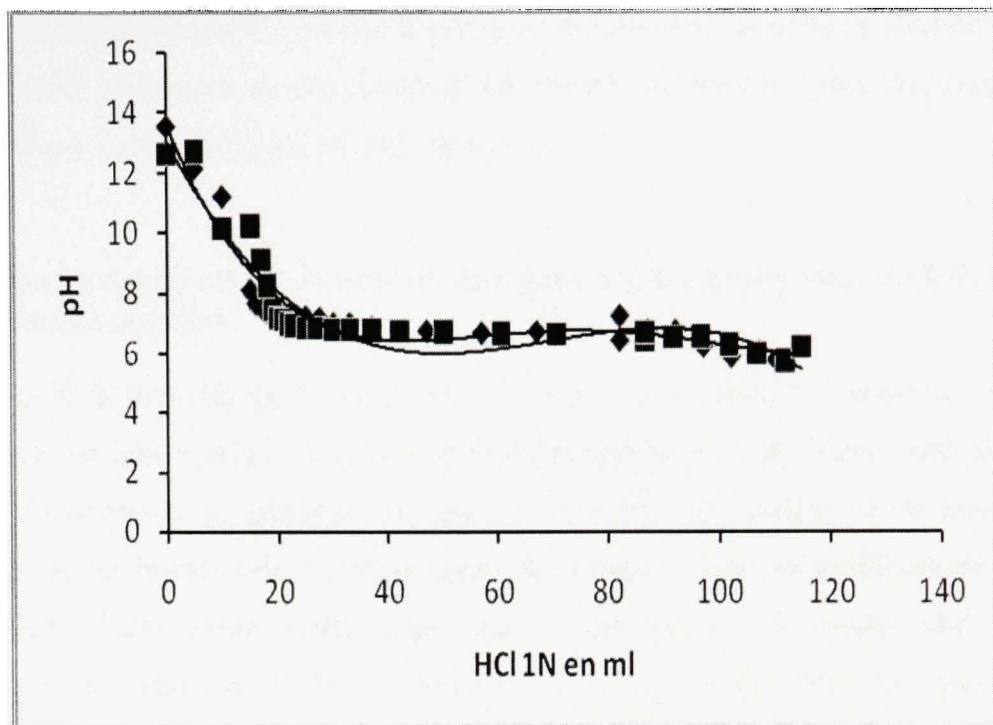


Figure 3.6 Courbes de titrage des CKD C1 (■) et C2 (◆) en fonction du volume d'acide ajouté.

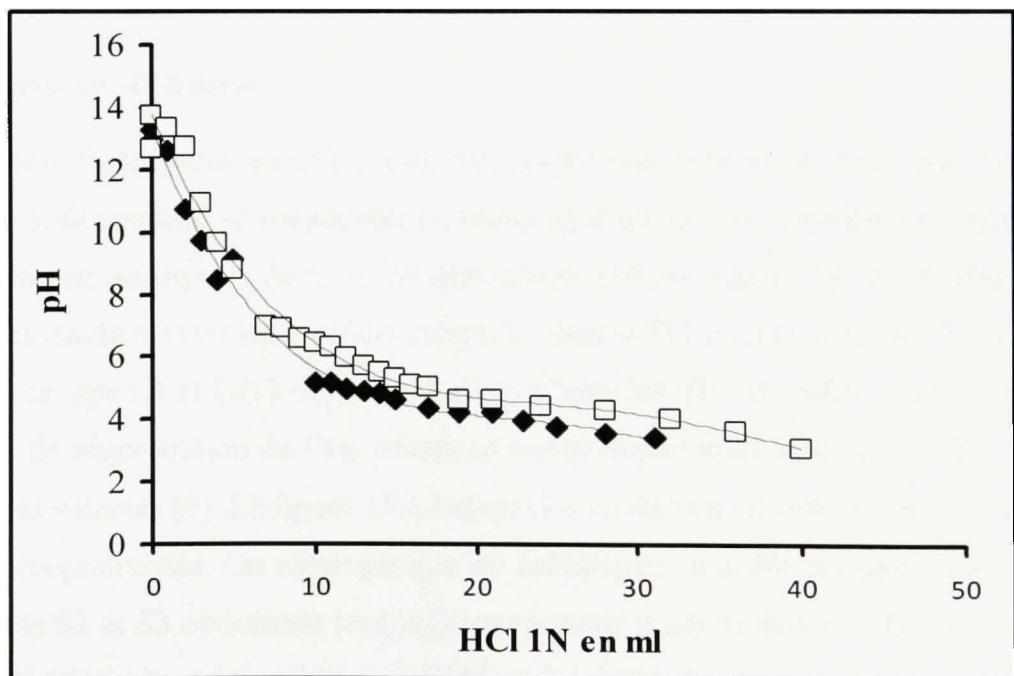


Figure 3.7 Courbes de titrage des boues rouges sèches (□) et humides (◆) en fonction du volume d'acide ajouté.

Ces résultats indiquent que les scories d'aciérie possèdent une capacité de neutralisation plus élevée que tous les autres résidus. De plus, les scories HF sont les plus réactives avec une réserve alcaline de 4,3 moles de HCl/kg de scories.

3.3 Détermination de la capacité d'adsorption et de séquestration du CO₂ en solution aqueuse

Cette étape de la présente étude a consisté à mesurer les capacités d'adsorption du CO₂ en solution par les huit résidus alcalins. L'objectif principal de cette étape était d'évaluer la variation du potentiel de séquestration par les matrices des résidus et de leurs lixiviat pendant 24 et 48 heures afin de sélectionner les résidus ayant les meilleurs potentiels de séquestration. Cette étape visait également à déterminer s'il existe une différence significative des capacités d'adsorption du CO₂ par les résidus entre les deux temps de séquestration. Enfin, l'étude de la cinétique de séquestration par le résidu alcalin ayant obtenu le meilleur rendement d'adsorption du CO₂ lors les deux séries d'essais a pour but de mieux comprendre ce processus.

3.3.1 Essais de 48 heures

Les résultats d'adsorption du CO₂ par les huit résidus sont représentés à la figure 3.8. Le CO₂ injecté à débit constant se transforme en phase aqueuse, ce qui implique une baisse de pH mais aussi une adsorption de CO₂. Ils démontrent que les scories HF et FP obtiennent les meilleures résultats (voir les résultats complets Annexe IV) d'adsorption du CO₂ suivies par les CKD de type C1 et C2. Les de boues rouges humides (B1) et sèches (B2) présentent des capacités de séquestration du CO₂ beaucoup moins importantes mais, plus importantes que les cendres volantes (F). La figure 3.8A indique les résultats d'adsorption du CO₂ par les huit résidus non-prélixiviés. On remarque que les échantillons non-filtrées (matrices + lixiviat) des scories S2 et S3 obtiennent les meilleurs résultats d'adsorption du CO₂ soient 0,083 et 0,084 g de CO₂/g de résidu suivies par les C1 qui présente des capacités d'adsorption de 0,08 g CO₂/ g de résidu après 48 heures de carbonatation.

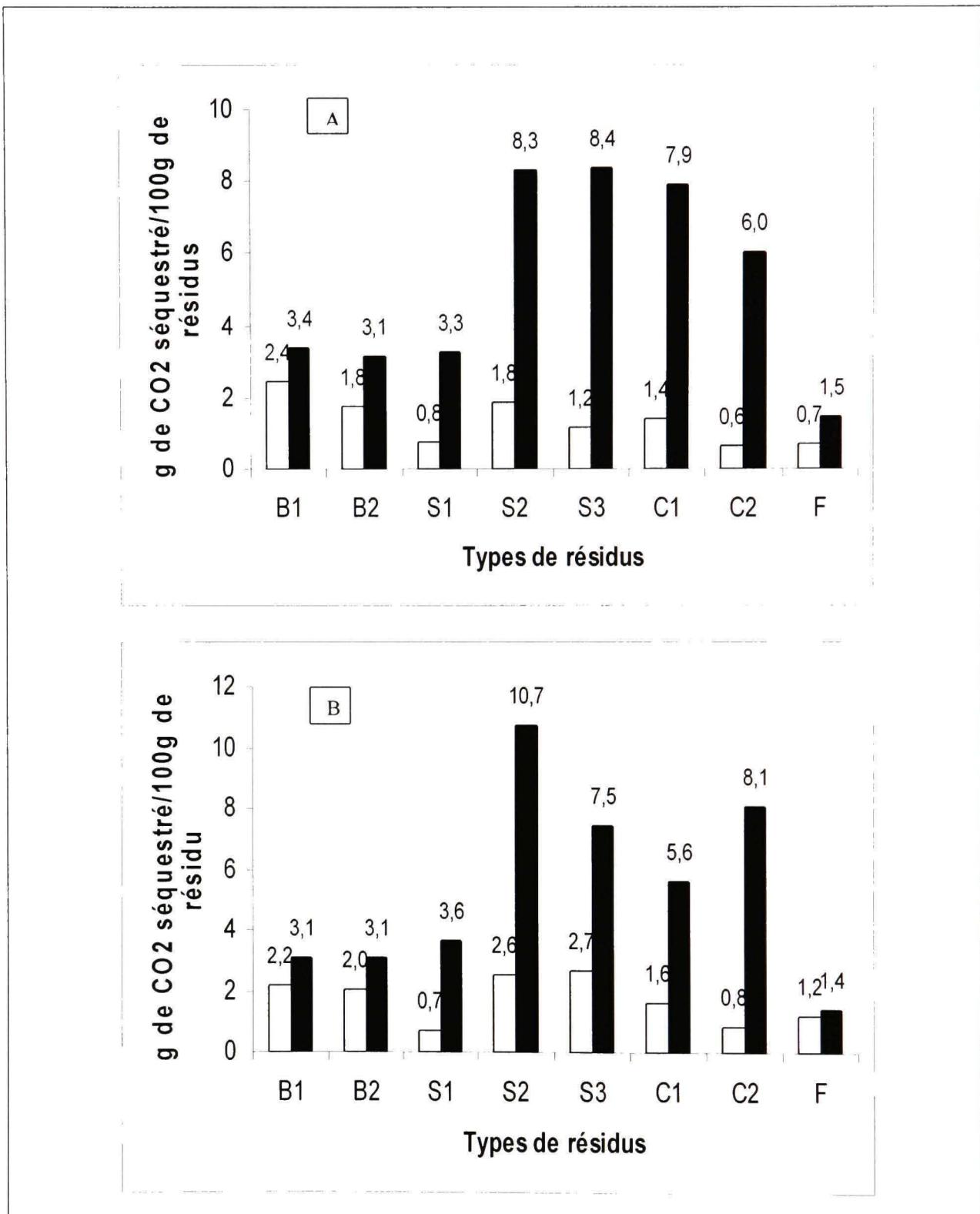


Figure 3.8. La variation de l'adsorption du CO₂ par les 8 résidus non-prélixiviés (A) et prélixiviés (B) : filtrés (□) et non-filtrés (■) lors des essais de 48 heures.

Les scories S1 et les boues rouges sèches et humides non-filtrées offrent des rendements inférieurs à 60 % comparés à ceux des scories S2 et S3. Les cendres volantes offrent les plus faibles résultats d'adsorption soit 0,015 g CO₂/ g de résidu après 48 heures de carbonatation.

Si on compare les graphiques A et B, on remarque que la lixiviation a eu des impacts différents sur les huit résidus testés. Les boues rouges humides et sèches et les cendres volantes ont été plus sensibles à la lixiviation en démontrant des résultats presque identiques d'adsorption du CO₂. La figure 4.8B illustre un autre fait intéressant. Les mélanges (matrices+ lixiviats) des scories S2 et des poussières de four des cimenteries C2 offrent des meilleurs taux d'adsorption du CO₂ que les lixiviats seuls. Ce résultat peut s'expliquer par une présence plus élevée des ions métalliques dans les matrices que dans la solution.

Les scories FP ont un pouvoir de séquestration du CO₂ qui peut atteindre 0,107 g de CO₂/g de scories soit le triple du pouvoir des boues rouges. Ce haut niveau d'adsorption peut s'expliquer par la teneur élevée en CaO, jusqu'à 31,7 %, de SiO₂ (9,1%) et MgO (6%) selon Huijgen *et al*, (2005). Ces oxydes ont la propriété de réagir facilement avec le CO₂ et de former des carbonates stables.

3.3.2 Essais de 24 heures

La figure 3.9 illustre les résultats d'adsorption du CO₂ après 24 heures de carbonatation par les six résidus sélectionnés (voir les résultats complets Annexe V). L'allure générale des graphiques de la figure 3.9 s'apparente à celle de la figure 3.8. Comme dans le cas des essais de 48 heures, les scories S2, S3 et les CKD type C1 non - prélixivés offrent les meilleurs résultats d'adsorption du CO₂. Les boues rouges sèches (non-filtrés) présentes des capacités d'adsorption du CO₂ 20 % supérieures à celles humides et 45 % inférieures aux scories S3. La figure 3.9A illustre les résultats d'adsorption du CO₂ par les six échantillons prélixivés pendant 24 heures.

