



HAL
open science

Stockage du CO₂ par carbonatation minérale de l'olivine : étude du procédé global pour la valorisation des produits de la réaction et la séparation des particules de chromite par flottation

Laura Turri

► **To cite this version:**

Laura Turri. Stockage du CO₂ par carbonatation minérale de l'olivine : étude du procédé global pour la valorisation des produits de la réaction et la séparation des particules de chromite par flottation. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0067 . tel-01577857

HAL Id: tel-01577857

<https://theses.hal.science/tel-01577857>

Submitted on 28 Aug 2017

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Stockage du CO₂ par carbonatation minérale de l'olivine

Etude du procédé global pour la valorisation des produits de la réaction et la séparation des particules de chromite par flottation

THÈSE

Soutenue le 19 juin 2017
pour l'obtention du

Titre de Docteur de l'Université de Lorraine
Domaine : Génie des Procédés et des Produits

par

Laura TURRI
Ingénieur de l'Ecole Polytech Nancy

Ecole Doctorale

Sciences et Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement

Unité de recherche

LRGP-UMR 7274

Membres du jury

Rapporteurs :	D. MANGIN	Professeur, LAGEP, Université Lyon I – Villeurbanne
	F. BOURGEOIS	Professeur, LGC – Toulouse
Examineurs :	F. LAPICQUE	Directeur de recherche, LRGP, CNRS – Nancy
	H. MUHR	Directeur de recherche, LRGP, CNRS – Nancy
	D. MEYER	Directeur de recherche, CEA/DEN, ICSM – Marcoule
	A. EL KHAMLICHI	Docteur Ingénieur, ADEME – Angers
	M-O. SIMONNOT	Professeur, LRGP, CNRS – Nancy
Invités :	S. BERTUCCI	Directeur général délégué, ArcelorMittal Geo Lorraine



REMERCIEMENTS

Je témoigne toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, François Lopicque et Hervé Muhr, pour m'avoir fait confiance et m'avoir guidé tout au long de ces travaux. Je les remercie pour leurs conseils, leur soutien et leurs encouragements qui m'ont permis de m'épanouir dans le projet.

J'adresse mes remerciements à ArcelorMittal, coordinateur du projet Valorco et plus particulièrement à Éric De Coninck et Salvatore Bertucci pour leur intérêt et leurs recommandations. Je remercie également l'Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie qui a financé le projet, notamment Aïcha El Khamlichi pour le suivi des travaux. J'adresse aussi mes remerciements à l'entreprise Sibelco qui a fourni l'olivine nécessaire à la carbonatation, et Alain Le Moigne pour sa participation aux réunions.

Je remercie l'ICSM partenaire du projet, Daniel Meyer pour sa contribution à l'étude de la carbonatation ainsi que Nathalie Bangoy pour son aide à la caractérisation des produits obtenus.

Je tiens à remercier particulièrement Pol Knops et Keesjan Rijnsburger de l'entreprise Innovation Concepts B.V. qui ont développé le réacteur à bascule dans le cadre de l'étude et ont partagé avec moi leurs connaissances.

Je tiens également à remercier le LRGP : Souhila Poncin, Thibault Roques-Carmes, Jean François Portha et Edouard Plasari pour leurs conseils et leur aide, Jean-François Remy, Philippe Arnoux, Kevin Mozet et Hélène Poirot pour leur expertise dans l'analyse des produits de réactions. J'adresse aussi mes remerciements à l'équipe technique qui a réalisé le système de flottation : Charly Koenig, Christian Blanchard et Yann Niedergang.

Je remercie Éric Meux et Sébastien Diliberto de l'IJL pour leur contribution à la caractérisation des minerais. J'exprime aussi ma reconnaissance à Martin Schutyser qui étudie les procédés alimentaires et la séparation électrostatique dans l'université de Wageningen.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leurs contributions, en particulier les rapporteurs Denis Mangin et Florent Bourgeois pour leur lecture attentive du manuscrit et leurs conseils pertinents, ainsi que Marie-Odile Simonnot qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je tiens à remercier mes amis du LRGP, Nicolas Tarsida Wedraogo, Meriem Belhadj, Olfà Beji, Divyesh Arora et plus particulièrement Rainier Hreiz pour leur soutien, leur écoute et tous les moments partagés. Enfin, je remercie mon compagnon, Nestor Camilo Leguizamon, ainsi que ma famille pour le soutien apporté tout au long de la thèse.

NOMENCLATURE

Abréviations

- AL : Air Liquide
- AMAL : ArcelorMittal Atlantique et Lorraine
- AMMR : ArcelorMittal Maizières Research
- ARC : Albania Research Center
- ASU : Arizona State University
- ATG : Analyse ThermoGravimétrique
- BET : Brunauer, Emmett et Teller
- BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières
- CCS : Carbon Capture and Storage
- CCU : Carbon Capture and Utilization
- CMC : Carboxy Methyl Cellulose
- CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique
- COP : Conférence des Parties
- DMGO : DiMéthylGlyOxime
- DOE : U.S. Dept. Of Energy
- DRX : Diffraction des Rayons X
- DWL : Perte de masse par dissolution
- ECBM : Récupération assistée du méthane à partir de gisements de charbon (Enhance Coal Bed Methane recovery)
- EDTA : Acide Ethylène-Diamine-TétraAcétique
- EDX : Microanalyse par énergie dispersive des rayons X
- EGR : Récupération assistée de gaz (Enhanced Gas Recovery)
- EOR : Récupération assistée de pétrole (Enhanced Oil Recovery)
- FSA : Acide FluoroSilicique
- GIEC : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
- GL10 : Olivine Sibelco avec une taille médiane de particules $d(0,5) = 13,8 \mu\text{m}$
- GL30 : Olivine Sibelco avec une taille médiane de particules $d(0,5) = 121,5 \mu\text{m}$
- GL30M: Olivine Sibelco broyée avec une taille médiane de particules $d(0,5) = 25,5 \mu\text{m}$
- GPV : Réacteur qui utilise la gravité et la profondeur du sol comme source de chaleur et de pression (Gravity Pressure Vessel)
- HGMS : Séparateur Magnétique à Haut Gradient
- HIRMS : Séparateur Magnétique à Haute Intensité en voie Sèche
- ICCF : Institut de Chimie de Clermont-Ferrand
- ICPMS : Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif
- ICSM : Institut de Chimie Séparative de Marcoule
- IDEEL : Institut des Energies Décarbonées et des Ecotechnologies de Lyon
- IFPEN : IFP Energies Nouvelles
- IJL : Institut Jean Lamour

IRMS : Séparateur Magnétique à Rouleaux Induits
 LANL : Los Alamos National Laboratory
 LGC : Laboratoire de Génie Chimique
 LRGP : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
 MEB : Microscope Electronique à Balayage
 MGS : Séparateur Multi-Gravité
 NETL : National Energy Technology Laboratory
 PACTE : Economie du Développement Durable et de l'Energie
 PMMA : PolyMéthylMéthAcrylate
 PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement
 RAH : Récupération Assistée des Hydrocarbures
 RED : Séparateur à haute intensité à tambour
 RER : Séparateur à rouleaux de terres rares
 RSM : Méthode des Surfaces de Réponse
 RWGS : Réaction du monoxyde de carbone et de la vapeur d'eau pour former du dioxyde de carbone et de l'hydrogène (Reverse Water-Gas Shift)
 SAIC : Arizona State University
 SDS : DodécylSulfate de Sodium
 SO : Oléate de Sodium
 TAP-UCBL : Université Claude Bernard Lyon
 TM : Méthode Taguchi
 TWL : Perte de masse par traitement thermique (Total Weight Loss)
 VPHGMS : Séparateur Magnétique à Haut Gradient à Pulsations Verticales
 WHIMS : Séparateur Magnétique à Haute Intensité en voie Humide

Symboles

a [%], b [%], c : Coefficients de la corrélation entre le facteur d'enrichissement en chromite et le taux de récupération des particules

a_0, a_1, a_2 : Coefficients de l'équation de calibration entre la concentration en chrome et la concentration en chromite

$C_{wt,chrome}$ [wt. %] : Concentration en chrome

$C_{wt,chromite}$ [wt. %] : Concentration en chromite dans la fraction de solide collecté

$C'_{wt,chromite}$ [wt. %] : Concentration en chromite dans la fraction de solide sédimenté

$C_{wt,chromite,0}$ [wt. %] : Concentration initiale en chromite avant la séparation par flottation

$C_{wt,chromite,1}$ [wt. %] : Concentration en chromite dans la fraction de solide collecté après une étape de flottation

$C'_{wt,chromite,1}$ [wt. %] : Concentration en chromite dans la fraction de solide sédimenté après une étape de flottation

$C_{wt,chromite,n}$ [wt. %] : Concentration en chromite dans la fraction de solide collecté après n étapes de flottation

$C'_{wt,chromite,n}$ [wt. %] : Concentration en chromite dans la fraction de solide sédimenté après n étapes de flottation

$C'_{wt,chromite,résidus}$ [wt. %] : Concentration en chromite dans l'ensemble des fractions de solide sédimenté après n étapes de flottation
 C_{wt,Cr_2O_3} [wt. %] : Concentration en oxyde de chrome
 C_{wt,Cr_2O_3-FeO} [wt. %] : Concentration en chromite pour une composition chimique idéale Cr_2O_3-FeO
 $C_{wt,i}$ [wt. %] : Concentration de l'élément i dans les produits de la carbonatation
 $C_{wt,i,max}$ [wt. %] : Concentration de l'élément i dans les produits de la carbonatation, pour une conversion totale de l'olivine
 d [m] : Diamètre moyen des particules
 D [m] : Distance entre les deux électrodes pour la séparation électrostatique
 d_0 : Diamètre moyen des particules sans dimension
 DWL [wt. %] : Perte de masse de solide par dissolution
 DWL_{max} [wt. %] : Perte de masse de solide par dissolution, pour une carbonatation totale de l'olivine
 E_{elec} [$V.m^{-1}$] : Champ électrique généré entre deux électrodes pour la séparation électrostatique
 $E_{chromite}$: Facteur d'enrichissement en chromite
 g [$m.s^{-2}$] : Accélération due à la pesanteur
 $m_{chromite}$ [kg] : Masse de chromite dans la fraction de solide collecté
 $m'_{chromite}$ [kg] : Masse de chromite dans la fraction de solide sédimenté
 $m_{chromite,0}$ [kg] : Masse initiale de chromite
 $m_{chromite,1}$ [kg] : Masse de chromite dans la fraction de solide collecté après une étape de flottation
 $m'_{chromite,1}$ [kg] : Masse de chromite dans la fraction de solide sédimenté après une étape de flottation
 $m_{chromite,n}$ [kg] : Masse de chromite dans la fraction de solide collecté après n étapes d'un cycle de flottation
 $m'_{chromite,n}$ [kg] : Masse de chromite dans la fraction de solide sédimenté après n étapes d'un cycle de flottation
 $m'_{chromite,résidus}$ [kg] : Masse de chromite dans l'ensemble des fractions de solide sédimenté après n étapes d'un cycle de flottation
 m_{denses} [kg] : Masse de la fraction de grosses particules obtenues après sédimentation des produits de la réaction
 m_{fines} [kg] : Masse de la fraction de fines particules obtenues après sédimentation des produits de la réaction
 $m_{olivine}$ [kg] : Masse d'olivine ajoutée pour la réaction de carbonatation
 $m_{particules}$ [kg] : Masse des particules dans la fraction de solide collecté
 $m'_{particules}$ [kg] : Masse des particules dans la fraction de solide sédimenté
 $m_{particules,0}$ [kg] : Masse initiale de solide
 $m_{particules,1}$ [kg] : Masse de particules dans la fraction de solide collecté après une étape de flottation
 $m'_{particules,1}$ [kg] : Masse de particules dans la fraction de solide sédimenté après une étape de flottation

$m_{\text{particules},n}$ [kg] : Masse de particules dans la fraction de solide collecté après n étapes de flottation

$m'_{\text{particules},n}$ [kg] : Masse de particules dans la fraction de solide sédimenté après n étapes de flottation

$m'_{\text{particules, residus}}$ [kg] : Masse de particules dans l'ensemble des fractions de solide sédimenté après n étapes de flottation

M_{carb} [kg.mol⁻¹] : Masse molaire du carbonate

$M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ [kg.mol⁻¹] : Masse molaire de l'oxyde de chrome

$M_{\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{FeO}}$ [kg.mol⁻¹] : Masse molaire de la chromite

M_{CO_2} [kg.mol⁻¹] : Masse molaire du CO₂

M_{olivine} [kg.mol⁻¹] : Masse molaire de l'olivine

M_{SiO_2} [kg.mol⁻¹] : Masse molaire de la silice

n : Nombre d'étapes de flottation

R_{chromite} [%] : Taux de récupération de chromite

$R_{\text{particules}}$ [%] : Taux de récupération des particules

t [s] : Temps

T [K] : Température

TWL [wt. %] : Perte de masse par traitement thermique

TWL_{denses} [wt. %] : Perte de masse par traitement thermique pour la fraction de grosses particules obtenues après sédimentation des produits de la réaction

TWL_{fines} [wt. %] : Perte de masse par traitement thermique pour la fraction de fines particules obtenues après sédimentation des produits de la réaction

TWL_{max} [wt. %] : Perte de masse pour une carbonatation totale de l'olivine

u_b [m.s⁻¹] : Vitesse moyenne réelle des bulles de gaz

u_G [m.s⁻¹] : Vitesse superficielle du gaz

u_t [m.s⁻¹] : Vitesse terminale de chute des particules

$x_{\text{at,Cr}}$ [at. %] : Fraction atomique du chrome

$x_{\text{at,Fe}}$ [at. %] : Fraction atomique du fer

$x_{\text{at,Fe(Chromite)}}$ [at. %] : Fraction atomique du fer qui compose les particules de chromite

$x_{\text{at,Fe(Silicate)}}$ [at. %] : Fraction atomique du fer qui compose les particules d'olivine

$x_{\text{solide,lixivi}}$ [%] : Fraction massique de solide dissout

$x_{\text{wt},i,\text{lixivi}}$ [wt. %] : Fraction massique de l'élément i lixivié

$x_{\text{wt},i,\text{max}}$ [wt. %] : Fraction massique de l'élément i dans le solide pour une carbonatation totale de l'olivine

X_{carb} [%] : Taux de carbonatation

$X_{\text{carb,denses}}$ [%] : Taux de carbonatation de la fraction de grosses particules obtenues après sédimentation des produits de la réaction

$X_{\text{carb,fines}}$ [%] : Taux de carbonatation de la fraction de fines particules obtenues après sédimentation des produits de la réaction

$X_{i,\text{lixivi}}$ [%] : Taux de dissolution de l'élément i

ε_g [%]: Taux de gaz dans la colonne
 ρ_L [kg.m^{-3}]: Densité de la phase liquide
 ρ_S [kg.m^{-3}]: Densité des matériaux en suspension
 μ [Pa.s]: Viscosité de la solution
 $\Delta G_r^0(T)$ [J.mol^{-1}]: Enthalpie libre de réaction
 $\Delta H_r^0(T)$ [J.mol^{-1}]: Enthalpie de réaction
 $\Delta S_r^0(T)$ [$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$]: Entropie de réaction
 $\Delta\varphi$ [V]: Différence de charge entre les deux électrodes pour la séparation électrostatique
 χ_m [$\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$]: Susceptibilité magnétique

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	3
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE SUR LA SEQUESTRATION DU CO₂ PAR CARBONATATION MINERALE	7
1.1 ENJEUX SUR LE STOCKAGE DU CO ₂	11
1.2 SOLUTIONS TECHNIQUES POUR LA SEQUESTRATION DU CO ₂	15
1.3 CARBONATATION MINERALE EX-SITU	22
1.4 PROJET VALORCO POUR LA REDUCTION DES EMISSIONS DE CO ₂ ISSU DE L'INDUSTRIE SIDERURGIQUE.....	38
CHAPITRE 2 : PROCEDE DE CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE EN VOIE AQUEUSE.....	47
2.1 INTRODUCTION.....	47
2.2 CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES PARTICULES D'OLIVINE.....	47
2.3 MATERIELS ET METHODES.....	63
2.4 CONCLUSIONS.....	66
CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE EN VOIE AQUEUSE.....	69
3.1 INTRODUCTION.....	73
3.2 CARACTERISATION DE LA PHASE LIQUIDE PAR ANALYSES ICP-MS	74
3.3 CARACTERISATION DE L'ENSEMBLE DES PARTICULES SOLIDES ET INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES	75
3.4 CARACTERISATION DE LA FRACTION DE FINES PARTICULES SOLIDES.....	93
3.5 CONCLUSIONS.....	107
CHAPITRE 4 : ETAT DE L'ART ET POTENTIALITES DES PROCEDES DE SEPARATION DES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE.....	111
4.1 INTRODUCTION.....	115
4.2 MARCHES POTENTIELS ET ASPECTS ECONOMIQUES	117
4.3 SEPARATION DE L'OLIVINE RESIDUELLE CONTENUE DANS LES PRODUITS DE LA CARBONATATION.....	119
4.4 SEPARATION DES PRINCIPAUX PRODUITS DE LA CARBONATATION.....	130
4.5 SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE.....	133
4.6 RECUPERATION DU NICKEL	143
4.7 CONCLUSIONS.....	150

CHAPITRE 5 : SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE CONTENUES DANS L'OLIVINE PAR FLOTTATION.....	155
5.1 INTRODUCTION	159
5.2 MATERIELS ET METHODES.....	160
5.3 INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES	168
5.4 SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE CONTENUES DANS DIVERS MELANGES CHROMITE-OLIVINE	187
5.5 SEPARATION MULTI-ETAGES	197
5.6 CONCLUSIONS.....	201
CHAPITRE 6 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	205
6.1 CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE ET SEPARATION DES PRODUITS DE LA REACTION 207	
6.2 VOIE ALTERNATIVE DE CARBONATATION INDIRECTE DE L'OLIVINE.....	209
ANNEXES.....	217
A.1. CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE EN VOIE AQUEUSE.....	221
A.2 PROCEDES DE SEPARATION DES PARTICULES SOLIDES	223
A.3 SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE PAR FLOTTATION.....	239
REFERENCES	255

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Afin de lutter contre le réchauffement climatique et la pollution atmosphérique, les industries sont confrontées au défi majeur de limiter les émissions de gaz à effet de serre. Avec une augmentation de 80 % depuis 1970 et de 30 % depuis 1990, les émissions de gaz à effet de serre représentent 49 Gt éq. CO₂ en 2010. Particulièrement au cours de ces 10 dernières années, la concentration en CO₂ dans l'atmosphère a augmenté de plus de 6 %, ce qui a conduit à la prise de mesures pour limiter l'impact des activités humaines sur l'évolution du climat.

La thématique d'étude abordée dans le projet Valorco, coordonné par ArcelorMittal Maizières Research (AMMR) et financé par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), vise au développement d'une filière sidérurgique avec une réduction des émissions de CO₂. La séquestration du gaz par carbonatation minérale directe en voie aqueuse est envisagée comme une alternative au stockage géologique, en considérant le CO₂ non plus comme un déchet à enfouir dans le sol, mais comme une matière première valorisable afin de produire des éléments à valeur ajoutée.

L'olivine est envisagée pour la carbonatation en raison de son abondance et de sa réactivité. Il s'agit d'un minerai principalement constitué de silicates de magnésium et de fer dans des proportions réduites. La présence de nickel, de chrome et d'aluminium apparaît également sous forme de traces. Dans le cadre du programme de recherche Valorco, Innovation Concepts B.V., une entreprise néerlandaise sous-traitante du projet est chargée du développement de la réaction en milieu supercritique à l'échelle pilote. Cette partie du projet global bénéficie également d'une collaboration avec l'institut ICSM (CNRS – CEA) à Marcoule.

Pour répondre à des contraintes environnementales et rendre le projet économiquement viable, le travail de thèse s'oriente vers la récupération optimale des métaux valorisables et la séparation des produits de la carbonatation. Dans ce contexte, l'objectif est de déterminer les techniques de séparation optimales et de définir une succession de différentes étapes pour concevoir le procédé de carbonatation et la valorisation des produits formés.

- Le chapitre 1 présente un état de l'art sur les différentes techniques de stockage et de valorisation du CO₂. Axé sur la carbonatation minérale, il intègre les principes fondamentaux et les mécanismes réactionnels pour différents minerais, ainsi que les freins potentiels à la carbonatation.
- Le chapitre 2 décrit la caractérisation physicochimique des différentes catégories d'olivine envisagées pour la carbonatation. Il présente le dispositif expérimental développé à l'échelle pilote par l'entreprise Innovation Concepts B.V, et définit le protocole opératoire et les conditions standard de réaction.
- Le chapitre 3 présente les résultats de caractérisation du mélange biphasique obtenu par carbonatation et traite de l'influence des conditions opératoires (additifs, température, temps de séjour et distribution de taille des particules) sur le rendement de la réaction et la qualité des produits formés.
- Le chapitre 4 donne une synthèse des techniques de séparation potentielles pour l'extraction des métaux valorisables et le traitement des produits obtenus. Les opérations de séparation étudiées sont de nature chimique, physique ou électrochimique et considèrent l'extraction liquide-solide, la lixiviation sélective, la séparation gravimétrique ou l'utilisation de champs magnétiques. La faisabilité et les potentialités des méthodes envisagées sont étudiées pour la mise en place de tests préliminaires.
- Le chapitre 5, principalement axé sur la récupération de la chromite contenue dans l'olivine, se focalise sur la mise au point du procédé de flottation à l'échelle laboratoire en amont de la carbonatation. L'influence des conditions physicochimiques et hydrodynamiques sur la sélectivité de la séparation a été suivie afin d'optimiser la récupération de la chromite.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE SUR LA SEQUESTRATION DU CO₂ PAR CARBONATATION MINERALE

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE SUR LA SEQUESTRATION DU CO₂ PAR CARBONATATION MINERALE

1.1	ENJEUX SUR LE STOCKAGE DU CO ₂	11
1.1.1	<i>Rejets anthropiques et impacts environnementaux</i>	11
1.1.1.1	Origine et évolution des rejets.....	11
1.1.1.2	Changements climatiques.....	14
1.2	SOLUTIONS TECHNIQUES POUR LA SEQUESTRATION DU CO ₂	15
1.2.1	<i>Stockage géologique du CO₂</i>	16
1.2.1.1	Gisements de pétrole et de gaz	16
1.2.1.2	Veines de charbon inexploitées.....	16
1.2.1.3	Aquifères salins	17
1.2.2	<i>Stockage du CO₂ dans les océans</i>	19
1.2.3	<i>Valorisation du CO₂</i>	19
1.2.3.1	Valorisation biologique par production de biomasse	19
1.2.3.2	Valorisation par transformation chimique.....	19
1.3	CARBONATATION MINERALE EX-SITU	22
1.3.1	<i>Principes fondamentaux et matériaux réactifs</i>	22
1.3.2	<i>Voies de carbonatation et mécanismes réactionnels</i>	25
1.3.2.1	Carbonatation en voie sèche.....	26
1.3.2.2	Carbonatation directe par voie aqueuse.....	28
1.3.2.3	Carbonatation indirecte par voie aqueuse.....	31
1.3.3	<i>Freins potentiels à la carbonatation</i>	32
1.3.4	<i>Exemples de projets de carbonatation minérale</i>	37
1.4	PROJET VALORCO POUR LA REDUCTION DES EMISSIONS DE CO ₂ ISSU DE L'INDUSTRIE SIDERURGIQUE.....	38
1.4.1	<i>Contexte, objectifs et stratégie du projet</i>	38
1.4.2	<i>Problématique et définition du sujet de thèse</i>	40

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1-1. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CO ₂ DANS L'ATMOSPHERE (SOURCE : NASA /NOAA).....	12
FIGURE 1-2. REPARTITION DES EMISSIONS ANTHROPOLOGIQUES DE CO ₂ AU NIVEAU MONDIAL (EUROPEAN COMMISSION, JOINT RESEARCH CENTER).....	13
FIGURE 1-3. EVOLUTION DE LA TEMPERATURE A LA SURFACE DU GLOBE (SOURCE : NASA / GISS)..	14
FIGURE 1-4. DIFFERENTES VOIES DE CARBONATATION (D'APRES HUIJGEN ET COMANS, 2005 ; SIPILÄ ET AL., 2008 ; TORRONTGUI, 2010)	26
FIGURE 1-5. PRINCIPE DE CARBONATATION INDIRECTE MULTIETAPES PAR VOIE SECHE.....	27
FIGURE 1-6. PRINCIPE DE CARBONATATION PAR VOIE AQUEUSE	28
FIGURE 1-7. IDENTIFICATION DE MAGNESITE ET DE PHASES RICHES EN SILICE PAR OBSERVATION MEB ET RESULTATS EDX, APRES 3 H DE REACTION POUR UNE CONCENTRATION EN SOLIDE DE 15 %, 0,1 M NaCl + 0,64 M NaHCO ₃ , VITESSE D'AGITATION = 800 TR/MIN, SOUS 185 °C ET P _{CO₂} = 139 ATM (GADIKOTA ET AL., 2014).....	33
FIGURE 1-8. COUCHE DE PASSIVATION SUR L'OLIVINE PAR OBSERVATION MET ET RESULTATS EDX EN PRESENCE DE 1 M NaCl SOUS 90 °C ET P _{CO₂} = 25MPA (DAVAL ET AL., 2011).....	33
FIGURE 1-9. FORMATION D'UNE COUCHE DE PASSIVATION RICHE EN SILICE ET OXYDE DE FER, A 120 °C, 20 BAR, 1500 TR/MIN (BODENANT ET AL., 2014)	34
FIGURE 1-10. PHYLLOSILICATES DE MAGNESIUM POUR UNE REACTION DE CARBONATATION A 180°C, 20 BAR PENDANT 24H (JULCOUR ET AL., 2015)	34
FIGURE 1-11. SURFACE DES PARTICULES APRES CARBONATATION A 185 °C, 135 BAR, PENDANT 1H AVEC UNE VITESSE D'AGITATION DE 1500 TR/MIN (BEARAT ET AL., 2006) A : COUCHE DE PASSIVATION RICHE EN SILICE ET REGIONS EXFOLIEES ; B : FORMATION DE NOUVELLE COUCHE DE PASSIVATION SUR LES SURFACES EXFOLIEES	35
FIGURE 1-12. NANOPARTICULES DE MAGNESITE POUR UNE REACTION DE CARBONATATION A 180°C, 20 BAR PENDANT 24H AVEC L'AJOUT DE BILLES DE ZIRCON (1MM) POUR L'ABRASION DES PARTICULES (JULCOUR ET AL., 2015).....	35
FIGURE 1-13. IMAGES MEB D'UNE PARTICULE D'OLIVINE PARTIELLEMENT COUVERTE PAR UNE COUCHE DE SILICE POREUSE ET CRISTAUX DE GLUSHINSKITE OBSERVES APRES 1 H DE REACTION POUR UNE CONCENTRATION EN SOLIDE = 3 G L ⁻¹ , 0,1 M OXALATE, SOUS 120 °C ET 20 BAR DE CO ₂ (BONFILS ET AL., 2012)	36
FIGURE 1-14. ANALYSES MEB DES PRODUITS OBTENUS PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE, A 90 ° C AVEC AJOUT DE CITRATE (SISSMANN ET AL., 2013) A, B : FORMATION DE MAGNESITE ET DE PHASES SECONDAIRES DE SILICE EN SURFACE DE L'OLIVINE ; C : OBSERVATION TEM/FIB DE MAGNESITE ET DE PHASES SECONDAIRES DE SILICE INCLUS DANS UNE MATRICE RICHE EN SILICE ; D : SECTION MINCE, COUCHE APPARENTE DE SILICE AMORPHE A L'INTERFACE CARBONATES/OLIVINE.....	36

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1-1. PROJETS DE STOCKAGE GEOLOGIQUE DU CO ₂ (D'APRES GIEC, 2005 ; TORP ET GALE, 2004 ; DUMERGUES, 2016).....	18
TABLEAU 1-2. PRINCIPALES VOIES DE TRANSFORMATION CHIMIQUE DU CO ₂ (DUMERGUES, 2016) ...	21
TABLEAU 1-3. ENTHALPIES LIBRES STANDARD DE CARBONATATION A 25 °C DE DIFFERENTS SILICATES, RAPPORTEES A 1 MOLE DE CO ₂ (GUYOT ET AL., 2011 ; DUFAUD, 2006).....	24
TABLEAU 1-4. CAPACITE DE STOCKAGE DES PRINCIPAUX SILICATES (WU ET AL., 2001).....	24
TABLEAU 1-5. TACHES ET PARTENAIRES DU PROJET VALORCO	37
TABLEAU 1-6. EXEMPLES DE PROJETS POUR LA REDUCTION DES EMISSIONS DE CO ₂ DANS LE SECTEUR SIDERURGIQUE.....	38
TABLEAU 1-7. TACHES ET PARTENAIRES DU PROJET VALORCO	39

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE SUR LA SEQUESTRATION DU CO₂ PAR CARBONATATION MINERALE

1.1 Enjeux sur le stockage du CO₂

1.1.1 Rejets anthropiques et impacts environnementaux

1.1.1.1 Origine et évolution des rejets

Les émissions annuelles de gaz à effet de serre sont plus élevées que jamais. Elles ont augmenté de 80 % depuis 1970 et de 30 % depuis 1990 pour aboutir à 49 Gt CO₂ éq. émises en 2010. La hausse des émissions s'est accélérée pour atteindre + 2,2 % par an de 2000 à 2010, contre + 1,3 % par an entre 1970 et 2000. La corrélation entre l'augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère et le dérèglement climatique actuel a été établie dans de nombreux travaux (GIEC, 2014 ; IEA, 2010 ; IPCC, 2013). Le cinquième et dernier rapport du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), publié en avril 2014, souligne particulièrement l'importance des activités humaines sur le climat. Une prise de conscience a conduit en 1995, à la première conférence des parties à Berlin (COP 1). L'objectif du protocole de Kyoto, ratifié en 1997 par de nombreux pays du monde, visait à une réduction moyenne de 5 % des émissions de gaz à effet de serre sur la période de 2008 à 2012, dans le but de limiter le réchauffement climatique. La COP 21 qui s'est déroulée durant la 2^{ème} période d'engagement du protocole de Kyoto, à Paris du 30 novembre au 11 décembre 2015, a permis la signature d'un nouvel accord pour réduire les risques et les impacts liés à l'émission de gaz à effet de serre. Il confirme l'objectif central de contenir l'augmentation de la température moyenne en-dessus de 2 degrés, et de s'efforcer de limiter cette augmentation à 1,5 degré d'ici la fin du siècle.

Le CO₂ est le principal gaz à effet de serre et il représente en volume 73,2 % des émissions mondiales devant le méthane (17 %), le protoxyde d'azote (8,8 %) et les gaz fluorés (1 %) (GIEC, 2014). L'étude de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère montre une évolution cyclique sur une très longue période, suivie d'une forte augmentation des teneurs en CO₂ ces dernières années (Feely et al., 2004 ; Sabine et al., 2004). En 2005, la concentration moyenne en CO₂ atmosphérique était de 379,1 ppm soit une augmentation de 2,9 % par rapport à 1993. En août 2016, la concentration atteint 404,07 ppm ce qui correspond à une augmentation de la teneur en CO₂ de presque 25 ppm soit 6,6 % par rapport à 2005 (Figure 1-1).

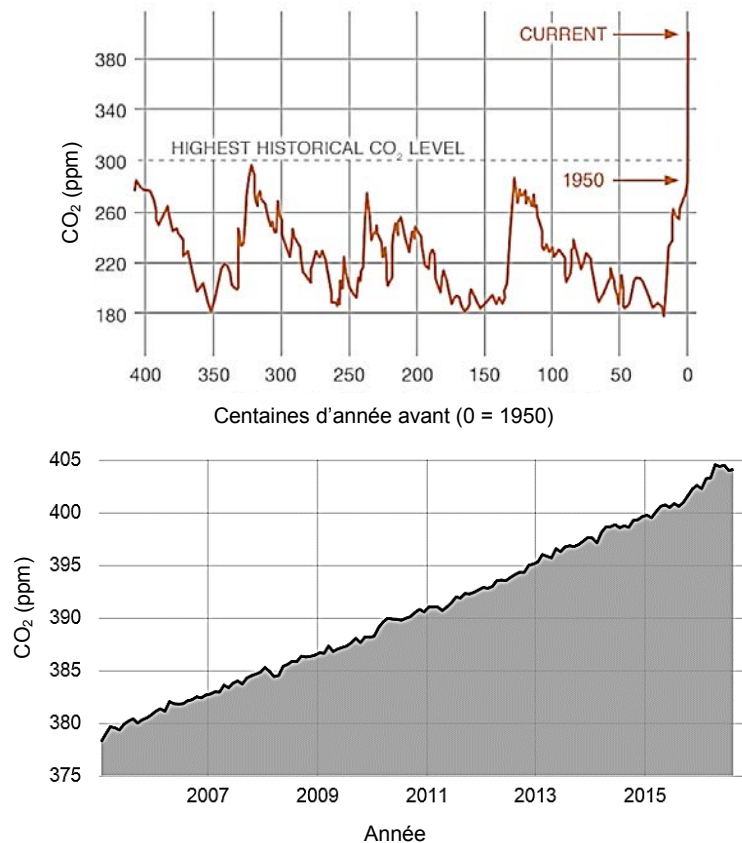


Figure 1-1. Evolution de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère (Source : NASA /NOAA)

Les principaux pays producteurs de CO₂ qui représentent deux tiers des émissions actuelles sont : la Chine, les États-Unis, l'Inde, la Russie et l'Union européenne (GIEC, 2014). Les émissions mondiales de CO₂ d'origine anthropique sont de l'ordre de 36 GtCO₂ en 2013 contre 20 GtCO₂ en 1970, et elles proviennent principalement de l'exploitation de ressources fossiles (35 %), de l'industrie manufacturière (25 %) et du transport (17 %), (Figure 1-2). Cette répartition exclut les émissions de CO₂ liées à l'agriculture et aux modifications de sols d'origine humaine (déforestation, exploitation forestière, feux de forêt) qui représentent 10 à 20 % des émissions annuelles.

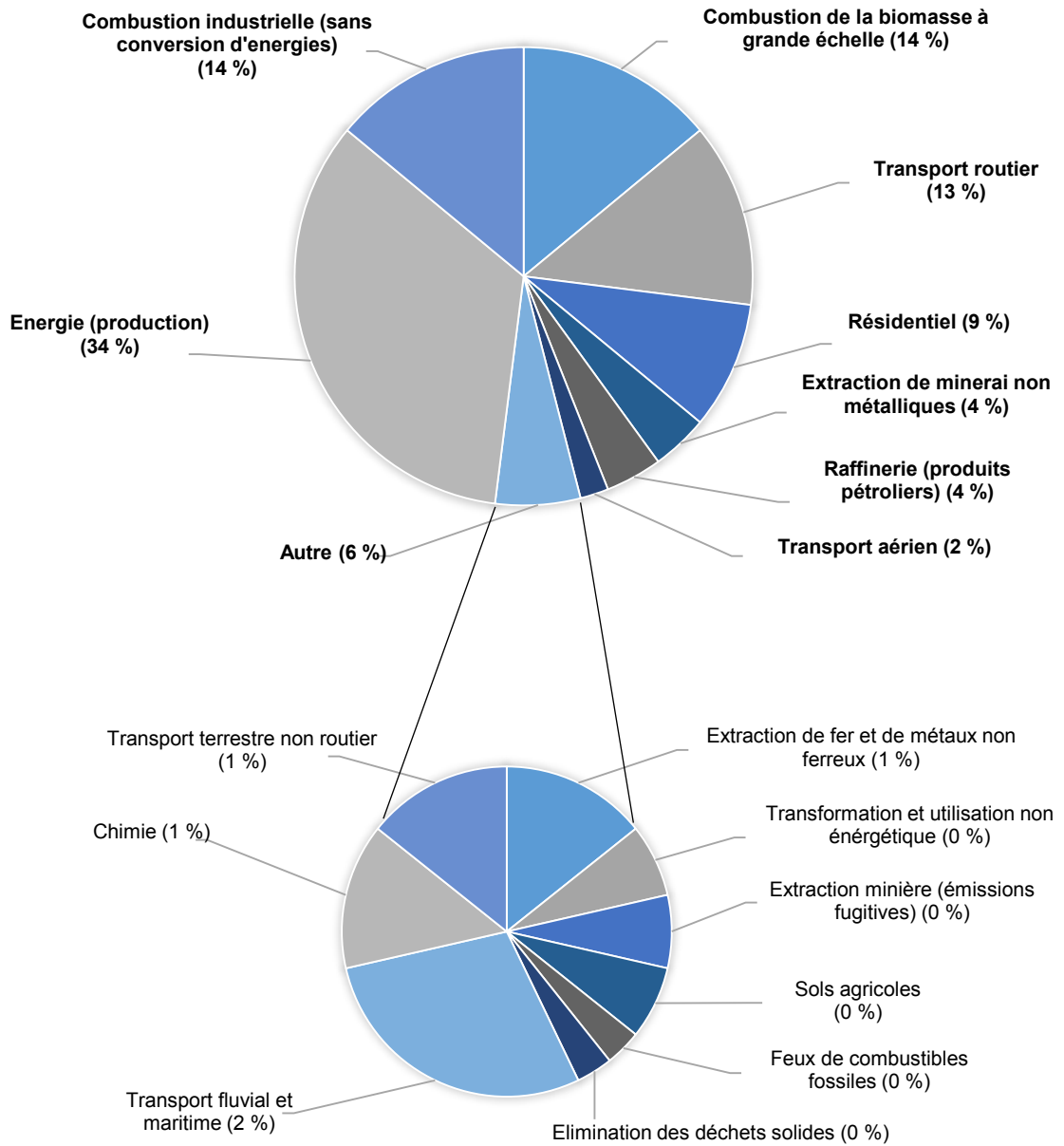


Figure 1-2. Répartition des émissions anthropologiques de CO₂ au niveau mondial (European Commission, Joint Research Center)

1.1.1.2 Changements climatiques

➤ Hausse des températures

La probabilité du lien entre les activités humaines et l'accroissement des températures constaté depuis 1950 est estimée à 95 % selon le 5^{ème} rapport du GIEC, qui souligne les conséquences de l'augmentation de la concentration en CO₂ sur le réchauffement climatique. La variation de la température de la surface du globe montre une augmentation moyenne de 0,85 °C entre 1880 et 2012, et de plus de 0,44 °C au cours des 40 dernières années. Les 10 années les plus chaudes sont enregistrées depuis 2000. L'année 2015 se classe comme la plus chaude jamais enregistrée (Figure 1-3). L'unité de recherche climatique et l'administration nationale océanique et atmosphérique précise l'augmentation des vagues de chaleur en Europe, en Asie ou encore en Australie depuis 1950.

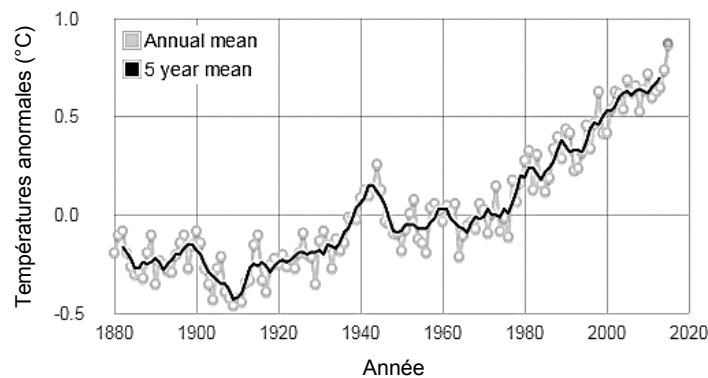


Figure 1-3. Evolution de la température à la surface du globe (Source : NASA / GISS)

En raison de l'augmentation des températures, la calotte glaciaire a perdu en volume depuis les années 1990 et sa fonte est de plus en plus rapide. Les données des satellites GRACE de la NASA montrent que l'extension de la banquise Arctique a diminué d'environ 13 % par décennie entre 1979 et 2012, année pour laquelle l'étendue de la glace mesurée est la plus faible. Les données satellites montrent que la hausse du niveau des mers et des océans est causée par le changement climatique et la fonte des glaces. Sur la période 1901-2010, le niveau de la mer a augmenté environ de 90 mm.

➤ Acidification des océans

Les océans constituent avec l'atmosphère et la biomasse, un puits majeur des émissions anthropiques de CO₂. Environ un quart des émissions de CO₂ est stockée annuellement par dissolution dans les océans, soit environ 8 GtCO₂ par an (Le Cloirec, 2008 ; GIEC, 2005). En effet, le CO₂ est soluble dans l'eau ce qui favorise les échanges avec l'atmosphère jusqu'à atteindre l'équilibre chimique qui dépend des conditions locales. Une augmentation des concentrations de CO₂ dans l'atmosphère engendre donc une augmentation de son stockage dans l'océan.

Le CO₂ réside dans la partie supérieure des océans et entraîne l'acidification des eaux de surface (Gattuso et Hansson, 2011). Le pH moyen des eaux du globe est ainsi passé de 8,21 à 8,14 depuis l'époque préindustrielle, et continue à diminuer d'environ 0,02 unités tous les 10 ans (Orr et al., 2005, Fabry et al., 2008, Doney et al., 2009a). Sur la base des prévisions du GIEC, l'augmentation actuelle du taux de CO₂ dans l'atmosphère devrait encore diminuer le pH des océans jusqu'à atteindre une valeur de 7,8

d'ici la fin du siècle. Cette estimation est confirmée dans un rapport du programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) et dans un communiqué de presse du centre national de la recherche scientifique (CNRS) qui estiment une diminution du pH de 0,3 à 0,4 d'ici 2100.

La convention sur la diversité biologique, dirigée par l'ONU et qui s'est déroulée du 6 au 17 octobre 2014, souligne l'impact massif des émissions de CO₂ sur les organismes marins et les écosystèmes, affectant l'ensemble de la biodiversité. Cependant, en raison de facteurs environnementaux tel que le réchauffement climatique, l'acidification des eaux et ses conséquences quant à la capacité d'adaptation de la faune et de la flore marine ont souvent été controversées.

Des chercheurs ont établi que les organismes calcificateurs, tels que les phytoplanctons, zooplanctons, crustacés, gastéropodes, mollusques, échinodermes et coraux, sont affectés par l'augmentation des pressions partielles de CO₂ liée à l'acidification des océans (Anthony et al., 2008 ; Fabry et al., 2008 ; Beaufort et al., 2011). La diminution de l'indice de saturation par rapport au carbonate de calcium (CaCO₃) qui constitue la structure d'un grand nombre d'organismes marins, affecte la formation du squelette et la calcification de ces espèces (Bednaršek et al., 2014 ; Doney et al., 2009b ; Feely et al., 2004). En 2011, une étude internationale a été menée sur l'influence de la température et la résistance de certains organismes calcificateurs en Méditerranée, près de l'île d'Ischia (Italie, Naples) où l'eau est naturellement acidifiée (Gattuso et al., 2011). Les résultats ont révélé que les moules, coquillages et coraux protègent leur coquille ou leur squelette de l'action corrosive de l'eau de mer qui pourrait menacer la survie de ces espèces. Cette capacité à résister à l'acidification croissante de l'eau est affectée lorsque ces organismes sont exposés à une température élevée (supérieure à 28,5 °C). L'influence de ces deux paramètres environnementaux principalement liés aux émissions de CO₂ anthropique, augmentent le taux de mortalité des organismes étudiés.

Une expérience in situ a été initiée pour la réduction de l'acidité de l'eau baignant un récif corallien. Pendant quinze jours, une solution alcaline est introduite dans le lagon afin de réduire artificiellement l'acidité de l'eau et reproduire les conditions chimiques proches de celles observées durant l'ère préindustrielle. Les résultats publiés en 2016 révèlent une augmentation significative de la calcification du récif dans la zone d'expérimentation, ce qui permet d'établir le lien entre le recul des récifs coralliens et l'acidification des océans (Lough, 2016). Les effets de l'acidification également analysés sur des mollusques en Antarctique ont montré que les mollusques meurent prématurément à partir d'un certain taux d'acidité de l'eau.

1.2 Solutions techniques pour la séquestration du CO₂

Pour répondre aux exigences environnementales qui visent à réduire l'émission du CO₂ dans l'atmosphère et limiter sa concentration, des solutions techniques de séquestration sont étudiées en fonction de leur capacité et de leur pérennité de stockage. Deux approches peuvent être différenciées : la filière de captage et de stockage du CO₂ (CCS : Carbon Capture and Storage) se distingue de la voie de valorisation (CCU : Carbon Capture and Utilization,) qui considère le CO₂ comme une matière première et non comme 'un déchet' à éliminer, présentant ainsi un nouvel intérêt industriel et commercial. Les techniques de stockage et de valorisation qui permettent l'utilisation directe du CO₂ après son captage sont axées sur le stockage géologique et le stockage dans les océans. Les voies de valorisation du CO₂ par transformation chimique ou biologique permettent la formation de produits valorisables ou à valeur énergétique.

1.2.1 Stockage géologique du CO₂

1.2.1.1 Gisements de pétrole et de gaz

Le stockage du CO₂ dans des formations géologiques profondes est une voie possible pour contrôler et limiter la concentration en CO₂ dans l'atmosphère, après l'avoir séparé ou enrichi dans les rejets gazeux. De plus, la maîtrise technologique et scientifique acquise par l'industrie favorise la mise en œuvre de cette méthode. Utilisée depuis plus de 40 ans, l'injection de CO₂ à l'état supercritique permet d'améliorer la récupération assistée des hydrocarbures en place dans les gisements (RAH) par l'augmentation de la pression et la réduction de la viscosité des hydrocarbures. La récupération assistée de pétrole ou de gaz naturel (Enhanced Oil Recovery, EOR ou Enhanced Gas Recovery, EGR) est une opération économiquement intéressante puisqu'elle permet d'augmenter le taux de récupération de 7 à 23 %. Les sites potentiels sont identifiés (Bachu, 2016). Cependant, une partie du CO₂ injecté pour la RAH retourne dans l'atmosphère. Pour éviter l'émission de CO₂, l'injection est couplée à un procédé de stockage dans le gisement. Le projet de Weyburn débuté en 2000 au Canada (Saskatchewan) est l'un des plus importants associant EOR et stockage du CO₂ (Smith et al., 2011 ; Jensen et Gavin, 2016). Le CO₂ provenant d'une usine de gazéification de charbon située dans le Dakota du Nord aux Etats-Unis est acheminé par pipeline jusqu'à Weyburn sur 320 km. 1,8 MtCO₂ sont injectés annuellement ce qui permettra de stocker à terme 20 millions de tonnes de CO₂ en produisant 130 millions de barils supplémentaires de pétrole jusqu'en 2030. Cependant l'étude de deux forages du site de Weyburn révèle des signes de corrosion, liés au CO₂ injecté et à l'environnement des puits (Laumb et al., 2016). Depuis 2004, le projet K12-B opéré par ENGFE (anciennement Gaz de France) aux Pays-Bas est développé en mer du Nord, pour la récupération de gaz naturel dont la concentration en CO₂ est de 13 % (Vandeweijer et al., 2011 ; Van der Meer, 2013). Après séparation, le CO₂ est réinjecté dans des gisements de gaz épuisés ce qui permettrait de stocker 0,48 MtCO₂/an.

Des opérations visant au stockage du CO₂ dans des gisements de pétrole épuisés ont été réalisées dans le cadre de projets de démonstration comme le développement d'un pilote par Total à Lacq en France (Pourtoy et al., 2013), ou le projet CO₂CRC à Otway en Australie (Jenkins et al., 2012).

1.2.1.2 Veines de charbon inexploitées

Les veines de charbon inexploitées sont envisagées comme sites potentiels pour le stockage du CO₂. L'adsorption préférentielle du CO₂ sur les surfaces internes du charbon permet d'extraire le méthane contenu dans les veines (Godec et al., 2014 ; Mazzotti et al., 2010 ; Bachu, 2000). Cette technique constitue un mécanisme de piégeage intéressant et présente un intérêt économique avec la récupération assistée du méthane (Enhance Coal Bed Methane recovery, ECBM). La capacité de stockage du CO₂ dépend de la composition du charbon et de sa fraction organique qui doivent présenter des perméabilités élevées pour favoriser l'adsorption du CO₂. Or le CO₂ est un solvant qui peut modifier physiquement et chimiquement le charbon réduisant sa perméabilité. L'injection de CO₂ dans un gisement profond permet de limiter le risque de fuites et favorise le stockage irréversible du CO₂.

Le bassin charbonnier de San Juan aux Etats-Unis (Nouveau-Mexique et Colorado) est considéré comme un des principaux cas d'application industrielle couplant stockage du CO₂ et production de méthane. Plus de 100 000 tonnes de CO₂ ont été injectées dans ce bassin depuis 1996 par la société Burlington Resources avec une augmentation significative de la production de méthane. Le projet Recopol a été

initié par l'Union Européenne en 2001 pour la réduction des émissions de CO₂ par stockage dans un bassin houiller en Pologne (Pagnier, 2005 ; Van Bergen et al., 2003). Le projet est conduit sur le site du bassin de Silésie, où deux puits de production de méthane étaient déjà en fonctionnement depuis 1996, et il démontre la faisabilité effective du stockage du CO₂ dans les structures charbonneuses. Le projet Coal-Seq lancé aux Etats-Unis en octobre 2000 a apporté la preuve des avantages économiques de l'injection du CO₂ pour la récupération du méthane (Reeves, 2003).

Cependant, la capacité de stockage de CO₂ pour la technologie ECBM est faible et seules les formations non exploitables ou inexploitées peuvent être utilisées (Holloway, 2001). En effet, l'extraction du charbon entraîne la création de galeries de mines (exemple de la Lorraine en France) qui constituent des chemins potentiels de migration rapide du CO₂ vers l'atmosphère. Les zones sédimentaires aquifères intercalées entre les veines de charbon peuvent alors être une alternative pour l'injection de CO₂.

1.2.1.3 Aquifères salins

Le stockage dans les aquifères salins profonds, qui constituent des réservoirs d'eau salée non potable situés à de grandes profondeurs, représentent le plus gros potentiel en matière de capacité de stockage, estimé entre 400 et 10 000 GtCO₂. Ces structures sont mieux réparties à la surface du globe comparées aux gisements d'hydrocarbures épuisés, ce qui limite le transport du gaz sur d'importantes distances. Le projet Sleipner en Norvège est le 1er projet de CCS en mer du Nord. Débuté en 1996 par Statoil, le site exploite un gisement de gaz off-shore. Le CO₂ naturellement contenu dans le gisement à 2500 m de profondeur est séparé puis réinjecté à proximité du site dans l'aquifère sableux d'Utsira, une formation gréseuse qui permet de stocker 1 MtCO₂/an (Korbøl et Kaddour, 1995 ; Arts et al., 2008 ; IEA, 2009 ; IEA, 2010 ; IPCC, 2005). Le champ de gaz de Snøhvit en mer de Barents (Norvège), également exploité par Statoil depuis 2007, prévoit l'injection d'environ 700 ktCO₂/an sous le réservoir de gaz situé à environ 2600 m de profondeur. Bien que des projets de stockage du CO₂ en aquifère salin soient menés sur plusieurs sites dans le monde, la capacité à piéger durablement le CO₂ reste difficile à évaluer, notamment en termes d'étanchéité sur le long terme.

Une liste non exhaustive présente différents projets pour le captage et le stockage géologique du CO₂, pouvant être associés à la récupération assistée d'hydrocarbures (Tableau 1-1).

Projet	Localisation	Stockage	Début	Avancées
Weyburn	Canada/Etats-Unis	EOR	2000	
Rangely Weber Sand Unit	Etats-Unis	EOR	1986	
Salt Creek	Etats-Unis	EOR	2004	
Enid Fertilizer	Etats-Unis	EOR	2003	
Don Valley power project	Royaume Uni	EOR	2015	Arrêté
Boundary Dam Project	Canada	EOR et stockage du CO ₂	2014	Industriel
Carson-DF2	Etats-Unis	EOR	2012	
BP Peterhead-DF1	Royaume Uni	Gisement de gaz épuisé	2015	Arrêté
K12-B	Pays-Bas	EGR	2004	
Lacq	France	Gisement de gaz épuisé	2007	Terminé
CO₂CRC	Australie	Gisement de gaz épuisé	2008	Terminé
San-Juan	Etats-Unis	ECBM	1996	
Recopol	Pologne	ECBM	2001	
Coal-Seq	Etats-Unis	ECBM	2000	
Sleipner	Norvège	Formation saline	1996	En cours
In Salah	Algérie	Formation saline	2005	Arrêté
Snohvit	Norvège	Formation saline	2006	En cours
Gorgon	Australie	Formation saline	2015	En cours
Appalachian Basin R.E. Burger Plant	Etats-Unis	Formation saline	2008	
Cincinnati Arch East Bend Station	Etats-Unis	Formation saline	2009	
Michigan Basin State-Charlton	Etats-Unis	Formation saline	2008	
Basalt formation	Inde	Formation saline et basaltes		Planifié
Moxa Arch	Etats-Unis	Formation saline		Planifié
Plant Barry Project	Etats-Unis	Formation saline	2011	
Ordos Project	Chine	Formation saline	2011	

Tableau 1-1. Projets de stockage géologique du CO₂ (d'après GIEC, 2005 ; Torp et Gale, 2004 ; Dumergues, 2016)

1.2.2 Stockage du CO₂ dans les océans

Les océans sont l'un des principaux puits des émissions de CO₂ rejetés par l'activité humaine et on estime qu'ils absorbent 7 à 8 GtCO₂ par an. L'injection de CO₂ directement dans l'océan, à des profondeurs supérieures à 1000 m, est étudiée comme une option potentielle de stockage de ce gaz sous forme d'hydrates de CO₂ solides (GIEC, 2005 ; Le Cloirec, 2008). Un hydrate est un composé à structure cristalline qui se forme quand un gaz et l'eau gèlent ensemble à basse température et haute pression, avec des molécules de gaz qui se retrouve emprisonnées par les molécules d'eau. Leur formation dépend des conditions de pression et de température. Le stockage dans les océans n'est actuellement pas autorisé. Il n'a donc pas encore été déployé ou démontré à l'échelle pilote, et cette technique est encore en phase de recherche. Des études de modélisation permettent d'admettre que le stockage océanique isole le CO₂ de l'atmosphère durant plusieurs siècles, cependant l'impact et le risque pour l'environnement restent à définir. En effet, le stockage du CO₂ dans l'océan pourrait entraîner une diminution du pH et menacer l'écosystème marin. De plus, la libération accidentelle d'importants flux de CO₂ dans l'atmosphère est à envisager en raison des changements de conditions locales.

1.2.3 Valorisation du CO₂

1.2.3.1 Valorisation biologique par production de biomasse

La photosynthèse est un puits majeur pour le CO₂ qui permet de valoriser environ 10 GtCO₂ anthropique par an (Le Cloirec, 2008). L'assimilation du CO₂ par la biomasse est une option envisagée suivant plusieurs approches pour lesquelles le CO₂, utilisé comme réactif, est transformé en molécules organiques sous l'action de l'énergie lumineuse. La culture d'algue et microalgues est un principe basé sur la photosynthèse qui utilise le CO₂ en présence de lumière pour générer de la biomasse et aboutir à la production de protéines, lipides et cellulose. Ces produits sont actuellement valorisables dans les filières alimentaires, industrielles (pharmaceutique, cosmétique) et énergétiques (production de biogaz). Les applications pour le traitement des eaux et la production d'algocarburants sont étudiées et présentent un potentiel de croissance élevé (Goli et al., 2016 ; Dumergues, 2016). La culture des microalgues permet d'atteindre des rendements de conversion de l'énergie solaire compris entre 2 % et 8 % ce qui est supérieure aux autres végétaux. Le développement des microalgues en bassins ouvert permet une culture à grande échelle et des coûts d'investissement réduits, cependant les axes d'amélioration sont limités. Les systèmes fermés (photobioréacteur) permettent d'optimiser les conditions de pression, de température et de pH pour améliorer la rentabilité du procédé et les caractéristiques des produits.

La biocatalyse utilise des enzymes comme catalyseur pour favoriser les réactions chimiques, en imitant les processus naturels (réaction souvent à température ambiante, pH neutre, milieu aqueux et pression atmosphérique). Les applications étudiées sont orientées vers la production d'hydrogène et de biocarburants. Cependant, une avancée significative de la recherche en termes de compréhension des mécanismes et de développement des biocatalyseurs est nécessaire pour déployer la biocatalyse du CO₂.

1.2.3.2 Valorisation par transformation chimique

Parmi les principales voies de transformation chimique pour la valorisation du CO₂, la carboxylation consiste à insérer une molécule de CO₂ dans une chaîne carbonée. Le principe de carbonatation

développé dans la partie 1.3 de ce chapitre est similaire et permet de piéger le CO₂ dans une chaîne minérale. Les méthodes de réduction de CO₂ diffèrent selon les réactifs employés et les conditions techniques : utilisation de très hautes températures (thermochimie), d'électricité (électrolyse), de méthane (reformage) et d'hydrogène (hydrogénation).

a. Carboxylation

Le CO₂ utilisé dans les synthèses de carboxylation peut représenter une alternative au pétrole pour la synthèse de combustibles et de produits chimiques organiques, et rentrer dans la composition de nouveaux matériaux à valeur ajoutée tels que certains polymères (Dumergues, 2016 ; Aresta, 2010). Les réactions de synthèse organique par carboxylation permettent de piéger le CO₂ dans une chaîne carbonée conduisant à la formation de liaisons C-C (par exemple pour la synthèse d'acide salicylique et 4-hydroxybenzoïque), C-N (acide carbamique, carbamates) ou O-C (carbonates linéaires et cycliques). Les liaisons C-O du CO₂ n'étant pas rompues au cours de la synthèse, l'apport d'énergie est inférieur à celui des réactions de réduction. Les nombreuses voies de carboxylation diffèrent par leur maîtrise technologique et leur stade de développement (Kim et al., 2013). Les techniques industrialisées permettent la commercialisation de produits tels que l'urée (développée depuis plus d'un siècle) pour les fertilisants ou la production de plastiques, et l'acide salicylique utilisé comme médicament, conservateur alimentaire ou antiseptique. Les synthèses en développement concernent la production d'élastomères pour des applications cliniques. Les synthèses de carboxylation en phase de recherche portent sur la production d'acides carboxyliques et de carbamates (CCS, 2011).

La synthèse d'urée est la plus importante voie de consommation de CO₂ avec 135-138 Mt/an, loin devant celles des acides salicylique et 4-hydroxybenzoïque (0,4 MtCO₂/an) ou des carbonates (0,1 MtCO₂/an) (CCS, 2011 ; Aresta, 2007). De plus, la quantité de CO₂ dépend de la nature du produit formé : 0,75 tCO₂ est consommé pour produire une tonne d'urée, 0,61 tCO₂ par tonne d'acide acrylique, entre 0,4 et 0,5 tCO₂ par tonne de polyéthylène ou polypropylène, 0,25 tCO₂ par tonne d'acide salicylique et 0,1 tCO₂ par tonne de carbonate produit (Dumergues, 2016).

b. Réduction du CO₂

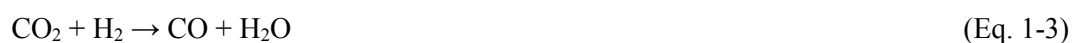
Différents mécanismes sont à l'étude pour la réduction du CO₂ et l'obtention de produits chimiques ou de produits à valeur énergétique (ADEME, 2014), mais les verrous sont encore nombreux en termes de rendement ou de consommation énergétique par exemple.

➤ Hydrogénation

L'hydrogénation est une réaction chimique qui consiste en l'addition d'une molécule de dihydrogène (H₂) à une molécule de CO₂. Cependant, le procédé nécessite un apport d'énergie suffisant pour casser les liaisons stables du CO₂. Les principaux produits générés par hydrogénation du CO₂ sont le méthanol (Equation 1-1) et le méthane (Equation 1-2) actuellement au stade d'études préindustrielles, tandis que l'éthanol et l'acide formique sont en phase de recherche.



La réaction Reverse Water-Gas Shift (RWGS) est également utilisée pour convertir le CO₂ et produire du monoxyde de carbone (Equation 1-3).



Le procédé Fischer-Tropsch permet ensuite de former certains hydrocarbures à des températures comprises entre 200 et 350 °C, et à des pressions entre 10 et 60 bar (Equation 1-4).



➤ **Electrolyse**

La valorisation du CO₂ par électrolyse consiste en une réduction par voie électrochimique où le CO₂ réagit successivement avec des électrons et des protons (Dumergues, 2016). L'électroréduction du CO₂ permet de produire des hydrocarbures de synthèse, des composés oxygénés et certains alcool (méthane, formaldéhydes, acide formique, monoxyde de carbone et méthanol). A haute température (650 °C – 900 °C), l'électrolyse du CO₂ est couplée à celle de l'eau pour produire CO et H₂ (Syngaz) en vue de former du méthanol, du méthane ou de l'acide formique (Stempien et al., 2012).

➤ **Thermochimie**

La thermochimie utilise l'énergie sous forme de chaleur (> 1200°C) pour dissocier les molécules de CO₂ et produire des hydrocarbures ou plusieurs composés oxygénés s'intégrant à des carburants classiques tels que le méthanol et l'éthanol (Dumergues, 2016). Les voies de valorisation par transformation chimique sont récapitulées suivant les réactifs utilisés et les produits formés, sachant que le stade de développement des procédés diffère en fonction de la méthode envisagée (Tableau 1-2).

Voies chimiques	Principe	Réactifs	Produits
Minéralisation		CO ₂ + Oxydes métalliques	- Carbonates inorganiques (MgCO ₃ , CaCO ₃)
Carboxylation	- Synthèse organique par carboxylation	CO ₂ + Chaîne carbonée ou nucléophile	- Urée - Carbonates organiques (linéaires, cycliques, polycarbonates) - Acides carboxyliques (acide salicylique, acrylique, formique, acétique)
Réduction	- Hydrogenation CO ₂ + Dihydrogène		- Alcool (méthanol, CH ₃ OH) - Méthane (CH ₄) - Acide formique (HCOOH) - Monoxyde de carbone (CO)
	- Electrolyse		RWGS
	- Thermochimie	CO ₂ + T > 1200°C (+ H ₂ O)	- Hydrocarbures - Alcools - Acides carboxyliques

Fisher Tropsch

←

Tableau 1-2. Principales voies de transformation chimique du CO₂ (Dumergues, 2016)

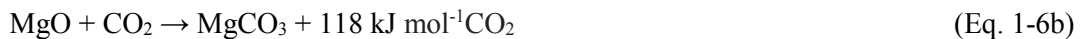
1.3 Carbonatation minérale ex-situ

1.3.1 Principes fondamentaux et matériaux réactifs

La carbonatation minérale est une alternative qui permet de piéger le CO₂ par réaction chimique exothermique (Doucet, 2011). Dans la nature, la réaction de carbonatation se produit spontanément à des échelles de temps géologiques, sous de faibles pressions partielles de CO₂ atmosphérique et à des températures ambiantes (Lasaga et Berner, 1998 ; Robie et al., 1978). Cette voie de stockage est présentée dans la littérature pour la première fois en 1990 et proposait de lier chimiquement le CO₂ à un minéral silicaté abondamment présent à l'état naturel (Seifritz, 1990). Le processus de carbonatation et les bases de la thermodynamique ont été établis en 1995 (Lackner et al., 1995). Dans le principe de carbonatation minérale, le CO₂ réagit avec des oxydes métalliques MO, (avec M un métal divalent, par exemple le calcium, le magnésium ou le fer) pour former des carbonates solides thermodynamiquement stables qui garantissent une pérennité de stockage du CO₂ (Teir et al., 2006 ; IPCC, 2005 ; Lackner, 2003). La réaction est exothermique et libère de la chaleur qui correspond à la variation d'enthalpie ΔH^0_r (Equation 1-5).

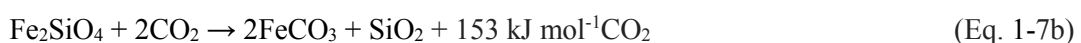


La quantité de chaleur émise dépend du matériau et de la nature de l'oxyde métallique. Les réactions des principaux carbonates formés sont les suivantes (Equations 1-6a, 1-6b, 1-6c).

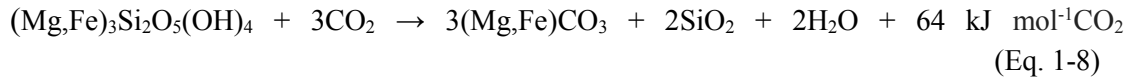


Les oxydes et hydroxydes formés de métaux divalents sont de parfaits matériaux pour la carbonatation. Cependant, ils sont rarement présents dans la nature. Les minéraux considérés correspondent à un arrangement de ces oxydes dans une matrice de silice, ce qui réduit l'énergie libérée au cours de la réaction. Le schéma global des réactions de carbonatation est donné ci-dessous pour les principaux minéraux étudiés (Equations 1-7a, 1-7b, 1-8, 1-9).

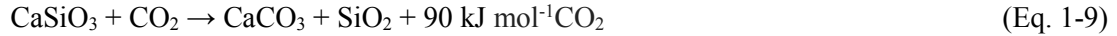
- L'olivine est composée principalement de silicates de magnésium Mg₂SiO₄ appelés forstérite et, à des teneurs nettement plus faibles, de silicates de fer Fe₂SiO₄ appelés fayalite, de chrome, d'aluminium et de nickel. Tout comme la silice, la magnésite MgCO₃ et la sidérite FeCO₃ formées sont des produits thermodynamiquement stables.



- La serpentine (Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄ est une forme hydratée de l'olivine, moins couteuse et plus abondante, mais moins réactive



- La wollastonite CaSiO₃ est un silicate de calcium



Dans tous les cas, les valeurs de différences d'enthalpies sont données par mole de CO₂ dans les conditions standard, 25 ° C et 0,1 MPa (Robie et al., 1978 ; O'Neill, 1987).

Les minéraux de silicate considérés pour la carbonatation se composent principalement de magnésium, de calcium et de fer, et peuvent contenir du sodium, du potassium et des traces d'éléments métalliques en faibles concentrations. Les minéraux mafiques tels que l'olivine, le pyroxène, l'amphibole ou la biotite, et les roches comme les basaltes, les gabbros ou les péridotites sont considérés comme les ressources les plus appropriées compte tenu de leur abondance et de leur accessibilité. En effet, ces roches sont disponibles à travers le monde et offrent une capacité de stockage théorique du CO₂ supérieure aux autres voies envisagées, considérant la carbonatation comme une alternative au stockage géologique du CO₂ (Lackner et Ziock, 2000). Selon Sanna et al. 2014, les ressources en silicates sont de 60 000 Gt soit un potentiel de stockage du CO₂ supérieur à 40000 Gt CO₂. Historiquement, les premières études de carbonatation se sont naturellement concentrées sur des roches telles que les péridotites, les serpentines, les gabbros et les basaltes (O'Connor et al., 2003). Ces roches présentent un intérêt particulier pour la séquestration du CO₂ en raison de leur faible teneur en silice et de leur richesse en métaux divalents (Gislason et al., 2010 ; Matter et al., 2007). En raison de la forte réactivité des basaltes, la quantité annuelle de CO₂ stockée par leur altération représente environ 30 à 35 % du CO₂ transformé par la dégradation des silicates (Dessert et al., 2003). Ces roches sont largement présentes dans les fonds océaniques et sur certains continents, en raison de l'activité tectonique des plaques et de leur collision. Les basaltes sont disponibles dans les complexes ophiolitiques dans le nord de l'Amérique et aux Etats-Unis, comme par exemple les monts Klamath en Californie, dont l'aire totale de matériaux disponibles est d'environ 1000 km² pour une épaisseur moyenne d'environ 1 km, correspondant ainsi à une masse d'environ 3000 Gt (Irwin, 1997).

D'un point de vue thermodynamique, la formation des carbonates dépend des enthalpies libres de réaction des minéraux silicatés $\Delta G_r^0(T)$, obtenues en fonction des enthalpies ΔH_r^0 et des entropies de réaction ΔS_r^0 pour une température déterminée par l'expression classique (Equation 1-10).

$$\Delta G_r^0(T) = \Delta H_r^0(T) - T \times \Delta S_r^0(T) \quad (\text{Eq. 1-10})$$

Pour une valeur négative de $\Delta G_r^0(T)$, l'équilibre est favorable à la formation des carbonates. Les valeurs des enthalpies libres standard de carbonatation pour les principaux minéraux de silicates sont présentées dans le Tableau 1-3, pour une température de 25 °C. La réactivité de roches telles que les gabbros ou les pyroxènes est thermodynamiquement favorable avec une enthalpie libre de réaction négative, contrairement aux feldspaths et amphiboles sodiques.

Minéral	Famille	Groupe	Formule chimique	Traces d'éléments	ΔG_r^0 à 25°C
Wollastonite	Pyroxénoïdes	Inosilicates	CaSiO ₃	Al, Fe, Mn, Mg, Na, K, S	-41,6 ; -39,5
Olivine	Gabbros	Néosilicates	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	Ni, Cr, Al, Mn, Na, K	-34,7 ; -34,6
Enstatite	Pyroxènes	Inosilicates	Mg ₂ Si ₂ O ₆	Fe, Ca, Al, Co, Ni, Mn, Ti, Cr, Na, K	-31,3
Anorthite	Plagioclases calciques	Tectosilicates	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Ti, Fe, Na, K	-22,3 ; -20,4
Serpentine	Gabbros	Phyllosilicates	(Mg,Fe) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	Ni Zn, Ca, Mn, Al	-18,1 ; -17,9
Glaucofane	Amphiboles sodiques	Inosilicates	Na ₂ Mg ₃ Al ₂ (Si ₈ O ₂₂)(OH) ₂	Li, Ti, Cr, Mn, Ca, K, Fe, Cl	1 ; 5
Albite	Feldspates sodiques	Tectosilicates	NaAlSi ₃ O ₈	Ca, K, Mg.	52,4

Tableau 1-3. Enthalpies libres standard de carbonatation à 25 °C de différents silicates, rapportées à 1 mole de CO₂ (Guyot et al., 2011 ; Dufaud, 2006)

Le rapport R_{CO₂} entre la masse du minéral nécessaire et la quantité de CO₂ séquestré est estimé pour une conversion complète du minerai (Tableau 1-4). Dans ce cas idéal, la capacité de stockage des silicates de magnésium est supérieure aux silicates de calcium et dépend de la concentration en oxydes métalliques (Goff et Lackner, 1998 ; Lackner et al., 1995 ; Wu et al., 2001). D'après les calculs de cinétique de carbonatation pour des températures inférieures à 250 °C, l'olivine est plus réactive que la serpentine qui nécessite souvent un prétraitement thermique supérieur à 600 °C (Kelemen et Matter, 2008 ; Pasquier et al., 2014).