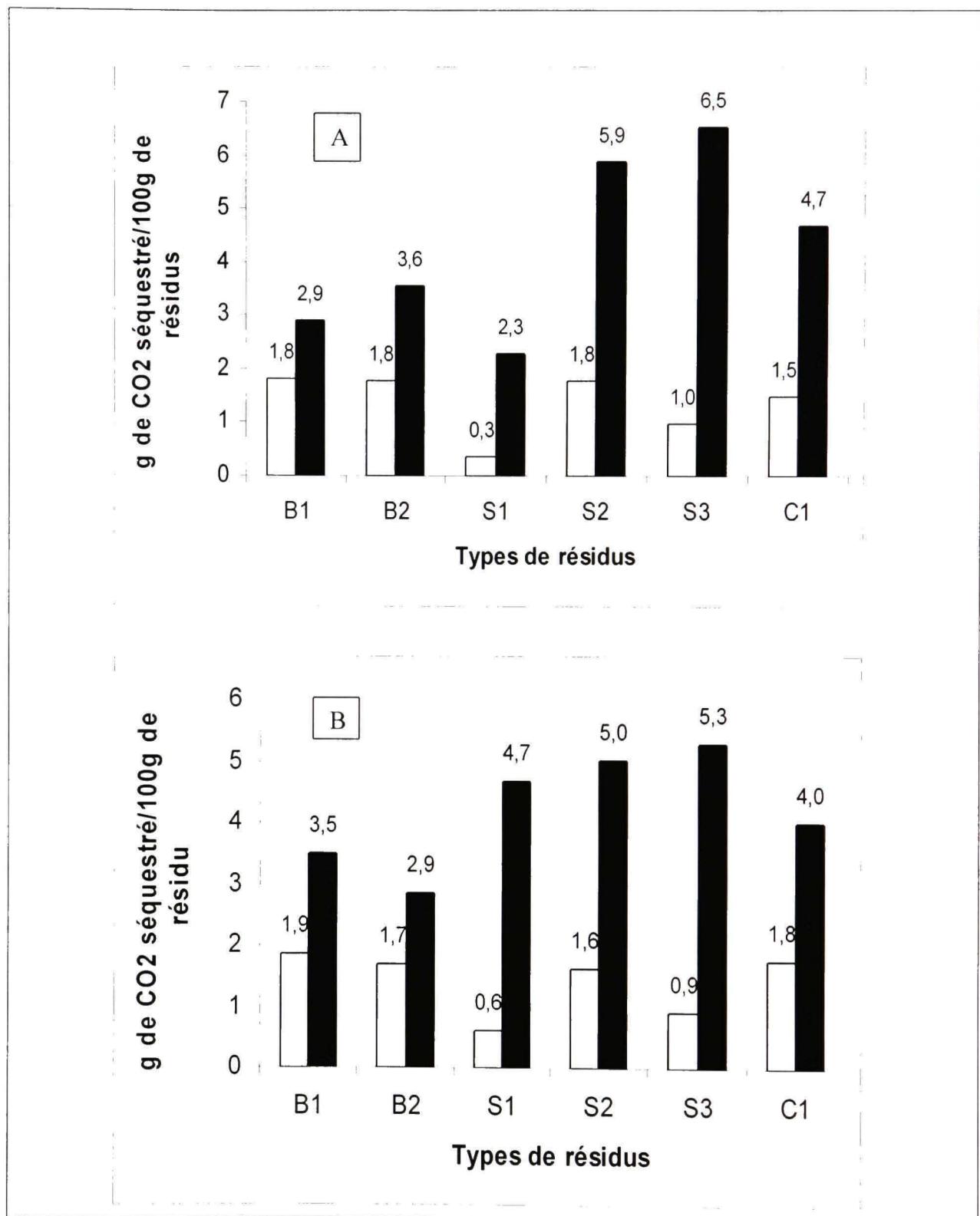


Figure 3.9 La variation de l'adsorption du CO₂ par les 6 résidus non-prélixiviés (A) et prélixiviés (B) filtrés (□) et non-filtrés (■) lors des essais de 24 heures.

La prélixiviation semble d'avoir un impacte positif sur l'adsorption du CO₂ par les trois types de scories et les boues rouges humides non-filtrés.

Les scories S1 et les boues rouges humides ont augmenté respectivement leur pouvoir d'adsorption de CO₂ de 52 et de 27% par rapport aux échantillons non-prélixiviés. Les faibles résultats d'adsorption du CO₂ par les échantillons prélixiviés et non-prélixiviés filtrés démontrent que les carbonates se trouvent majoritairement dans les matrices et non dans les lixiviats.

La comparaison des résultats obtenus de la séquestration du CO₂ lors des deux séries de tests permet de constater que les différences de gains sont très différentes. Les plus grandes différences de gains sont enregistrées par les scories S3 et S2 respectivement lors des essais de 24 et 48 heures. De plus, les scories S2 obtiennent les plus hauts gains sous leur forme prélixiviée contrairement aux scories S3 qui obtiennent les meilleurs résultats sous leur forme non-prélixiviée. De ce fait, on peut conclure que la carbonatation peut être influencée par le temps de prélixiviation des oxydes métalliques si la prélixiviation est supérieure à 24 heures.

3.4 Cinétique de l'adsorption du CO₂ en solution par les scories FP

L'étude des potentiels de séquestration du CO₂ par les huit résidus testés a relevé que les scories FP (S2) offrent le meilleur potentiel de séquestration. De ce fait, il importe donc d'étudier la cinétique d'adsorption du CO₂ par ce résidu alcalin afin de mieux comprendre ce processus. Le choix des scories non-prélixiviées se justifie par leurs rendements de séquestration du CO₂ qui sont plus élevés par rapport à celles prélixiviées. Pour ce faire, les résultats de l'évolution du pH, de conductivité et de l'adsorption du CO₂ seront présentés et analysés.

Les figures 3.10 et 3.11 illustrent l'évolution du pH et de la conductivité des scories FP non-prélixivées après 8 heures de carbonatation (voir les résultats complet à l'Annexe VII). Huit mesures des valeurs de pH et conductivité ont été réalisées soit après : 0; 2.5; 5; 10; 20; 60; 120 et 480 minutes.

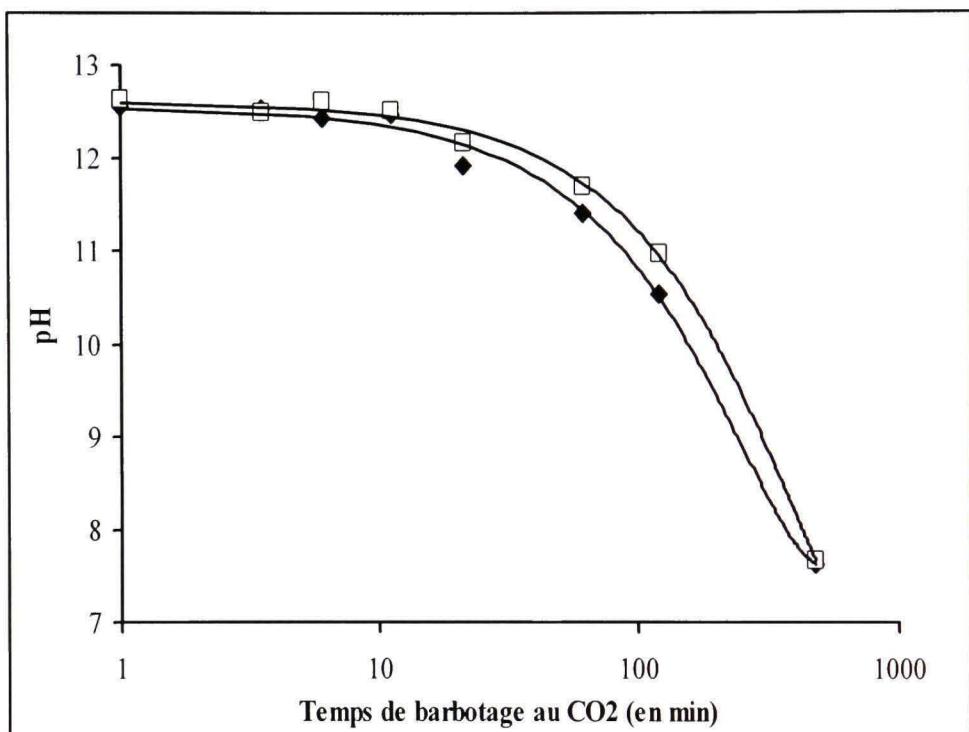


Figure 3.10 Évolution du pH des scories FP filtrées (♦), non filtrées (□) en fonction du temps de barbotage au CO₂.

Le pH et la conductivité sont liés par les mêmes mécanismes soit ceux de libération des ions métalliques de calcium et de magnésium dans la solution par les particules solides dès le début de la réaction. Les baisses des valeurs de pH et de conductivité s'expliquent par la réaction des ions métalliques avec le CO₂ qui est transformé préalablement en acide carbonique et la formation des carbonates. Les ions et les oxydes amphotères réagissent peu dans la solution et de ce fait, ils ont peu d'impact sur le pH et la conductivité. C'est seulement après les dix premières minutes qu'on observe une baisse significative des valeurs de pH et de conductivité.

Ce constat est en accord avec les résultats obtenus par Huijgen *et al.*, (2006) et Bonenfant *et al.*, (2008). Même si ces auteurs ont travaillé avec des scories ayant une granulométrie plus fine (38-160 µm), les présents travaux conduisent à la même conclusion qu'eux : les ions métalliques se libèrent des matrices dès le début du processus de carbonatation soit entre le deuxième et la dixième minute. Selon ces auteurs, la concentration de calcium augmente presque linéairement à l'augmentation du temps de réaction, jusqu'à environ 10 min. Après cela, la concentration nivèle ou diminue. La sursaturation a eu lieu parce que le taux de dépôt de carbonate de calcium à partir de la solution était beaucoup plus lent que le taux d'extraction des ions calcium à partir des déchets de ciment (Iizuka *et al.*, 2004).

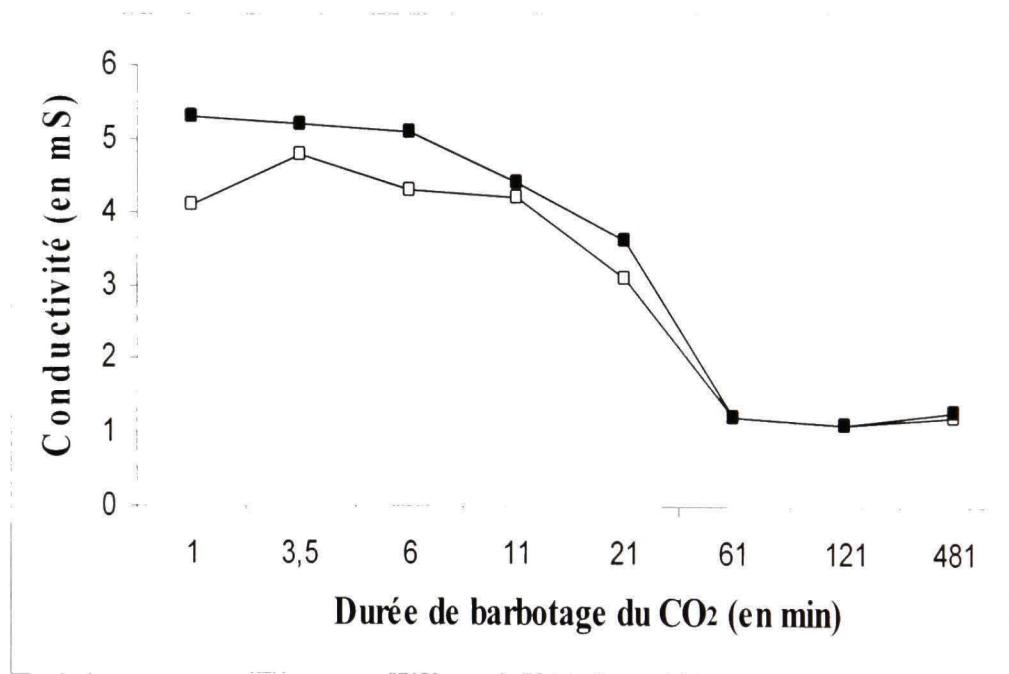


Figure 3.11 Évolution de la conductivité des scories FP non-prélixiviées filtrées (□) et non filtrés (■) en fonction du temps de barbotage au CO₂.

Le CO₂ réagi avec les hydroxydes présents dans la solution et forme des carbonates et des bicarbonates. Ce résultat ce confirme aussi par les figures 3.12 et 3.13 qui illustrent l'évolution du potentiel de séquestration du CO₂ en fonction du temps.

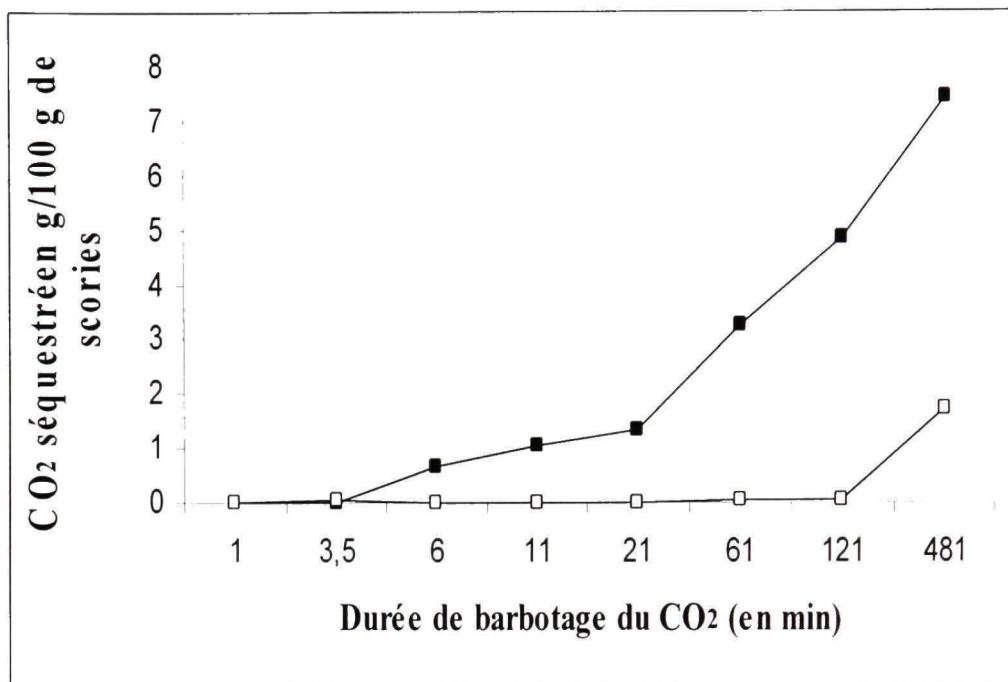


Figure 3.12 Évolution du pouvoir de séquestration du carbone des scories FP non-prélixivées filtrées (□), non-filtrées (■) en fonction du temps de barbotage au CO₂.