Minéral	MgO (wt. %)	CaO (wt. %)	R _{CO₂} (t minéral / tCO ₂)
Olivine	49,5	0,3	1,8
Serpentine	40	0	2,3
Wollastonite	0	35	3,6

Tableau 1-4. Capacité de stockage des principaux silicates (Wu et al., 2001)

Les oxydes et minéraux des métaux alcalins ne sont pas utilisés dans les procédés de stockage du CO₂ par minéralisation, car les carbonates formés sont très solubles dans l'eau. Au contraire, les carbonates des alcalino-terreux sont très peu solubles, ce qui confirme leur utilisation pour le stockage du CO₂ à long terme. En effet, les solubilités des carbonates CaCO₃, MgCO₃ et FeCO₃ à 25 °C sont de l'ordre de 0,01 g.l⁻¹ à 0,1 g.l⁻¹ (Olajire, 2013).

Les minéraux de silicates nécessitent des prétraitements à forte intensité énergétique, telles que le broyage fin, le traitement thermique, et une activation chimique avec des acides forts pour favoriser la cinétique de la réaction (Bobicki et al., 2014 ; Haug et al., 2010). La carbonatation de déchets industriels alcalins est une alternative potentielle aux ressources de minerais naturels (Reddy et al., 2008 ; Baciocchi et al., 2009 ; Prigiobbe et al., 2009 ; Bobicki, et al., 2012 ; Meyer et al., 2014 ; Perez-Lopez et al., 2008). Les rejets industriels principalement formés de silicates de calcium et de magnésium peuvent être générés par les industries minières et les activités de broyage (Torrontegui, 2010). Les déchets incluent par exemple les cendres issues de la combustion de charbon (65 % de CaO), les cendres volantes des usines d'incinération et de recyclage du papier (35 % de CaO), les scories d'aciérie et

laitiers produits par l'activité sidérurgique (65 % de CaO et MgO) (Teir, 2008). Les capacités de stockage du CO₂ sont élevées pour les scories issues de la sidérurgie. Les déchets de ciment sont disponibles en grandes quantités et contiennent une fraction importante de CaO, bien que la capacité de séquestration soit limitée. L'utilisation de rejets industriels pour la carbonatation permet de réduire la quantité de déchets et améliorer la qualité de l'environnement. Du fait de la réactivité de certains des déchets considérés, les conditions de carbonatation sont moins drastiques et nécessitent des températures et des pressions de réaction inférieures à celles nécessaires pour des minerais naturels. De plus, l'augmentation possible de la taille des particules limite l'énergie de broyage (Huijgen et al., 2006). Malgré les coûts réduits, les déchets industriels restent disponibles dans des quantités limitées contrairement aux minerais naturels.

1.3.2 Voies de carbonatation et mécanismes réactionnels

La carbonatation minérale peut être conduite selon différentes approches présentées dans la Figure 1-5 (Huijgen et Comans, 2005 ; Sipilä et al., 2008 ; Torrontegui, 2010 ; Olajire, 2013). A l'origine, le principe de carbonatation est utilisé lors du stockage géologique in situ, avec l'injection de CO₂ directement dans des formations souterraines riches en silicates de calcium et magnésium ou dans des aquifères salins. Le projet CarbFix développe le stockage géologique en introduisant le CO₂ issu d'une centrale géothermique près de Hellisheidi dans des roches basaltiques ou des silicates riches en magnésium (Oelkers et al., 2008). La carbonatation in situ, permet de s'affranchir des contraintes de transport des minéraux, de la présence d'additifs et du traitement des produits formés. De plus, la réaction peut être naturellement accélérée en bénéficiant de la chaleur du sol. Cependant, le choix des sites de stockage est critique puisqu'ils doivent contenir suffisamment de cations métalliques et garantir une perméabilité et un volume de pores nécessaires à l'injection de CO₂ (Haug et al., 2010). Cette technique a été récemment développée pour accélérer le processus naturel de carbonatation dans les formations salines, avec l'injection de particules réactives simultanément au CO₂ (O'Connor et Rush, 2005).

La minéralisation ex situ est conduite dans des unités de carbonatation qui utilisent des roches et minéraux provenant de gisements naturels ou de déchets industriels alcalins. Les carbonates formés peuvent alors être considérés comme des produits à valeur commerciale élevée (Olajire, 2010). Cependant, contrairement à la carbonatation in-situ, cette voie nécessite le prétraitement du minerai par activation thermique ou par des procédés de broyage dans le but d'accroître le taux de carbonatation avec une augmentation de la surface réactive des solides (Bobicki et al., 2014 ; Julcour et al., 2015). La carbonatation minérale ex situ peut être divisée en deux méthodes, directe et indirecte, et se décliner en voie sèche ou aqueuse (Sanna et al., 2014). La carbonatation par voie directe s'opère en une seule étape alors que la méthode indirecte comporte au minimum deux étapes. La première phase consiste en la dissolution des silicates pour l'extraction d'ions, d'oxydes ou hydroxydes, la seconde étape de carbonatation permet l'obtention d'un produit final de carbonates relativement purs.

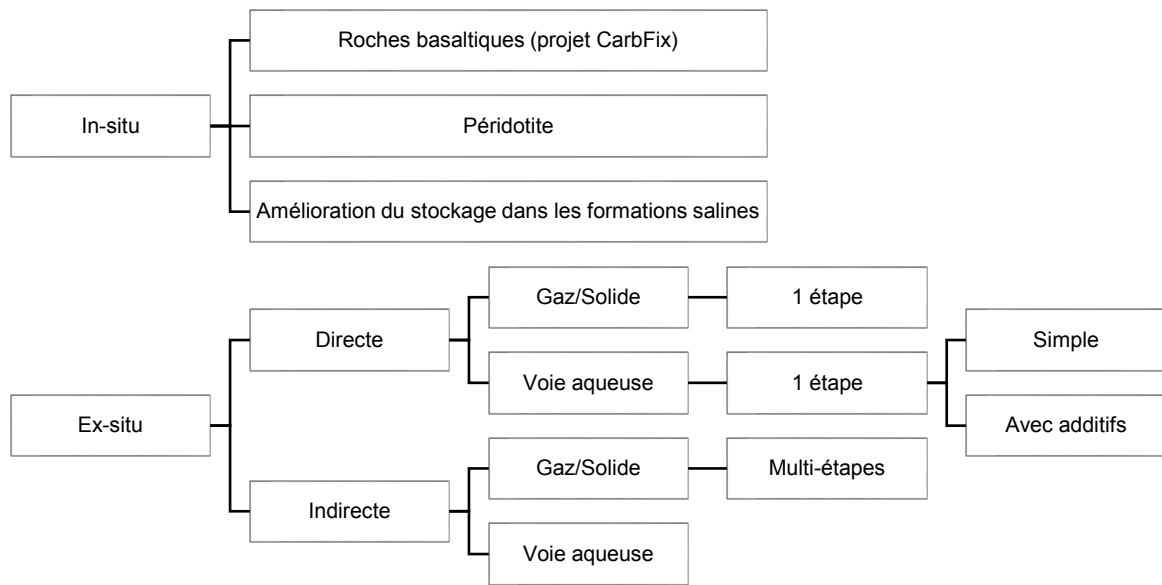


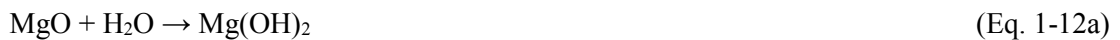
Figure 1-4. Différentes voies de carbonatation (d'après Huijgen et Comans, 2005 ; Sipilä et al., 2008 ; Torrontegui, 2010)

1.3.2.1 Carbonatation en voie sèche

Les études menées sur la carbonatation directe en voie sèche ne permettent pas d'atteindre des taux de réaction suffisants et requièrent des températures supérieures à 600 °C (avec P_{CO₂} = 73 bar) (Zevenhoven et al., 2008). Les rendements de carbonatation obtenus avec des minéraux naturels sont insignifiants, ce qui a conduit à l'abandon de cette technique (Larachi et al., 2012). La carbonatation sèche par voie indirecte est intéressante via la conversion des silicates pour former des oxydes ou hydroxydes. La réaction pour la production de MgO à partir de la serpentine est la suivante (Equation 1-11).



Les oxydes produits sont hydratés pour former des hydroxydes qui sont ensuite carbonatés avec l'ajout de CO₂ (Equations 1-12a, 1-12b).



Cette voie permet de réduire la consommation énergétique et d'augmenter la cinétique de réaction. Elle a été optimisée à Abo Akademi University en Finlande par l'étude de la carbonatation via la production d'hydroxydes dans un réacteur pressurisé de type lit fluidisé, (Zevenhoven et Fagerlund, 2011). L'important intérêt de cette carbonatation indirecte est la pureté des produits (Romão et al., 2015). Les hydroxydes de fer et de calcium Fe(OH)₃, et Ca(OH)₂ sont obtenus séparément et la magnésite MgCO₃ reste l'unique produit carbonaté. L'extraction du nickel est envisagée par résine échangeuse d'ions pour éviter sa coprécipitation avec le chrome ou le cuivre.

Les hydroxydes de magnésium peuvent également être produits par réaction solide-solide de la serpentine et du sulfate d'ammonium à température élevée (400 °C- 500 °C). La réaction forme des

sulfates de magnésium qui sont ensuite hydratés par l'ajout d'une base telle l'hydroxyde d'ammonium (Fagerlund et al., 2011). En 1967, le procédé d'extraction de magnésium à partir de serpentine est à l'origine d'un brevet qui repose sur l'utilisation de bisulfate d'ammonium en solution aqueuse (Pundsack, 1967). Cependant, moins efficace que l'utilisation de sulfate d'ammonium à température élevée, l'ajout de bisulfate d'ammonium en solution aqueuse compromet le recyclage des produits et entraîne des coûts énergétiques élevés.

Les voies possibles de production d'hydroxydes pour la carbonatation de la serpentine sont rassemblées en Figure 1-6. D'autres techniques sont envisagées, par exemple l'utilisation d'ammoniac, cependant la faisabilité industrielle reste encore à démontrer (Zevenhoven et al., 2008 ; Sipilä et al., 2008).

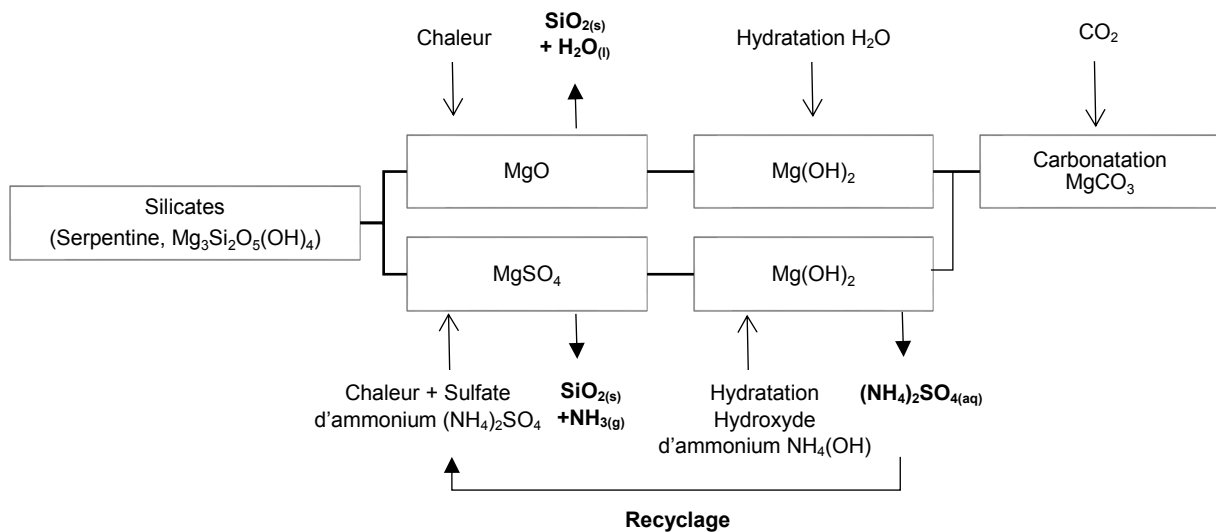


Figure 1-5. Principe de carbonatation indirecte multi-étapes par voie sèche

1.3.2.2 Carbonatation directe par voie aqueuse

En comparaison avec la carbonatation en voie sèche, les cinétiques de réaction obtenues en voie aqueuse sont plus rapides avec des conditions optimales de température plus modérées, de l'ordre de 70 à 180 °C. Par conséquent, la mise en suspension du minerai dans un milieu aqueux est nécessaire pour dissoudre et libérer les ions métalliques contenus dans le solide. La réaction par voie aqueuse peut se décrire selon les processus suivants : dissolution de l'ion métallique dans la solution aqueuse, absorption du CO₂ puis précipitation des carbonates (Figure 1-7). Dans la carbonatation directe, ces trois processus sont mis en œuvre dans un même réacteur.

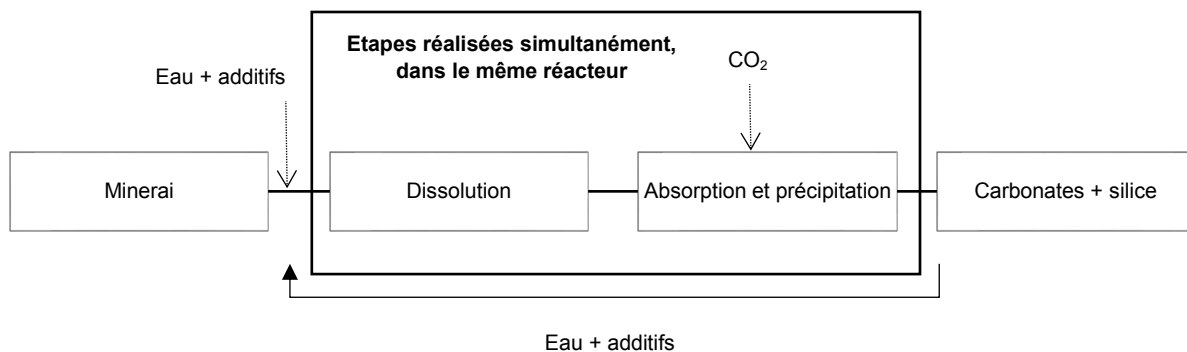


Figure 1-6. Principe de carbonatation par voie aqueuse

Dans une première étape, la dissolution du CO₂ dans l'eau avec un environnement faiblement acide génère la formation d'acide carbonique H₂CO₃ qui se dissocie par hydrolyse tout comme l'ion hydrogénocarbonate selon le pH (Equations 1-13a, 1-13b).



Une attaque protonique de la surface des silicates libère les ions métalliques (Mg²⁺, Fe²⁺ ou Ca²⁺) en solution entraînant la précipitation de silice. Sachant que les réactions chimiques sont d'une forme équivalente pour les différents ions métalliques divalents considérés, l'équation ci-dessous présente uniquement la dissolution de la forstérite (Equation 1-14).



L'absorption du CO₂ permet la précipitation des ions métalliques avec les ions carbonates pour former des carbonates dont la nature dépend du minerai sélectionné. Pour des raisons de simplicité, la précipitation des carbonates de magnésium est uniquement présentée (Equation 1-15).



La concentration en silicates pour la carbonatation en voie aqueuse est généralement comprise entre 15 wt. % et 30 wt. % (Olajire, 2013). Les produits obtenus en fin de réaction sont composés d'une phase liquide contenant des ions métalliques résiduels et d'une phase solide composée des carbonates. Le traitement des phases par filtration et séchage de la solution doit permettre la récupération quantitative des ions métalliques et des additifs éventuellement introduits lors du processus de carbonatation. La

carbonatation par voie directe est prometteuse du fait de sa simplicité, cependant l'unique étape de réaction affecte la pureté des produits. De plus, le développement du procédé doit être spécifique pour chacun des matériaux envisagés avec une optimisation des conditions de carbonatation. La carbonatation directe en voie aqueuse a été étudiée pour la conversion de minerai portlandite (Regnault et al., 2009), de forsterite (Kwak et al., 2010), de déchets alcalins, de scories d'aciérie (Baciocchi et al., 2009 ; 2010), de papier recyclé et de cendres volantes pouvant provenir de la combustion de charbon (Perez-Lopez et al., 2008). La carbonatation directe des minerais calciques tels que la wollastonite ou les laitiers produits par l'activité sidérurgique montrent la faisabilité du procédé par voie aqueuse en l'absence d'additif, à 200°C et 20 bar de CO₂ (Huijgen et al., 2005 ; 2007)

Afin de ne pas être contraint par l'ajout d'acide fort et de base nécessaire pour la neutralisation au cours du procédé de carbonatation, le CO₂ doit apporter l'acidité essentielle à la dissolution des silicates. La solubilité d'un minerai silicaté dépend du pH et de l'activité des ions qui le compose. La dissolution de la forstérite est obtenue pour des valeurs de pH inférieures à 6, à 120 °C. Les conditions de pH doivent également permettre la coexistence des carbonates formés. La magnésite précipite en milieu faiblement acide ou basique en fonction de la concentration en Mg²⁺ en solution. La carbonatation directe en voie aqueuse implique donc un choix approprié des paramètres de fonctionnement en particulier, la température, le temps de séjour et la pression de CO₂ qui contrôlent la concentration en acide carbonique dans la solution (Kwon et al., 2011). La présence d'additifs inorganiques ou d'agents complexants a été envisagée pour augmenter le taux de conversion du minerai et accélérer la dissolution des silicates (Park et al., 2003 ; Bonfils et al., 2011, Bonfils, 2012).

Le centre de recherche d'Albanie (Albany Research Center, ARC) de l'U.S. Dept. Of Energy, (DOE), Los Alamos National laboratory (LANL), l'Arizona State University (ASU), Science Applications International Corporation (SAIC), et le DOE National Energy Technology Laboratory (NETL) étudient la voie de la carbonatation directe des silicates de magnésium en phase aqueuse, en présence d'additifs inorganiques. La solution est composée de 1 M de NaCl et 0,64 M de NaHCO₃ (O'Connor et al., 2001 ; Gerdermann et al., 2007). Le bicarbonate de sodium augmente la concentration en Na⁺ et HCO₃⁻ joue le rôle de tampon pour un pH en solution entre 7,7 et 8 environ (O'Connor et al., 2001). Pour ces valeurs de pH, la réaction de carbonatation du silicate de magnésium s'écrit (Equation 1-16) :



Avec la régénération de HCO₃⁻ suivant la réaction (Equation 1-17) :



Différents minerais ont été testés, l'olivine, la serpentine, l'antigorite et la lizardite, pour une concentration en suspension de 15 wt. % (Gerdemann et al., 2007 ; Chen et al., 2006). Un prétraitement thermique à 650 °C pendant 2 heures est nécessaire pour augmenter la réactivité des minerais hydroxylés tels que la serpentine (Park et al., 2003). Les conditions de carbonatation qui permettent d'obtenir le meilleur taux de conversion après une heure de réaction, correspondent à une température variant de 155 °C à 180 °C, une pression de CO₂ de 115 à 150 bar et une taille de particules centrée sur 75 µm. Des études sont également menées pour la carbonatation de la serpentine à basse température pour des pressions comprises entre 0,4 et 1,6 bars (Mouedhen et al., 2017). Les résultats montrent que l'ajout de 0,64 M de NaHCO₃ augmente la concentration d'ions carbonate en solution, ce qui réduit la

concentration d'ions métalliques nécessaire pour atteindre la saturation du carbonate correspondant (Chen et al., 2006). A ces pressions élevées, l'ion bicarbonate agit comme tampon et permet d'augmenter le pH, ce qui favorise la précipitation des carbonates. L'ajout de sel inorganique de type NaCl permet d'abaisser l'activité des ions métalliques en solution et d'améliorer la dissolution des silicates tels que l'olivine (McKelvy et al., 2001). Il est probable que les ions chlorure ne contribuent pas à l'inhibition de la surface de passivation qui se produit souvent lors de la carbonatation (Gadikota et al., 2014 ; Tisserand et Hellmann, 2008 ; Béarat et al., 2006 ; Andreani et al., 2009 ; Daval et al., 2011) (Chapitre 1, partie 1.3.3). Par ailleurs, le nitrate de sodium NaNO₃ et de potassium KNO₃ peuvent également être considérés pour augmenter la force ionique de la solution et former des complexes avec les ions métalliques dissous (Olajire, 2013).

Les agents complexants étudiés pour augmenter et accélérer la dissolution des silicates correspondent principalement à des sels organiques (Golubev et Pokrovsky, 2006 ; Krevor, 2009). La carbonatation de la serpentine en présence de ligands organiques, des sels de sodium de type citrate Na₃C₆H₅O₇, oxalate Na₂C₂O₄ et EDTA Na₂C₁₀H₁₄N₂O₈, a été effectuée à 120 °C pour une pression de CO₂ de 20 bar (Krevor et Lackner, 2011 ; 2009 ; 2008). La concentration en solide est de 3 g/l avec une taille de particules inférieure à 75 µm. Les résultats permettant de suivre l'évolution de la concentration de magnésium en solution au cours de la carbonatation. Ils montrent que les ligands organiques conduisent à des taux de dissolution nettement plus élevés, par comparaison aux études précédentes qui considèrent l'ajout des sels inorganiques. De plus, les ligands organiques polyacides sont bien plus efficaces que les monoacides sur la dissolution des silicates de magnésium (Olsen et Rimstidt, 2008). Après 24 heures de réaction en présence d'une solution de 0,1 M d'oxalate, 0,1 M de citrate ou 0,1 M de EDTA, les résultats montrent une dissolution de 70 % du magnésium initialement contenu dans le minerai. L'augmentation de la concentration de citrate à 0,5 M permet d'améliorer le rendement de dissolution du magnésium de plus de 90 %, ce qui prouve l'influence de la concentration des additifs sur l'efficacité de la carbonatation. De plus, il est démontré que la combinaison d'acides organiques et inorganiques comme par exemple une solution d'acide orthophosphorique H₃PO₄, d'acide oxalique et d'EDTA augmente les performances de dissolution de la serpentine, de manière plus efficace que l'acide HCl.

Cependant, le procédé de carbonatation directe par voie aqueuse doit surmonter certains défis pour devenir rentable et être considéré comme une option viable pour le stockage du CO₂. La vitesse globale du processus est souvent limitée par le taux de dissolution du minerai. La dissolution d'oxydes métalliques et la précipitation des carbonates menées conjointement dans une même étape nécessite de contrôler le pH en solution. En effet, l'étape de dissolution du minerai est généralement très limitée pour des conditions de pH proches de la neutralité. De plus, la carbonatation a un coût non négligeable et ne peut être rentable qu'en traitant le milieu obtenu après la réaction c'est-à-dire en le considérant comme un mélange de minéraux à valoriser (O'Connor et al., 2005 ; ; Huijgen et al., 2007 ; Sanna et al., 2014). La récupération complète et la séparation de toutes les espèces chimiques est essentielle pour permettre une valeur ajoutée des produits formés.

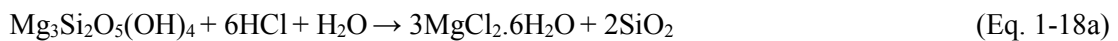
1.3.2.3 Carbonatation indirecte par voie aqueuse

Si l'étape limitante pour les procédés de carbonatation directe en phase aqueuse correspond essentiellement à l'action de l'acide carbonique, H₂CO₃, sur le calcium et le magnésium, la production de carbonates peut être accélérée par une étape préliminaire de dissolution du minerai.

La carbonatation indirecte par voie aqueuse s'opère suivant plusieurs étapes successives dans différents réacteurs pour l'extraction des ions métalliques contenus dans le minerai et la précipitation des carbonates. Contrairement à la carbonatation directe, cette approche permet de favoriser séparément les conditions opératoires pour la dissolution des silicates et pour la carbonatation. De plus, elle autorise la production de matériaux purs, valorisables dans différentes applications. En effet, la carbonatation indirecte aqueuse permet le contrôle du pH pour une précipitation sélective des espèces, afin d'anticiper et développer efficacement des techniques de séparation pour la valorisation des produits.

L'approche indirecte en voie aqueuse est basée sur l'ajout d'acide pour la dissolution des silicates en amont de la carbonatation. Cependant, la carbonatation qui s'opère à des pH neutres, requiert l'ajout d'une base pour la neutralisation de l'acidité et l'augmentation du pH. Cette nécessité entraîne des coûts élevés et compromet le recyclage et la réutilisation des additifs.

L'ajout d'acide fort HCl est étudié pour la dissolution des silicates (Lackner et al., 1995). Le procédé est développé avec l'utilisation de serpentine. Une première étape permet de produire du chlorure de magnésium en solution (Equation 1-18a) qui sera décomposé par un traitement thermique à 150 °C (Equation 1-18b)

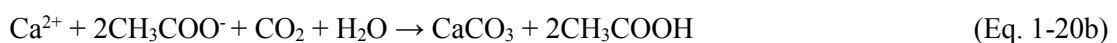
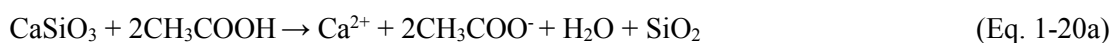


Avec l'ajout d'eau, MgCl(OH) se dissocie ensuite pour former des hydroxydes de magnésium avant la réaction de carbonatation (Equations 1-19a et 1-19b).

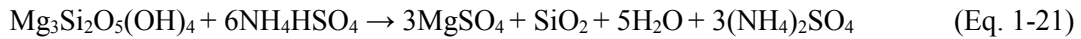


L'acide nitrique HNO₃ a été testé en substitution à l'acide fort HCl. Pour des concentrations de 4M à 70°C, les essais ont montré la possibilité de précipiter sélectivement les espèces présentes dans le minerai avec un ajout de NaOH (Teir et al., 2007).

L'acide acétique est employé pour la dissolution de la wollastonite (Huijgen et al., 2006) ou de déchets industriels alcalins (Bobicki et al., 2012). Le calcium est ensuite carbonaté et l'acide acétique est recyclé dans une étape simultanée selon les réactions (Equation 1-20a, 1-20b).



La carbonatation indirecte en voie aqueuse permet de mettre au point des procédés de carbonatation qui contrôlent le pH par ajout et recyclage de sels (Park et Fan, 2004 ; Teir et al., 2007). Les sels d'ammonium considérés comme le bisulfate d'ammonium NH₄HSO₄ sont utilisés pour extraire le magnésium de la serpentine selon l'équation 1-21 (Wang et Maroto-Valer, 2011).



La précipitation des carbonates est obtenue en traitant le sulfate de magnésium MgSO₄ par ajout d'ammoniac aqueux NH₃.H₂O et de bicarbonate d'ammonium NH₄HCO₃ (Equation 1-22). La réaction entraîne la production de sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄ qui sera ensuite recyclé par évaporation et décomposition pour former NH₃ et NH₄HSO₄ (Equation 1-23).



Or, la formation des carbonates de magnésium dépend des conditions de pression et de température (Hänchen et al., 2008). La nesquehonite, MgCO₃.3H₂O, précipite à des températures ambiantes (Kemache et al., 2017) et se transforme en hydromagnésite 4MgCO₃.Mg(OH)₂.4H₂O pour des températures comprises entre 50 et 100 °C, puis en magnésite MgCO₃ pour des températures supérieures à 100 °C.

D'autres additifs tels que l'acide phosphorique et sulfurique, ou des bases comme l'hydroxyde de sodium, ont été étudiés pour produire des solutions concentrées en magnésium. L'acide sulfurique est efficace pour la dissolution du magnésium dans la serpentine (> 70 %) et permet de produire une silice dont la surface spécifique est élevée. Après traitement, la surface spécifique (initialement de 8 m²/g pour la serpentine) atteint une valeur de 330 m²/g (Maroto-Valer et al., 2005). L'influence des conditions opératoires montre qu'il est possible de dissoudre 90 % du magnésium contenu dans la serpentine, avec une concentration d'acide sulfurique de 4M à 100 °C pour une durée de réaction de 8h (Zhang et al., 1997). Bien que la serpentine ne soit pas carbonatée par la suite, la lixiviation par l'acide sulfurique permet de réduire les conditions drastiques de carbonatation. Initialement fixées pour une température de 185 °C et une pression de 125 atm, les conditions de carbonatation sont ramenées à 20 °C et 45 atm.

En principe, la carbonatation indirecte par voie aqueuse est techniquement et énergétiquement possible. Cependant la réduction des coûts nécessite une augmentation du taux de carbonatation avec l'optimisation de la dissolution des minerais silicatés. Celle-ci peut être favorisée par l'augmentation de la surface des particules par broyage, de la température, et l'ajout d'acide ou de base (Oelkers, 2001 ; Carroll et Knauss, 2005). Le défi proposé par la carbonatation indirecte est notamment d'accélérer la réaction en exploitant la chaleur émise dans le respect des contraintes de l'environnement.

1.3.3 Freins potentiels à la carbonatation

La dissolution des silicates reste l'étape limitante de la carbonatation. Les différentes voies envisagées étudient l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de dissolution. Cependant, la formation d'une phase secondaire riche en silice amorphe en surface des silicates primaires est souvent décrite comme pouvant inhiber leur dissolution et limiter la précipitation des carbonates (Béarat et al., 2006, King et al., 2010 ; Daval et al., 2011). Les expériences conduites en présence d'olivine sans additif dans

un intervalle de températures comprises entre 90 - 170 °C et $p_{\text{CO}_2} = 280$ bar ont révélé la présence d'une barrière de passivation réduisant la porosité du minerai et limitant le processus de dissolution (Sissmann et al., 2013).

Les effets des sels inorganiques NaHCO₃ et NaCl dont le rôle est de favoriser la carbonatation, ont été étudiés en fonction de la température, la pression partielle de CO₂ et la durée de réaction (Gadikota et al., 2014). Le taux de conversion de l'olivine obtenu en 3 heures de réaction à 185 °C pour une pression de 139 atm et une concentration en solide de 15 wt. %, est de 70 % en présence de 0,64 M NaHCO₃. La formation de magnésite et d'une phase riche en silice est évidente (Figure 1-7). La croissance de magnésite sur la surface des grains d'olivine entraîne une réduction de la surface d'échange avec le milieu et une diminution de la porosité de la couche de passivation, ce qui conduit à une réaction de carbonatation auto-limitante (Hövelmann et al., 2011).

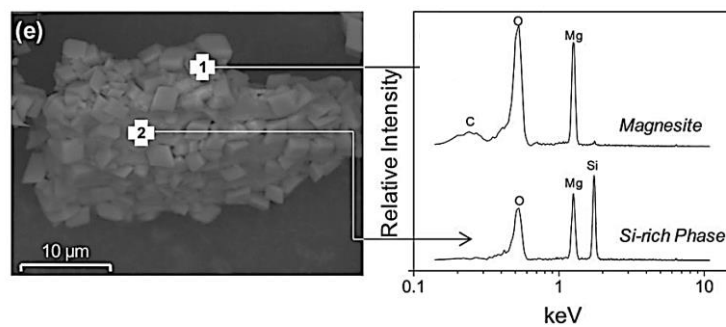


Figure 1-7. Identification de magnésite et de phases riches en silice par observation MEB et résultats EDX, après 3 h de réaction pour une concentration en solide de 15 %, 0,1 M NaCl + 0,64 M NaHCO₃, vitesse d'agitation = 800 tr/min, sous 185 °C et $P_{\text{CO}_2} = 139$ atm (Gadikota et al., 2014)

De même, de nombreuses études suggèrent que la formation de fines couches de silice en surface de l'olivine constitue une barrière au transport des espèces aqueuses, et contrôle ainsi le taux de carbonatation. (Tisserand et Hellmann, 2008 ; Béarat et al., 2006; Andreani et al., 2009). La couche de passivation de silice Figure 1-8 est omniprésente en surface de l'olivine non réagie, avec une épaisseur moyenne comprise entre 15 et 40 nm, ce qui provoque une diminution du taux de dissolution des silicates (Daval et al., 2011). De ce fait, la carbonatation directe de l'olivine est souvent incomplète, même après de longues durées de réaction dans un réacteur sous pression.

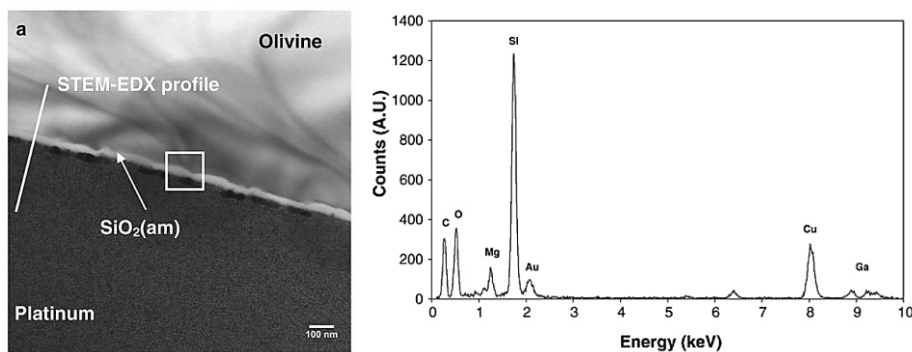


Figure 1-8. Couche de passivation sur l'olivine par observation MET et résultats EDX en présence de 1 M NaCl sous 90 °C et $P_{\text{CO}_2} = 25$ MPa (Daval et al., 2011)

La dureté et l'épaisseur de la couche de passivation dépend grandement de la température (1 µm à 120 °C et 20 nm à 180 °C) et des interactions entre les particules (Stockmann et al., 2011). La température influe également sur la nature de la couche de passivation (Bondénan et al., 2014 ; Julcour et al., 2015). A 120 °C, elle est principalement formée de silice et d'oxyde fer (Figure 1-9). A 180 °C, les études montrent la formation de phyllosilicates de magnésium qui, contrairement à la silice, sont moins passivant (Figure 1-10).