On remarque que les quantités de CO₂ adsorbés les plus élevés sont atteint après 8 heures soit 7,4 g de CO₂/100g de scories FP mais, c'est entre la deuxième et dixième minute qu'on observe que la vitesse de séquestration est plus élevée (figure 3.13). Tel que expliqué précédemment dans cette étude, ce sont les matrices qui offrent les meilleurs potentiels de séquestration du CO₂. À la différence des temps de séquestration de 24 et 48 heures, il semble que le temps de huit heures est trop court pour que les solutions filtrées reçoivent des quantités suffisantes d'ions métalliques pour séquestrer le CO₂ à des quantités notables.

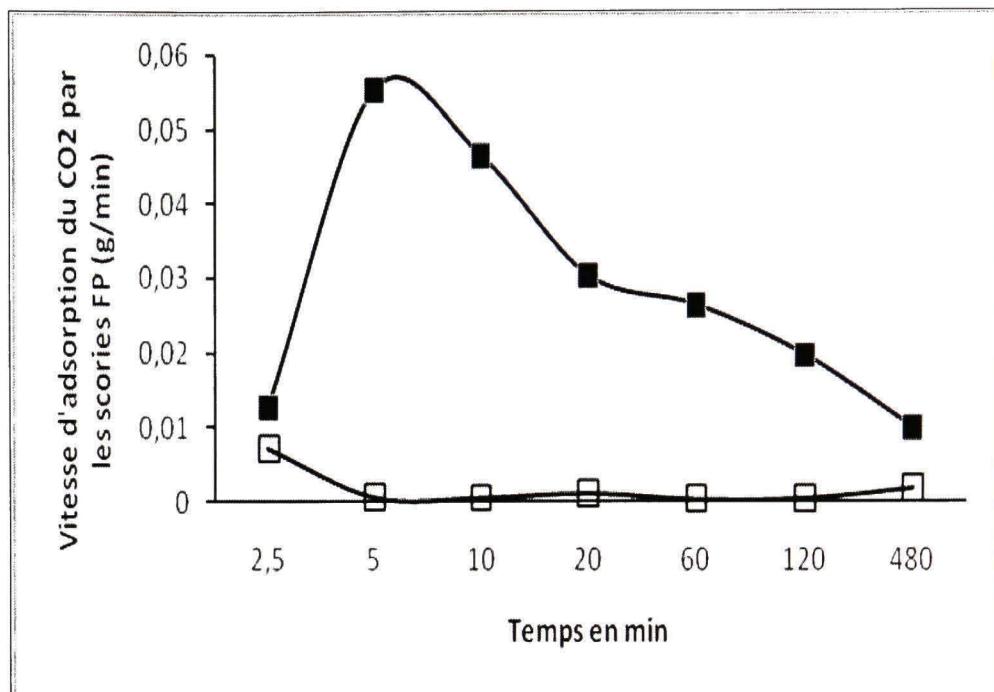


Figure 3.13 La vitesse d'adsorption du CO₂ en fonction du temps par les scories FP non-prélixiviées : filtrés (□) et non filtrés (■).

Synthèse

Les capacités d'adsorption du CO₂ ont été étudiées pour huit résidus alcalins soit les boues rouges humides et sèches, les scories FP, FOP, FAÉ, les CKD (2 types) et les cendres volantes. Les essais de carbonatation directe et indirecte ont été effectués en cuvée à un flux gazeux de 15 % de CO₂ et 85 % de N₂ pendant 48 heures et ont permis de tirer les conclusions suivantes.

Les valeurs de pH des scories et des boues rouges et des CKD sont très semblables soit légèrement au-dessus de 7 (prélixiviées et non-prélixiviées). Seulement les cendres volantes ont atteint des valeurs de pH légèrement en dessous de 7. En ce qui concerne la conductivité, on peut tirer les mêmes conclusions que la variation du pH à l'exception des CKD qui obtiennent des valeurs de conductivité quatre fois supérieures que les autres résidus. Cette différence peut être occasionnée par une meilleure teneur des ions métalliques en solution dans le cas des CKD.

Quant aux capacités des résidus à séquestrer le CO₂, trois résidus se sont démarqués lors des deux séries de tests : les scories HF, FP et les CKD. Lors les essais ces résidus ont obtenus les résultats de séquestration du CO₂ suivants :

- Essais de 24 heures :

Scories HF (6,5 % p/p) > scories FP (5,9 % p/p) > CKD St-Laurent (4,7 % p/p).

- Essais de 48 heures :

Scories FP (10,7 % p/p) > scories HF (8,4% p/p) > CKD St-Laurent > (7,9 %p/p).

Les tests sur le pouvoir alcalin des scories ont indiqué que les scories d'aciérie possèdent une capacité de neutralisation plus élevée que tous les autres résidus. De plus, les scories HF sont les plus réactives avec une réserve alcaline de 4,3 moles de HCl/kg de scories.

Enfin, les tests de la cinétique d'adsorption du CO₂ par les scories FP ont démontré que la séquestration du CO₂ se réalise plus intensément lors des 10 premières minutes de la réaction.

CHAPITRE 4

DISCUSSION GÉNÉRALE

Le présent chapitre a pour objectif d'examiner le choix des procédures et les résultats obtenus dans le cadre de cette étude. Ce chapitre compare également les résultats obtenus lors des deux séries de tests (24 et 48 heures) avec ceux obtenus par d'autres études semblables. De plus, l'impact environnemental de ce procédé sera analysé et présenté.

4.1 Intégration des résultats des deux séries de tests

Les essais réalisés ont montré que le potentiel de séquestration du CO₂ par les résidus industriels alcalins varie en fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques telles que la teneur en ions métalliques tels que Ca²⁺ et Mg²⁺, le pH, la granulométrie et aussi des conditions expérimentales choisies. La température, la pression, le ratio L/S et la vitesse de brassage jouent un rôle de premier plan sur les résultats de séquestration du CO₂.

4.1.1 Comparaison des résultats de pH et de conductivité obtenus lors des essais de 24 et 48 heures

L'observation des résultats de pH et de conductivité obtenus lors des deux séries de tests démontre que les différences de pH sont très semblables pour les B1, B2, S1, S3, et C1. En fait, les différences de pH varient entre 0,2 à 0,8 unités (sauf les CKD); très peu si on considère que la différence de temps est des deux fois supérieures entre la deuxième série de tests. Les CKD manifestement conservent leur pouvoir alcalin presque inchangeable après 24 heures de carbonatation. Seulement les scories FP (S2) ont subie baisse de pH significative de 2 à 2,5 unités entre les deux séries d'essais.

Ces résultats démontrent que tous ces résidus alcalins ont des excellentes réserves alcalines et qu'ils relâchent ses ions métalliques très lentement dans la solution aqueuse. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par plusieurs chercheurs (Hujgen *et al.*, 2006; Bonenfant 2008; Huntziger ,2009).

Dans le cas des boues rouges, les résultats obtenus sont en accord avec ceux obtenus par Bonenfant, (2006). Les valeurs de pH et de conductivité sont plus élevées pour les boues rouges humides que les boues rouges sèches et peuvent être expliquées par une plus grande facilité de libération des ions (cations et ions hydroxyles) des boues rouges humides occasionnée par leur dissolution préalable dans la soude caustique, comparativement aux boues rouges sèches qui n'ont pas subit ce traitement. Ces résultats prouvent que la lixiviation, en général, joue un rôle minime sur le pH peu importe le résidu utilisé. Toutefois, selon Bonenfant, (2008), les solutions de boues rouges conservent plus d'ions métalliques tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Ce sont ces ions et leurs oxydes respectifs qui assurent le pH et les conductivités élevés des résidus ciblés. Les grandes quantités d'hydroxyde de sodium libérées dans les lixiviat des boues rouges peuvent également être responsables des valeurs élevées de pH et de conductivité qui ont été mesurées après 24 et 48 heures de lixiviation. En effet, les grandes quantités de solutions d'hydroxyde de sodium ont des alcalinités et conductivités électriques élevées.

Hujgen *et al.*, (2006) ont démontré que les ions métallique se libèrent des matrices des le début du processus de carbonatation soit entre le deuxième et la dixième minute. Le CO_2 réagi avec les hydroxydes présents dans la solution et forme des carbonates et des bicarbonates.

Les bous rouges humides non – prélixiviées, filtrées et non filtrées se démarquent par des valeurs de pH et de conductivité légèrement inférieures par rapport aux boues rouges sèches et les scories. En revanche, selon Bonenfant, (2008), la présence de grandes quantités d'aluminium dans les lixiviat des boues rouges et des scories FAÉ est susceptible d'être en partie responsable des valeurs élevées de conductivité de ces trois solutions.

Quant à l'évolution de la conductivité, les valeurs obtenues lors des deux séries de tests sont très semblables, car les mécanismes qui régissent la libération des ions métalliques sont semblables.

Liu *et al.*, (2003) ont démontré que le pH des boues rouges augmente avec le temps du stockage. Le Ca^{2+} est plus facilement échangeable dans des boues fraîches que dans les vieilles boues. Ces dernières sont dominées par les échanges de Na^+ . L'aluminium contenu dans les boues rouges est précipité de la solution sous forme de dawsonite $\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$ (Nikraz *et al.*, 2007).

Les cendres volantes même si elles ont des valeurs initiales de pH plus bas que les autres résidus soit de 8,86 à 8,95, démontrent des capacités de carbonatation intéressantes si on tient compte de leur faible teneur de CaO. D'ailleurs, selon Soong *et al.*, (2006), il n'est pas utile d'avoir un pH très bas, car les carbonates se forment à un pH égal ou supérieur à 7,8.

De ce fait, on peut conclure que :

- il n'est peut-être pas utile d'augmenter le temps d'adsorption du CO_2 au-delà de 24 heures, car les valeurs de pH et de conductivités varient très peu;
- les résidus alcalins ont des mécanismes de carbonatation et des pouvoirs tampons très semblables;
- il existe un lien direct entre la variation du pH et de la conductivité;
- ce sont les ions métalliques tels que Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ qui déterminent en grande partie l'évolution du pH et de la conductivité.

4.1.2 L'impact du pouvoir alcalin et de la cinétique de l'adsorption du CO₂ sur la séquestration du CO₂

Il est intéressant de noter que le pouvoir tampon des résidus se manifeste à des intervalles de pH différents : entre 10 à 8 pour les scories, 8 à 6 pour les CKD et 6 à 4 pour les boues rouges. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Bonenfant *et al.*, (2008), Huijgen et Comans, (2006) et Baciocchi *et al.*, (2009). Ces pouvoirs tampons importants sont dus probablement au fait que les silicates ont partiellement réagi dans ces gammes de pH. (Baciocchi *et al.*, 2009).

Selon Bonenfant, (2006), la réserve alcaline augmente avec le pourcentage massique en oxydes métalliques, plus particulièrement des oxydes métalliques basiques tels que le CaO et le MgO : scories FP > scories SB > scories FAÉ > boues rouges humides > boues rouges sèches.

Bonenfant *et al.*, (2008), Huijgen et Comans (2006) et Baciocchi *et al.*, (2009) ont étudié le rapport entre le pouvoir alcalin et la lixiviation des métaux par ces résidus. Les tests de lixiviation menés par Baciocchi et Bonenfant ont confirmé que la quantité des ions Ca²⁺ dans les scories est plus basse à des pH > 8 en raison de la formation de calcite.

Selon Huijgen *et al.*, (2005) les scories à des pH variant entre 5,1 à 3,5 libèrent les ions de calcium qui forment des silicates et des bicarbonates. Quant aux CKD, leur pouvoir tampon élevé empêche la formation de bicarbonates. Pour obtenir la formation de ces dernières, il faut ajouter davantage d'acide chlorhydrique et augmenter le temps de réaction au-delà de 24 heures.

Lorsque le pH atteint une valeur inférieure à pK₂ = 10,3 du système carbonates, l'équilibre se déplace dans le sens favorisant la consommation des ions bicarbonates CO₃²⁻ et le dépôt de la calcite (CaCO₃) jusqu'à l'atteinte d'une limite qui dépend de la teneur de Ca²⁺ en solution. Selon Bonenfant, (2008), cette situation définit également la capacité d'adsorption de CO₂.

Le Mg se mobilise en même temps que le Ca²⁺ mais ses composés sont plus solubles que ceux du calcium. Les concentrations de Ca²⁺ sont en moyenne 10 fois plus élevées que celle du Mg après 6 heures de lixiviation et cette libération de cations (Ca²⁺ et Mg²⁺) se fait en parallèle avec l'augmentation du pH et de la conductivité de la solution (Bonenfant *et al.*, 2006).

Les résultats des deux séries de tests (24 et 48 heures) sur les capacités d'adsorption du CO₂ par ces résidus ont démontré qu'il est possible de séquestrer le CO₂ à partir de résidus et sous-produits industriels alcalins (voir tableau 4.1). Les matrices de ces matériaux semblent posséder une grande capacité de libération des cations et des ions hydroxyles capables de réagir avec le CO₂. Les cendres volantes ont enregistré les plus faibles résultats d'adsorption du CO₂ (1,5 % p/p) et ce à cause des faibles teneurs en calcium et magnésium (< de 10 %). Pourtant, les capacités théoriques d'une tonne de cendres volantes contenant 4,1 % de chaux peuvent séquestrer 32,2 kg de CO₂/tonne de cendres volantes (Montes-Hernandez *et al.*, 2009). Quant aux CKD, leurs capacités théoriques de séquestration du CO₂ dans des conditions d'expérimentation ambiantes sont de l'ordre de 115 kg/tonne de résidu (Huntzinger *et al.*, 2009).

Lors la carbonatation des CKD et des cendres volantes l'ettringite est transformé en calcite, en quartz et en gypse. Aucun résidu n'atteint les capacités théoriques de séquestration du CO₂ même après 48 heures de carbonatation. Ces résultats s'expliquent par la formation d'une couche de carbonate sur les particules qui colmate les pores et de ce fait, la libération des ions métalliques de Ca et Mg dans la solution est compromise (Bonenfant *et al.*, 2008; Hujgen *et al.*, 2006).

Tableau 4.1 Réserves alcalines et potentiel de séquestration des résidus alcalins

Type de résidu	Séquestration de CO ₂ en 24 heures (g de CO ₂ /100g de résidu alcalin)	Séquestration de CO ₂ en 48 heures (g de CO ₂ /100g de résidu alcalin)	Réserve alcaline (mole de HCl/kg de résidu)
Boues rouges humides (B1)	3,5	3,4	0,38
Boues rouges sèches (B2)	3,6	3,1	0,4
Scories FAÉ (S1)	4,7	3,6	3,1
Scories FP (S2)	5,9	10,7	3,9
Scories HF (S3)	6,5	8,4	4,3
CKD (C1)	4,7	7,9	1,4
CKD (C2)	-	6	1,6
Cendres volantes (F)	-	1,5	0,12

Selon Iizuka, (2004) même si les calculs thermodynamiques indiquent qu'il est théoriquement possible de convertir plus de 67 % du calcium contenu dans les déchets de ciment en carbonate de calcium, le taux de conversion pratique est largement déterminée par les facteurs cinétiques de la réaction et le degré de la carbonatation est limité à quelques millimètres d'épaisseur sur la surface des particules.

La formation des silicates est un autre facteur qui baisse la libération des ions métalliques dans la solution aqueuse. Ces résultats indiquent que les chutes de pH et de conductivité sont plus élevées dans la solution de scories FP en solution que celles observée dans la solution des scories FAÉ, des boues rouges humides et sèches, des CKD et des cendres volantes.

Toutes les autres études de séquestration du CO₂ ont utilisé soit des températures et des pressions élevées, soit des granulométries beaucoup plus petites soit tous ces facteurs réunis ensemble (voir tableau 4.2).

Tableau 4.2 Résumé des résultats séquestration du CO₂ obtenus par d'autres études

Type de résidus	Conditions opératoires						CaO en % de masse	Potentiel de séquestr. théorique du CO₂ en kg/kg	Résultat de séquestr. du CO₂ en kg/kg
	Température (en °C)	Pression (en bars)	Ratio L/S (kg/l)	Granulométrie (en µm)	Vitesse de brasage (en rpm)	Temps (en heures)			
Boues rouges	22	A	10	I	300	24	5,5	0,06 ⁵	0,043 ⁴
Scories	100	19	2	< 38	1000	0,5	31,7	0,25 ¹	75% du total de Ca ¹
	70	30	0,5	< 10	-	2			0,02 ²
	200	3	0,4	< 0,1	-	2			0,13 ³
	22	A	10	38-160	300	24			0,25 ⁴
CKD	22	A	1,2	I	-	81,6	48	0,16	0,12 ⁶
Cendres volantes	25	30	10	I	-	18	4,1	0,03	0,03 ⁷

1) Huijgen *et al.* (2005), 2) Eloneva *et al.* (2008), 3) Baciochi *et al.*, (2009), 4) Bonenfant *et al.* (2008), 5) Khaitan, (2003), 6) Huntzinger, (2009), 7) Montez-Hernandez , (2009). A=atmosphérique, I=industrielle.

Les résultats obtenus par ces études démontrent que dans les cas des scories d'aciéries et des poussières de four des cimenteries, l'oxyde de calcium est l'oxyde métallique qui leur confère leur potentiel de séquestration du CO₂.

Dans le cas des boues rouges, à part le calcium qui joue un rôle significatif dans le potentiel de séquestration du CO₂, le sodium, qui est libéré en quantité prédominante, peut également jouer un rôle dans la séquestration du CO₂ (Bonenfant *et al.*, 2006).

Il est important de noter que seules les scories FP ont doublé leur capacité d'adsorption du CO₂ lors des essais de 48 heures par rapport aux essais de 24 heures.

Selon la littérature, la taille des particules de scories exerce l'effet le plus significatif sur la réaction; plus la taille des particules est petite, plus la réaction avec le CO₂ est élevée. La température et la ration L/S élevées jouent également un rôle important sur la dissolution de silicates (Baciocchi *et al.*, 2009).

En conclusion, il existe un lien direct entre le pouvoir alcalin et la capacité de séquestration du CO₂ par les résidus alcalins. Plus le pouvoir alcalin est élevé, plus la capacité de séquestration du CO₂ par ces résidus est élevée.

4.2 L'impact environnemental de la séquestration du CO₂

Les résidus alcalins étudiés se caractérisent par des pH très élevés grâce à leurs teneurs élevées d'ions métalliques. Aucun de ces résidus ne dépassait les normes environnementales traitant les métaux lourds tels que le chrome, le molybdène, le mercure, le plomb etc.

Bonenfant *et al.*, (2006), Huijgen *et al.*, (2005) et Huntzinger *et al.*, (2009) ont démontré qu'aucun élément dangereux ne se libère lors de la lixivitaion des résidus alcalins carbonatés tels que les scories, les boues rouges et les poussières de fours de cimenteries. Les éléments les plus lixiviés sont le calcium et le sodium présents dans les lixiviats des boues rouges et des scories. L'aluminium est également libéré en grandes quantités dans ces solutions (Bonenfant *et al.*, 2006).

En ce qui concerne le taux de libération des éléments réactifs des scories FAÉ de granulométrie 0,63 – 1,25 mm, la concentration de Ca²⁺ est en moyenne 10 fois plus élevée que celle du Mg²⁺ et atteint un maximum après 6 h de lixiviation (Bonenfant *et al.*, 2006). Les autres métaux étudiés ne sont présents qu'en petites quantités, à l'état de trace ou absents des lixiviats (Proctor *et al.*, 2000).

Quant aux cendres volantes, aucune libération de substances toxiques métalliques n'a été observée après 18 heures de lixiviation selon Montes-Hernandez *et al.*, (2009). La lixiviation Cr³⁺ n'est pas influencée par le processus de la carbonatation, sans doute, à cause de la faible solubilité de Cr⁺³ (Baciocchi *et al.*, 2009). À ce stade de l'étude, la carbonatation des résidus alcalins ne représenterait pas de danger sur la qualité de l'eau et du sol. Quant aux autres composés dangereux émis dans l'atmosphère tels que le SO₂, les NO_x, les fluorures (gazeuse et particulaire), les dioxines etc il n'existe pas de données significatives sur la question.

4.3 Séquestration minérale du CO₂ par les résidus industriels alcalins: perspectives de l'application de la technologie à l'échelle industrielle

Les résultats expérimentaux de la séquestration minérale du CO₂ indiquent qu'il est possible d'abaisser les émissions de ce gaz par les trois industries concernées. Toutefois, il faut analyser ces résultats dans une perspective de développement durable afin de mieux comprendre l'impact de cette technologie sur l'environnement, l'économie, les institutions politiques et la société.

Le tableau 4.3 est la suite du tableau de la page deux du présent travail et il illustre les émissions du CO₂ par les trois industries, les rendements de la séquestration minérale et les calculs des réductions des émissions du CO₂ si cette technologie serait appliquée à l'échelle industrielle. Dans le tableau 4.3, les réductions calculées des émissions du CO₂ par la séquestration minérale des résidus alcalins des trois industries sont assez modestes si on considère que les émissions de ce gaz émises par les activités humaines s'élèvent à 38 Gt (GIEC, 2007). Toutefois, si on considère que les trois industries émettent 16 % des émissions totales des activités industrielles, les réductions des émissions du CO₂ proposés par cette technologie semblent non-négligeables.

Tableau 4.3 Résumé des émissions par les trois industries et les baisses respectives de leurs émissions suite à la séquestration du CO₂ par leurs résidus alcalins

Type d'industrie	Émissions du CO ₂ (en Gt)	Quantités de résidus alcalins (en Mt)	Pouvoir de séquestration minérale des résidus industriels alcalins (t de CO ₂ /t de résidu)	Réduction des émissions de CO ₂ (en Gt)
Alumineries	0,15	90	0,032	0,0003
Aciéries	1,7	350-420	0,073	0,026-0,03
Cimenteries	1,8	480	0,016	0,08

L'implantation de cette technologie à l'échelle industrielle demande une étude économique approfondie. Pour ce faire, il faut tout d'abord déterminer les paramètres optimums de cette technologie tels que la durée de la séquestration, la pression et la granulométrie à utiliser. Il faut, entre autres, tenir compte de l'intervalle de production, des quantités, du type de transport (continu ou discontinu) et du temps de séjour dans les usines des résidus alcalins produits par les trois industries. Le choix de ces paramètres influencera directement le rendement de la séquestration du CO₂. Or, de nos jours, l'implantation d'une nouvelle technologie ne dépend pas seulement de son efficacité économique. Plusieurs d'autres aspects rentrent en ligne de compte. En fait, il faut utiliser une approche systémique (4R-VD : Réduire; Réutiliser; Réparer; Récupérer; Valoriser; Disposer) si on veut tenir compte de toutes les interactions et les impacts qu'une telle décision peut engendrer. La figure 4.1 illustre les interactions entre les quatre piliers du développement durable par rapport aux réductions des émissions du CO₂ par les trois industries étudiées.

La figure 4.1 montre que le développement durable en général dépend de la quantité et sur tout de la qualité des interactions entre les quatre piliers. De ce fait, l'implantation de la technologie de la séquestration minérale du CO₂ ne dépend pas que de l'efficacité économique mais aussi des lois émises par les institutions politiques.

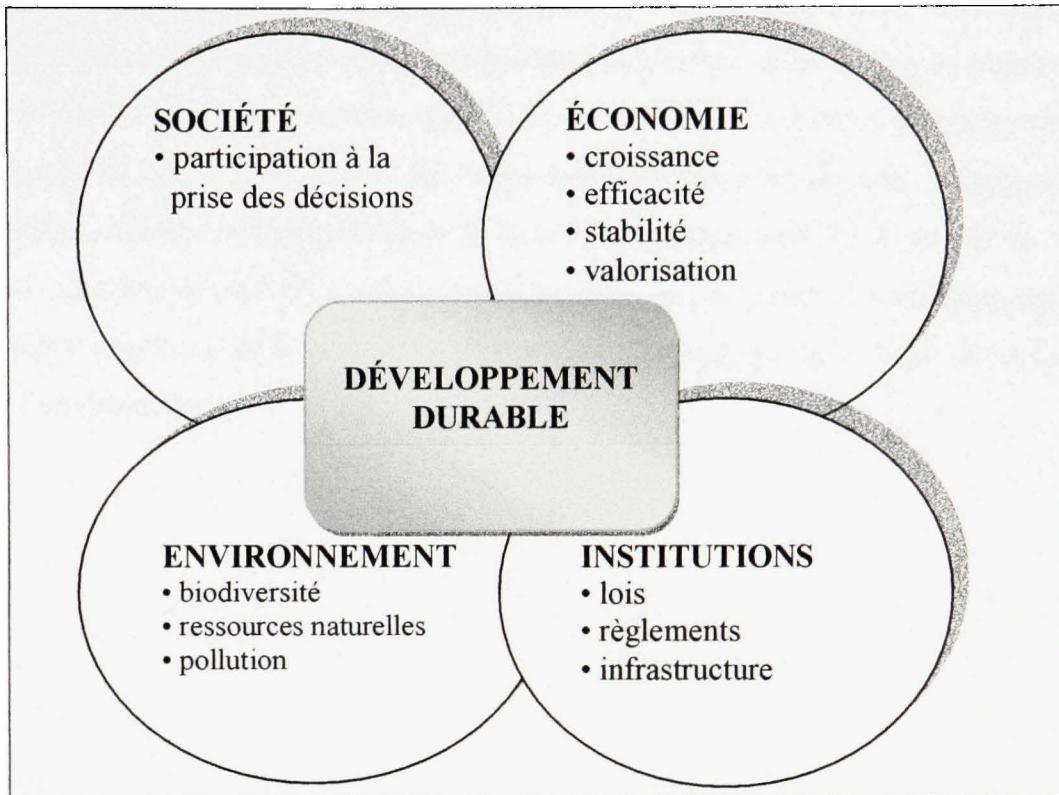


Figure 4.1 Développement durable et séquestration du CO₂.

D'une manière plus simple, on peut dire que les institutions politiques ont le pouvoir et la responsabilité d'exiger par les entreprises de limiter leurs émissions du CO₂ voir à supprimer ces dernières à la source. Même si le processus de la séquestration minérale du CO₂ est un phénomène naturel exothermique, il faudrait utiliser d'autres sources d'énergie afin de l'accélérer et par voie de conséquence augmenter le rendement de la séquestration du CO₂. Il est préférable de remplacer les combustibles fossiles par des énergies moins polluantes telles que l'énergie nucléaire et l'énergie électrique et/ou solaire.

La société peut jouer son rôle de pilier en demandant aux pouvoirs politiques d'émettre des lois qui exigent aux entreprises de respecter l'environnement et d'améliorer la qualité de vie de la société. Dans le même ordre d'idées, la société peut exercer une pression importante sur les entreprises en utilisant leur pouvoir d'achat comme moyen de pression.

Les résultats obtenus lors de cette étude ont démontré que l'impact sur l'environnement est positif sur tout au niveau de la qualité de l'eau et du sol. D'autres études sont nécessaires pour étudier l'effet des autres composants gazeux sur l'environnement et la santé humaine. Le fait d'utiliser les résidus et les sous-produits industriels alcalins afin de séquestrer le CO₂ et la revalorisation de ces derniers dans plusieurs nouveaux domaines pourrait provoquer des changements négatifs au niveaux de l'économie (changement de prix, augmentation de la concurrence entre les entreprises) et de la société (changement de la qualité de vie). De ce fait, il importe que tous les acteurs représentant les quatre piliers du développement durable travaillent en étroite collaboration pour que cette technologie soit viable et en total respect avec l'environnement.