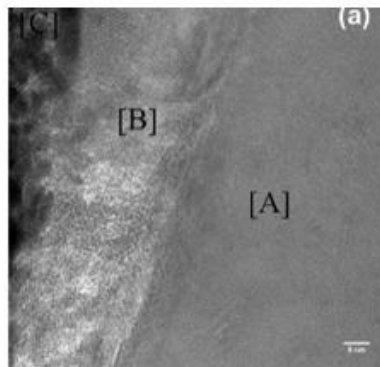


Figure 1-9. Formation d'une couche de passivation riche en silice et oxyde de fer, à 120 °C, 20 bar, 1500 tr/min (Bondénan et al., 2014)

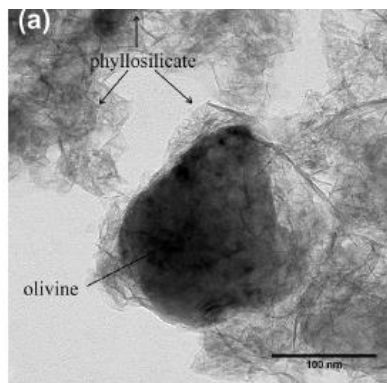


Figure 1-10. Phyllosilicates de magnésium pour une réaction de carbonatation à 180°C, 20 bar pendant 24h (Julcour et al., 2015)

Des réacteurs agités sont étudiés pour une abrasion des particules et une altération de la couche de passivation en surface des particules (Béarat et al., 2006 ; Bondénan et al., 2014 ; Julcour et al., 2015). Les résultats montrent la présence de régions exfoliées ; cependant de nouvelles couches de passivations peuvent se former (Figure 1-11). Pour favoriser l'abrasion des particules, le BRGM et le LGC Toulouse ont développé un réacteur agité avec l'ajout de billes de zircon de 1 mm de diamètre. Les résultats montrent la formation de nanoparticules de magnésite sans présence apparente d'une couche de passivation (Figure 1-12).

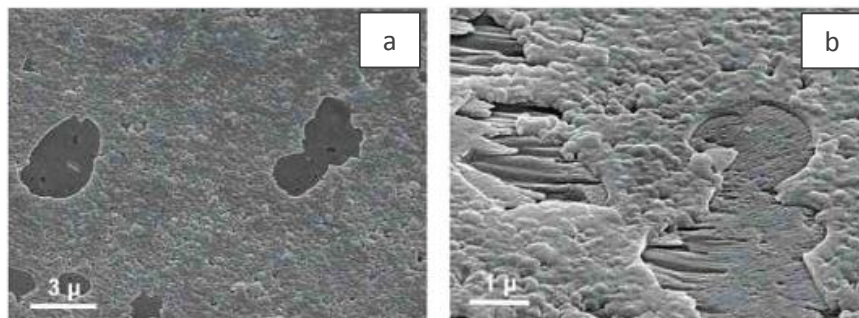


Figure 1-11. Surface des particules après carbonatation à 185 °C, 135 bar, pendant 1h avec une vitesse d'agitation de 1500 tr/min (Béarat et al., 2006)
a : Couche de passivation riche en silice et régions exfoliées ;
b : Formation de nouvelles couche de passivation sur les surfaces exfoliées

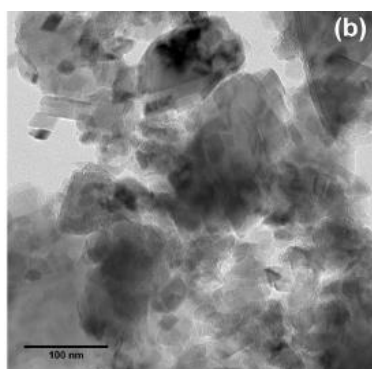


Figure 1-12. Nanoparticules de magnésite pour une réaction de carbonatation à 180°C, 20 bar pendant 24h avec l'ajout de billes de zircon (1mm) pour l'abrasion des particules (Julcour et al., 2015)

L'influence de la taille des particules est également étudiée pour un état supercritique du CO₂ ($P_{\text{CO}_2} = 100 \text{ MPa}$) sous 190 °C en présence de NaCl (0,75 M) et NaHCO₃ (0,5 M) (Eikeland et al., 2015). Les résultats montrent que, pour une taille de 10 μm, 100 % d'olivine est carbonaté après 4 heures de réaction. En revanche, pour une distribution de taille des particules centrée sur 100 μm, les rendements de la réaction de carbonatation sont insignifiants.

De nombreuses études concluent également que les couches de silice sur les serpentines ralentissent la cinétique de dissolution (Park et Fan, 2004 ; Teir et al., 2007). En revanche, la formation de couches de silice en surface de wollastonite ne semble pas affecter sa dissolution.

L'utilisation d'additifs organiques pour la carbonatation minérale est présentée par beaucoup comme une stratégie prometteuse afin d'augmenter le taux de dissolution des silicates de magnésium (Santos et al., 2013). L'utilisation d'oxalate 0,1 M a été envisagée pour la carbonatation aqueuse directe de l'olivine sous une pression de CO₂ de 20 bar à 120 °C (Bonfils et al., 2012). Les résultats montrent que des complexes d'oxalate de magnésium se forment en solution avec la précipitation de glushinskite MgC₂O₄.2H₂O, obstacle à toute carbonatation (Figure 1-13). Le modèle cinétique développé révèle que la précipitation de magnésite est limitée en raison de la faible activité de Mg²⁺ en solution.

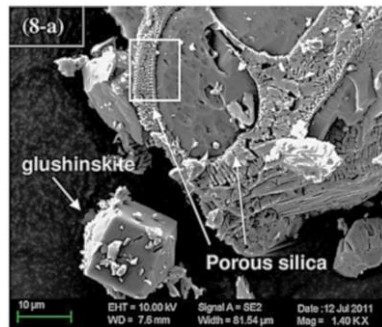


Figure 1-13. Images MEB d'une particule d'olivine partiellement couverte par une couche de silice poreuse et cristaux de glushinskite observés après 1 h de réaction pour une concentration en solide = 3 g L⁻¹, 0,1 M oxalate, sous 120 °C et 20 bar de CO₂ (Bonfils et al., 2012)

Contrairement à l'oxalate, les autres ligands organiques étudiés comme les sels de citrate et l'EDTA ne forment pas de sous-produits (Sissmann et al., 2013). Les résultats montrent que l'ajout de citrate permet de dissoudre l'olivine à 90 °C dans les premiers stades de la réaction. Les ions Fe³⁺ qui contribuent à la formation d'une couche de passivation riche en silice, forment des complexes en présence de citrate en solution, ce qui permettrait de dissoudre plus facilement l'olivine au début de la réaction de carbonatation. Le taux de dissolution est finalement affecté par la précipitation de silice amorphe en surface de l'olivine (Figure 1-14). De plus, la cinétique lente de précipitation de la magnésite, inférieure à celle de la calcite, ne permet pas d'obtenir des rendements de carbonatation suffisants (Saldi et al., 2012 ; Giammar et al., 2005 ; Hänchen et al., 2006 ; Hänchen et al., 2008). L'ajout de sels organiques ne favorise pas la cinétique de carbonatation et ne constitue donc pas une option viable pour la carbonatation minérale directe en voie aqueuse (Sissmann et al., 2013).

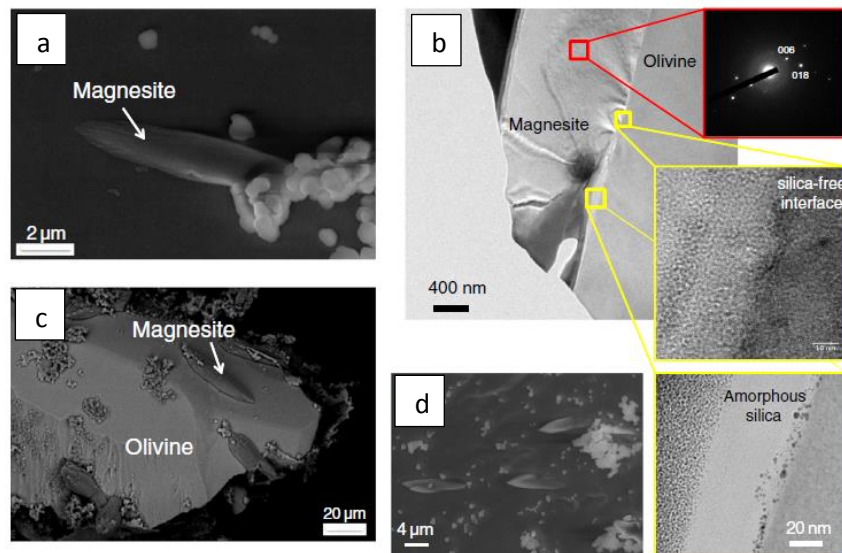


Figure 1-14. Analyses MEB des produits obtenus par carbonatation de l'olivine, à 90 °C avec ajout de citrate (Sissmann et al., 2013)

a, b : Formation de magnésite et de phases secondaires de silice en surface de l'olivine ; c : Observation TEM/FIB de magnésite et de phases secondaires de silice inclus dans une matrice riche en silice ; d : Section mince, couche apparente de silice amorphe à l'interface carbonates/olivine

1.3.4 Exemples de projets de carbonatation minérale

Il n'existe pas encore d'unité de carbonatation minérale à échelle industrielle, néanmoins le développement de pilotes ou de démonstrateurs a débuté ces dernières années principalement en Australie et aux États-Unis (IPCC, 2006), (Tableau 1-5).

Projets et procédés de carbonatation	
UK ETI	13 études 'opportunités de la minéralisation' (Shell, Caterpillar, BGS, CICCS)
USDoE	Groupe de travail sur la séquestration du CO ₂ (ARU, ASU, LANL, NETL, PSU, SAIC, UU)
Shell	Carbonatation de l'olivine et gaz de combustion - Activation du minerai par la chaleur, injection du CO ₂ (haute température et haute pression), traitement des carbonates
Calera	Carbonatation de silicate de calcium : axé sur la qualité et la compatibilité des produits pour les matériaux de construction, Moss Landing Plant (Pilote, Californie)
Capitol Granulats Inc	Projet Skyonic au Texas
Carbon8	Carbonatation des déchets industriels à basse pression, fabrication de blocs de construction
Integrated Carbon Sequestration Ltd	Serpentine et gaz de combustion via NH ₄ HCO ₃ . Développé par R. Hunwick avec le CSIRO, Australie, Patent 2008217572
GreenMag Group Pty Ltd, Mci, Orica, NWS	Carbonatation de la serpentine pour les matériaux de construction, Collaboration : PRCE, NIER, Université de Sydney, Université de Columbia (Pilote, Newcastle)
Solidia	Béton à faible empreinte carbone, Patent US 2016 0031757, commercialisation avec Lafarge
Autres	Total (Carmex), Novacem, Calix, Alcoa, EnPro, Cambridge Carbon Capture

Tableau 1-5. Groupes d'études, projets et procédés de carbonatation

Le procédé développé par Calera aux Etats Unis permet de minéraliser directement le CO₂ contenu dans le gaz de combustion. Les carbonates de calcium produits correspondent à la composition de certains ciments, cependant, ils peuvent en affecter les propriétés. De plus, l'intérêt économique est contesté par rapport au calcaire broyé de carrière et dont les coûts de production sont inférieurs. Une unité de démonstration a été installée en Californie (Zaelke et al., 2011 ; Constanz, 2011). Le procédé utilise 500 kg de CO₂ par tonne de ciment produit et doit permettre de capter 30 ktCO₂/an. En 2010, Calera a démarré un autre démonstrateur à Victoria en Australie pour un investissement de plus de 80 millions d'euros. L'objectif est d'utiliser 300 ktCO₂/an issu d'une centrale à charbon pour produire environ 1 Mt de matériaux de construction par an (Dumergues, 2016).

Le projet Skyonic d'un investissement de 125 millions de dollars a pour but de développer une unité industrielle au Texas pour capter le CO₂ de la cimenterie Capitol Granulats Inc. à San Antonio. La réaction de minéralisation doit permettre de capter 75 ktCO₂/an pour produire 157 kt de bicarbonate.

En France, le projet de recherche CARMEX entrepris par Total permet l'obtention de rendements prometteurs à partir de résidus miniers et donc qui ne nécessite pas d'extraction minière lourde (Bodéan et al., 2014 ; Julcour et al., 2015 ; Bonfils et al., 2011 ; Bonfils et al., 2012). Ces travaux n'ont pour le moment, pas dépassé l'échelle du pilote de laboratoire.

Il existe également d'autres projets entrepris pour la fabrication de béton à faible empreinte carbone avec par exemple Solidia qui commercialise aujourd'hui avec Lafarge ces produits.

Le coût des procédés de carbonatation reste cependant élevé, puisqu'il faut considérer le prétraitement des réactifs solides (extraction du minerai, transport, opérations de broyage) et l'énergie à apporter pour favoriser la réaction de minéralisation. De plus, comme énoncé précédemment, il nécessite de contrôler et d'optimiser la valeur ajoutée, la pureté et la qualité des produits obtenus.

1.4 Projet Valorco pour la réduction des émissions de CO₂ issu de l'industrie sidérurgique

1.4.1 Contexte, objectifs et stratégie du projet

L'industrie sidérurgique, émetteur intensif de CO₂, est confrontée au défi majeur de réduction des émissions de CO₂. En effet, la production d'acier se fait majoritairement à partir de minerai de fer avec des procédés de réduction du carbone qui conduisent à la production de grandes quantités de CO₂. En effet, la production d'acier représente 1,6 milliards t/an pour des émissions de CO₂ de 1,6 t/t d'acier. Quelques exemples de projets entrepris dans le secteur sidérurgique sont présentés dans le tableau 1-6.

Projets	Voies
Abu Dhabi CCS Steel	Capture du CO ₂ sidérurgique, produit par la réduction directe du minerai Transport et compression du CO ₂ par pipeline à Abu Dhabi National Oil Company Projet EOR
POSCO CO₂ (Corée du sud)	Pré-réduction et récupération de chaleur du frittage à chaud Absorption de CO₂ avec une solution ammoniacale Utilisation de bio-scoires pour la restauration des milieux marins Production d'hydrogène à partir de déchets Réduction du minerai de fer avec du Syngaz enrichi en hydrogène
COURSE 50 (Japon)	Procédé FINEX
China Steel Corporation (Taiwan)	Purification du CO ₂ Carbonatation des laitiers et microalgues
Top Gas Recycling Blast Furnace (UE)	Capture, transport et stockage géologique du CO ₂ Création d'un démonstrateur complet à échelle industrielle
ULCOS - Ultra-Low Carbon dioxide Steelmaking (UE)	Capture et séquestration du CO₂ Alternative au carbone pour la réduction du fer Utilisation du gaz naturel ou d'hydrogène Charbon de bois issu de la biomasse Réduction d'oxyde de fer par électrolyse

Tableau 1-6. Exemples de projets pour la réduction des émissions de CO₂ dans le secteur sidérurgique

La thématique d'étude abordée dans le projet Valorco, coordonné par ArcelorMittal Maizières Research (AMMR) et financé par l'Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie (ADEME), vise au développement d'une filière sidérurgique avec une réduction des émissions de CO₂. Le programme de recherche d'une durée de 4 ans rassemble 11 partenaires autour des différentes tâches listées dans le tableau 1-7. Des sous-traitants non mentionnés ici participent également à la réalisation des objectifs du projet.

Partenaires*	LOT 0 Coordination	LOT 1 Valorisation du CO ₂							LOT 2 Alternative au carbone		LOT 3 Intégration industrielle
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	
AMMR	X	X	X	X				X	X	X	
AMAL			X	X	X					X	
AL							X		X		
IFPEN		X						X			
ICCF		X									
IJL									X		
CNRS LRGP		X		X		X	X				
CNRS ICISM				X							
CNRS PACTE									X		
TAP-UCBL		X									
IDEEL								X			

*AMMR : ArcelorMittal Maizières Research ; AMAL : ArcelorMittal Atlantique et Lorraine ; AL : Air Liquide ; IFPEN : IFP Energies Nouvelles ; ICCF : Institut de Chimie de Clermont-Ferrand ; IJL : Institut Jean Lamour ; LRGP : Laboratoires des réaction et génie des procédés ; ICISM : Institut de Chimie Séparative de Marcoule ; PACTE : Economie du Développement Durable et de l'Energie ; TAP-UCBL : Université de Lyon ; IDEEL : Institut des Energies Décarbonées et des Ecotechnologies de Lyon

Tableau 1-7. Tâches et partenaires du projet Valorco

Les différents lots et leurs tâches correspondantes sont identifiés.

Lot 1 : Valorisation du CO₂

Tache 1 : Séparation/Purification du CO₂

Tache 2 : Enrichissement en CO₂ des fumées des fours par recyclage des fumées de combustion

Tache 3 : Carbonatation minérale ex situ

Tache 4 : Etude de fermentation

Tache 5 : Captation du CO₂ par intensification de méthanisation

Tache 6 : Valorisation du CO₂ à partir de la thermochimie

Tache 7 : Etude de la valorisation du CO₂ à partir de l'électrochimie

Lot 2 : Alternative au carbone

Tache 1 : Utilisation de gaz réducteurs pour la production de fer et d'acier

Tache 2 : L'électrolyse (alcaline) d'hématite pour la production de fer

L'objectif du lot 1 est de limiter le rejet de CO₂ en envisageant sa valorisation par transformation chimique ou biologique afin de produire des éléments à valeur ajoutée. Les voies développées à l'échelle laboratoire se déclinent en différentes tâches qui portent sur l'étude de la fermentation, la captation par intensification de méthanisation, la valorisation par la thermochimie et par l'électrochimie, et la

carbonatation minérale étudiée dans le cadre de cette thèse. Dans la perspective de favoriser le développement des procédés de valorisation du CO₂, les tâches préliminaires du lot 1 portent sur la préparation du CO₂ par filtration, séparation et enrichissement des fumées pour une compatibilité du gaz avec les procédés aval de valorisation. En effet, la concentration en CO₂ reste faible dans les fumées produites par les fours industriels (cowpers, hauts fourneaux, four de réchauffage, laminoirs, fours de recuits).

La stratégie du projet Valorco qui correspond au lot 2 est de développer une alternative à l'utilisation du carbone. Selon les voies qui ont été étudiées dans le cadre du projet européen ULCOS coordonné par ArcelorMittal (2004-2008) et d'autres projets postérieurs, la diminution de la consommation de carbone est alors envisagée par électrolyse ou avec l'utilisation d'un gaz à base de méthane pour la réduction du minerai de fer avec une réduction des émissions de CO₂ à la source.

Le projet dans son ensemble doit inclure l'évaluation des conditions économiques et techniques en amont d'une phase industrielle afin d'estimer la faisabilité du procédé. Le lot 3 aborde l'intégration industrielle du procédé.

1.4.2 Problématique et définition du sujet de thèse

Ce travail de thèse s'inscrit dans la tâche 3 du lot 1 du programme Valorco, coordonné par ArcelorMittal. L'objectif porte sur l'étude du procédé global de carbonatation minérale directe en voie aqueuse pour la réduction des émissions de CO₂ sidérurgique. Les silicates envisagés pour la réaction correspondent à un minerai d'olivine, produit et fourni par l'entreprise Sibelco. Le travail bénéficie d'une collaboration avec l'ICSM (CNRS – CEA) à Marcoule et Innovation Concepts B.V.. Cette entreprise néerlandaise sous-traitante du projet est à l'origine d'un brevet sur la technologie du Gravity Pressure Vessel (GPV) qui utilise la gravité et la profondeur du sol comme source de chaleur et de pression (pour de l'eau 10 m = 1 bar) pour atteindre les températures et pressions nécessaires à la carbonatation accélérée (Doucet, 2011 ; Rijnsburger et Knops, 2011 ; Santos et al., 2013). Selon cette voie, l'injection des phases dans un tube vertical de 1200 m de profondeur permet l'augmentation de la pression puis l'évacuation des produits de la carbonatation par le haut. Dans le cadre du programme de recherche, Innovation Concepts B.V. est chargé du développement du procédé de carbonatation minérale directe du CO₂ en milieu supercritique jusqu'à 120 bar à l'échelle pilote.

Pour répondre à des contraintes environnementales et rendre le projet économiquement viable, le travail de thèse s'oriente vers la caractérisation du milieu biphasique obtenu après carbonatation pour la récupération optimale et la valorisation de chacun des produits formés (carbonates de magnésium, de fer et silice en constituants majoritaires, nickel et chrome en minorités sous forme de traces). En effet, la carbonatation de CO₂ a un coût non négligeable et ne peut être rentable qu'avec la séparation et la valorisation des produits de la réaction.

Dans ce contexte, le minerai utilisé pour la carbonatation est préliminairement caractérisé dans le chapitre 2. L'identification du mélange biphasique obtenu par carbonatation est une étape essentielle présentée dans le chapitre 3, qui intègre l'influence des conditions opératoires de carbonatation (additifs, température, temps de séjour et distribution de taille des particules) sur le rendement de la réaction et les caractéristiques des produits formés.

L'état de l'art sur les techniques de séparation et l'évaluation de leur potentialité sont présentés dans le chapitre 4. Les opérations d'extraction envisagées peuvent être de différentes natures, chimique, physique ou électrochimique, et combiner plusieurs opérations unitaires comme l'extraction liquide-solide, la lixiviation sélective, la séparation par densité ou l'utilisation de champs magnétiques. Les procédés mis au point pour y parvenir doivent être relativement simples pour être à la fois robustes et efficaces face aux fluctuations des spécificités des produits. De plus, ils doivent limiter les émissions toxiques, les coûts d'investissement et la dépense énergétique dans la mesure du possible. L'étude des techniques de séparation s'accompagne de la mise en place de tests préliminaires pour évaluer la faisabilité et les potentialités des méthodes envisagées.

Principalement attaché à étudier l'extraction d'un minéral de l'ensemble des solides, le chapitre 5 se focalise sur le développement de la flottation à l'échelle laboratoire pour la séparation des particules de chromite contenues dans l'olivine en amont de la carbonatation. L'influence des conditions physicochimiques et hydrodynamiques sur la sélectivité est analysée afin d'optimiser la récupération de la chromite.

CHAPITRE 2
PROCEDE DE CARBONATATION
DIRECTE DE L'OLIVINE
EN VOIE AQUEUSE

CHAPITRE 2 : PROCÉDE DE CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE EN VOIE AQUEUSE

2.1	INTRODUCTION.....	47
2.2	CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES PARTICULES D'OLIVINE.....	47
2.2.1	<i>Distribution de taille des particules</i>	47
2.2.2	<i>Composition théorique</i>	48
2.2.3	<i>Observations par microscopie électronique à balayage</i>	51
2.2.4	<i>Composition chimique élémentaire par analyses EDX</i>	53
2.2.4.1	Composition moyenne.....	53
2.2.4.2	Particules ciblées.....	58
2.2.5	<i>Composition des phases cristallines par analyses DRX</i>	61
2.2.6	<i>Surface spécifique BET</i>	62
2.3	MATERIELS ET METHODES.....	63
2.3.1	<i>Réacteur GPV (Gravity Pressurized Vessel)</i>	63
2.3.2	<i>Dispositif expérimental pilote</i>	64
2.3.2.1	Réacteur batch à bascule.....	64
2.3.2.2	Protocole opératoire.....	65
2.3.2.3	Conditions standard de réaction.....	65
2.3.3	<i>Comparaison entre le réacteur GPV et le dispositif à bascule</i>	66
2.4	CONCLUSIONS.....	66

LISTE DES FIGURES

FIGURE 2-1. DISTRIBUTION DE TAILLE DES DIFFERENTES CATEGORIES D'OLIVINE TESTEES POUR LA CARBONATATION.....	48
FIGURE 2-2. OBSERVATIONS MEB DES PARTICULES D'OLIVINE (GROSSISSEMENT X120) A : OLIVINE SIBELCO GL30 ; B : OLIVINE BROYEE SIBELCO GL30M ; C : OLIVINE SIBELCO GL10 ; D : OLIVINE CIVES.....	52
FIGURE 2-3. OBSERVATIONS MEB DE PARTICULES D'OLIVINE SIBELCO GL30 (GROSSISSEMENT X1000).....	52
FIGURE 2-4. CARTOGRAPHIE EDX DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 (GROSSISSEMENT X70).....	53
FIGURE 2-5. CARTOGRAPHIE EDX DE L'OLIVINE SIBELCO GL30M (GROSSISSEMENT X120).....	54
FIGURE 2-6. CARTOGRAPHIE EDX DE L'OLIVINE SIBELCO GL10 (GROSSISSEMENT X120).....	54
FIGURE 2-7. CARTOGRAPHIE EDX DE L'OLIVINE SIBELCO GL10 (GROSSISSEMENT X1000).....	55
FIGURE 2-8. CARTOGRAPHIE EDX DE L'OLIVINE CIVES (GROSSISSEMENT X1000).....	55
FIGURE 2-9. COMPARAISON DES COMPOSITIONS CHIMIQUES THEORIQUE DU FOURNISSEUR ET EXPERIMENTALE (PAR ANALYSE EDX) DE L'OLIVINE SIBELCO A : OXYGENE, MAGNESIUM, SILICIUM ET FER ; B : ALUMINIUM, CALCIUM, CHROME, MANGANESE ET NICKEL.....	56

FIGURE 2-10. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DE L'OLIVINE PAR ANALYSES EDX A : ELEMENTS OXYGENE, MAGNESIUM, SILICIUM ET FER ; B : ELEMENTS ALUMINIUM, CALCIUM, CHROME, MANGANESE ET NICKEL	57
FIGURE 2-11. CARTOGRAPHIE EDX D'OLIVINE SIBELCO GL30 A : MAGNESIUM ; B : SILICIUM ; C : SUPERPOSITION DES ELEMENTS MAGNESIUM ET SILICIUM.....	58
FIGURE 2-12. CARTOGRAPHIE EDX D'OLIVINE BROYEE SIBELCO GL30M A : MAGNESIUM ; B : SILICIUM ; C : SUPERPOSITION DES ELEMENTS MAGNESIUM ET SILICIUM	58
FIGURE 2-13. CARTOGRAPHIE EDX D'OLIVINE CIVES A : MAGNESIUM ; B : SILICIUM ; C : SUPERPOSITION DES ELEMENTS MAGNESIUM ET SILICIUM.....	58
FIGURE 2-14. COMPARAISON DES COMPOSITIONS CHIMIQUES THEORIQUE DU FOURNISSEUR ET EXPERIMENTALE (PAR ANALYSE EDX) DES PARTICULES CIBLEES D'OLIVINE A : OXYGENE, MAGNESIUM, SILICIUM, CHROME ET FER ; B : ALUMINIUM, CALCIUM, MANGANESE ET NICKEL ..	60
FIGURE 2-15. CARTOGRAPHIE EDX DES PARTICULES DE CHROMITE DANS L'OLIVINE SIBELCO GL30 (PARTICULE 7)	61
FIGURE 2-16. REACTEUR GPV (GRAVITY PRESSURIZED VESSEL) DEVELOPPE PAR L'ENTREPRISE INNOVATION CONCEPTS B.V.....	64
FIGURE 2-17. AUTOCLAVE A BASCULE DEVELOPPE PAR L'ENTREPRISE INNOVATION CONCEPTS B.V. A : POSITION VERTICALE ; B : POSITION INCLINEE LORS DES ROTATIONS REPETEES	65

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 2-1. SYNTHESE DES VALEURS DE DISTRIBUTION DE TAILLE DES DIFFERENTES CATEGORIES D'OLIVINE TESTEES POUR LA CARBONATATION	48
TABLEAU 2-2. COMPOSITION CHIMIQUE DES DIFFERENTES OLIVINES COMMUNIQUEE PAR LES FOURNISSEURS.....	49
TABLEAU 2-3. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE THEORIQUE DE L'OLIVINE SIBELCO	49
TABLEAU 2-4. COMPOSITION CHIMIQUE SIMPLIFIEE DE L'OLIVINE.....	50
TABLEAU 2-5. ESTIMATION DE LA COMPOSITION DES SILICATES	50
TABLEAU 2-6. COMPOSITION DES PRODUITS DE LA REACTION POUR UNE CARBONATATION TOTALE..	51
TABLEAU 2-7. FRACTION MASSIQUE DU CO ₂ POUR UNE CARBONATATION TOTALE	51
TABLEAU 2-8. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES DIFFERENTES CATEGORIES D'OLIVINE PAR ANALYSES EDX.....	56
TABLEAU 2-9. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES PARTICULES D'OLIVINE (% MASSIQUE).....	59
TABLEAU 2-10. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES PARTICULES D'OLIVINE (% ATOMIQUE).....	59
TABLEAU 2-11. COMPOSITION DE L'OLIVINE PAR ANALYSE DRX.....	61
TABLEAU 2-12. RESULTATS DRX DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 PAR INNOVATION CONCEPTS B.V. (KU LEUVEN, BELGIQUE)	62
TABLEAU 2-13. SURFACE SPECIFIQUE BET DES DIFFERENTES CATEGORIES D'OLIVINE.....	62

CHAPITRE 2 : PROCÉDE DE CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE EN VOIE AQUEUSE

2.1 Introduction

La carbonatation minérale directe en voie aqueuse est envisagée dans le projet Valorco pour la réduction des émissions de CO₂ sidérurgiques. La réaction est principalement développée en utilisant des particules d'olivine, compte tenu de l'abondance et de la réactivité de ce minerai. Bénéficiant des avancées scientifiques de l'entreprise Innovation Concepts B.V. à l'origine d'un brevet sur un modèle de réacteur industriel, le procédé de carbonatation est développé dans un réacteur batch à bascule. Ce chapitre présente le dispositif expérimental et fixe les conditions opératoires standard de la réaction. Des analyses physicochimiques sont conduites pour caractériser les particules d'olivine dont la structure et la composition influent sur les produits formés par carbonatation. L'influence de la granulométrie et de la provenance de l'olivine est analysée afin d'augmenter les rendements de la carbonatation.

2.2 Caractérisation physicochimique des particules d'olivine

Les minerais étudiés sont de différentes origines. L'olivine Sibelco provient de Norvège tandis que l'olivine Cives est extraite en Italie. Pour l'olivine Sibelco, plusieurs qualités de minerai sont envisageables et diffèrent selon leur granulométrie. L'olivine Sibelco GL30 correspond à la catégorie la plus grenue tandis que l'olivine GL10 correspond à la granulométrie la plus fine. L'olivine GL30M résulte du broyage de l'olivine GL30.

2.2.1 Distribution de taille des particules

La distribution de taille des particules est obtenue par granulométrie laser en voie humide, selon le modèle de Fraunhofer. Les particules mises en suspension circulent dans la cellule de mesure et diffractent le faisceau laser. Le granulomètre laser utilisé est un Mastersizer2000 de la société Malvern, dont la plage de mesure s'étend de 0,2 µm à 2 mm.

L'analyse de la distribution de taille des particules est présentée en Figure 2-1 et les principales valeurs sont synthétisées dans le Tableau 2-1. L'olivine GL30, utilisée dans les conditions standard de réaction, présente un pic de distribution centré sur 138 µm, avec une taille des particules comprise entre 40 et 300 µm. La taille médiane $d_v(0,5)$ montre que 50 % des particules ont un diamètre inférieur ou égal à 121,2 µm. De même provenance que l'olivine GL30, l'olivine broyée GL30M et l'olivine GL10 présentent une distribution de taille comparable, centrée sur 20 µm et qui s'étend de 0,2 à 150 µm. En revanche, l'olivine GL30M

contient davantage de grosse particules par comparaison à l'olivine GL10, avec un diamètre $d_v(0,9)$ qui montre que 90 % des particules ont une taille inférieure ou égale à 91,6 μm et 65,2 μm , respectivement. L'olivine Cives, provenant d'Italie, est la plus fine des catégories avec une distribution de taille des particules inférieure à 20 μm et centrée sur 3,8 μm . Les particules fines, de l'ordre de quelques micromètres, permettent d'augmenter le rendement de la carbonatation (Eikeland et al., 2015). Cependant, l'énergie nécessaire au broyage implique une augmentation des coûts de production. En effet, une taille de particules de 60 μm représente une énergie de broyage de 85 kWh/t ($\approx 4,25$ €/t) alors qu'une taille de particules de 2 μm nécessite 300 kWh/t (≈ 15 €/t).

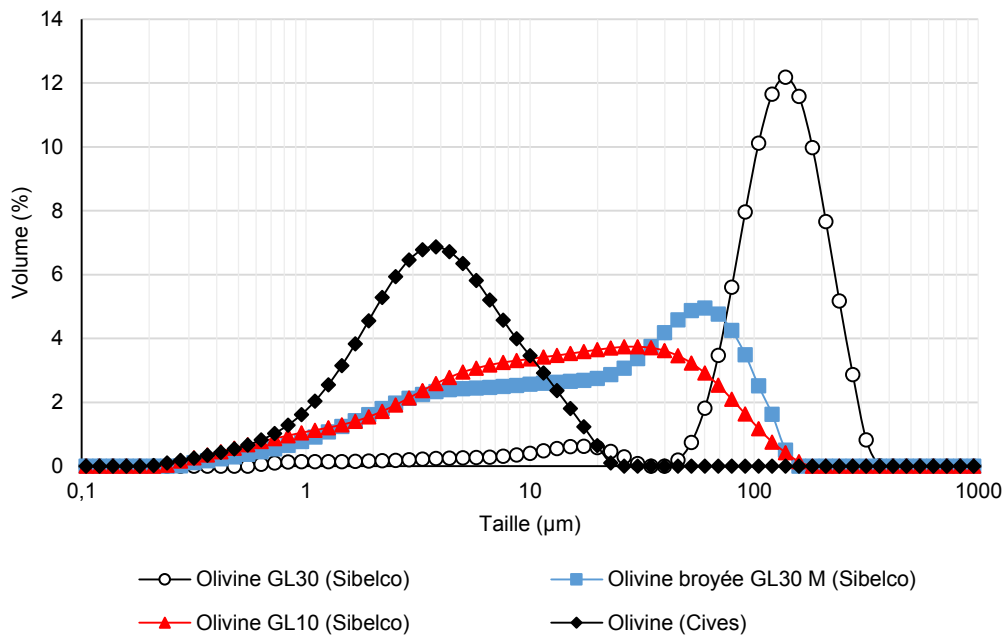


Figure 2-1. Distribution de taille des différentes catégories d'olivine testées pour la carbonatation

Taille (μm)	Olivine GL30	Olivine GL30M	Olivine GL10	Olivine Cives
$d_v(0,1)$	62,03	2,3	1,69	1,2
$d_v(0,5)$	121,25	25,5	13,81	3,8
$d_v(0,9)$	204,42	91,6	65,24	12,2
$D[3,2]$	35,39	6,25	4,38	2,49
$D[4,3]$	126,18	38,23	25,02	5,52

Tableau 2-1. Synthèse des valeurs de distribution de taille des différentes catégories d'olivine testées pour la carbonatation

2.2.2 Composition théorique

La composition de l'olivine Sibelco (G30, GL30M et GL10) communiquée par le fournisseur est comparée à celle de l'olivine Cives (Tableau 2-2). L'olivine est principalement composée de silicate de magnésium et de fer. Quelle que soit l'origine du minerai, les concentrations sont relativement similaires avec des valeurs du même ordre de grandeur. Les concentrations en calcium et en aluminium présents sous forme de traces diffèrent légèrement en fonction de l'origine du minerai. Dans le minerai Sibelco et l'olivine Cives, la concentration en oxyde de calcium est respectivement de l'ordre de 0,1 et 4 wt. % tandis que l'oxyde d'aluminium est présent avec des teneurs inférieures à 0,5 et 3 wt. %, respectivement.

La présence de chrome, de nickel et de manganèse sous forme de traces n'est pas explicitement mentionnée pour l'olivine Cives. Elle doit certainement être effective et s'intégrer parmi les autres éléments dont la concentration peut atteindre 3 wt. %.