CONCLUSIONS

La présente étude avait pour objectif de déterminer les résidus et les sous-produits industriels alcalins offrant les meilleurs potentiels de séquestration du CO₂.

Pour ce faire, trois types de scories (HF, FP, FAÉ) des aciéries, deux types de boues rouges (humides et sèches) des alumineries et deux types de résidus des cimenteries (CKD et cendres volantes) ont été testés en cuvée. Afin de mieux évaluer leurs potentiels de séquestration du CO₂, des séries de tests de 24 et 48 heures ont été réalisés. Les conditions opératoires étaient les suivantes: température = 20-22°C, pression atmosphérique, ratio S/L = 10 kg/kg, vitesse de brassage = 200 rpm, granulométrie industrielle, eau déminéralisée.

Les résultats obtenus lors les essais de 24 heures ont démontré que trois résidus alcalins se sont démarqués par leurs hauts potentiels de séquestration du CO₂ :

- les scories HF : 65 kg de CO₂/t de scories;
- les scories FP : 59 kg de CO₂/t de scories;
- les poussières de fours de cimenteries (CKD) : 47 kg de CO₂/t de CKD.

En revanche, les résultats obtenus lors les essais de 48 heures ont démontré que les mêmes résidus alcalins permettaient d'obtenir de meilleurs résultats de séquestration du CO₂, mais cette fois ci, ce sont les scories FP qui se trouvent en tête :

- les scories FP : 107 kg de CO₂/t de scories;
- les scories HF : 84 kg de CO₂/t de scories;
- les poussières de fours de cimenteries (CKD) : 79 kg de CO₂/t de CKD.

Ces résultats s'expliquent par des teneurs plus élevées d'oxydes métalliques tels que les CaO, MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, FeO, MnO SiO₂, dans ces trois résidus par rapport aux autres résidus testés. Ces oxydes et leurs hydroxydes respectifs réagissent avec le CO₂ dissout dans l'eau et forment des bicarbonates thermodynamiquement stables. Théoriquement, la teneur élevée en ions métalliques se traduit par un potentiel de séquestration de CO₂ élevé. Toutefois, la différence de résultats de séquestration entre les scories lors des deux essais a démontré que même si les mécanismes de carbonatation sont semblables pour tous les types de résidus alcalins, la nature et la mode de fabrication de ces derniers influencent sensiblement leurs potentiels de séquestration. Ce constat est valable aussi bien pour les résidus prélixiviés et non-prélixiviés. D'ailleurs, les tests sur la carbonatation des résidus filtrés (prélixiviés et non-prélixiviés) ont indiqué que les résidus alcalins libèrent facilement leurs ions métalliques dans la solution aqueuse et que les capacités de séquestration du CO₂ de ces dernières sont intéressantes. Toutefois, ce sont les résidus non-prélixiviés et non-filtrés qui ont enregistrés les meilleurs résultats de séquestration.

Les autres objectifs de ce travail consistaient à étudier l'évolution de pH, de la conductivité, et du pouvoir alcalin des résidus testés.

Premièrement, les valeurs de pH des scories, des boues rouges et des CKD, obtenues après la carbonatation, sont très semblables soit légèrement au-dessus de 7. Seulement les cendres volantes ont atteint des valeurs de pH légèrement en dessous de 7.

Deuxièmement, les tests sur le pouvoir alcalin des scories ont indiqué que les scories d'aciérie possèdent une capacité de neutralisation plus élevée que tous les autres résidus. De plus, les scories HF sont les plus réactives avec une réserve alcaline de 4,3 moles de HCl/kg de scories. La réserve alcaline augmente avec le pourcentage massique en oxydes métalliques, plus particulièrement des oxydes métalliques basiques tels que le CaO et le MgO: scories FP > scories SB > scories FAÉ > boues rouges humides > boues rouges sèches.

Troisièmement, les tests de la cinétique d'adsorption du CO₂ par les scories FP ont démontré que la séquestration du CO₂ se réalise plus intensément lors des 10 premières minutes de la réaction. Ce résultat s'explique par le fait que la formation d'une couche de carbonate sur la surface des particules des résidus empêche la libération dans la solution aqueuse des ions métalliques ayant pour conséquence la baisse du taux de carbonatation.

Enfin, l'augmentation par deux de la durée de carbonatation (de 24 à 48 heures) ne se traduit pas par des doublements des potentiels de séquestration du CO₂ par les résidus alcalins pour les raisons mentionnés ci-dessus.

Perspectives

Cette étude s'inscrit dans l'optique de développer un procédé simple et économique de séquestration du CO₂ par des résidus et sous-produits industriels alcalins. De ce fait, plusieurs perspectives sont identifiées suite aux résultats obtenus par cette étude. En voici quelques unes :

- élargir l'étude sur la séquestration du CO₂ avec d'autres résidus industriels tels les boues de désencrage des papeteries, les résidus de constructions et de démolitions, les déchets municipaux, les déchets de l'industrie des plastiques, les déchets des hôpitaux etc. Plusieurs études indiquent que ces résidus sont riches en oxydes métalliques et peuvent être utilisés éventuellement à la séquestration du CO₂.
- puisque les sources d'eau douces sont en diminution constante au niveau planétaire, il serait intéressant à envisager la réalisation de cette même étude avec de l'eau de mer. Cette perspective prend une importance particulière si on considère que plusieurs pays de Moyen Orient, où sont déjà installées plusieurs alumineries et cimenteries, ont très peu de sources d'eau douce;

- réaliser des essais pilotes en colonnes afin de vérifier le transfert de ces résultats dans des conditions expérimentales semblables à celles industrielles;
- effectuer une étude économique afin de savoir si ce procédé est économiquement viable;
- effectuer une étude de cycle de vie afin de déterminer, entre autres, l'impact environnemental de ce procédé.

ANNEXES

ANNEXE I

SCHÉMA DE FABRICATION DE L'ALUMINIUM

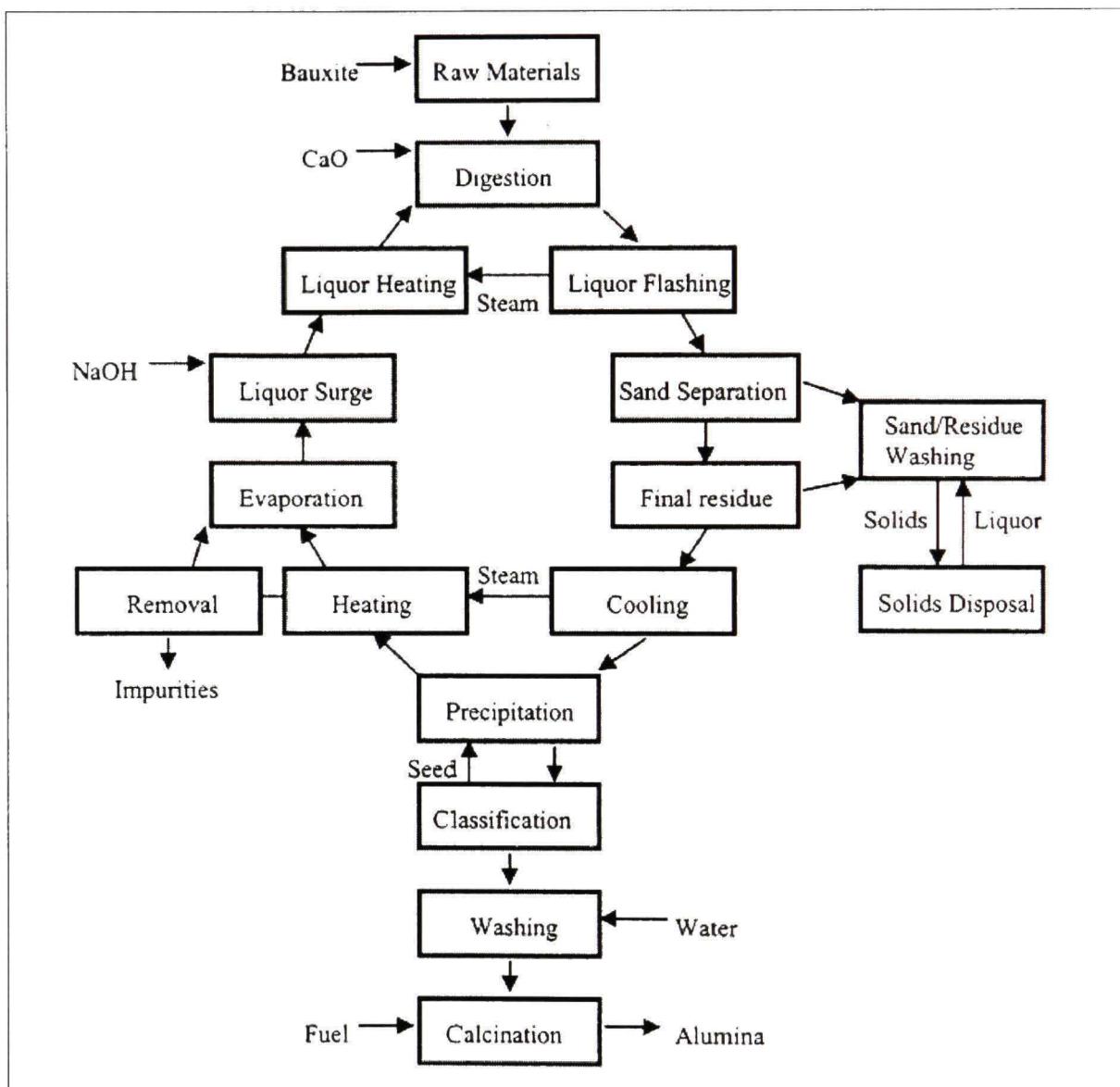


Figure A1.1 Procédé Bayer.
Tiré de Hind *et al.*, (1999).

ANNEXE II

SCHÉMA DE FABRICATION DE L'ACIER

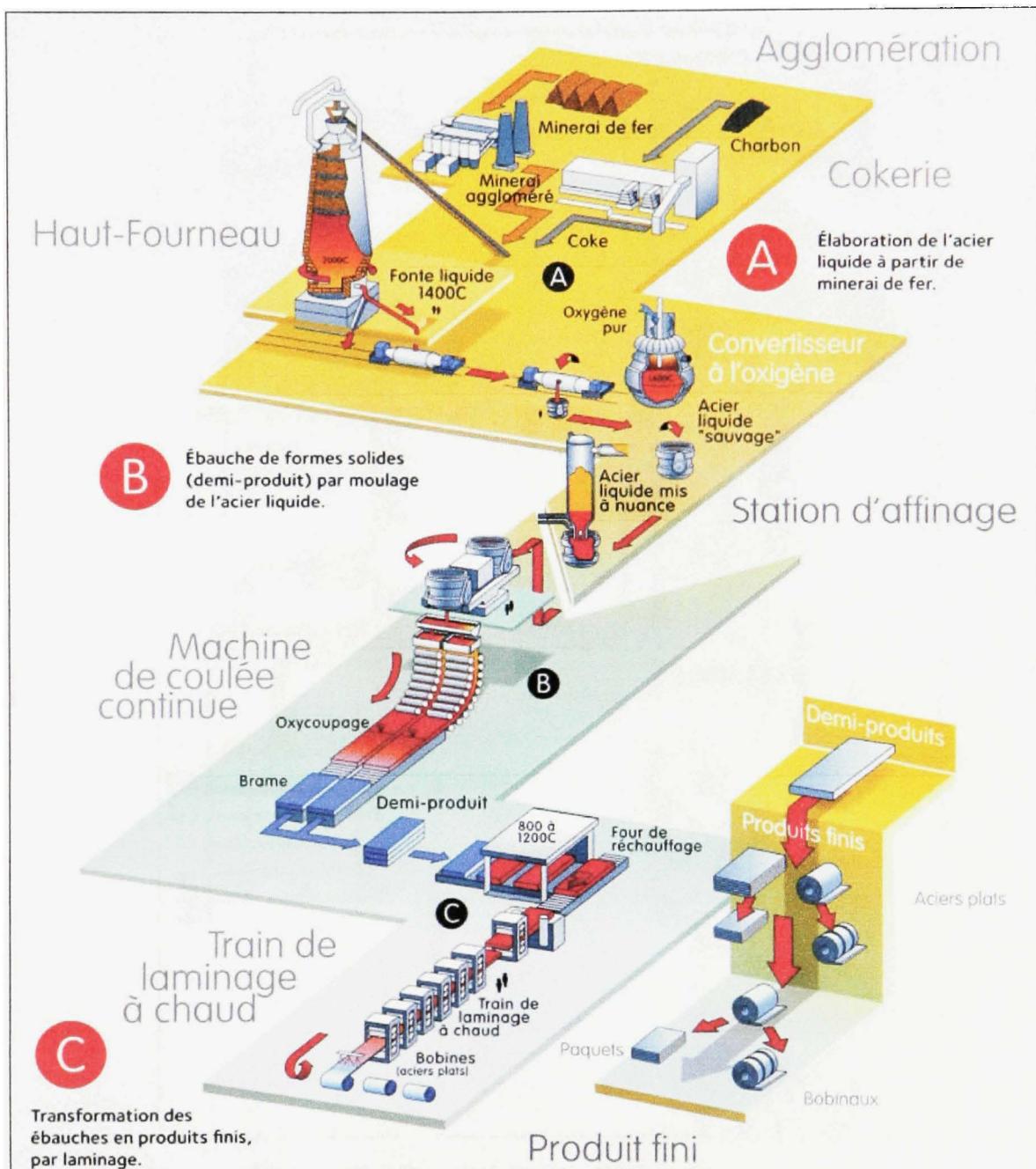


Figure A2.1 Procédé de fabrication de l'acier.