Olivine Sibelco (GL30 / GL30M / GL10)		Olivine Cives	
Molécule	Concentration indiquée (wt. %)	Molécule	Concentration indiquée (wt. %)
MgO	49,0-50,0	MgO	41,0-44,0
SiO₂	41,5-42,5	SiO₂	41,0-45,0
Fe₂O₃	6,80-7,30	Fe₂O₃	0,20-2,00
Al₂O₃	0,40-0,50	Al₂O₃	1,00-3,00
CaO	0,05-0,10	CaO	1,50-4,00
Cr₂O₃	0,20-0,30	FeO	6,00-7,00
MnO	0,05-0,10	Autres	0-3,00
NiO	0,30-0,35		

Tableau 2-2. Composition chimique des différentes olivines communiquée par les fournisseurs

Une composition moyenne théorique pour l'olivine Sibelco a été utilisée pour estimer la fraction massique et atomique de chacun des éléments présents (Tableau 2-3).

Molécule	Concentration moyenne C _{wt} (%)	Élément	Fraction massique x _{wt} (%)	Fraction atomique x _{at} (%)
		O	44,68	57,78
MgO	49,6	Mg	29,91	25,48
SiO₂	42,1	Si	19,65	14,50
Fe₂O₃	7,1	Fe	4,97	1,84
Al₂O₃	0,46	Al	0,24	0,19
CaO	0,08	Ca	0,06	0,03
Cr₂O₃	0,25	Cr	0,17	0,07
MnO	0,08	Mn	0,06	0,02
NiO	0,33	Ni	0,26	0,09

Tableau 2-3. Composition chimique moyenne théorique de l'olivine Sibelco

D'après la bibliographie, le chrome contenu dans l'olivine est présent sous forme de particules de chromite. Le fer est à la fois présent sous forme de silicate et inclus dans les particules de chromite. La chromite peut également contenir du magnésium et de l'aluminium qui se substituent au fer et au chrome dans des proportions variables. En revanche, le nickel est inclus dans la matrice de silicate et se substitue au magnésium. Afin d'estimer la concentration en magnésium, en fer et en nickel contenue dans les silicates, une composition simplifiée de l'olivine est considérée (Tableau 2-4).

Molécule	Concentration moyenne C _{wt} (%)	Élément	Fraction massique x _{wt} (%)	Fraction atomique x _{at} (%)
		O	44,67	57,77
MgO	49,92	Mg	30,13	25,63
SiO₂	42,36	Si	19,77	14,59
Fe₂O₃	7,14	Fe	5,00	1,85
Cr₂O₃	0,25	Cr	0,17	0,07
NiO	0,33	Ni	0,26	0,09

Tableau 2-4. Composition chimique simplifiée de l'olivine

En supposant que les particules de chromite ne sont composées que d'oxyde de chrome trivalent et de fer divalent de la forme Cr₂O₃-FeO, la concentration moyenne théorique en chromite C_{wt,Cr₂O₃-FeO} est estimée (Equation 2-1).

$$C_{wt,Cr_2O_3-FeO} = C_{wt,Cr_2O_3} \times \frac{M_{Cr_2O_3-FeO}}{M_{Cr_2O_3}} = 0,25 \times \frac{223,85}{152} = 0,37 \text{ wt. \%} \quad (\text{Eq. 2-1})$$

avec C_{wt,Cr₂O₃} la concentration moyenne théorique en oxyde de chrome et M la masse molaire du composé considéré (g/mol).

La fraction atomique du fer qui compose les particules chromite x_{at,Fe(Chromite)} est déterminée (Equation 2-2).

$$x_{at,Fe(Chromite)} = 0,5 \times x_{at,Cr} = 0,03 \text{ at. \%} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

avec x_{at,Cr} la fraction atomique en chrome.

La fraction atomique du fer dans les silicates x_{at,Fe(Silicate)} est obtenue par la soustraction de la fraction atomique du fer qui compose l'olivine x_{at,Fe} et la chromite x_{at,Fe(Chromite)} (Equation 2-3).

$$x_{at,Fe(Silicate)} = x_{at,Fe} - x_{at,Fe(Chromite)} = 1,85 - 0,5 \times x_{at,Cr} = 1,82 \text{ at. \%} \quad (\text{Eq. 2-3})$$

En considérant les trois éléments contenus dans les silicates (magnésium, fer et nickel), les coefficients stœchiométriques des silicates sous la forme (Mg_{2-2x-2y}Fe_{2x}Ni_{2y})SiO₄ ont pu être calculés (Tableau 2-5).

	Fraction atomique x _{at} (%)	Stœchiométrie	Coefficient stœchiométrique
Mg	25,63	1-x-y	1,861
Fe	1,82	x	0,132
Ni	0,09	y	0,0067
Si		0,5	1

Tableau 2-5. Estimation de la composition des silicates

Les silicates qui composent l'olivine peuvent donc être représentés par la stœchiométrie globale (Mg_{1.861}Fe_{0.132}Ni_{0.0067})SiO₄ avec une masse molaire M_{olivine} = 145,03 g/mol.

En supposant une carbonatation complète de l'olivine, la concentration moyenne théorique en produits de la réaction est calculée avec les fractions massique et atomique en éléments correspondants (Tableau 2-6).

Produit de la carbonatation	Concentration moyenne C _{wt} (%)	Élément	Fraction massique x _{wt} (%)	Fraction atomique x _{at} (%)
		C	10,24	15,31
		O	54,85	61,56
MgCO₃	66,83	Mg	19,26	14,23
SiO₂	26,07	Si	12,17	7,79
FeCO₃	6,55	Fe	3,16	1,01
NiCO₃	0,34	Ni	0,17	0,05
Cr₂O₃	0,21	Cr	0,15	0,05

Tableau 2-6. Composition des produits de la réaction pour une carbonatation totale

Prenant en compte la masse molaire du carbonate mixte, de la silice et du dioxyde de carbone, respectivement $M_{carb} = 86,48$ g/mol, $M_{SiO_2} = 60,08$ g/mol et $M_{CO_2} = 44$ g/mol, et en supposant une conversion totale de l'olivine après la réaction de carbonatation, la décomposition totale des carbonates se traduit par une perte relative de masse TWL_{max} (Total Weight Loss) (Equation 2-4).

$$TWL_{max} = \frac{2M_{CO_2}}{2M_{carb} + M_{SiO_2}} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

i.e. égale à 37,8 % dans le cas présent.

La perte relative de masse des produits de la carbonatation pour une réaction complète TWL_{max} est également estimée à partir de la fraction massique du CO₂ ayant réagi avec l'olivine pour former les produits de la carbonatation (Tableau 2-7).

	Fraction massique Oxygène x _{wt} (%)	Fraction massique Carbone x _{wt} (%)	Fraction massique CO ₂ x _{wt} (%)
MgCO₃	38,05	9,51	34,88
SiO₂	13,89	0,00	0,00
FeCO₃	2,71	0,68	2,49
NiCO₃	0,14	0,03	0,13
Cr₂O₃	0,07	0,00	0,00
Total	-	-	37,49

Tableau 2-7. Fraction massique du CO₂ pour une carbonatation totale

2.2.3 Observations par microscopie électronique à balayage

Au LRGP, l'observation des particules par microscopie électronique à balayage MEB couplée à la microanalyse par énergie dispersive des rayons X, EDX, est conduite à l'aide d'un microscope à balayage JEOL de type JSM-6490LV.

Dans un premier temps, la morphologie des différentes catégories d'olivine a fait l'objet d'observations (Figure 2-2). Les résultats confirment tout d'abord les analyses de distribution de taille des échantillons.

L'olivine Sibelco GL30 est constituée de particules grenues de taille comprise entre 40 et 300 μm (Figure 2-2a). L'olivine broyée Sibelco GL30M se compose à la fois des particules grenues et des fines particules dont la taille est de l'ordre de 10 μm (Figure 2-2b). L'olivine Sibelco GL10 présente également une forte dispersion de taille des particules, cependant la proportion de grenues est inférieure à celle de l'olivine broyée GL30M (Figure 2-2c). L'olivine Cives, quant à elle, est essentiellement composée de particules dont la taille est de l'ordre de quelques micromètres. Les observations montrent par ailleurs, que les particules d'olivine (GL30, GL30M, GL10 et Cives) ne sont pas parfaitement sphériques (Figures 2-2 et 2-3). En effet, certaines particules sont plutôt anguleuses et de faible épaisseur. La surface des particules d'olivine permet de distinguer des zones suffisamment lisses et planes tandis que d'autres sont irrégulières et présentent des aspérités (Figure 2-3).

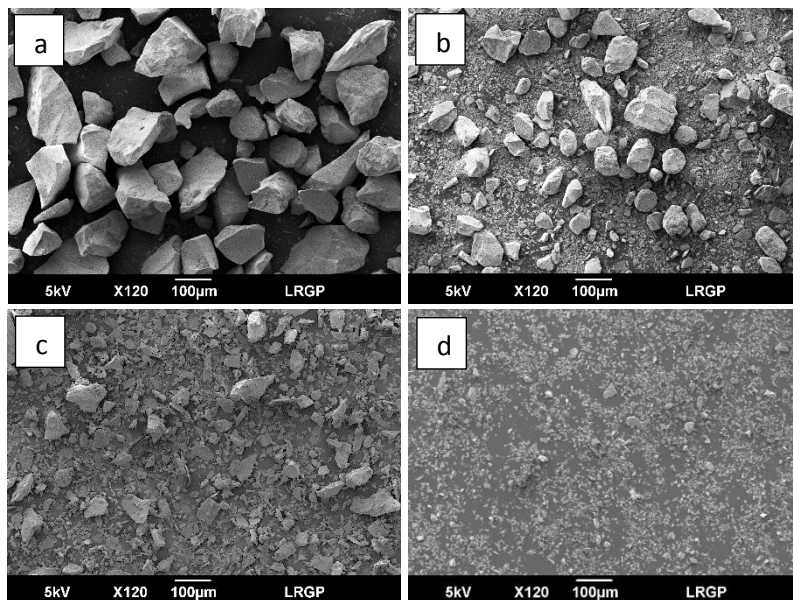


Figure 2-2. Observations MEB des particules d'olivine (grossissement x120)
a : Olivine Sibelco GL30 ; b : Olivine broyée Sibelco GL30M ; c : Olivine Sibelco GL10 ; d : Olivine Cives

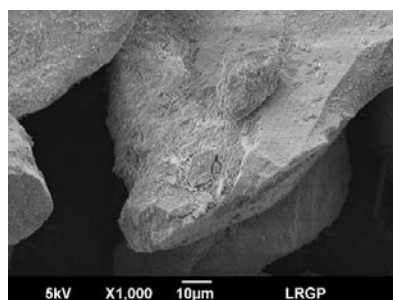


Figure 2-3. Observations MEB de particules d'olivine Sibelco GL30 (grossissement x1000)

2.2.4 Composition chimique élémentaire par analyses EDX

2.2.4.1 Composition moyenne

La composition chimique et la distribution relative des éléments dans l'olivine sont déterminées par des analyses dispersives en énergie EDX. Les résultats des échantillons d'olivine Sibelco GL30, GL30M, GL10 et d'olivine Cives sont présentés sous forme de cartographies, correspondant à des images colorées en fonction de l'élément d'intérêt (Figures 2-4 à 2-8). L'étude est focalisée sur le magnésium, le silicium, le chrome, le fer et l'aluminium. L'intensité de la couleur est proportionnelle à la concentration de l'élément. En combinant plusieurs images, il est possible de savoir quels éléments composent majoritairement une particule, du moins dans une épaisseur de 1 μm environ. Les résultats montrent que les particules sont principalement composées de silicium et de magnésium dans des proportions variables. Le fer, l'aluminium et le nickel apparaissent en faibles quantités et sont dispersés dans l'ensemble des particules. Cependant contrairement au nickel, l'aluminium et le fer peuvent aussi être concentrés dans certaines particules d'olivine. Associés au chrome, ils forment également des particules de chromite (Figure 2-7). Quelle que soit la catégorie d'olivine considérée, il n'apparaît pas de différences significatives entre les minerais (Figure 2-8). En revanche, pour l'olivine Sibelco GL30M, GL10 et Cives dont la taille des particules est inférieure à celle de l'olivine Sibelco GL30, la libération de particules plus riches en aluminium semble être favorisée par l'action du broyage.

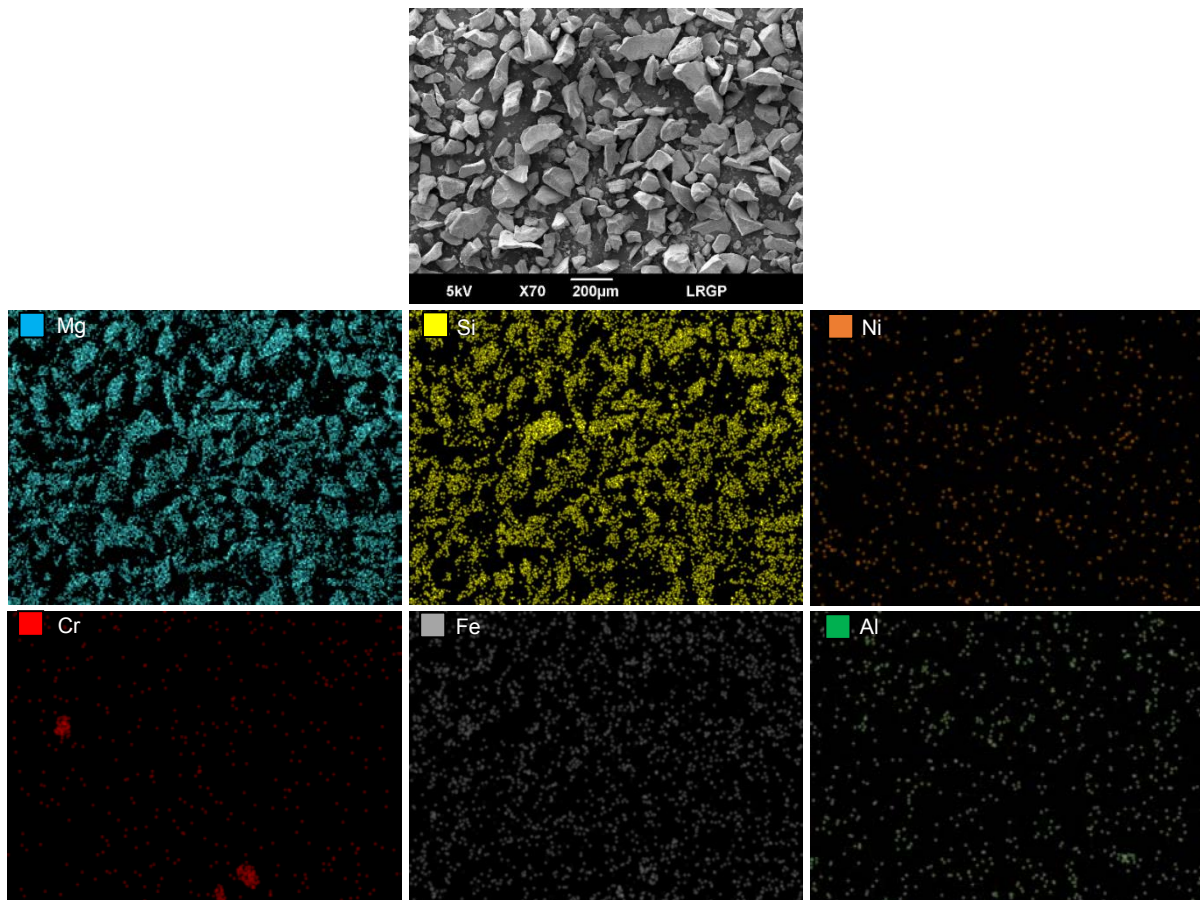


Figure 2-4. Cartographie EDX de l'olivine Sibelco GL30 (grossissement x70)

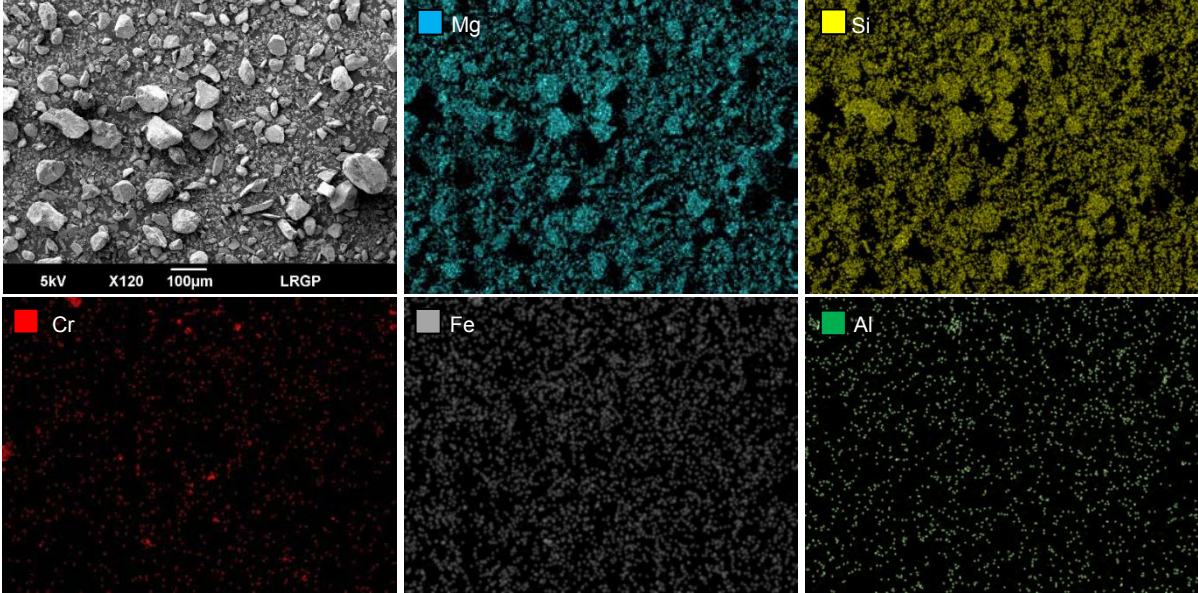


Figure 2-5. Cartographie EDX de l'olivine Sibelco GL30M (grossissement x120)

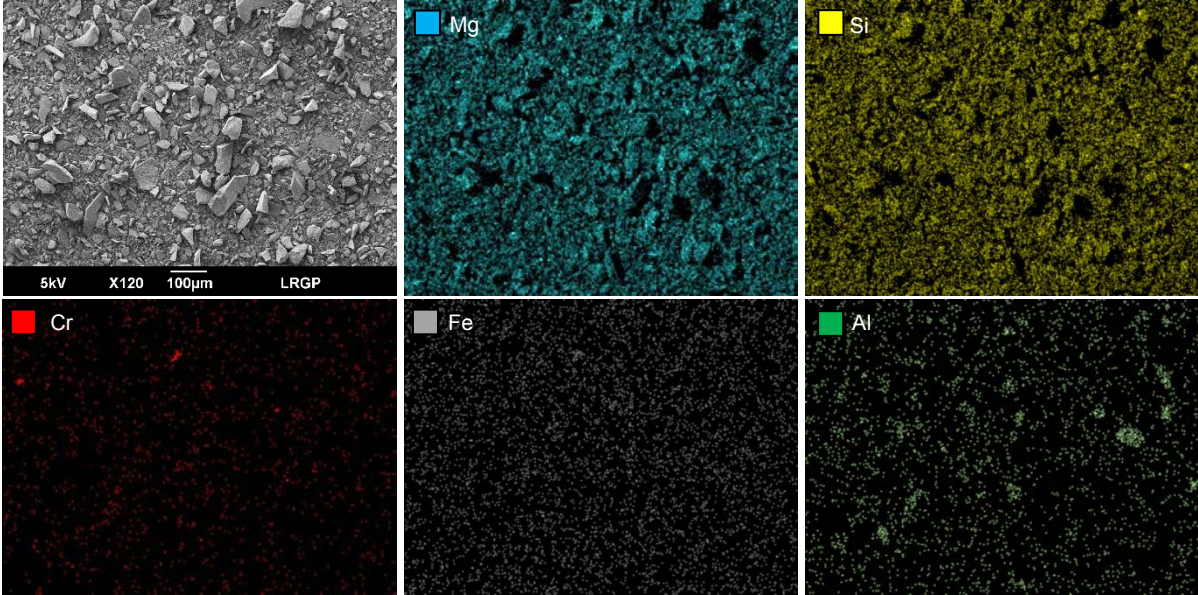


Figure 2-6. Cartographie EDX de l'olivine Sibelco GL10 (grossissement x120)

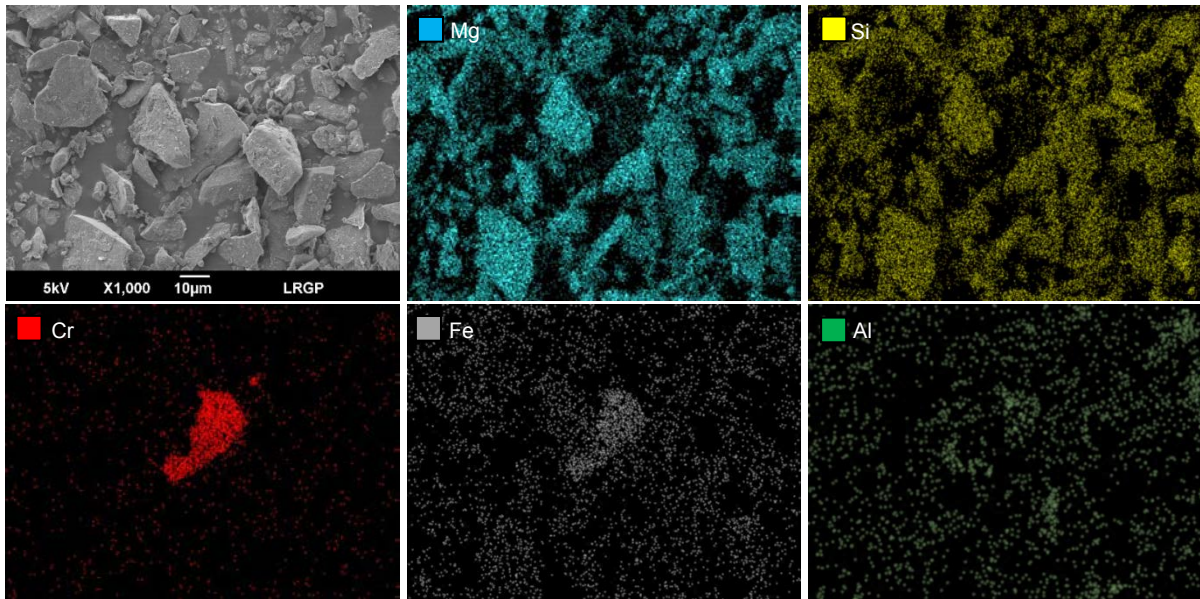


Figure 2-7. Cartographie EDX de l'olivine Sibelco GL10 (grossissement x1000)

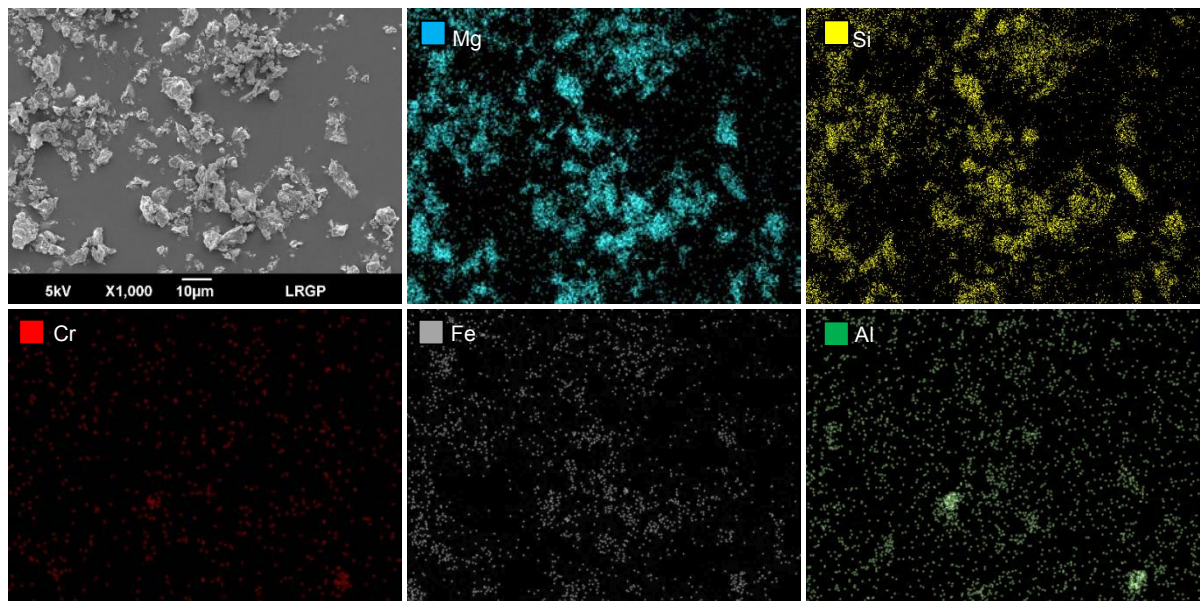


Figure 2-8. Cartographie EDX de l'olivine Cives (grossissement x1000)

La composition chimique moyenne des différents minerais observés par cartographie est obtenue par EDX (Tableau 2-8). Bien que l'origine de l'olivine diffère, la concentration relative en éléments est similaire pour les minerais Sibelco et Cives. Pour l'olivine Sibelco GL10 et l'olivine Cives qui correspondent aux granulométries les plus fines, des concentrations supérieures en aluminium et inférieures en magnésium et en fer sont observées par comparaison aux autres minerais.

Echantillon	Olivine Sibelco GL10		Olivine Sibelco GL30		Olivine Sibelco GL30M		Olivine Cives	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
O	46,62	60,60	44,73	58,12	44,71	58,20	48,11	61,12
Mg	26,35	22,30	27,84	23,80	27,38	23,45	25,94	21,69
Al	0,70	0,53	0,29	0,22	0,28	0,22	0,85	0,64
Si	21,29	15,56	21,00	15,54	21,16	15,69	20,56	14,88
Ca	0,17	0,09	0,19	0,10	0,15	0,08	0,21	0,10
Cr	0,19	0,08	0,38	0,15	0,35	0,14	0,28	0,11
Mn	0,16	0,06	0,22	0,08	0,19	0,07	0,19	0,07
Fe	4,03	1,48	4,89	1,82	5,22	1,95	3,31	1,21
Ni	0,49	0,17	0,46	0,17	0,56	0,2	0,55	0,19

Tableau 2-8. Composition chimique moyenne des différentes catégories d'olivine par analyses EDX

Les compositions chimiques des différentes olivines sont comparées aux valeurs théoriques du fournisseur estimées dans le Tableau 2-3 (Chapitre 2, partie 2.2.2). Les résultats montrent que les concentrations en éléments obtenues sont du même ordre de grandeur que les données du fournisseur (Figures 2-9). Les valeurs diffèrent principalement pour les éléments oxygène, magnésium, silicium et fer, en termes d'écart absolu. Les concentrations en aluminium, calcium, chrome, manganèse et nickel sont inférieures à 1 wt. %, comme attendu pour ces minerais (Figure 2-9b). Pour ces faibles concentrations (< 1 wt. %), les résultats EDX restent approximatifs compte tenu de l'effet de matrice.

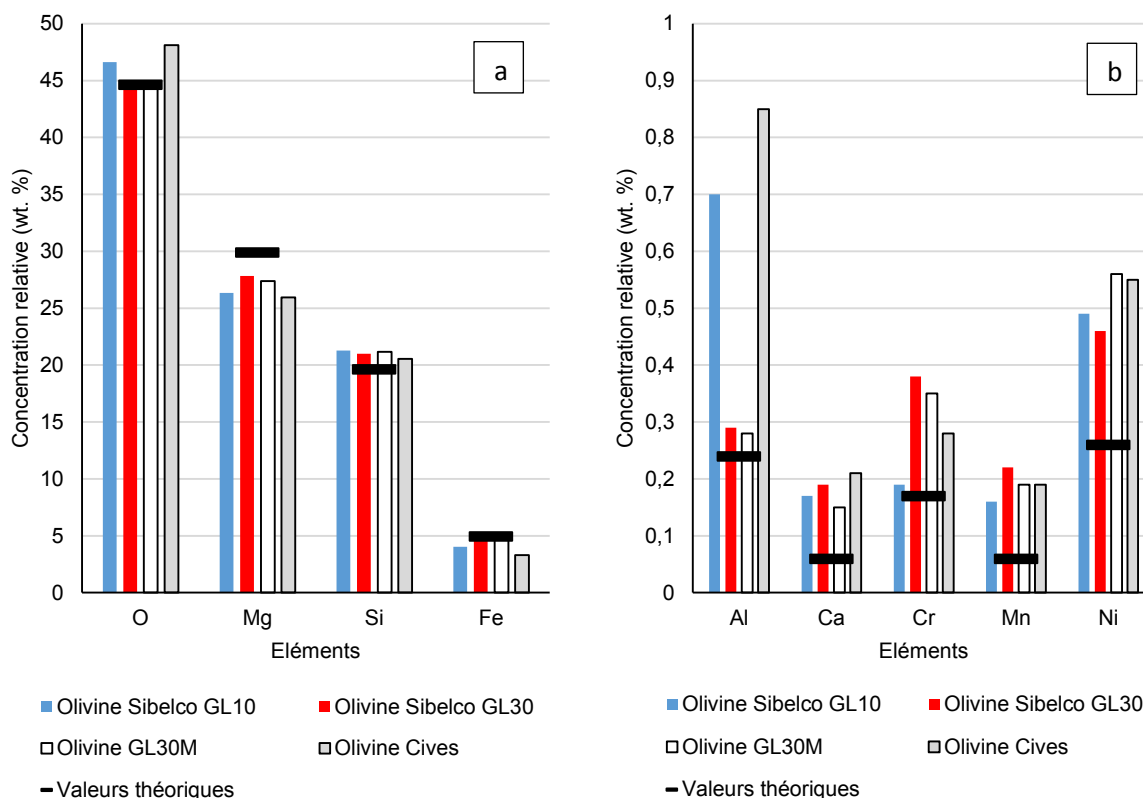


Figure 2-9. Comparaison des compositions chimiques théorique du fournisseur et expérimentale (par analyse EDX) de l'olivine Sibelco a : Oxygène, magnésium, silicium et fer ; b : Aluminium, calcium, chrome, manganèse et nickel

La concentration moyenne par élément et la dispersion des valeurs sont ensuite estimées en considérant l'ensemble des minerais étudiés (Figure 2-10). Quels que soit les éléments considérés, les résultats montrent un écart absolu maximum de $\pm 2\%$ observé pour l'oxygène. Un écart relatif important de 60 et 37 % est observé respectivement pour l'aluminium et le chrome. Cette variation s'explique par leur faible teneur dans l'olivine et leur possible concentration dans certaines particules comme la chromite.

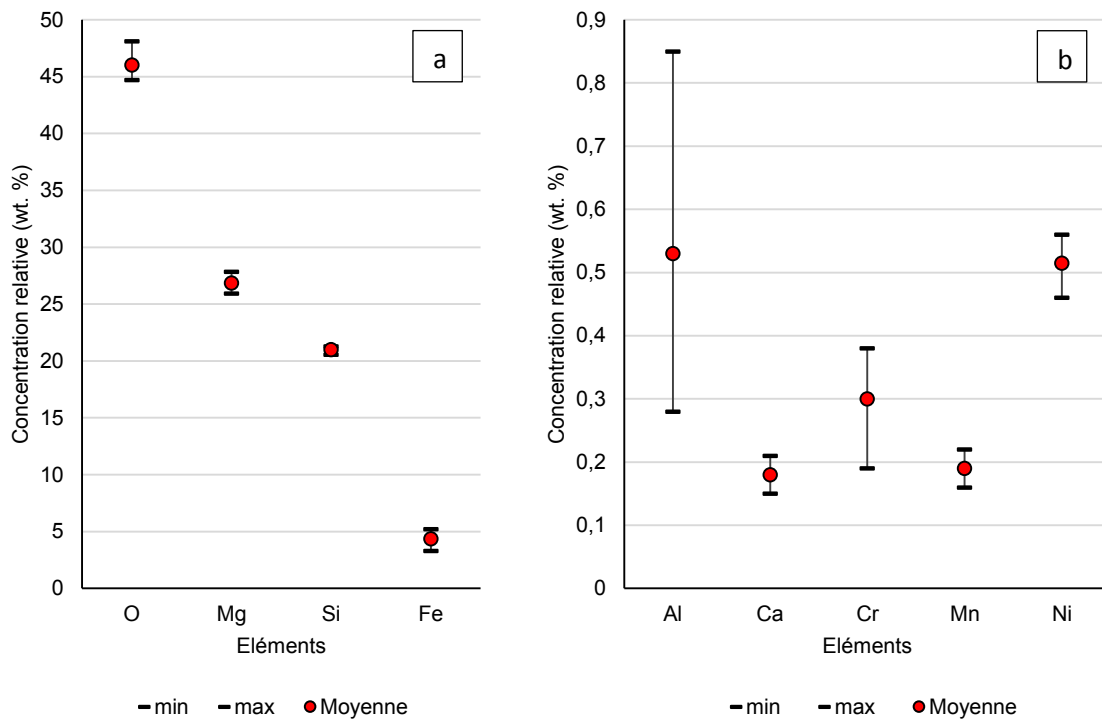


Figure 2-10. Composition chimique moyenne de l'olivine par analyses EDX
a : Eléments oxygène, magnésium, silicium et fer ; b : Eléments aluminium, calcium, chrome, manganèse et nickel

A l'ICSM, l'observation des particules par microscopie électronique à balayage MEB a été réalisée à l'aide d'un microscope Quanta 200F (FEI). Les résultats des échantillons d'olivine Sibelco GL30, d'olivine broyée Sibelco GL30M et d'olivine Cives sont présentés sous forme de cartographies EDX (Figures 2-11, 2-12 et 2-13), (Bangoy et Meyer, 2014). L'étude s'est focalisée sur le magnésium et le silicium, tandis que l'aluminium, le chrome, le fer et le nickel ne sont pas présentés en raison de leur plus faible concentration. Les résultats montrent que les teneurs en silicium et en magnésium varient dans les différentes particules d'un même minerai. L'olivine Cives met en évidence la présence de zones riches en silicium et d'autres zones riches en magnésium au sein d'une même particule. De plus, l'alternance d'une couche de silicium et de magnésium apparaît en surface des particules les plus grosses.