Tiré de Arcelor Mediterranee

(<http://www.arcelormediterranee.com/découverte/fabrication/schema.htm>).

ANNEXE III

SCHÉMA DE FABRICATION DU CIMENT

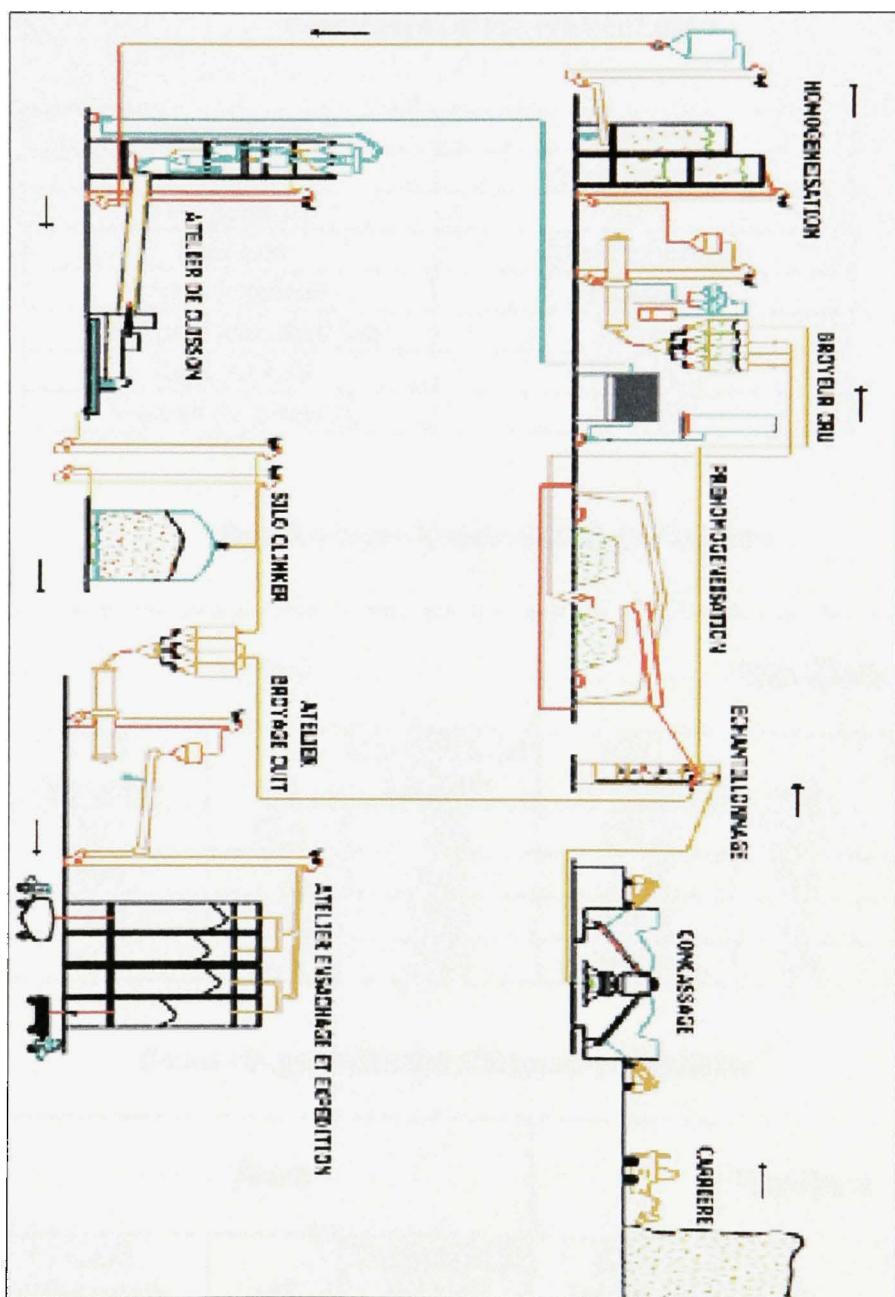


Figure A3.1 Procédé de fabrication du ciment.
Tiré du Groupe Cimpor. (<http://www.asment.co.ma/vis.htm>)

ANNEXE IV

RÉSULTATS COMPLETS DES ESSAIS DE 48 HEURES EN CUVÉE

Tests de COT (Carbon organique total), du pH et de la conductivité.

Paramètres d'expérimentation

Paramètres	Mesures
Temps	48 heures
Température	20°C
Pression	Atmosphérique
Granulométrie	Industrielle
Volume d'eau distillée	200 mL
Rapport L/S	10 kg/kg
Vitesse de rotation	200 rpm

Boues rouges humides (B1) prélixivées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	107	12,6	7,24	191,2	12,6	7,82
48	690	7,1	4,51	1112	7,1	4,79
48	680	7,1	4,39	870,8	7,2	3,98
48	628	7,1	3,64	942,9	7,0	3,87

Boues rouges humides (B1) non-prélixivées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	110	12,1	5,07	180	12,4	5,36
48	737	7,6	4,58	1022	7,5	4,66
48	683	7,3	4,55	1102	7,1	5,04
48	789	7,3	4,32	1035	7,2	4,48

Boues rouges sèches (B2) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	81	12,1	4,44	298	12,1	4,89
48	729	7,6	4,07	1063	7,5	4,18
48	783	7,7	4,17	1087	7,5	4,25
48	653	7,5	4,12	1120	7,5	4,27

Boues rouges sèches (B2) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	107	12,2	4,43	278	12,3	4,47
48	635	7,7	4,07	1127	7,4	4,27
48	645	7,3	4,00	1082	7,3	4,08
48	565	7,5	3,72	1245	7,6	3,89

Scories FAÉ (S1) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	18	10,8	0,34	102	11,2	0,67
48	189	7,2	1,92	992	7,3	1,92
48	236	7,4	1,12	1121	8,2	1,15
48	198	7,3	1,58	1066	7,2	1,65

Scories FAÉ (S1) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	28	11,2	0,58	104	11,5	0,69
48	216	7,0	1,47	901	7,0	1,50
48	243	7,4	1,17	987	7,5	1,20
48	228	7,2	1,18	1031	7,3	1,28

Scories FP (S2) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	18	11,8	5,72	209	11,9	6,10
48	1460	6,8	4,73	4511	7,4	4,89
48	224	7,5	3,56	2510	7,7	3,54
48	392	7,5	3,48	2120	7,3	3,25

Scories FP (S2) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	30	11,8	5,72	252	11,9	6,10
48	251	6,8	4,73	1451	7,3	4,89
48	637	7,5	3,56	2245	7,7	3,54
48	662,	7,5	3,48	3638	7,2	3,24

Scories HF (S3) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	19	11,6	1,86	325	11,7	1,91
48	349	7,5	2,46	2003	7,8	2,40
48	977	6,9	3,66	1822	6,9	3,58
48	765	7,8	1,85	2876	7,5	2,63

Scories HF (S3) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	22	11,0	1,19	462	11,2	1,41
48	297	7,6	1,94	3610	6,8	2,48
48	225	7,5	2,49	1962	7,0	2,71
48	432	8,0	1,49	2225	7,7	2,51

Poussières de four de cimenteries (C1) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	25	12,6	18,68	8184	12,7	25,10
48	461	7,2	17,90	9200	7,1	17,87
48	448	7,1	17,46	10608	7,0	17,65
48	435	7,2	16,12	9184	7,2	17,45

Poussières de four de cimenteries (C1) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	28	12,8	20,80	8580	12,8	17,21
48	420	7,1	15,75	10920	7,0	15,98
48	383	7,1	15,70	9840	7,1	15,69
48	379	7,1	16,11	11240	7,1	18,68

Poussières de four de cimenteries (C2) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	42	12,4	6,90	13112	12,7	8,47
48	197	7,4	2,38	14848	16,7	3,20
48	212	7,8	2,86	14248	6,9	3,40
48	206	7,5	2,49	15016	6,8	3,22

Poussières de four de cimenteries (C2) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	50	12,5	9,17	12392	12,6	10,02
48	258	7,2	2,80	14320	7,0	3,19
48	288	7,3	3,00	14472	7,1	3,35
48	269	7,2	2,89	14752	7,0	3,24

Cendres volantes (F) prélixivées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	42	9,5	1,58	1251	9,2	1,63
48	231	6,9	2,38	1350	6,9	2,63
48	214	6,8	2,67	1770	6,8	2,65
48	226	6,8	2,73	1811	6,8	2,68

Cendres volantes (F) non-prélixivées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	33	8,8	1,39	1187	8,9	1,38
48	241	6,8	1,89	1636	6,5	1,92
48	554	6,8	2,33	1539	6,5	1,98
48	244	6,9	1,89	1479	6,7	2,28

ANNEXE V

RÉSULTATS COMPLETS DES ESSAIS DE 24 HEURES EN CUVÉE

Tests de COT (Carbone organique total), de pH et de la conductivité.

Paramètres d'expérimentation

Paramètres	Mesures
Temps	24 heures
Température	20°C
Pression	Atmosphérique
Granulométrie	Industrielle
Volume d'eau distillée	200 mL
Rapport L/S	10k g/kg
Vitesse de rotation	200 rpm

Boues rouges humides (B1) prélixivées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	107	11,4	5,85	128	11,6	6,28
24	584	7,4	4,35	896	7,3	4,72
24	565	7,2	4,25	988	7,1	4,64
24	607	7,3	4,51	734	7,2	4,85

Boues rouges humides (B1) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	92	11,6	5,93	128	11,6	6,18
24	604	7,9	3,05	1000	7,5	4,50
24	481	7,7	4,35	1126	7,6	4,52
24	588	7,6	3,54	949	7,5	3,83

Boues rouges sèches (B2) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	121	11,5	4,71	220	11,5	4,71
24	656	7,3	5,06	863	7,2	5,06
24	540	7,3	4,78	1185	7,2	4,78
24	524	7,3	4,67	885	7,2	4,67

Boues rouges sèches (B2) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	107	11,6	4,63	266	11,5	4,64
24	599	7,5	4,28	1276	7,5	4,58
24	581	7,6	4,27	1198	7,4	4,55
24	541	7,5	4,25	1146	7,4	4,43

Scories FAÉ (S1) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	18	11,5	0,47	77	10,8	0,57
24	120	7,4	1,07	1362	8,5	0,77
24	214	7,1	1,66	1205	7,0	1,79
24	215	7,2	1,69	1369	7,4	1,63

Scories FAÉ (S1) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	28	11,2	0,11	104	11,5	0,17
24	123	8,1	1,09	629	8,3	1,02
24	115	8,7	0,84	745	7,5	0,92
24	123	7,6	0,85	745	7,9	0,95

Scories FP (S2) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	35	11,6	7,11	462	11,5	6,63
24	441	8,8	3,10	1715	8,7	3,24
24	549	9,4	4,44	1710	9,6	3,02
24	394	9,6	2,96	1981	9,5	2,93

Scories FP (S2) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	12	11,4	3,35	252	12,4	4,46
24	478	9,6	0,61	1636	10,3	2,24
24	492	9,4	1,07	1889	10,0	2,40
24	467	9,2	1,05	1875	9,7	2,56

Scories HF (S3) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	30,	11,8	1,90	308	11,9	2,12
24	214	7,3	3,21	1264	7,4	2,98
24	138	7,9	3,16	1420	8,3	3,00
24	340	7,6	3,34	1383	7,5	3,04

Scories HF (S3) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	20	11,5	1,39	218	11.7	1.55
24	211	7,4	1,96	1716	7,8	2,02
24	265	7,2	1,99	1685	7,1	2,10
24	273	7,8	2,00	1612	7,3	2,10

Poussières de four de cimenteries (C1) prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	20	12,6	24,30	7948	13,0	26,20
24	444	7,1	18,31	8816	6,9	23,60
24	536	7,1	23,20	8604	6,9	21,10
24	483	7,1	24,70	9592	6,9	23,80

Poussières de four de cimenteries (C1) non-prélixiviées

Heures	Filtré			Non-filtré		
	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)	COT (en ppm)	pH	Conductivité (en mS)
0	28	12,8	20,80	8580	12,8	17,21
24	409	7,1	21,43	9804	7,0	23,80
24	399	7,2	24,20	9508	7,3	24,90
24	457	7,1	23,80	10116	7,2	24,40

ANNEXE VI

RÉSULTATS DES TITRAGES DES RÉSIDUS ALCALINS

Conditions opératoires : Masse du résidu=10 g, Solution de HCl concentration 1N

Scories

	pH	HCl (mL)	Total HCl (mL)		pH	HCl (mL)	Total HCl (mL)		pH	HCl (mL)	Total HCl (mL)
Scorie S1	11,6	0	0	Scorie S2	12,30	0	0	Scorie S3	12,72	0	0
	10,2	5	5		11,80	5	5		12,72	5	5
	9,68	5	10		10,80	5	10		12,10	5	10
	9,55	5	15		11,48	4	14		11,12	5	15
	9,20	5	20		10,10	4	18		10,16	5	20
	8,67	5	25		10,00	2	20		9,42	5	25
	8,49	5	30		9,57	2	22		9,27	5	30
	8,07	3	33		9,42	2	24		8,95	5	35
	7,82	2	35		9,30	2	26		8,76	3	38
	7,59	2	37		8,90	2	28		8,55	3	41
		2	39		9,04	1	29			2	43
	6,10	1	40		9,30	2	31		7,60	2	45
	6,60	1	41		9,21	2	33		8,20	1	46
	6,40	1	42		8,60	2	35		7,80	2	48
	6,26	1	43		8,50	2	37		7,40	2	50
	3,22	2	45		8,42	1	38		7,30	2	52
	3,59	1	46		8,10	2	40		5,31	2	54
			46		8,08	1	41		5,61	1	55
			46		7,98	1	42				55
			46		7,82	2	44				55
		46	7,60	1	45			55			
		46	7,82	1	46			55			
		46	7,63	2	48			55			
		46	6,11	2	50			55			
		46	5,25	1	51			55			
		46	4,60	1	52			55			
		46	4,40	1	53			55			
		46	4,43	1	54			55			