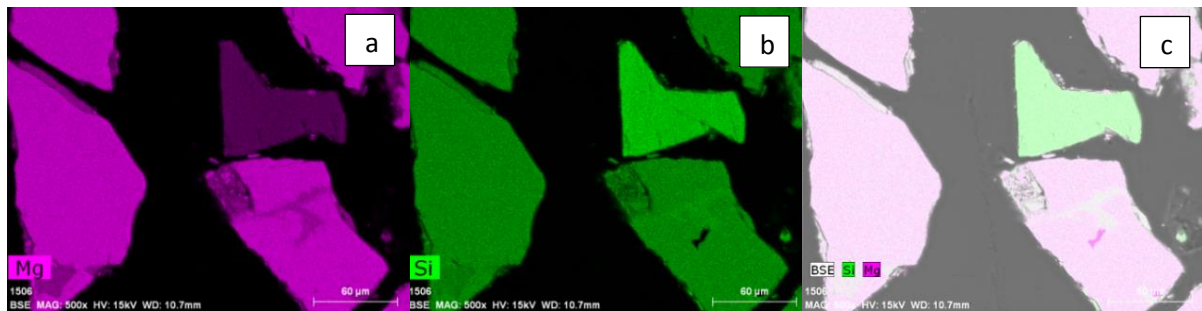


Figure 2-11. Cartographie EDX d'olivine Sibelco GL30
a : Magnésium ; b : Silicium ; c : Superposition des éléments magnésium et silicium

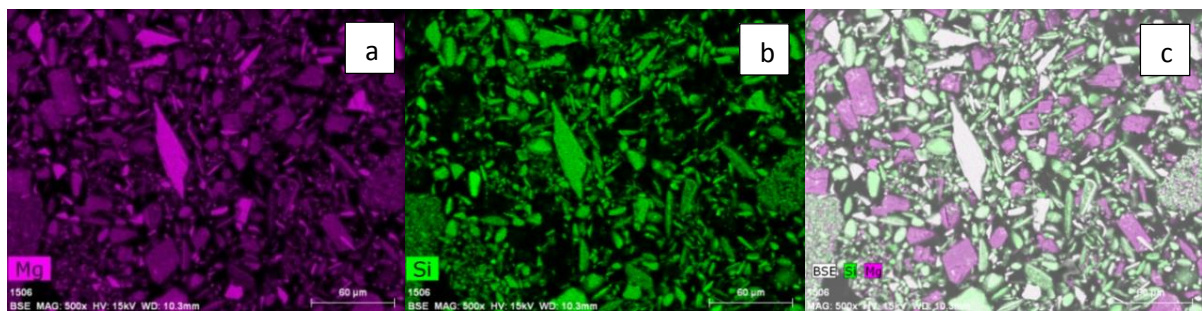


Figure 2-12. Cartographie EDX d'olivine broyée Sibelco GL30M
a : Magnésium ; b : Silicium ; c : Superposition des éléments magnésium et silicium

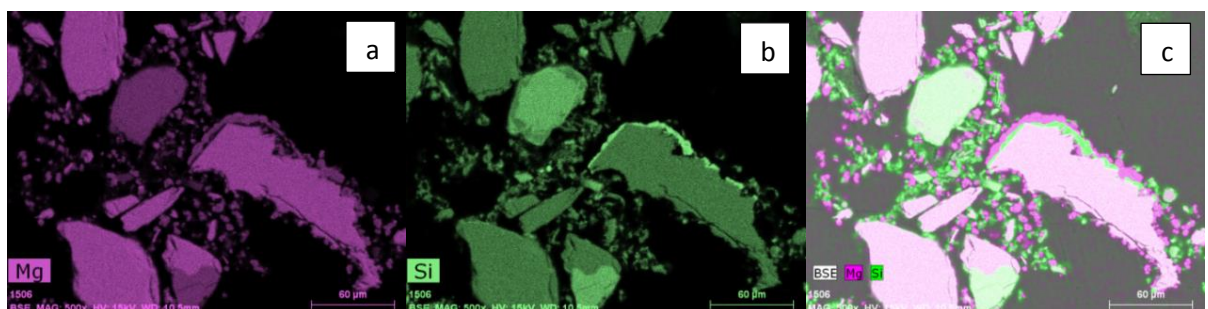


Figure 2-13. Cartographie EDX d'olivine Cives
a : Magnésium ; b : Silicium ; c : Superposition des éléments magnésium et silicium

2.2.4.2 Particules ciblées

La composition chimique par analyses EDX a également été étudiée pour des particules ciblées. Contrairement aux résultats précédents obtenus pour un ensemble de particules, les spectres suivants ont été réalisés sur une particule bien déterminée (Tableaux 2-9 et 2-10). Les résultats EDX sont comparés aux valeurs du fournisseur (Figures 2-14). En dépit d'une certaine fluctuation de la concentration en éléments pour les différentes particules étudiées, les résultats obtenus restent globalement du même ordre de grandeur que les valeurs théoriques. La particule 4 se distingue avec une teneur en magnésium inférieure aux données du fournisseur et des concentrations en fer, aluminium, calcium, chrome, manganèse et nickel supérieures aux autres particules.

Des particules de chromite sont également identifiées dans les différents minerais comme le montre la particule 7. Dans la chromite, les teneurs en chrome et en fer sont largement supérieures aux valeurs

théoriques avec un rapport Cr/Fe de 1,73, sans présence notable de manganèse. Les résultats EDX révèlent la présence d'aluminium qui se substitue au chrome. En effet, la concentration en aluminium dans les particules de chromite est de 1,52 wt. % ce qui est supérieur à la concentration moyenne théorique et expérimentale en aluminium dans l'olivine, respectivement de 0,24 et 0,53 wt. %. La chromite observée contient également des traces de silicium et de magnésium avec des concentrations de l'ordre de 5,25 % et 10,95 %, respectivement. Les résultats des cartographies EDX confirment la présence de zones plus ou moins riches en silicium et en magnésium qui se substituent aux éléments chrome et fer dans les particules de chromite (Figure 2-15).

Particule (wt. %)	P1 (GL30)	P2 (GL30)	P3 (GL30)	P4 (GL30M)	P5 (GL30M)	P6 (GL30M)	P7 (GL30)
O	45,25	35,23	41,34	35,58	39,25	34,88	32,17
Mg	29,63	32,80	30,55	23,72	31,36	32,36	10,95
Al	0,19	0,15	0,22	0,84	0,16	0,14	1,52
Si	21,19	25,30	22,19	23,98	22,98	25,10	5,25
Ca	0,04	0,10	0,07	0,33	0,09	0,11	0,11
Cr	0,07	0,14	0,11	0,55	0,16	0,19	31,47
Mn	0,08	0,16	0,12	0,59	0,17	0,21	0
Fe	3,35	5,76	5,10	13,06	5,35	6,46	18,15
Ni	0,20	0,36	0,30	1,35	0,48	0,55	0,38

Tableau 2-9. Composition chimique moyenne des particules d'olivine (% massique)

Particule (at. %)	P1 (GL30)	P2 (GL30)	P3 (GL30)	P4 (GL30M)	P5 (GL30M)	P6 (GL30M)	P7 (GL30)
O	58,26	48,13	54,50	50,88	52,42	47,96	55,18
Mg	24,88	29,49	26,51	22,32	27,56	29,29	12,36
Al	0,14	0,12	0,17	0,71	0,13	0,11	1,54
Si	15,34	19,69	16,66	19,54	17,49	19,66	5,13
Ca	0,02	0,05	0,04	0,19	0,05	0,06	0,07
Cr	0,03	0,06	0,04	0,24	0,07	0,08	16,86
Mn	0,03	0,06	0,05	0,25	0,07	0,08	0
Fe	1,23	2,25	1,92	5,34	2,05	2,56	8,93
Ni	0,07	0,15	0,11	0,53	0,16	0,20	0,18

Tableau 2-10. Composition chimique moyenne des particules d'olivine (% atomique)

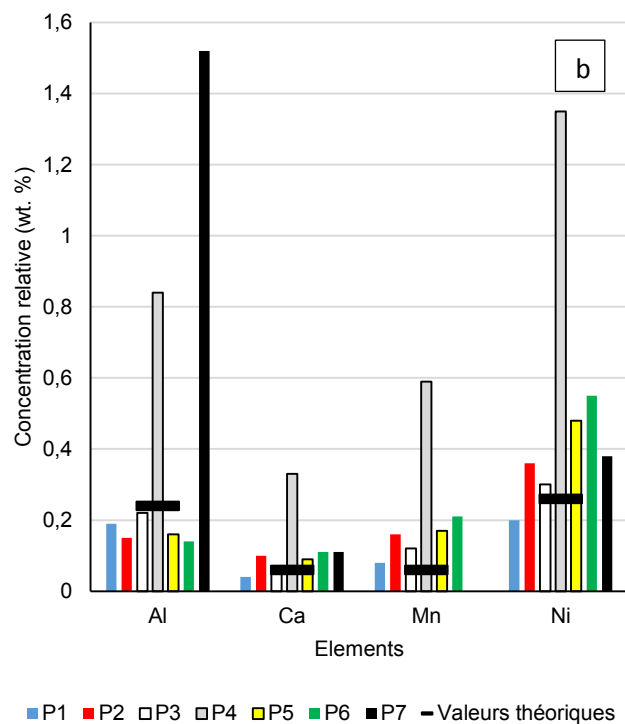
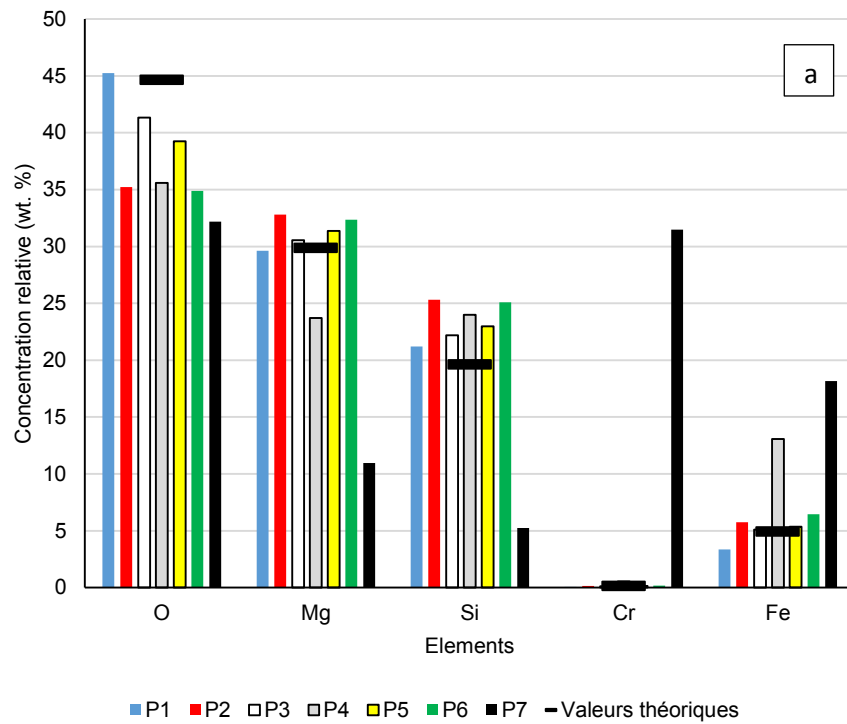


Figure 2-14. Comparaison des compositions chimiques théorique du fournisseur et expérimentale (par analyse EDX) des particules ciblées d'olivine
 a : Oxygène, magnésium, silicium, chrome et fer ; b : Aluminium, calcium, manganèse et nickel

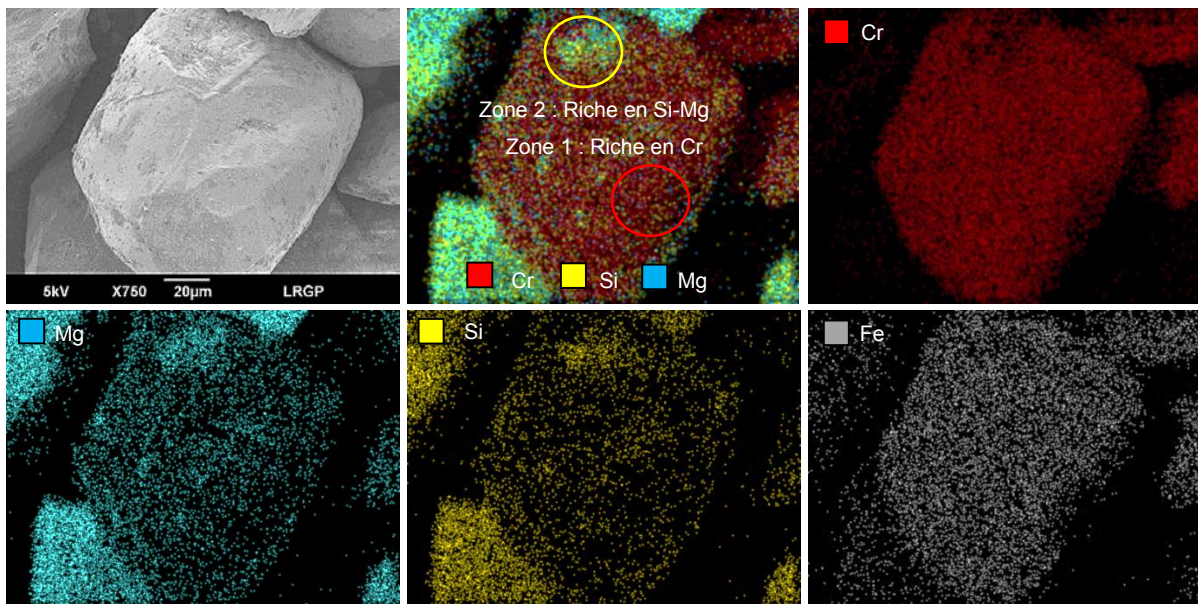


Figure 2-15. Cartographie EDX des particules de chromite dans l'olivine Sibelco GL30 (Particule 7)

2.2.5 Composition des phases cristallines par analyses DRX

Les essais de diffraction des rayons X de poudre ont été réalisés par trois organismes sur les particules d'olivine afin d'identifier les phases cristallines : l'Institut Jean Lamour (CNRS), l'ICSM (CEA-CNRS) et l'entreprise Innovation Concepts B.V.. Pour l'olivine Sibelco GL30, les résultats obtenus par l'Institut Jean Lamour montrent la présence majoritaire de forstérite $Mg_{1,636}Fe_{0,364}(SiO_4)$, tandis que la silice SiO_2 , la chromite $Mg_{0,131}Cr_2Fe_{0,869}O_4$ et la chrysotile $Mg_3(Si_{2-x}O_5)(OH)_{4-4x}$, une forme hydratée de silicate, sont observées dans des proportions inférieures. A l'ICSM, les résultats obtenus pour les différents types d'olivine Sibelco (GL30, GL30M) et Cives confirment la présence majoritaire de forstérite $Mg_{1,83}Fe_{0,17}(SiO_4)$ et $Mg_{1,808}Fe_{0,192}(SiO_4)$ pouvant inclure des traces de nickel $Mg_{1,838}Fe_{0,156}Ni_{0,006}(SiO_4)$. La composition de cette phase diffère légèrement des résultats précédents de par la teneur en fer et en nickel. De plus, de la magnétite Fe_3O_4 et de la trattnerite $(Fe,Mg)_2(Mg,Fe)_3Si_{12}O_{30}$ qui correspond à une forme de silicate, sont détectées en faibles quantités. Les résultats sont synthétisés dans le tableau 2-11.

	Composition
Forstérite	$Mg_{1,636}Fe_{0,364}(SiO_4)$
	$Mg_{1,83}Fe_{0,17}(SiO_4)$
	$Mg_{1,808}Fe_{0,192}(SiO_4)$
	$Mg_{1,838}Fe_{0,156}Ni_{0,006}(SiO_4)$
Silice	SiO_2
Chromite	$Cr_2O_3, Mg_{0,131}Fe_{0,869}O$
Chrysotile	$Mg_3(Si_{2-x}O_5)(OH)_{4-4x}$
Magnétite	Fe_3O_4
Trattnerite	$(Fe,Mg)_2(Mg,Fe)_3Si_{12}O_{30}$

Tableau 2-11. Composition de l'olivine par analyse DRX

Les résultats des analyses DRX menées par l'entreprise Innovation Concepts B.V. sont synthétisés (Tableau 2-12) et incluent la fraction massique de chacune des phases identifiées. La forstérite apparaît

comme composé majoritaire avec une concentration de 84,5 wt. %. L'existence de silicates hydratés et de fayalite est observée à des concentrations de 8,4 et 2,5 wt. % respectivement. Les résultats permettent également d'identifier la présence de carbonate, de chromite, de silice, d'oxyde et hydroxyde de magnésium, pour des concentrations inférieures ou de l'ordre de 1 wt. %.

	Composition	Fraction massique (wt. %)
Forstérite	Mg ₂ SiO ₄	84,5
Fayalite	Fe ₂ SiO ₄	2,5
Silicates hydratés		8,4
Carbonates	CO ₃ ²⁻	1,2
Oxyde et hydroxyde de magnésium	MgO, Mg(OH) ₂	0,8
Chromite	FeCr ₂ O ₄	1,1
Quartz	SiO ₂	0,2

Tableau 2-12. Résultats DRX de l'olivine Sibelco GL30 par Innovation Concepts B.V. (KU Leuven, Belgique)

2.2.6 Surface spécifique BET

L'analyse de la surface spécifique permet de déterminer la surface réactive de l'échantillon. La théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET), qui consiste à établir l'isotherme d'adsorption d'azote, est choisie pour accéder aux résultats ; la quantité de gaz adsorbée mesurée par variation de pression est liée à la surface spécifique de l'échantillon par unité de masse. Les analyses conduites avec l'appareil Tristar II Plus (Micromeritics) ont permis d'obtenir les surfaces BET représentées en fonction de l'origine du minerai et de la taille des particules (Tableau 2-13). La surface BET de l'olivine Sibelco est inférieure à celle de l'olivine Cives, respectivement inférieure à 4 m²/g et supérieure à 10 m²/g. Les résultats montrent que la surface BET diminue avec la taille des particules. Une surface BET de 1,18 et 3,76 m²/g est obtenue respectivement pour l'olivine Sibelco GL30, dont la taille médiane des particules est de 121,2 µm, et l'olivine GL10 dont la taille est de l'ordre de 13,8 µm.

Minerai	Surface BET (g/m ²)	Taille médiane des particules d _v (0,5) (µm)
Olivine Sibelco GL30	1,18	121,2
Olivine broyée Sibelco GL30M	1,65	25,5
Olivine Sibelco GL10	3,76	13,8
Olivine Cives	12,7	3,8

Tableau 2-13. Surface spécifique BET des différentes catégories d'olivine

2.3 Matériels et méthodes

2.3.1 Réacteur GPV (Gravity Pressurized Vessel)

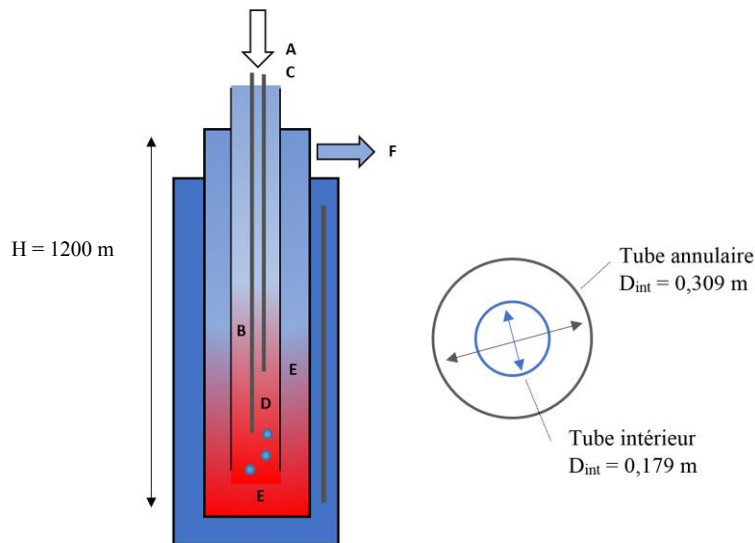
Le réacteur GPV est un autoclave adapté aux applications industrielles, spécialement conçu pour les procédés en phase aqueuse (en particulier les suspensions) et envisageable pour la carbonatation. Le réacteur se compose d'un long tube vertical (1200 m) profondément ancré dans le sol qui utilise la gravité et la profondeur du sol comme source de chaleur et de pression

Les premiers brevets de la technique GPV datent de 1981 par McGrew J.L. (US4281383), puis des réacteurs sont développés aux Etats Unis et aux Pays-Bas. L'entreprise Innovation Concepts B.V., partenaire du projet Valorco et chargée des essais de carbonatation, a été impliquée dans la conception et l'exploitation du réacteur GPV Vertech, à Apeldoorn aux Pays-Bas. Construit en 1992 en dimension réelle et ayant opéré pendant 10 ans, ce réacteur a été mis en œuvre pour l'oxydation des boues par voie humide. Pour cette application, la capacité du GPV a permis de traiter 100 m³/h de suspension pour une température moyenne de 280 °C et une pression maximale de 100 bar.

Il existe plusieurs types d'applications pour les réacteurs GPV : la production d'énergie, la neutralisation de déchets chimiques ou la carbonatation des minerais naturels et des résidus industriels. Dans le cadre de la carbonatation de l'olivine, le réacteur GPV assure un flux constant des trois phases présentes (particules solides, CO₂, phase liquide avec présence d'additifs), sans turbulence intense locale contrairement à un réacteur agité, ce qui suppose une précipitation des carbonates plus régulière après la dissolution des silicates. Cependant, la conception du réacteur présente différentes limites et nécessite de travailler en milieu aqueux.

Le processus de carbonatation envisagé par l'entreprise Innovation Concepts B.V. dans le réacteur GPV est présenté en Figure 2-16. Le mélange des particules solides et de la phase liquide s'opère en amont du réacteur. La suspension est ensuite introduite dans le tube intérieur du réacteur par pompage puis descend par gravité. Plusieurs positions d'injection de gaz favorisent le mélange des trois phases. La pression et la température augmentent à mesure que la suspension descend pour atteindre des conditions favorables à la carbonatation dans le fond du dispositif. De plus, la chaleur produite par la réaction exothermique augmente également la température de la suspension. L'extrémité inférieure du tube intérieur est ouverte, de sorte que la suspension s'écoule ensuite dans le tube annulaire central et progresse vers le haut. Le tube externe permet le refroidissement du dispositif pour un contrôle de la température et l'obtention de produits suivant des conditions fixées.

Cependant, pour étudier le processus de carbonatation et l'influence des conditions opératoires sur le rendement de la réaction et les caractéristiques physicochimiques des produits, la carbonatation de l'olivine est mise en œuvre dans un réacteur pilote (Chapitre 2, partie 2.3.2).



A : Ajout d'olivine en suspension ; **B** : Descente de la suspension dans le tube intérieur ; **C** : Injection de CO₂ selon plusieurs niveaux; **D** : Descente du gaz dans le tube intérieur ; **E** : Remontée de la suspension dans la section annulaire ; **F** : Récupération des produits de la carbonatation en suspension

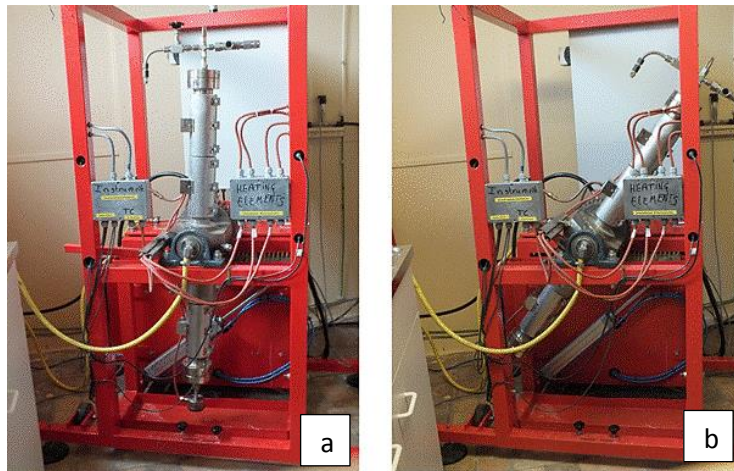
Figure 2-16. Réacteur GPV (Gravity Pressurized Vessel) développé par l'entreprise Innovation Concepts B.V.

2.3.2 Dispositif expérimental pilote

2.3.2.1 Réacteur batch à bascule

L'équipement mis au point pour les essais de carbonatation de l'olivine à échelle laboratoire correspond à un autoclave à bascule qui travaille à pression constante (maximum = 120 bar) et fonctionne en discontinu. Développé par l'entreprise Innovation Concepts B.V. à l'origine d'un brevet déposé pour le réacteur GPV (NL 2004851), le système à bascule étudié se base sur les conditions expérimentales du GPV.

L'autoclave à bascule est constitué d'un tube métallique en Hastelloy de 1 mètre de long et de diamètre intérieur 47 mm (Figure 2-17). Il est muni de tuyaux d'entrée et de sortie, équipés de sondes de pression et de température. Le CO₂ est injecté pendant le processus de carbonatation à travers un tube haute pression muni d'un joint rotatif spécial. Des éléments électriques de chauffage entourent l'autoclave et permettent d'atteindre une température de 250 °C. Après un essai de carbonatation, le refroidissement peut être réalisé par une chemise refroidie à l'eau. Un système d'acquisition et de transmission de données permet de contrôler les différentes variables (température, pression, temps de réaction, contrôle des éléments chauffants). L'autoclave est fixé à la plate-forme au niveau du centre de son axe transversal. Habituellement en position verticale (Figure 2-17a), le réacteur est régulièrement soumis à une rotation de 180 ° autour de l'axe de fixation horizontal, pour permettre la circulation de la suspension et garantir l'agitation (Figure 2-17b). La fréquence de la rotation de 180 ° est estimée en fonction de la vitesse terminale de chute des particules. Elle est fixée à 1/7 Hz de sorte que dès que les solides sédimentent au fond du réacteur, le tube tourne à nouveau. Ce protocole permet de reproduire le fonctionnement du réacteur GPV.



*Figure 2-17. Autoclave à bascule développé par l'entreprise Innovation Concepts B.V.
a : position verticale ; b : position inclinée lors des rotations répétées*

2.3.2.2 Protocole opératoire

La section supérieure de l'autoclave est tout d'abord ouverte pour l'ajout d'eau, des particules d'olivine et des additifs. Elle est ensuite fermée pour démarrer le processus. Afin de vérifier l'étanchéité de l'équipement, 10 bar de CO₂ sont préliminairement injectés. Le temps entre les basculements est programmé pour une période fixée à 7 secondes. La période de chauffage est également programmable avec une référence standard de 25 minutes. Afin d'effectuer une bonne comparaison entre les différents essais, le temps de réaction considéré débute après que la température programmée soit atteinte et que le CO₂ soit injecté à la pression voulue. La pression et la température maximales du système pouvant être obtenues sont respectivement de 120 bar et de 250 °C. Pour compenser continuellement le CO₂ ayant réagi et maintenir une pression constante, la bouteille de gaz de CO₂ reste connectée à l'autoclave au cours des tests de carbonatation. A la fin de l'essai de carbonatation, le chauffage s'arrête et le système est refroidi pendant 20 minutes avec la circulation d'eau dans la chemise de refroidissement jusqu'à atteindre 40 °C. La pression est ensuite libérée en ouvrant une vanne raccordée au réacteur et le CO₂ non réagi est libéré. La partie supérieure de l'autoclave est finalement ouverte pour collecter les produits en suspension, par le basculement de l'autoclave. La phase liquide est utilisée partiellement à plusieurs reprises pour nettoyer le réacteur et collecter l'ensemble des particules. Les phases liquide et solide sont séparées par décantation. Cependant, les procédés de filtration sont également envisageables et permettraient une amélioration de l'efficacité de la séparation. Les produits solides obtenus sont séchés dans une étuve à 110 °C avant d'être analysés.

2.3.2.3 Conditions standard de réaction

La composition de la solution aqueuse définie pour des conditions standard de carbonatation dérive de celles rapportées dans des recherches antérieures. Elle est composée de bicarbonate de sodium (0,64 M), d'acide oxalique (0,5 M) et d'acide ascorbique (0,01 M). Le bicarbonate de sodium permet d'augmenter l'activité du CO₂ et des ions tandis que les acides organiques sont connus pour améliorer la dissolution de l'olivine, en particulier par leurs propriétés complexantes (Olsen et Rimstidt, 2008 ; Krevor et Lackner, 2009). Des essais ont aussi été effectués pour différentes concentrations de bicarbonate de sodium afin d'étudier l'effet de l'activité du CO₂ sur la réaction de carbonatation.

La phase liquide a un volume défini à 1200 cm³ et la quantité de solide est fixée à 400 g, ce qui correspond à un titre massique en solide de 25 %. Le solide de référence correspond à l'olivine Sibelco GL30. Après la fermeture de l'autoclave et l'injection de CO₂ à 10 bar, le réacteur est chauffé à 175 °C. La pression dans l'autoclave est ensuite augmentée à 100 bar et maintenue constante pendant 90 minutes de réaction.

2.3.3 Comparaison entre le réacteur GPV et le dispositif à bascule

Initialement confiée à l'entreprise Innovation Concepts B.V., la réaction de carbonatation est étudiée dans un dispositif à bascule, développé en vue de reproduire les conditions du réacteur GPV. Ces deux réacteurs présentent des similitudes mais aussi des différences. La vitesse du milieu triphasique est du même ordre de grandeur, 0,5 m/s. Les dimensions sont également respectées avec un faible diamètre et une longueur importante. Cependant la gestion de la turbulence est différente. Le réacteur GPV présente un écoulement nettement turbulent compte tenu des dimensions des tuyaux. En revanche, pour l'autoclave à bascule, le nombre de Reynolds est 10 fois plus faible. De plus, l'oscillation du système engendre une turbulence transitoire du milieu toutes les 7 secondes. Par ailleurs, l'entreprise Innovation Concepts B.V a également développé une maquette froide de 2 m de long pour étudier l'écoulement du GPV mais les résultats n'ont pas été communiqués à ce jour.

2.4 Conclusions

Les résultats de caractérisation des différents minerais étudiés montrent une légère influence de l'origine de l'olivine sur la composition chimique des particules. En revanche, les minerais diffèrent principalement suivant la granulométrie des particules dont la taille varie dans un intervalle 1-300 µm. L'olivine Sibelco GL30 présente une taille médiane $d_v(0,5)$ de 121,2 µm pour une distribution comprise entre 70 et 300 µm. L'intérêt de ce minerai est qu'il nécessite moins de broyage ce qui permet de réduire les coûts de production.

La caractérisation chimique des particules d'olivine confirme la présence majoritaire de silicates de magnésium Mg₂SiO₄ (forstérite), et de silicate de fer Fe₂SiO₄ (fayalite) dans des proportions inférieures. Les particules d'olivine analysée correspondent en partie à des silicates mixtes, à la fois composés de magnésium et de fer. De plus, le nickel également présent sous forme de traces dans l'olivine, est inclus dans la matrice de silicate et se substitue au magnésium. Dans ce cas, la structure des particules peut favoriser la coprécipitation des produits de la carbonatation (MgCO₃, FeCO₃ et NiCO₃) et nuire à leur purification. Le chrome est présent sous forme de chromite, idéalement de la forme Cr₂O₃-FeO où peuvent se substituer aluminium, magnésium et silicium. Il est supposé que ces particules ne réagissent pas au cours de la carbonatation.

Le protocole opératoire de carbonatation est défini pour des conditions standard de réaction avec l'ajout d'olivine Sibelco GL30 ($P_{CO_2} = 100$ bar, titre massique S/L = 25 wt. %, température = 175 °C, durée = 90 min, additifs : NaHCO₃ = 0,64 M + acides oxalique et ascorbique).

Dans le chapitre suivant, on s'intéresse à la caractérisation des produits de la carbonatation obtenus dans le réacteur batch à bascule, en fonction des conditions opératoires de la réaction.