Boues rouges

	pH	HCl (mL)	Total HCl (mL)		pH	HCl (mL)	Total HCl (mL)
Boues Rouges B1	12,90	0	0	Boues Rouges B2	12,62	0	0
	13,24	0	0		13,70	0	0
	12,60	1	1		13,31	1	1
	10,73	1	2		12,74	1	2
	9,72	1	3		10,93	1	3
	8,43	1	4		9,65	1	4
	9,10	5	5		8,80	5	5
	5,16	5	10		6,97	2	7
	5,16	1	11		6,92	1	8
	4,98	1	12		6,58	1	9
	4,86	1	13		6,45	1	10
	4,81	1	14		6,30	1	11
	4,60	1	15		5,96	1	12
	4,33	2	17		5,70	1	13
	4,22	2	19		5,49	1	14
	4,20	2	21		5,26	1	15
	3,95	2	23		5,07	1	16
	3,75	2	25		5,05	1	17
	3,58	3	28		4,65	2	19
	3,40	3	31		4,64	2	21
			31		4,43	3	24
					4,27	4	28
					4,00	4	32
					3,60	4	36
					3,10	4	40

Poussières de fours de cimenteries

	pH	HCl (mL)	Total HCl (mL)		pH	HCl (mL)	Total HCl (mL)
CKD C1	13,55	0	0		12,60	0	0
	12,15	5	5		12,70	5	5
	11,20	5	10		10,14	5	10
	8,10	5	15		10,23	5	15
	7,65	1	16		9,10	2	17
	7,52	1	17		8,26	1	18
	7,38	1	18		7,46	1	19
	7,31	1	19		7,19	1	20
	7,29	1	20		7,12	1	21
	7,23	1	21		6,98	1	22
	7,23	2	23		6,95	1	23
	7,20	2	25		6,85	2	25
	7,16	2,5	27,5		6,85	2	27
	6,98	2,5	30		6,79	3	30
	6,97	3	33		6,80	3	33
	6,86	4	37		6,76	4	37
	6,74	5	42		6,75	5	42
	6,73	5	47		6,73	8	50
	6,66	10	57		6,65	10,5	60,5
	6,70	10	67		6,63	10	70,5
	6,41	15	82		6,43	16	86,5
	7,23	0	82		6,68	0	86,5
	6,75	5	87		6,52	5	91,5
	6,72	5	92		6,54	5	96,5
	6,20	5	97		6,27	5	101,5
	5,85	5	102		5,98	5	106,5
	6,02	5	107		5,72	5	111,5
	5,75	3	110		6,20	3	114,5

Cendres volantes des cimenteries

Cendres volantes F		
pH	HCl (mL)	Total HCl (mL)
8,36	0	0
2,36	2	2

ANNEXE VII

Résultats de l'étude de la cinétique de l'adsorption du CO₂ par les scories FP non-prélixiviées en solution aqueuse

Temps (min)	Filtré				Non filtré			
	COT (ppm)	Carbone séquestré (g)	pH	Conductivité (mS)	COT (ppm)	Carbone séquestré (g)	pH	Conductivité (mS)
1	25,3	0	12,55	4,12	180,7	0	12,63	5,35
3,5	34,8	0,03	12,52	4,83	168,6	0,00	12,48	5,16
6	25,5	0,00	12,42	4,36	269,1	0,67	12,60	5,14
11	21,5	0,00	12,47	4,19	318,8	1,04	12,50	4,38
21	31,1	0,02	11,90	2,90	356,4	1,33	12,15	3,64
61	34,6	0,03	11,40	1,10	614,3	3,28	11,69	1,18
121	38,2	0,05	10,53	1,07	821,7	4,85	10,96	1,02
481	486,0	1,74	7,61	2,91	1160,0	7,41	7,65	2,95

ANNEXE VIII

MONTAGE DES ESSAIS EN CUVÉE

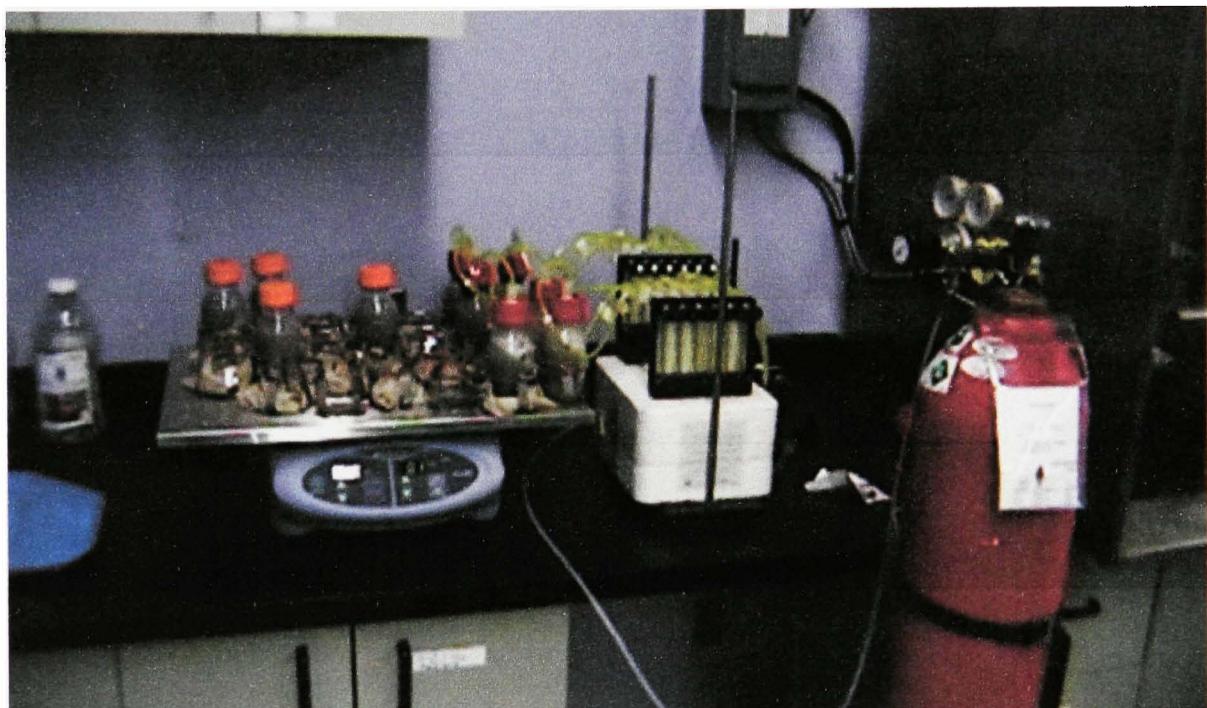


Figure A8.1 Photo du montage des essais en cuvée.

LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Auroux, A et Gervasini, A. 1990. Microcalorimetric Study of the Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem.* 94 (16), p.6371.
- Baciocchi, R, Costa, G, Polettini, A and Pomi, R. 2009. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage. *Energy Procedia*. Vol. 1, Issue 1, p. 4859-4866.
- Bal, R. Tope, B. B. Das, T. K. Hegde, S. G. Sivasanker, S., Alkali-Loaded Silica, 2001. A Solid Base: Investigation by FTIR Spectroscopy of Adsorbed CO₂ and its Catalytic Activity. *J. Catal.*, 204(2), 358.
- Bearat, H, Mckelvy, M. J., Chizmeshhya, A. V. G.; Gormley, D. Nunez, R. Carpenter, R. W. Squires, K. Wolf, G. H. 2006. Carbon sequestration via aqueous olivine mineral carbonation : Role of passivating layer formation. *Environmental science & technology* , vol. 40, n°15, p. 4802-4808.
- Bhatia, S. K. and Perlmutter, D. D. 1983. Effect of the Product Layer on the Kinetics of the CO₂-Lime Reaction. *AICHE J.* 29(1), 79.
- Bonenfant, D. Kharoune, L. Sauve, S. Hausler, R. Niquette, P. Mimeault, M et Kharoune, M. 2008. CO₂ Sequestration by Aqueous Red Mud Carbonation at Ambient Pressure and Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, p.7617–7622.
- Bonenfant, D. Kharoune, L. Sauve, S. Hausler, R. Niquette, P. Mimeault, M et Kharoune, M. 2008. Molecular analysis of carbon dioxide adsorption processes on steel slag oxides. *International journal of greenhouse gas control*. 3. p. 20 – 28.
- Brunori, C. Cremisini, P. Massanisso, V. Pinto and L. Torricelli. 2005. Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility, *J. Hazard. Mater.* 117 p. 55–63
- Cabeza, M. Collazo, A. Nóvoa, X. R. et Pérez, M. C. 2003. Red mud as a corrosion inhibitor for reinforced concrete. *Journal of Corrosion Science and Engineering* 6.1.
- Chen, Z-Y. O'Connor, W. K, Gerdemann, S. J. 2006. Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results. *Environmental progress*. vol. 25, n°2, p.161-166.

- Cooling, D.J. Hay, P. Guifoyle, L. 2002. Carbonatation of bauxite residue. Paper Submitted to the 6th Int. Alumina Quality Workshop., p.185-190.
- Corish, A. et Coleman, T. 1995. Cement kiln dust. *Concrete* 29 5, p. 40–42.
- Doye, I, Duchesne, J. 2003. Neutralisation of acid mine drainage with alkaline industrial residus : laboratory investigation using batch – leaching tests. *Applied geochemistry.* (18) 1197.
- Druckenmiller, M.L. et Maroto-Valer, M.M. 2005. Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates, *Fuel Processing Technology* 86, p. 1599–1614.
- Eloneva, S. Teir, S. 2008. Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy.*, (33). p.1461.
- Evans, R. L. et St-Clair, H. W. 1949. Carbonation of Aqueous Suspensions Containing Magnesium Oxides or Hydroxides. *Ind. Eng. Chem.* 41(12), 2814.
- Falkowski P. R. J. Scholes. E. Boyle, J. Canadell, D. Canfield, J. Elser, N. Gruber, K. Hibbard, P. Högberg, S. Linder. 1998. Biogeochemical Controls and Feedbacks on Ocean Primary Production. *Science* Vol. 281. no. 5374, p. 200 – 206.
- Fauth, D. J, Frommell, E.A, Hoffman, J.S, Reasbeck, R.P and Pennline , H.W. 2005. Eutectic salt promoted lithium zirconate: Novel high temperature sorbent for CO₂ capture, *Fuel Processing Technology* 86, p. 1503–1521.
- Fernández, A. I.; Chimenos, J. M.; Segarra, M.; Fernández, M. A. and Espiell, F. 1999. Kinetic study of carbonation of MgO slurries. *Hydrometallurgy* 53, 155.
- Feron, P. H. M.; Jansen, A. E. and R. Klaassen. 1992. Membrane Technology in Carbon Dioxide Removal. *Energy Convers. Manage.*33(5-8), 421.
- Goj, A.; Sholl, D. S.; Akten, E. D. and Kohen, D. 2002. Atomistic Simulations of CO₂ and N₂ Adsorption in Silica Zeolites: The Impact of Pore Size and Shape. *J. Phys. Chem. B.* 106(33), p.8367.
- Gupta, V.K. Gupta, M. and Sharma, S. 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminum industry waste, *Water Res.* 35 p.1125–1134.
- Hanish, C. 1999. Exploring Options for CO₂ Capture and Management : Technologies for limiting emissions can de integrated into business operations, but some first require further development. *Environ. Sci. Technol.* 33 (3), 66A.

- Herzog, H. 2001. What future for carbon capture and sequestration? *Environ. Sci. Technol.* 35, 148.
- Hind, A. R.; Bhargava, S. K.; Grocott, S. C. 1999. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects*, 146 (1-3), p. 359–374.
- His, S. and Arlie, J.-P. 2003. La séquestration géologique du CO₂. Panorama. 4p.
- Hongqun, Yang , Zhenghe, Xu , Maohong, Fan , Rajender, Gupta, Rachid, B. Slimane , Alan, E. Bland , Ian. 2008. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*. 20. p.14-27.
- Hsien H. Khoo. 2009. Life cycle impact assessment of various waste conversion technologies. *Waste Management* . Vol. 29, Issue 6, June, p. 1892-1900.
- Hsien H. Khoo. Reginald B.H. Tan. 2006. Life cycle evaluation of CO₂ recovery and minearal sequestration alternatives. *Environemental progress*. Vol. 25. p. 208-217.
- Huijgen, W. J. J. , Witkamp, G. -J. and Comans, R. N. J., 2005. Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environ. Sci. Technol.*, 39 (24), p. 9676.
- Huijgen, W .J. J.; Comans, R. N. J., 2006. Carbonation of Steel Slag for CO₂ Sequestration: Leaching of Products and Reaction Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (8), p.2790.
- Huntzinger D. N. 2009. Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust. *Journal of hazardous materials*. vol. 168. p. 31-37.
- Iizuka, Atsushi, Katsuyama, Yasuro, Fujii, Minoru, Yamasaki, Akihiro and Yanagisawa, Yukio . 2004. Development of a new carbon dioxide sequestration scenario by the carbonation of waste cement. Ind.Eng.. *Chem.Res.*, 43. p. 7880-7887.
- Jae Myung Kim and Hyung sun Kim. 2004. Processing and properties of glass–ceramic from coal fly ash from a thermal power plant through an economic process, *J Eur Ceram Soc* 24 p. 2825–2833.
- Joseph J. Biernacki a, Anil K. Vazrala a, H. Wayne Leimer , 2007. Sintering of a class F fly ash. *Fuel*. Vol. 87, Issue 6, May 2008, p. 782-792.

- Joshua K. Stolaroff, Gregory V. Lowry, David W. Keith. 2005 Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. *Energy Conversion and Management*, Volume 46, Issue 5, March 2005, Pages 687-699.
- Jou, F, Mather, A. E. and Otto, F. D. 1995. The Solubility of CO₂ in a 30 Mass Percent Monoethanolamine Solution. *Can. J. Chem. Eng.* 73, 140.
- Konsta-Gdoutos , Maria S. and P. Shah, Surendra. 2003. Hydration and properties of novel blended cements based on cement kiln dust and blast furnace slag. *Cement and Concrete Research*. Vol. 33, Issue 8, p. 1269-1276.
- Krevor, Samuel C., Lackner, Klaus S. 2009. Enhancing process kinetics for mineral carbon sequestration. *Energy Procedia*, Vol. 1, Issue 1, p. 4867-4871.
- Lackner, K. S, Wendt, C.H., Butt, D. P. Joyce, E. L. & Sharp, D. H. 1995. Carbon Dioxide Disposal in Carbonate Minerals. *Energy*. 20, p.1153.
- Lee, D. K. 2004. An apparent kinetic model for the carbonation of calcium oxide by carbon dioxide. *Chem. Eng. J.* 100 , 71.
- Liao, C.-H. et Li, M.-H. 2002. Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of Monoethanolamine and N-Methyldiethanolamine. *Chem. Eng. Sci.* 57, p.4569-4582.
- Liu, N. Bond,G.M. Abel, A. McPherson, B.J. et Stringer, J. 2005. Biomimetic sequestration of CO₂ in carbonate form: role of produced waters and other brines, *Fuel Process. Technol.* 86, p.1615–1625.
- Li, Y.Z. Liu, C.J. Luan, Z.K. Peng, X.J. Zhu, C.L. Chen, Z.Y. Zhang, Z.G. Fan, J.H. et Jia, Z.P. 2006. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash, *J. Hazard. Mater.* 137. p. 374–383.
- Maroto-Valer, M.M. Fauth, D.J. Kuchta, M.E. Zhang, Y. et Andresen, J.M. 2005. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration, *Fuel Processing Technology* 86 p.1627–1645.
- Mastalerz, M. Gluskoter, H. et Rupp, J. 2004. Carbon dioxide and methane sorption in high volatile bituminous coals from Indiana, USA. *International Journal of Coal Geology* Vol. 60, Issue 1, p. 43-55.
- Mess, D. Sarofim, A. F. et Longwell, J. P. 1999. Product Layer Diffusion during the Reaction of Calcium Oxide with Carbon Dioxide. *Energ. Fuel* 13, 999.

- Montes-Hernandez, G. Pérez-López, F. Renard, R. Nieto, J.M. et Charlet, L. 2009. Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, Issues 2-3, 30. p.1347-1354.
- Nikraz Hamid, R. Bodley, D. J. Cooling, A. J. Kong P. Y. L. Soomro Mahfooz. 2007. Comparision of Physical Properties between Treated and Untreated Bauxite Residue Mud. *Journal of Materials in Civil Engineering ASCE*. 19. (1). p. 2.
- Ochs, D. Brause, M. Braun, B. Maus-Friedrichs, W. Kempfer, V. 1998. CO₂ chemisorption at Mg and MgO surfaces: a study with MIES and UPS(He I). *Surf. Sci.*, 397 (1-3), 101.
- Ochsenkuhn – Petropoulou, M. Hatzilyberis Konstantinos, S. Mendrinos Leonidas, N. Salmas Constantinos, E. 2002. Pilot Plant Investigation of the Leaching Process for the Recovery of Scandium from Red Mud. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 (23) 5794.
- Pan, Z. Connell, L. D. 2009. Comparison of adsorption models in reservoir simulation of enhanced coalbed methane recovery and CO₂ sequestration in coal. *International Journal of Greenhouse Gas Control*. Vol. 3, Issue 1, p.77-89.
- Park, A.-H.A. et Fan, L.-S. 2004. CO₂ Mineral Sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process, *Chemical Engineering Science* 59, p. 5241–5247.
- Pérez-López, R. Montes-Hernandez, G. Nieto,J.M. F. Renard Charlet., L. 2008, Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere. *Applied Geochemistry*, Vol. 23, Issue 8, August 2008, p. 2292 -2300.
- Prigobbe, V. Hänchen, M. Werner, M. Baciocchi, R. et Mazzotti, M. 2009. Mineral carbonation process for CO₂ sequestration. *Energy Procedia*. Vol. 1, Issue 1, p. 4885-4890.
- Proctor, D. M. Fehling, K. A. Shay, E. C. Wittenborn, J. L. Green, J. J. Avent, C. Bigham, R. D. Connolly, M. Lee, B. Shepker, T.O. Zak, M.A. 2000, Physical and Chemical Characteristics of Blast Furnace, Basic Oxygen Furnace, and Electric Arc Furnace Steel Industry Slags. *Environ. Sci. Technol.* 34 (8), p. 1576-1582.
- Rao, A. B. et Rubin, E. S. 2002. A Technical, Economic and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Greenhouse Gas Control. *Environ. Sci. Technol.* 36(20), p.4467.
- Rege, S.U. Yang, R.T. 2001. A novel FTIR method for studying mixed gas adsorption at low concentrations: H₂O and CO₂ on NaX zeolite and γ -alumina. *Chem. Eng. Sci.* 56 (12), p.3781.

- Seifritz, W. 1990. CO₂ disposal by means of silicates, *Nature* 345, p. 486.
- Sglavo, V.M. Maurina, S. Conci, A. Salviati, A. Carturan, G. and Cocco, G.. 2000. Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 2. Production of clay-based ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 p. 245–252.
- Soong, Y. Fauth, D. L. Howard, B. H. Jones, J. R. Harriso, D.K. Goodman, A.L. Gray, M.L. Frommell, E.A. 2006. CO₂ Sequestration with brin solution and fly ashes. *Energy conversion and Management* 47 p.1676-1685.
- Stewart, C et Hessami, M. 2005. A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the Sustainability of a photosynthetic bioreactor approach, *Energy Conversion and Management* 46, p. 403–420.
- Udovic, T. J. Dumestic, J. A. 1984. Adsorptive Properties of Magnetite Surfaces as Studied by Temperature-Programmed Desorption : Studies of O₂, NO, CO₂, and CO Adsorption. *J. Catal.*, 89(2), 314.
- Ueno, A. Bennett, C. O. 1978. Infrared Study of CO₂ Adsorption on SiO₂. *J. Catal.*, 54(1), 31.
- Vachon, P. Rajeshwar , D. Tyagi; Auclair, J. – C. Wilkinson , Kevin J. 1994. Chemical and Biological Leaching of Aluminum from Red Mud.*Environ . Sci. Technol.*. 28 (1) 26.
- Vas Bhat, R. D. Kuipers, J. A. M. et Versteeg, G. F., 2000. Mass transfer with complex chemical reactions in gas-liquid systems: two-step reversible reactions with units stoichiometric and kinetic orders. *Chem. Eng. J.* 76, 127.
- Thomas, David C. et R. Kerr, Helen. 2005. Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations, Vol. 1. p. 1-15.
- Yamasaki, A. 2003. An overview of CO₂ mitigation options for global warming Emphasizing CO₂ sequestration options. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 36(4): p.361–375.

Articles de conférence:

- Kharoune, M. 2007. Séquestration du CO₂ par carbonatation minérale en réacteurs dynamiques. 7ième Salon International des Technologies Environnementales. AMERICANA.
- Kumar, R. Kumar, S. Mehrotra, S.P. 2005. Fly ash: towards sustainable solutions, *Proceedings of international conference flyash India 2005* TIFAC, Department of Science and Technology, New Delhi, India pp. X.11.1–X.11.12.
- Stanton, R. Flores, R. Warwick, P.D. Gluskoter, H. Stricker, G.D. 2001. Coal bed sequestration of carbon dioxide. In: *First National Conference on Carbon Sequestration, US Department of Energy, DOE/NETL-2001/1144 (CD-Rom)*, DOE, Washington, DC p.12.
- Stolaroff, J. Lowry, G. Keith, D. 2003. Using CaO- and MgO-rich industrial waste streams for carbon sequestration. Second Annual Conference on Carbon Sequestration - Proceedings. p. 11.

Rapports:

- Bonenfant, Danielle. Kharoune, Mourad. Kharoune, Lynda, Hausler, Robert. Niquette, Patrick. 2006. Procédé intégré de séquestration du CO₂ rapport d'avancement. RNCAN.
- Bouzoubaa, B; and Fournier B, 2003. Current situation of SCMs in Canada. *Materials technology Laboratory. Report MTL*.
- Campagna, M. 1996. Le cycle du carbone et la forêt : de la photosynthèse aux produits forestiers. Québec : Direction de l'environnement forestier, Service de l'évaluation environnementale, Gouvernement du Québec, Ministère des Ressources naturelles, Bibliothèque nationale du Québec.
- EEA Report No 9/2009, *Greenhouse gas emission trends and projections in Europe 2009. Tracking progress towards Kyoto targets*, p. 188.
- GEIC. 2006. *Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. p.85.
- Fischlin, A. Buchter, B. Matile L. 2006. *Puits et sources de CO₂ dans l'exploitation forestière. Prise en compte dans le cadre du Protocole de Kyoto*. OFEV. 02/06. p. 49.
- Herzog, H. Drake E. Adams, E. 1997. CO₂ capture, reuse and storage technologies for mitigating global climate change- a white paper. DOE Order N° DE-AF22-96PC01257.
- Panagapko, Doug. 2005. Ciment. *ANNUAIRE DES MINÉRAUX DU Canada. Ressources naturelles Canada*. p. 16.
- Reeve, D.A. 2000. Le captage et le stockage des émissions de dioxyde de carbone – un outil précieux pour le Canada dans le contexte du Protocole de Kyoto. Bureau de recherche et de développement énergétique, Ressources naturelles Canada, Ottawa (Ontario), Canada, octobre 2000.
- Soulard, C. 2001. Critères de sélection des scories d'aciéries pour la déphosphatation des eaux par lits filtrants. Rapport de stage sous la direction de Y. Comeau et M. Kharoune. Ecole Polytechnique de Montréal. Montréal, Canada.

Documents électroniques sur Internet :

Arcelo Mediterranee. La fabrication de l'acier

<http://www.arcelormediterranee.com/découverte/fabrication/schema.htm>.
(page consultée le 10 juin 2008).

Boues rouges. 2005.

http://www.fad.bf.refer.org/seime/08_pollution_industrielle/boues_rouges.htm (page consulté le 22 novembre 2006).

Bourque, S. Université Laval. La chimie du carbone inorganique dans l'eau et le captage du CO₂ <http://www.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s3/captage.CO2.html>.
(page consultée le 2 juin 2007)

Commission pour l'Analyse des Modes de Production de l'Électricité et le Redéploiement des Énergies (AMPERE). Rapport final : La problématique du stockage du CO₂. http://www.mineco.fgov.be/energy/ampere_commission/d9.pdf
(page consulté le 10 novembre 2006).

Dolf Gielen. John Newman Martin. K. Patel. 2008. Reducing Industrial Energy Use and CO₂ Emissions: The Role of Materials Science.

http://www.mrs.org/s_mrs/bin.asp?CID=12527&DID=205806. (page consultée le 1 juin 2009).

Environnement Canada, Juin 2007. Inventaire canadien des gaz à effet de serre 1999-2000.
Division des gaz à effet de serre.

http://www.ec.gc.ca/pdb/ghg/inventory_report/1990_00_report/foreword_f.cfm
(page consulté le 12 mai 2007).

Erzeng, X. Catalysis & Catalysts.

<http://www.ul.ie/~ces/PptDocs/CH4003Lecture%20Notes%2011-21.ppt>
(page consulté le 21 novembre 2006).

Marin, M. Europarl. Le rôle écologique des forêts tropicales.

http://www.europarl.eu.int/workingpapers/agris/s3-2-1-a_fr.htm (page consulté le 2 décembre 2006).

Villers D.

<http://www.ac-grenoble.fr/webcurie/pedagogie/physique/tp/orga/timeline.html#XIX>
(page consulté le 11 décembre 2009).

GIEC. 2007. Rapport. http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/syr/ar4_syr_fr.pdf
(consulté, le 10 mai 2009)

Goldberg, P. 2001. Mineral Sequestration. What is sequestration in mineral mines? http://www.princeton.edu/~chm333/2002/fall/co_two/minerals (page consulté le 2 août 2008).

Groupe Cimpor. Procédé de fabrication du ciment. <http://www.asment.co.ma/vis.htm> (page consultée le 21 juillet 2009).

NRCAN.2006. www.nrcan.gc.ca/mms-simm/busi-indu/cmy-amc/contenu/2006/24.pdf (page consulté le 10 juillet 2007).

Oloman Rowan. Carbon recycling. 2009.

http://www.baumpub.com/rpn/features_details.php?feature_id=1129 (consulté le 20 aout 2009).

Santos, I. Séquestrer le CO₂? <http://www.cite-sciences.fr/actu/2001/08/co2/html> (page consulté le 17 décembre 2006).

Shaheer, Mikhail et Jay, Aota, 2006 <http://www.nrcan.gc.ca/ms/canmet-mtb/minsl-lmsm/rnet/indart-f.htm> (page consulté le 22 novembre 2006).

The Federal Highway Administration (FHWA). KILN DUSTS. Material Description. <http://www.fhwa.dot.gov/lnr20/recycle/waste/kd2.htm>. (page consultée le 21 octobre 2006).

BIBLIOGRAPHIE

Huijgen, W. J. J. and Comans, R. N. J. 2003. «Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation »— literature review. ECN – Clean Fossil Fuels Environmental Risk Assessment.

Sienko, M.J.; Plane, R.A. 1965. «Chimie». Les Press de l'Université Laval, Québec,.

Tardat-Henry, M. et Beaudry, J. P. 1984.«Chimie des eaux». Le Griffin d'argile Inc.p.19