CHAPITRE 3

CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE EN VOIE AQUEUSE

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE EN VOIE AQUEUSE

3.1	INTRODUCTION	73
3.2	CARACTERISATION DE LA PHASE LIQUIDE PAR ANALYSES ICP-MS	74
3.3	CARACTERISATION DE L'ENSEMBLE DES PARTICULES SOLIDES ET INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES	75
	3.3.1 <i>Taux de carbonatation par analyses thermogravimétriques</i>	75
	3.3.1.1 Influence du temps de la réaction	76
	3.3.1.2 Influence des conditions opératoires de carbonatation	76
	3.3.2 <i>Distribution de taille des produits de la carbonatation et influence de la granulométrie du minerai</i>	77
	3.3.3 <i>Caractérisation physicochimique par microscopie électronique à balayage et analyses EDX</i> 78	
	3.3.3.1 Produits de la carbonatation dans les conditions standard de réaction	78
	3.3.3.2 Influence du type de minerai	86
	3.3.3.3 Influence de la présence d'additif NaHCO ₃	91
	3.3.4 <i>Composition chimique des phases cristallines par analyses DRX</i>	92
3.4	CARACTERISATION DE LA FRACTION DE FINES PARTICULES SOLIDES	93
	3.4.1 <i>Influence des conditions opératoires sur le taux de carbonatation, la surface spécifique et la granulométrie des particules</i>	93
	3.4.1.1 Temps de la réaction	94
	3.4.1.2 Titre massique en solide	96
	3.4.1.3 Température de carbonatation	97
	3.4.1.4 Additifs en solution	98
	3.4.2 <i>Dissolution des produits de la carbonatation par attaque acide</i>	101
	3.4.2.1 Protocole opératoire et résultats des analyses ICP-MS	101
	3.4.2.2 Observations des particules par microscopie électronique à balayage	104
	3.4.2.3 Influence de l'acide et de sa concentration	104
3.5	CONCLUSIONS	107

LISTE DES FIGURES

FIGURE 3-1. CONCENTRATION EN CHROME, FER, MAGNESIUM, SILICIUM ET NICKEL DANS LA PHASE LIQUIDE PAR ANALYSES ICP-MS.....	74
FIGURE 3-2. PERTE DE MASSE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION PAR ANALYSES THERMOGRAVIMETRIQUES	75
FIGURE 3-3. TAUX DE CARBONATATION EN FONCTION DU TEMPS DE LA REACTION	76
FIGURE 3-4. TAUX DE CARBONATATION EN FONCTION DE LA TAILLE MEDIANE DES PARTICULES D'OLIVINE.....	77
FIGURE 3-5. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES DES PRODUITS DE LA CARBONATATION SUIVANT LE MINERAI UTILISE, PAR GRANULOMETRIE LASER.....	78
FIGURE 3-6. PARTICULES OBTENUES APRES CARBONATATION A : ENSEMBLE DE PARTICULES ; B : PRODUITS DE LA CARBONATATION ; C : COUCHE DE PASSIVATION EN SURFACE DE L'OLIVINE RESIDUELLE	78
FIGURE 3-7. CARTOGRAPHIE EDX DES PARTICULES DE SILICE OBTENUES PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION (PARTICULE 1).....	80
FIGURE 3-8. CARTOGRAPHIE EDX DES PARTICULES DE SILICE OBTENUES PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION (PARTICULE 2).....	80
FIGURE 3-9. CARTOGRAPHIE EDX DES CARBONATES DE MAGNESIUM OBTENUS PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION (PARTICULE 3)..	81
FIGURE 3-10. CARTOGRAPHIE EDX DES PRODUITS MIXTES OBTENUS PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION (PARTICULE 4).....	81
FIGURE 3-11. CARTOGRAPHIE EDX DES PARTICULES D'OLIVINE RESIDUELLE CONTENUES DANS LES PRODUITS DE LA CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION (PARTICULE 5).....	82
FIGURE 3-12. CARTOGRAPHIE EDX DES PARTICULES D'OLIVINE RESIDUELLE CONTENUES DANS LES PRODUITS DE LA CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION (PARTICULE 6).....	82
FIGURE 3-13. CARTOGRAPHIE EDX DES PARTICULES D'OLIVINE RESIDUELLE CONTENUES DANS LES PRODUITS DE LA CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION (PARTICULE 7).....	83
FIGURE 3-14. COMPARAISON DE LA COMPOSITION CHIMIQUE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE (PAR ANALYSES EDX) DES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION D'OLIVINE SIBELCO GL30 A : CARBONE, OXYGENE, MAGNESIUM, SILICIUM ET FER ; B : ALUMINIUM, CALCIUM, CHROME, MANGANESE, NICKEL.....	84
FIGURE 3-15. PARTICULES DE CHROMITE.....	85
FIGURE 3-16. COMPARAISON DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PARTICULES DE CHROMITE AVANT ET APRES CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 (PAR ANALYSES EDX)	86
FIGURE 3-17. PRODUITS DE LA CARBONATATION D'OLIVINE SIBELCO GL30 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION.....	87
FIGURE 3-18. PRODUITS DE LA CARBONATATION D'OLIVINE SIBELCO GL10 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION.....	87
FIGURE 3-19. PRODUITS DE LA CARBONATATION D'OLIVINE CIVES DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION	87
FIGURE 3-20. CARTOGRAPHIE EDX DES PRODUITS DE LA CARBONATATION D'OLIVINE SIBELCO GL30 DANS LES CONDITIONS STANDARD DE REACTION.....	88
FIGURE 3-21. CARTOGRAPHIE EDX DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DE L'OLIVINE CIVES.....	89

FIGURE 3-22. COMPARAISON DE LA COMPOSITION CHIMIQUE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE (PAR ANALYSES EDX) DES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION EN FONCTION DU MINERAL ET DES CONDITIONS OPERATOIRES DE REACTION	90
FIGURE 3-23. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DE L'ENSEMBLE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION PAR ANALYSES EDX A : OXYGENE, MAGNESIUM, SILICIUM ; B : ALUMINIUM, CALCIUM, CHROME, MANGANESE, FER, NICKEL	90
FIGURE 3-24. PRODUITS DE LA CARBONATATION D'OLIVINE SIBELCO GL30 SANS ADDITIF ($\text{NaHCO}_3 = 0\text{M}$)	91
FIGURE 3-25. CARTOGRAPHIE EDX DES CARBONATES DE MAGNESIUM OBTENUS PAS CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 SANS ADDITIF ($\text{NaHCO}_3 = 0\text{M}$)	91
FIGURE 3-26. CARTOGRAPHIE EDX DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DE L'OLIVINE SIBELCO GL30 SANS ADDITIF ($\text{NaHCO}_3 = 0\text{M}$)	92
FIGURE 3-27. RELATION ENTRE LE TAUX DE CARBONATATION ET LA SURFACE BET DES PRODUITS EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION	95
FIGURE 3-28. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION	95
FIGURE 3-29. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION EN FONCTION DU TITRE MASSIQUE EN SOLIDE.....	97
FIGURE 3-30. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REACTION.....	98
FIGURE 3-31. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN NaHCO_3	100
FIGURE 3-32. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN KHCO_3	100
FIGURE 3-33. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION EN FONCTION DE LA PRESENCE D'ACIDES (OXALIQUE ET ASCORBIQUE) ET DE L'AJOUT D'UNE SOLUTION AMMONIACALE	101
FIGURE 3-34. FRACTION MASSIQUE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DANS LES CONDITIONS STANDARD, APRES LIXIVIATION DANS HCl 1M EN FONCTION DU TEMPS.....	103
FIGURE 3-35. TAUX DE DISSOLUTION DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DANS LES CONDITIONS STANDARD, APRES LIXIVIATION DANS HCl 1M EN FONCTION DU TEMPS.....	103
FIGURE 3-36. PRODUITS DE LA CARBONATATION APRES 10 HEURES DE DISSOLUTION PAR ATTAQUE ACIDE AVEC HCl 1M A : ENSEMBLE DE PARTICULES ; B : PARTICULE ATTAQUEE ; C : OLIVINE RESIDUELLE	104
FIGURE 3-37. EFFET DE LA CONCENTRATION EN ACIDE HCl SUR LES PRODUITS DE LA CARBONATATION APRES 24 HEURES DE LIXIVIATION A : FRACTION MASSIQUE ; B : TAUX DE DISSOLUTION	105
FIGURE 3-38. EFFET DU TEMPS DE DISSOLUTION DANS HCl 1M SUR LES PRODUITS DE LA CARBONATATION A : FRACTION MASSIQUE ; B : TAUX DE DISSOLUTION.....	105
FIGURE 3-39. EFFET DU TEMPS DE DISSOLUTION DANS HCl 3M SUR LES PRODUITS DE LA CARBONATATION A : FRACTION MASSIQUE ; B : TAUX DE DISSOLUTION.....	106
FIGURE 3-40. EFFET DU TEMPS DE DISSOLUTION DANS HCl 5M SUR LES PRODUITS DE LA CARBONATATION A : FRACTION MASSIQUE ; B : TAUX DE DISSOLUTION.....	106
FIGURE 3-41. EFFET DU TEMPS DE DISSOLUTION DANS H_2SO_4 12M SUR LES PRODUITS DE LA CARBONATATION A : FRACTION MASSIQUE ; B : TAUX DE DISSOLUTION.....	107

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 3-1. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION PAR ANALYSES EDX, EN % MASSIQUE	83
TABLEAU 3-2. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION PAR ANALYSES EDX, EN % ATOMIQUE	83
TABLEAU 3-3. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES PARTICULES DE CHROMITE INERTES AU COURS DE LA CARBONATATION PAR ANALYSES EDX, EN % MASSIQUE ET ATOMIQUE.....	85
TABLEAU 3-4. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION PAR ANALYSES EDX, EN % MASSIQUE ET ATOMIQUE	89
TABLEAU 3-5. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION PAR ANALYSES EDX, EN % MASSIQUE ET ATOMIQUE (NAHCO ₃ = 0M)	92
TABLEAU 3-6. SYNTHÈSE DES RESULTATS OBTENUS PAR DRX POUR LES PRODUITS DE LA CARBONATATION D'OLIVINE SIBELCO GL30 (REALISÉS À L'ICSM)	93
TABLEAU 3-7. TAUX DE CARBONATATION ET SURFACE BET DES PRODUITS EN FONCTION DU TEMPS DE REACTION	94
TABLEAU 3-8. TAUX DE CARBONATATION ET SURFACE BET DES PRODUITS EN FONCTION DU TITRE MASSIQUE EN SOLIDE.....	96
TABLEAU 3-9. TAUX DE CARBONATATION ET SURFACE BET DES PRODUITS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REACTION.....	98
TABLEAU 3-10. TAUX DE CARBONATATION ET SURFACE BET DES PRODUITS, EN FONCTION DE LA NATURE ET DE LA CONCENTRATION EN ADDITIFS	99

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE EN VOIE AQUEUSE

3.1 Introduction

Le protocole opératoire de carbonatation est défini pour les conditions batch standard de réaction (P_{CO_2} = 100 bar, titre massique S/L = 25 wt. %, température = 175 °C, temps = 90 min, additifs : $NaHCO_3$ = 0,64 M + acides oxalique et ascorbique). L'olivine Sibelco GL30 dont la taille médiane des particules $d_v(0,5)$ est de 121,1 μm , nécessite moins de broyage et permet de réduire les coûts de production.

Or, la réaction de carbonatation a un coût non négligeable et ne peut être rentable qu'en traitant le milieu obtenu après carbonatation c'est-à-dire en le considérant comme un mélange à valoriser (O'Connor et al., 2005 ; Huijgen et al., 2007 ; Sanna et al., 2014). Afin d'anticiper et développer efficacement des techniques de séparation pour les éléments valorisables, l'objectif de l'étude porte sur la caractérisation précise des produits obtenus après la carbonatation de l'olivine. L'étude des phases liquide et solide est menée selon des analyses physiques, chimiques, qualitatives et quantitatives. La variabilité des compositions et l'importance respective des phases en présence sont déterminées. L'étude tient compte de l'influence des conditions opératoires sur les caractéristiques physicochimiques des produits obtenus, afin de favoriser leur valorisation et optimiser le rendement de la réaction.

Pour une pression fixée à 100 bar, les principales variables sont la granulométrie du minerai, le temps de la réaction (variant de 30 à 720 min), la température (175 °C ; 200 °C ; 250 °C), le titre massique en solide (12,5 % ; 25 % ; 28,5 %), la nature et la concentration des additifs (acide oxalique, acide ascorbique, $NaHCO_3$ ou $KHCO_3$).

3.2 Caractérisation de la phase liquide par analyses ICP-MS

Au cours de la carbonatation en voie aqueuse, un certain nombre d'éléments sont susceptibles de se dissoudre, sans pour autant précipiter et former des particules solides. L'analyse de la phase liquide correspond à la mesure de la concentration totale des éléments chimiques en solution (magnésium, silicium, fer, nickel et chrome) par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif ICP-MS.

D'après les résultats, la phase liquide obtenue après carbonatation et dont le pH est typiquement de l'ordre de 7,5-8, est pauvre en ions valorisables (Figure 3-1). Les concentrations des éléments exprimées en ppm peuvent être converties en fractions massiques en supposant une conversion totale d'olivine. Les concentrations en magnésium, silicium, nickel et chrome dans la phase liquide sont inférieures à 0,05 wt. %, sans présence significative de fer.

L'analyse chimique a donc révélé des teneurs très faibles en cations métalliques, permettant à la phase liquide d'être réutilisée pour d'autres cycles de carbonatation.

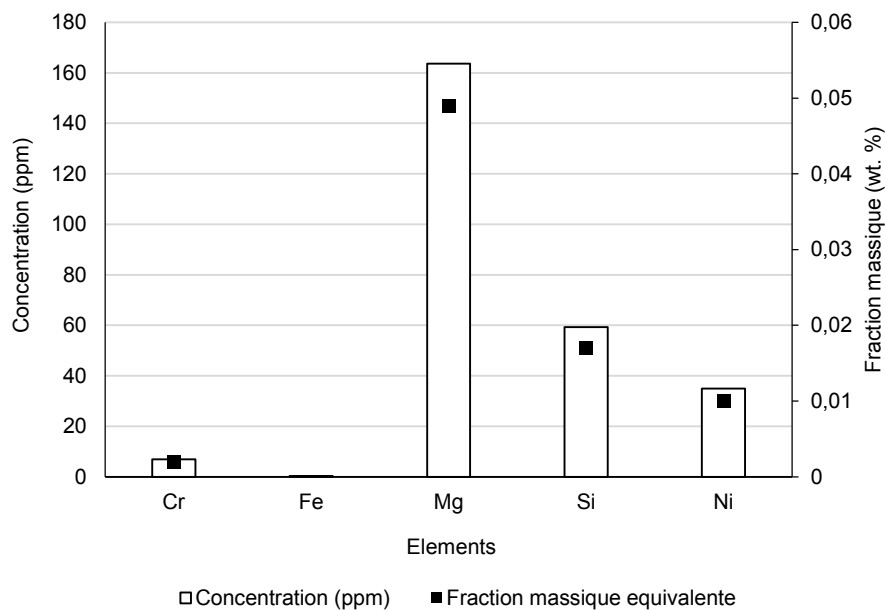
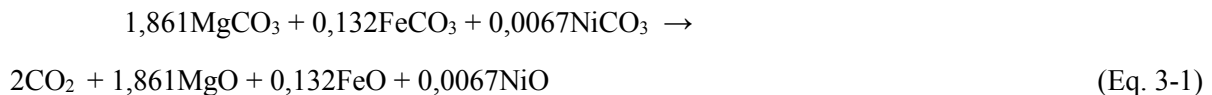


Figure 3-1. Concentration en chrome, fer, magnésium, silicium et nickel dans la phase liquide par analyses ICP-MS

3.3 Caractérisation de l'ensemble des particules solides et influence des conditions opératoires

3.3.1 Taux de carbonatation par analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée afin de déterminer le taux de carbonatation des particules solides obtenues après réaction, à partir de l'analyse de la perte de masse. L'appareil utilisé est de type TGA/DSC1 STARe System (Mettler Toledo). Le principe de l'analyse consiste à suivre l'évolution de la perte de masse de l'échantillon pendant une montée contrôlée en température. Pour cette étude, le protocole impose une rampe de 20 °C.min⁻¹ dans la gamme de températures 30-950 °C. Un flux de gaz entraîne les produits volatils issus de la décomposition. Après une première phase de déshydratation entre 100 °C et 300 °C, une réduction plus importante de la masse est observée entre 450 et 600 °C qui correspond à la décomposition thermique des carbonates en oxydes (Equation 3-1).



La réaction de décarbonatation conduit à une perte de masse TWL (Total Weight Loss) qui correspond à la quantité de CO₂ libéré (Figure 3-2). Considérant une carbonatation complète de l'olivine, la décomposition totale des carbonates se traduit par une perte relative de masse TWL_{max} de 37,8 % (Chapitre 2, partie 2.2.2, équation 2-4). Il est alors possible de déduire le taux de carbonatation X_{carb} de l'ensemble des particules solides obtenues après carbonatation (Equation 3-2).

$$X_{carb} = \frac{TWL}{TWL_{max}} = \frac{TWL}{37,8} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

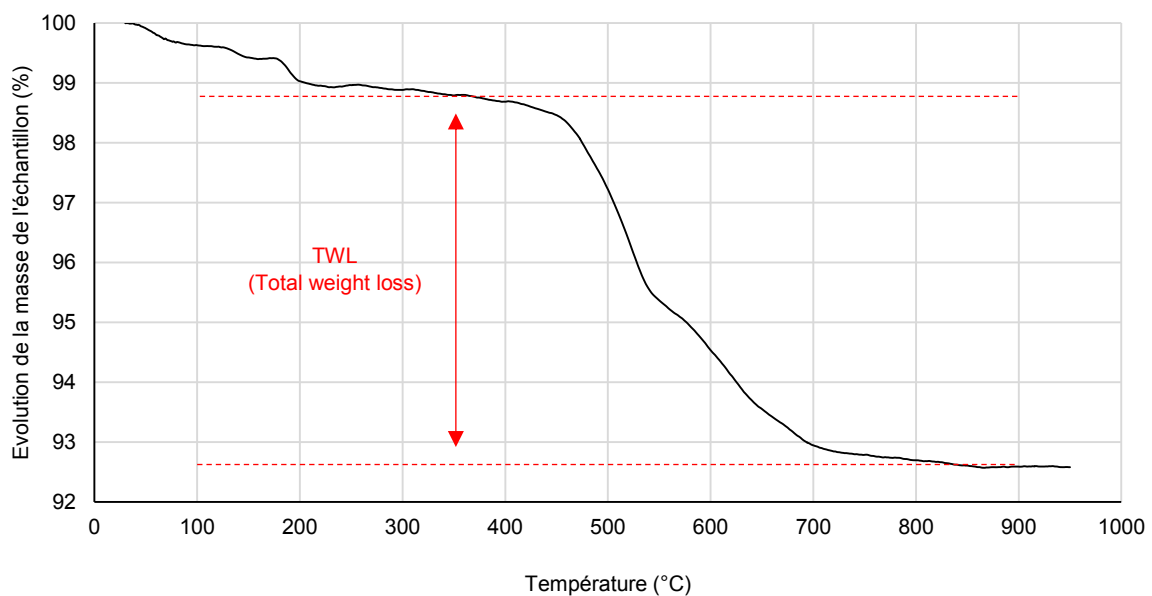


Figure 3-2. Perte de masse des produits de la carbonatation par analyses thermogravimétriques

3.3.1.1 Influence du temps de la réaction

Le taux de carbonatation est analysé en fonction du temps de réaction, pour l'utilisation du minerai standard d'olivine Sibelco GL30 (Figure 3-3). En admettant que l'effet de la concentration en solide est négligeable, l'augmentation du rendement implique une augmentation de la durée de carbonatation. Pour un temps de réaction minimal de 30 min, standard de 90 min et maximal de 720 min, le taux de carbonatation est respectivement de 5,3, 11,1 et 30,1 %. Cependant, malgré les meilleurs rendements obtenus après de longues périodes de réaction, la rentabilité par rapport à l'énergie nécessaire est discutable. En effet, le chauffage de la suspension représente une consommation de 140 kWh/t_{Suspension} ($\approx 7 \text{ €/t}_{\text{Suspension}}$).

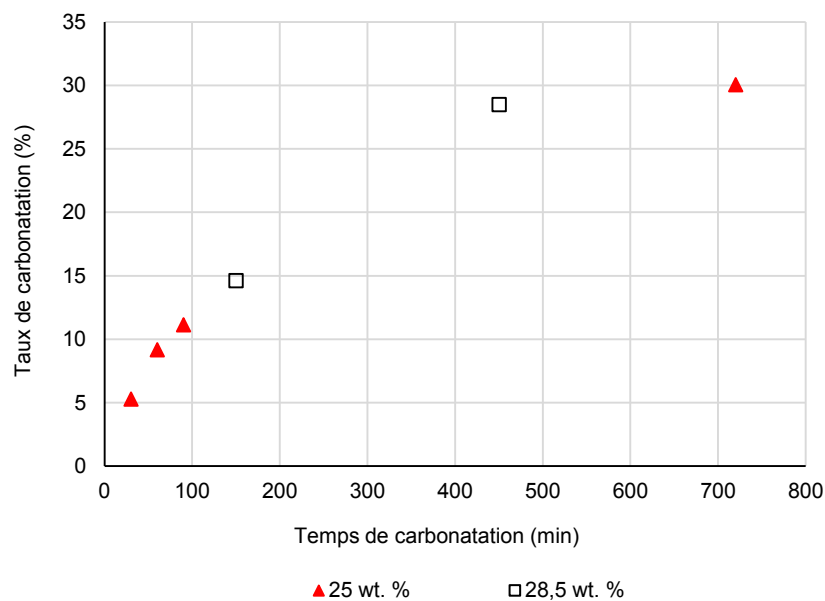


Figure 3-3. Taux de carbonatation en fonction du temps de la réaction

3.3.1.2 Influence des conditions opératoires de carbonatation

Le taux de carbonatation est également étudié après 90 min de réaction, en fonction de la granulométrie du minerai, de la concentration en solide et de la présence d'additif (Figure 3-4). Les résultats montrent que le taux de carbonatation diminue avec l'augmentation de la taille des particules d'olivine. Pour une taille médiane de particules de 3,8 à 121,2 μm , le taux de carbonatation varie de 61,8, à 11,4 %. Cependant, l'énergie nécessaire au broyage implique une augmentation des coûts du procédé. En effet, une taille de particules de 60 μm représente une consommation d'énergie de 85 kWh/t ($\approx 4,25 \text{ €/t}$) alors qu'une taille de particules de 2 μm nécessite 300 kWh/t ($\approx 15 \text{ €/t}$). L'augmentation du titre massique semble également affecter le taux de carbonatation. Pour l'olivine broyée GL30M, le taux de carbonatation diminue de 30,2 % à 22,0 % respectivement pour un titre massique de 12,5 et 17 %. L'influence de l'ajout d'additif NaHCO_3 au cours de la carbonatation est étudiée pour l'olivine Cives dont la taille médiane est de 3,8 μm . Les résultats montrent que le taux de carbonatation est limité à 18 % sans additif. En revanche, la présence de NaHCO_3 (0,64 M) favorise la réaction et permet d'obtenir un taux de carbonatation de 61,8 %.

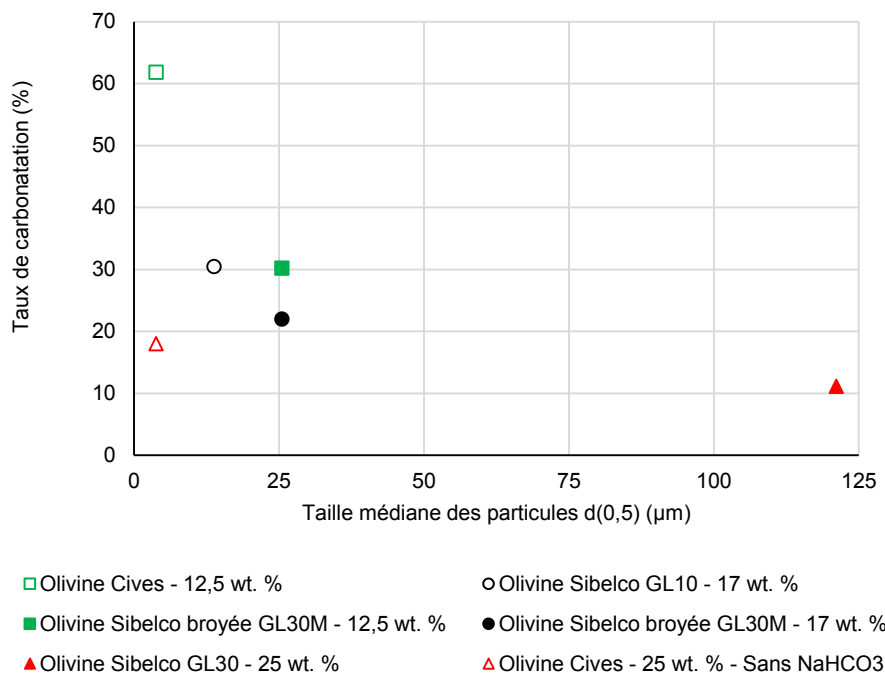


Figure 3-4. Taux de carbonatation en fonction de la taille médiane des particules d'olivine

3.3.2 Distribution de taille des produits de la carbonatation et influence de la granulométrie du minerai

La distribution de taille des produits de la carbonatation est étudiée en fonction de la granulométrie du minerai, selon les conditions standard de réaction (Figure 3-5). Un traitement préliminaire par ultrasons est envisagé pour casser les agglomérats (Annexe A.1.1). Les résultats obtenus dépendent de la granulométrie de l'olivine avant la carbonatation. La taille des produits de l'olivine Cives ($d_v(0,5) = 3,8 \mu\text{m}$) est comprise entre 0,3 et 20 μm avec un pic de distribution centré sur une taille de 8,1 μm . Egalement centré sur cette valeur, les produits de l'olivine Sibelco GL10 ($d_v(0,5) = 13,8 \mu\text{m}$) contiennent en revanche des particules pouvant atteindre une taille de 200 μm . L'olivine broyée GL30M ($d_v(0,5) = 25,5 \mu\text{m}$) est centrée sur une taille de 16,2 μm avec la présence de particules dont la taille peut également atteindre 200 μm . La distribution de taille des produits de l'olivine Sibelco GL30 ($d(0,5) = 121,2 \mu\text{m}$) définie comme minerai standard de la réaction présente un premier pic de distribution dont la taille des particules est inférieure à 1 μm . Un deuxième pic, centré sur une taille de 15 μm , est comparable à ce qui est observé pour l'olivine broyée GL30M. Le dernier pic centré sur une taille de 100 μm est attribué à la présence d'olivine résiduelle n'ayant pas réagi au cours de la carbonatation. De manière générale, la présence de particules de taille supérieure à 20 μm dans les produits de la réaction augmente avec la taille moyenne des particules d'olivine. Sachant que l'augmentation de la taille des particules d'olivine entraîne une diminution du taux de carbonatation, les particules de taille supérieure à 20 μm dans les produits de la carbonatation sont majoritairement attribuées à la présence d'olivine résiduelle.

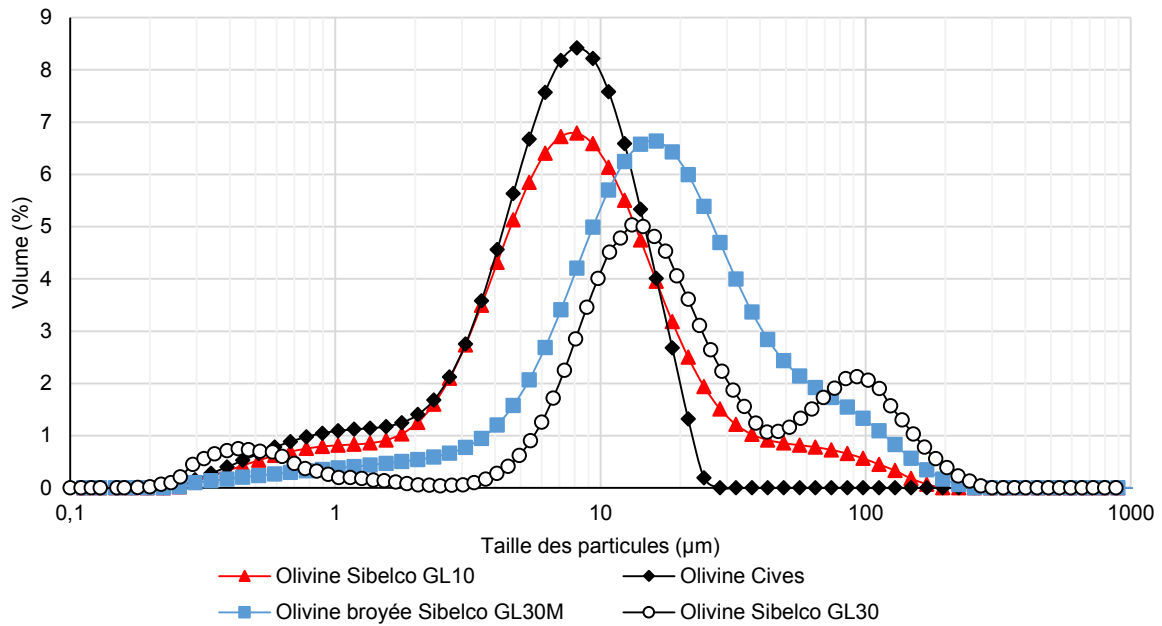


Figure 3-5. Distribution de taille des particules des produits de la carbonatation suivant le minerai utilisé, par granulométrie laser

3.3.3 Caractérisation physicochimique par microscopie électronique à balayage et analyses EDX

3.3.3.1 Produits de la carbonatation dans les conditions standard de réaction

Les particules obtenues après la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard sont observées dans leur ensemble par microscope optique (Annexe A.1.2) et microscopie électronique à balayage (Figure 3-6a). Les produits de la carbonatation de l'olivine principalement composés de carbonates et de silice (Figure 3-6b), se distinguent de l'olivine résiduelle pouvant être recouverte d'une couche de passivation (Figure 3-6c).

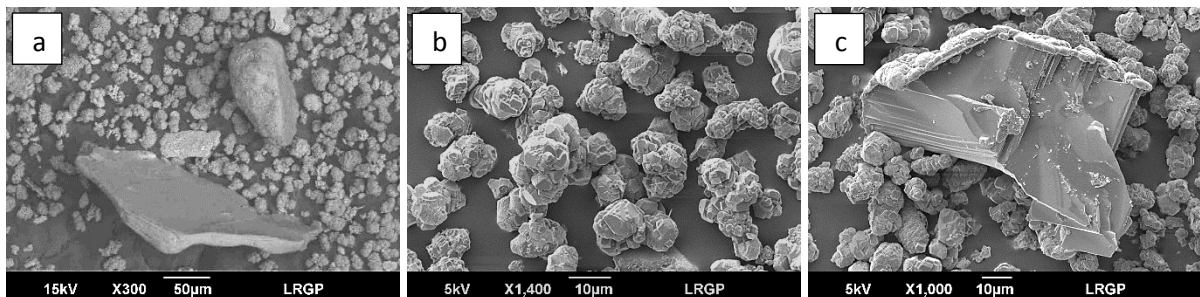


Figure 3-6. Particules obtenues après carbonatation
 a : Ensemble de particules ; b : Produits de la carbonatation ; c : Couche de passivation en surface de l'olivine résiduelle

L'analyse des particules ciblées est présentée sous forme de cartographies EDX (Figures 3-7 à 3-13) dont les spectres correspondants sont donnés en Tableaux 3-1 et 3-2. Les résultats sont également comparés à la concentration théorique des produits de la réaction (Figure 3-14), estimée pour une carbonatation complète de l'olivine (Chapitre 2, partie 2.2.2, tableau 2-5).

La silice amorphe est présente sous forme d'agglomérats, dont la taille varie de 10 à 100 μm (Figures 3-7 et 3-8). Dans les particules de silice, la concentration en silicium est supérieure à 30 wt. % tandis que les concentrations en magnésium et en fer sont respectivement inférieures à 6 et 1 wt. % (Tableau 3-1). Les résultats ont permis d'identifier la présence de carbonate de magnésium dont la morphologie des particules découle d'une structure trigonale et dont la taille est de l'ordre de 10 μm (Figure 3-9). Pour ces particules, les concentrations en magnésium et en fer sont respectivement de l'ordre de 27 et 3,5 wt. % tandis que la concentration en silicium est inférieure à 1,5 wt. % (Tableau 3-1). Cependant, le carbonate de magnésium contenant du fer peut également coprécipiter avec la silice (Figure 3-10). Les concentrations en magnésium, en silicium et en fer dans ces composés mixtes sont respectivement voisines de 21, 8,5 et 2,5 wt. % (Tableau 3-1). Les observations ne révèlent cependant pas la présence distincte de particules de sidérite FeCO_3 , issues de la conversion de la fayalite, Fe_2SiO_4 .

Dans les conditions standard de carbonatation de l'olivine Sibelco GL30, les silicates résiduels n'ayant pas réagi ont une taille moyenne de l'ordre de 100 μm (Figures 3-11, 3-12 et 3-13). Au cours de la réaction, une couche de passivation principalement composée de silice peut se former en surface des particules d'olivine, ce qui ralentit le processus de carbonatation. La présence de l'additif NaHCO_3 favorise la carbonatation. Cependant, les observations révèlent également la croissance de carbonate sur la surface de l'olivine résiduelle conduisant à une réaction de carbonatation auto-limitante (Hövelmann et al., 2011).

Les concentrations en magnésium, en silicium et en fer qui composent les particules d'olivine passivées varient respectivement dans la plage de valeurs 12-16 wt. %, 25-27 wt. % et 1-3,3 wt. % (Tableau 3-1). Parmi les particules d'olivine résiduelle, certaines se distinguent avec des concentrations plus riches en chrome et en aluminium comme le montre la particule 7 (Figure 3-13), respectivement de 3,9 et 4,9 wt. % sachant que la concentration moyenne pour ces éléments est de l'ordre de 0,1 wt. % (Figure 3-14).

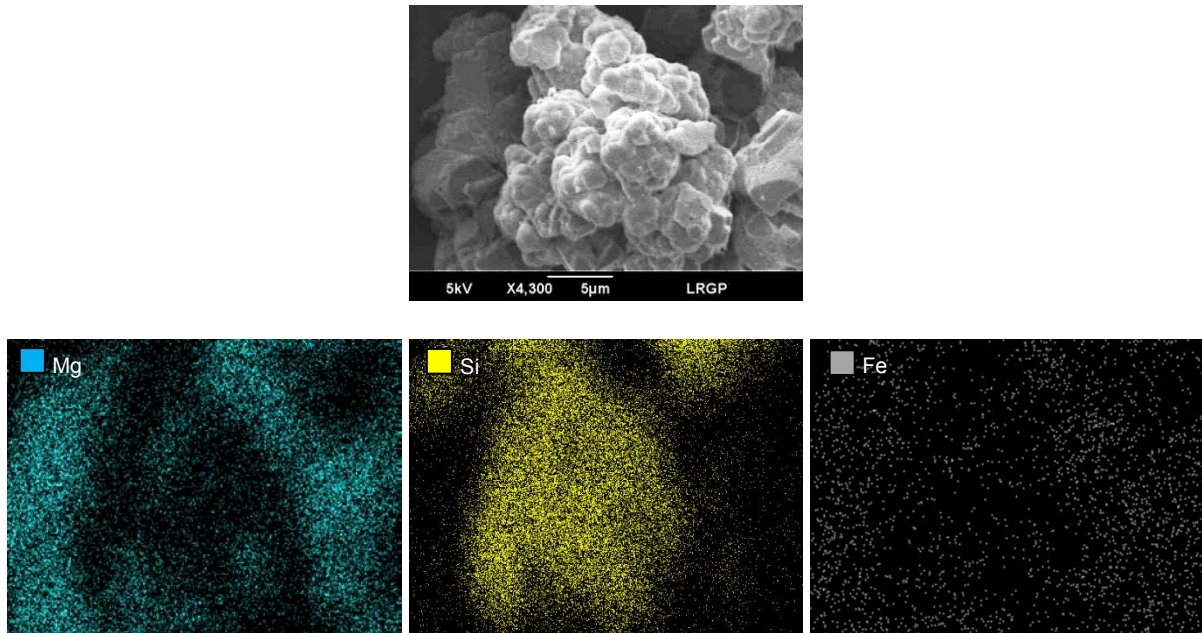


Figure 3-7. Cartographie EDX des particules de silice obtenues par carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard de réaction (Particule 1)

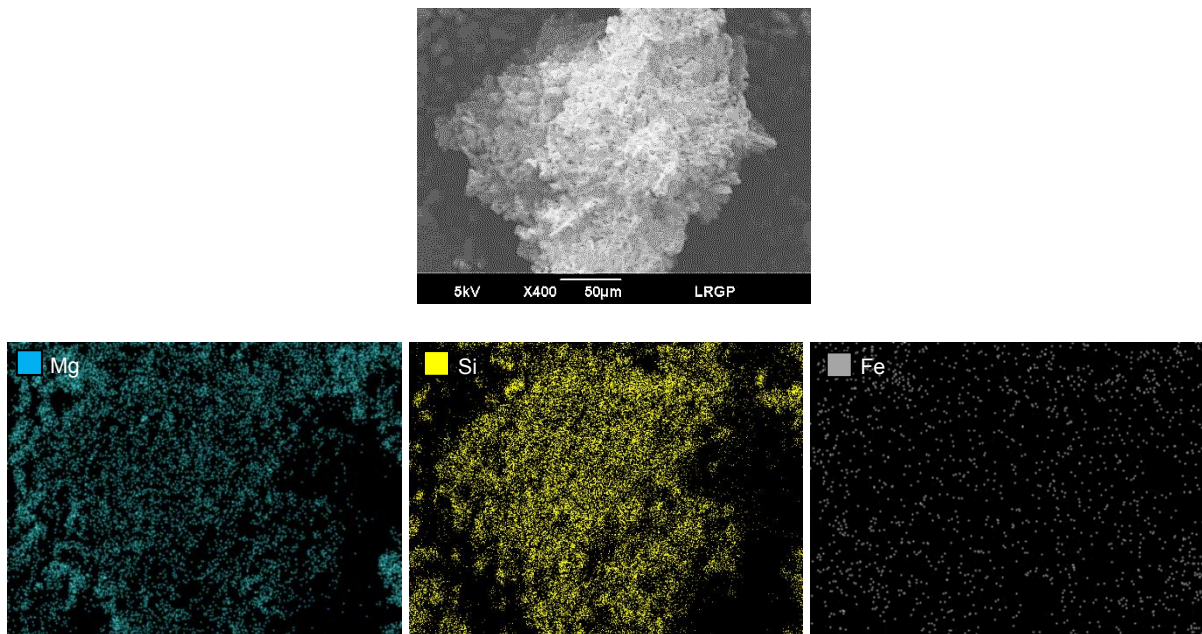


Figure 3-8. Cartographie EDX des particules de silice obtenues par carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard de réaction (Particule 2)

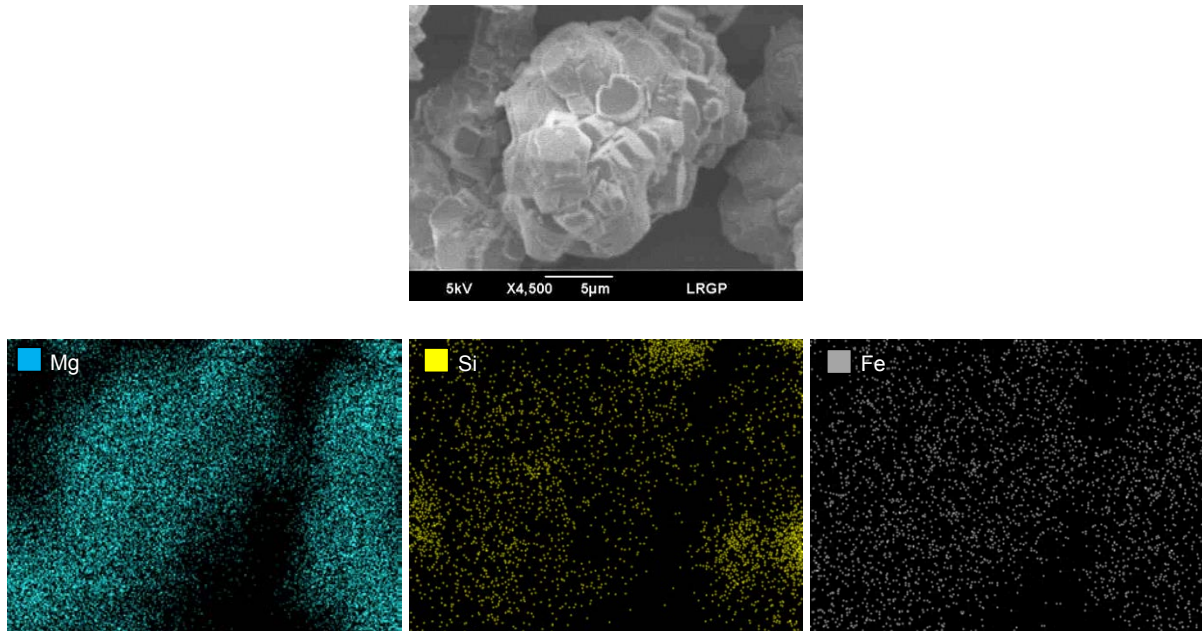


Figure 3-9. Cartographie EDX des carbonates de magnésium obtenus par carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard de réaction (Particule 3)

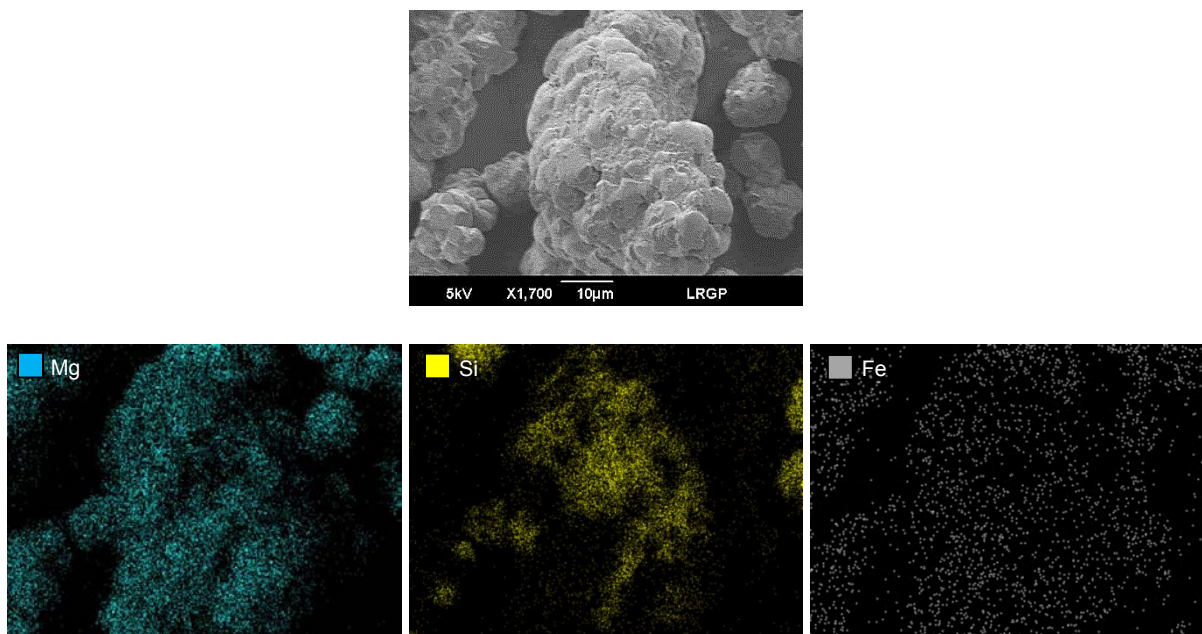


Figure 3-10. Cartographie EDX des produits mixtes obtenus par carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard de réaction (Particule 4)

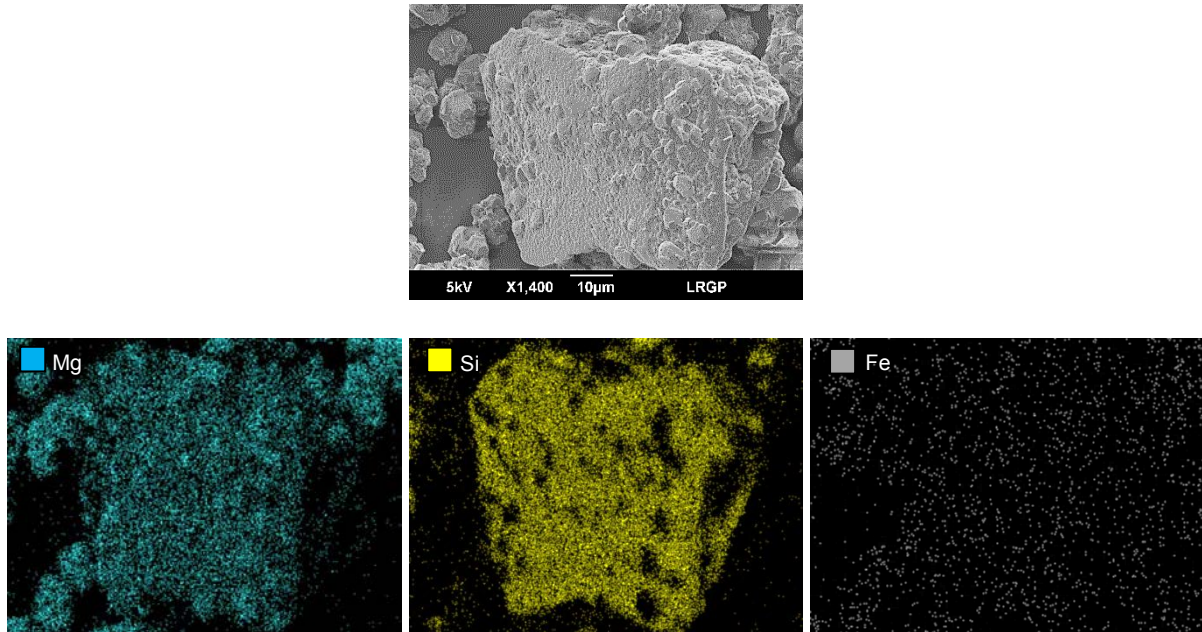


Figure 3-11. Cartographie EDX des particules d'olivine résiduelle contenues dans les produits de la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard de réaction (Particule 5)

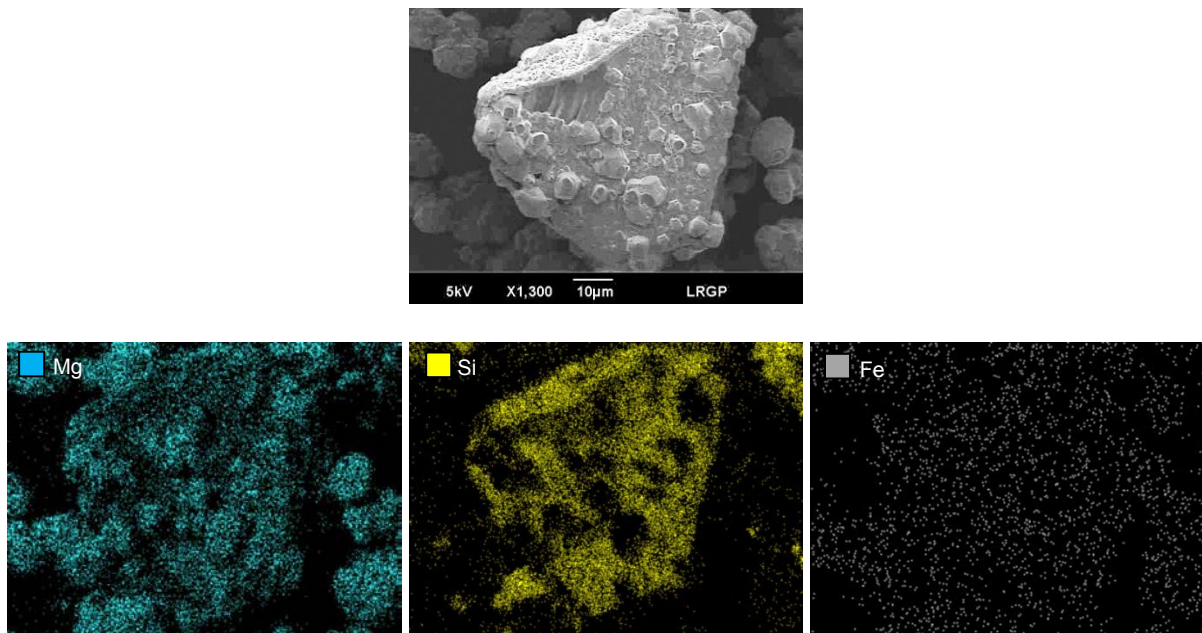


Figure 3-12. Cartographie EDX des particules d'olivine résiduelle contenues dans les produits de la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard de réaction (Particule 6)

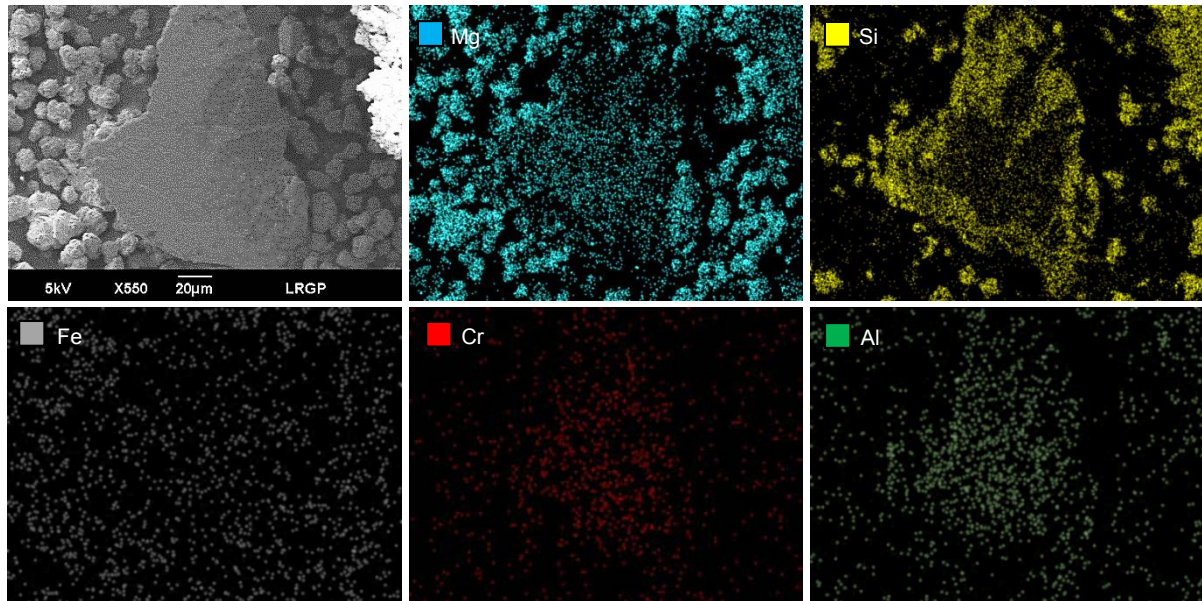


Figure 3-13. Cartographie EDX des particules d'olivine résiduelle contenues dans les produits de la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard de réaction (Particule 7)

Elément (wt. %)	Particule 1	Particule 2	Particule 3	Particule 4	Particule 5	Particule 6	Particule 7
C	6,44	9,93	14,04	13,81	7,61	9,59	6,70
O	51,39	50,61	53,40	53,88	50,83	44,73	38,86
Mg	2,98	5,40	27,11	20,81	12,07	16,60	15,44
Al	0	0,13	0,10	0,10	0,11	0,07	4,94
Si	38,21	30,98	1,23	8,40	26,98	25,05	27,05
Ca	0,06	1,59	0,07	0,05	0,14	0,08	0,15
Cr	0,09	0,07	0,09	0,08	0,26	0,11	3,86
Mn	0,09	0,08	0,11	0,08	0,31	0,13	0
Fe	0,48	0,95	3,59	2,56	1,14	3,32	2,32
Ni	0,27	0,28	0,29	0,24	0,54	0,32	0,69

Tableau 3-1. Composition chimique moyenne des produits de la carbonatation par analyses EDX, en % massique

Elément (at. %)	Particule 1	Particule 2	Particule 3	Particule 4	Particule 5	Particule 6	Particule 7
C	10,21	15,36	20,36	20,06	11,91	15,22	11,38
O	61,20	58,76	58,11	58,77	59,77	53,33	49,58
Mg	2,33	4,12	19,41	14,94	9,34	13,02	12,97
Al	0	0,09	0,06	0,07	0,08	0,05	3,74
Si	25,92	20,48	0,76	5,22	18,07	17,01	19,66
Ca	0,03	0,73	0,03	0,02	0,07	0,04	0,07
Cr	0,03	0,02	0,03	0,03	0,10	0,04	1,52
Mn	0,03	0,03	0,03	0,02	0,10	0,05	0
Fe	0,16	0,31	1,12	0,80	0,38	1,14	0,85
Ni	0,09	0,09	0,08	0,07	0,17	0,10	0,24

Tableau 3-2. Composition chimique moyenne des produits de la carbonatation par analyses EDX, en % atomique

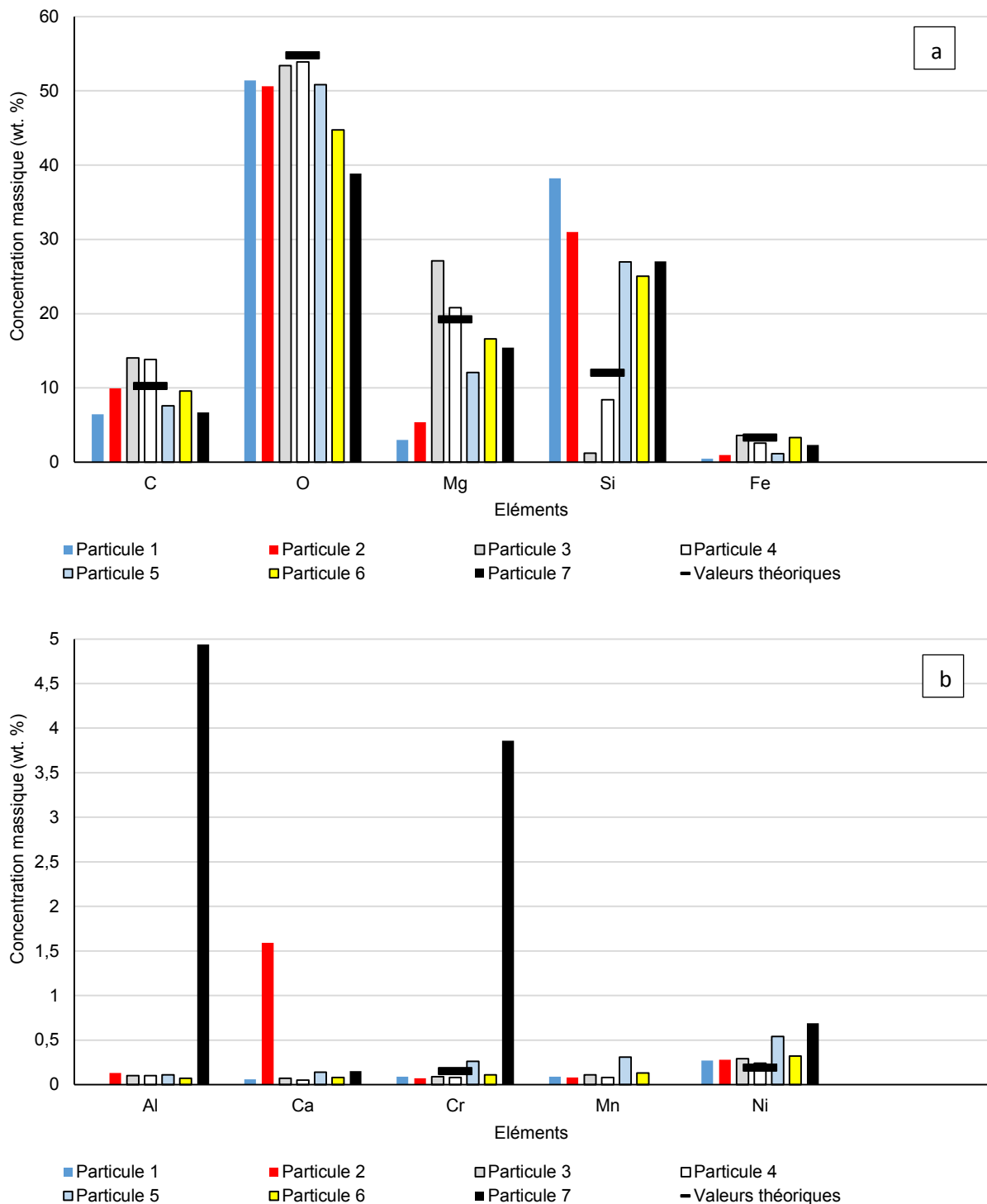


Figure 3-14. Comparaison de la composition chimique théorique et expérimentale (par analyses EDX) des particules obtenues par carbonatation d'olivine Sibelco GL30
 a : Carbone, oxygène, magnésium, silicium et fer ; b : Aluminium, calcium, chrome, manganèse, nickel

Des particules de chromite présentes initialement dans l'olivine, sont également observées dans les produits de la carbonatation (Figure 3-15). Elles présentent des concentrations en chrome et en fer respectivement de 27,7 et 14,5 %, avec des rapports Cr/Mg et Cr/Al respectivement de 2,4 et 19 (Tableau 3-3). Ces valeurs divergent légèrement de celles observées dans les particules de chromite contenues dans l'olivine, en amont de la carbonatation (Figure 3-16). La variation des concentrations et la présence de l'élément carbone peuvent s'expliquer par l'observation de carbonates sur la surface des particules de chromite après carbonatation de l'olivine. De plus, la présence de ruban adhésif double face nécessaire à l'analyse influe sur la concentration en carbone, notamment dans les zones qui ne sont pas recouvertes de particules. Pour cette raison, la composition chimique des particules de chromite est également estimée sans considération de l'élément carbone.

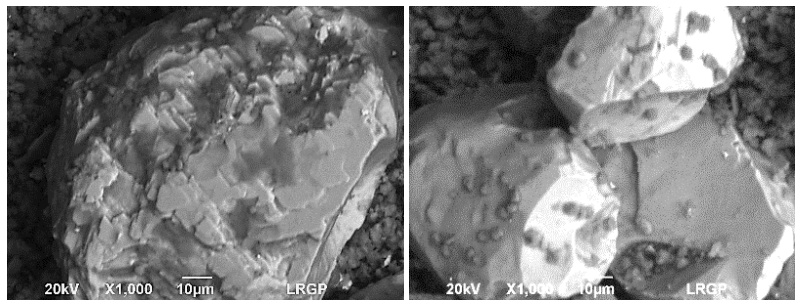


Figure 3-15. Particules de chromite

Chromite Elément	Avec carbone		Sans carbone	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %
C	6,62	13,40	-	-
O	33,10	50,36	32,20	54,42
Mg	11,03	11,02	12,69	14,08
Al	1,39	1,25	1,62	1,62
Si	5,15	4,45	5,96	5,73
Ca	0,11	0,07	0,12	0,08
Cr	27,73	12,99	30,82	16,03
Mn	0	0	0	0
Fe	14,52	6,34	16,20	7,86
Ni	0,37	0,15	0,42	0,20

Tableau 3-3. Composition chimique moyenne des particules de chromite inertes au cours de la carbonatation par analyses EDX, en % massique et atomique

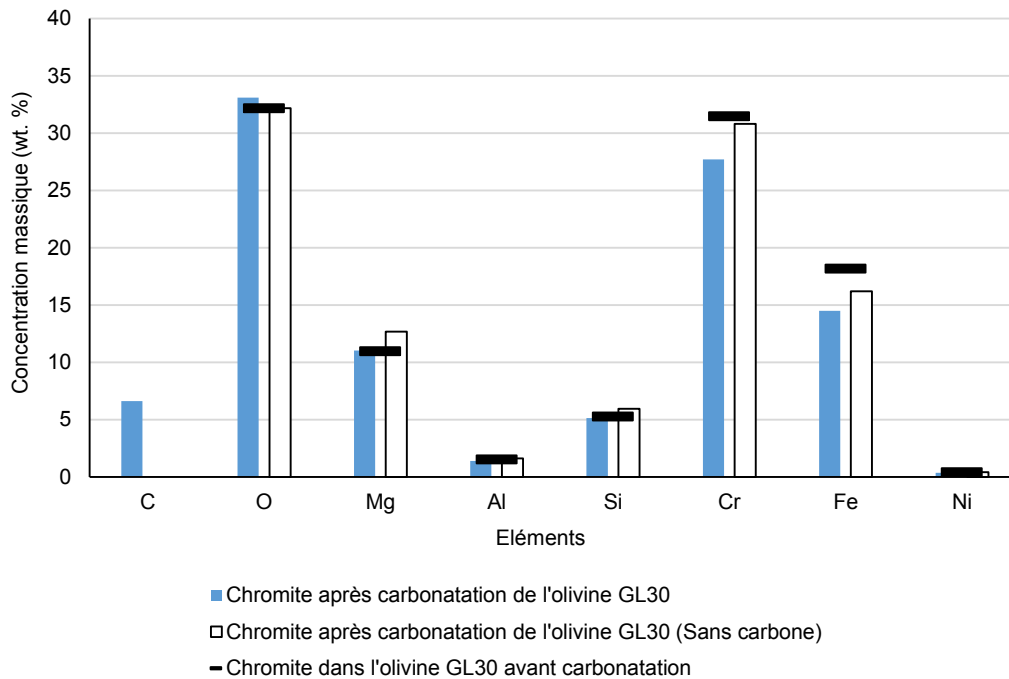


Figure 3-16. Comparaison de la composition chimique des particules de chromite avant et après carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 (par analyses EDX)

3.3.3.2 Influence du type de minerai

Les produits de la carbonatation obtenus dans les conditions standard de réaction, sont analysés en fonction de l'origine du minerai et de la granulométrie des particules d'olivine (Sibelco GL30, Sibelco GL10 et Cives) (Figures 3-17, 3-18 et 3-19). Les analyses EDX, présentées sous forme de cartographies (Figures 3-20 et 3-21), permettent d'estimer la composition chimique des échantillons pour un ensemble de particules observées au grossissement $\times 120$ (Tableau 3-4). Les résultats obtenus pour les produits de la carbonatation des différents minerais sont comparés aux concentrations théoriques estimées pour une conversion complète de l'olivine (Figure 3-22). L'écart des résultats par rapport à la concentration moyenne en éléments est également calculée pour l'ensemble des surfaces analysées (Figure 3-23).

Des particules d'olivine résiduelle dont la taille moyenne est de l'ordre de $100 \mu\text{m}$ sont identifiées dans les produits de la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 (Figure 3-17), ce qui n'est pas le cas dans les produits de l'olivine Sibelco GL10 et Cives (Figures 3-18 et 3-19). Bien qu'on note la présence de quelques grosses particules dans l'olivine Sibelco GL10, la taille des produits est de l'ordre de celle des particules d'olivine pour ces deux derniers minerais, ce qui pourrait compromettre la séparation gravimétrique des particules non réagies.

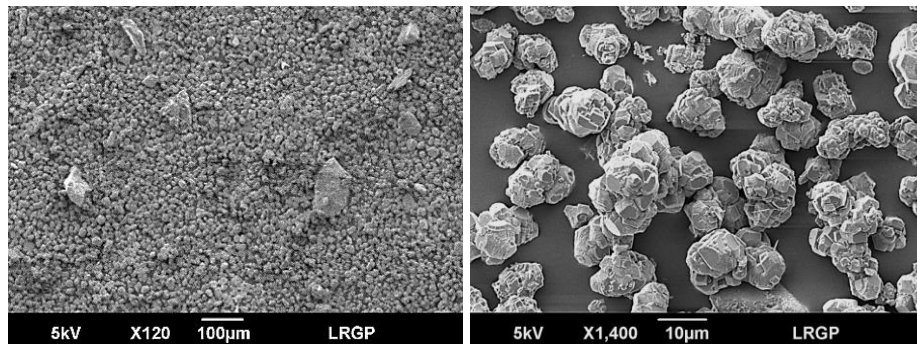


Figure 3-17. Produits de la carbonatation d'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard de réaction

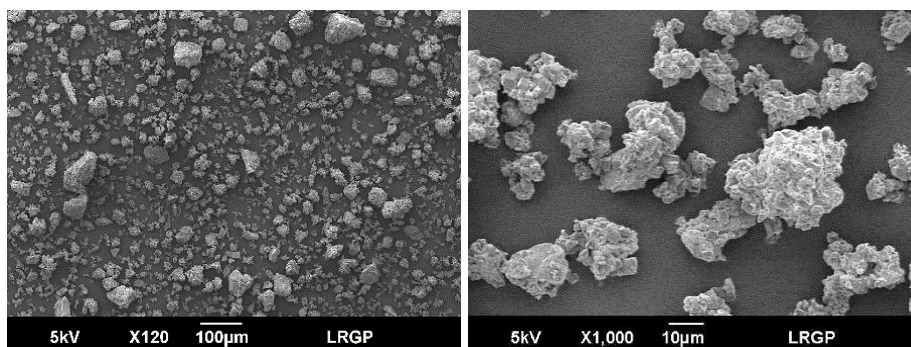


Figure 3-18. Produits de la carbonatation d'olivine Sibelco GL10 dans les conditions standard de réaction

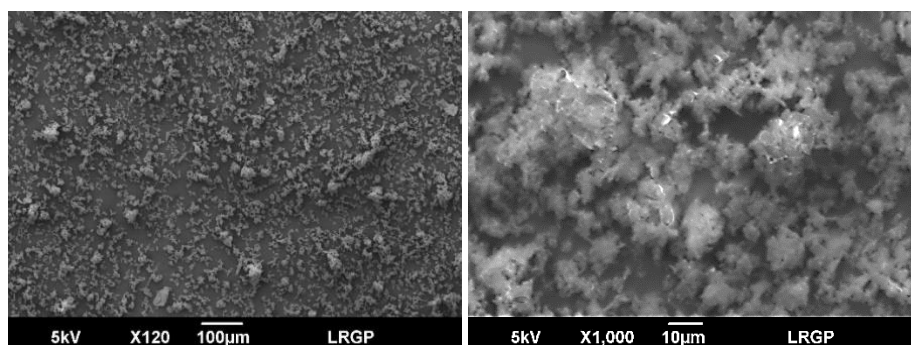


Figure 3-19. Produits de la carbonatation d'olivine Cives dans les conditions standard de réaction

Avec l'olivine Sibelco GL30, les particules de silice agglomérées et de carbonate de magnésium sont majoritairement dissociées mais peuvent parfois coprécipiter (Figure 3-20). En effet, des zones plus ou moins riches en magnésium et en silicium peuvent être distinguées au sein d'une même particule. Le fer et le nickel présents en faibles concentrations peuvent également former des carbonates mixtes avec le magnésium. Pour les produits de l'olivine Cives, les carbonates riches en magnésium et la silice coprécipitent de manière homogène (Figure 3-21). Contrairement aux produits de l'olivine Sibelco, des particules plus riches en nickel ou en aluminium peuvent être identifiées. En effet, la taille médiane de l'olivine Cives de 3,8 μm peut favoriser la libération des éléments.

L'élément carbone n'est pas pris en compte dans les résultats des analyses EDX car la présence d'adhésif double face sur les plots d'observation influe sur sa concentration (Tableau 3-4). Les concentrations des éléments sont du même ordre de grandeur quel que soit le minerai (Figure 3-22). Toutefois, la comparaison aux valeurs théoriques doit être nuancée compte tenu du fait que ces estimations intègrent la présence de carbone mais ne tiennent pas compte des éléments aluminium, calcium et manganèse.

La concentration moyenne en éléments, calculée pour l'ensemble des surfaces analysées, montre un écart absolu d'au maximum $\pm 2,3 \%$ pour l'élément silicium (Figure 3-23). Les concentrations en oxygène et en nickel divergent respectivement de 1 % et 1,1 %. Les résultats pour les autres éléments (Mg, Fe, Al, Ca, Cr, Mn) diffèrent de quelques dixièmes de % en masse par rapport aux valeurs moyennes, ce qui montre une composition voisine des produits de la carbonatation quel que soit le minerai d'olivine considéré. Un écart relatif relativement élevé est observé pour le fer, le nickel, l'aluminium et le chrome qui peuvent être concentrés dans certaines particules.

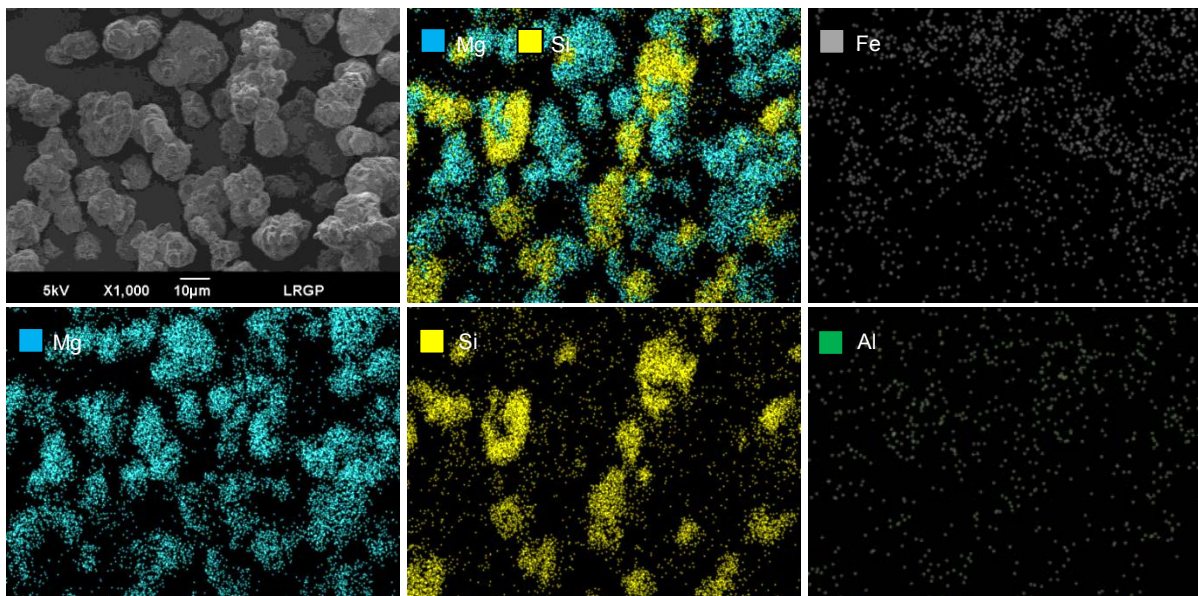


Figure 3-20. Cartographie EDX des produits de la carbonatation d'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard de réaction

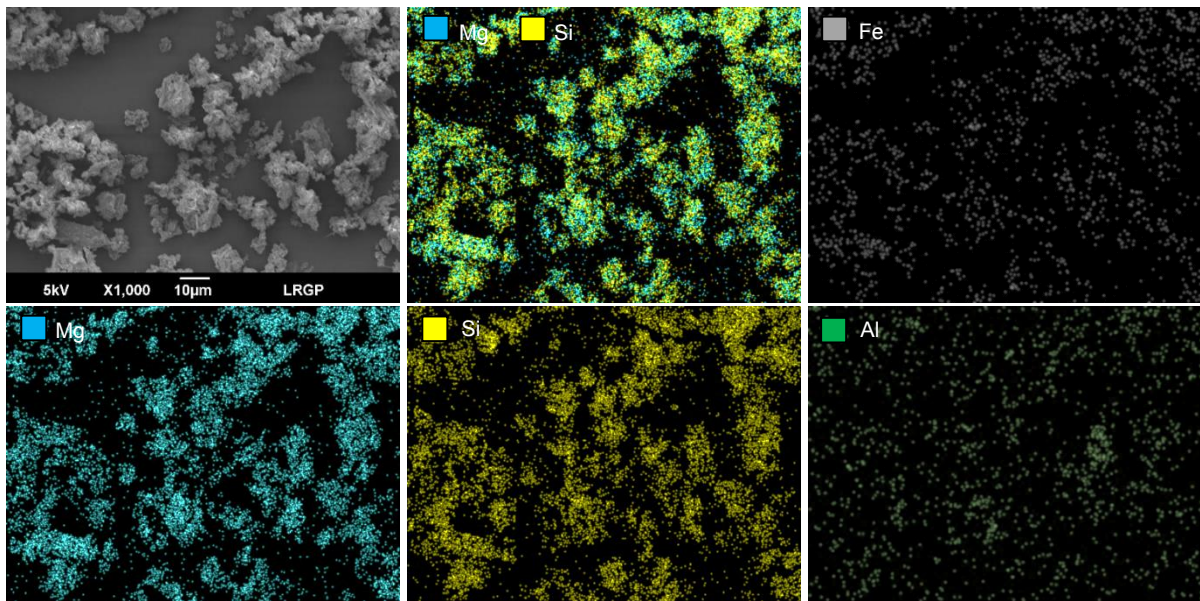


Figure 3-21. Cartographie EDX des produits de la carbonatation de l'olivine Cives

Elément	Olivine GL30		Olivine GL10		Olivine Cives	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
O	54,84	67,81	52,46	65,31	53,95	66,79
Mg	20,24	16,47	23,05	18,89	21,43	17,46
Al	0,25	0,18	0,57	0,42	0,14	0,10
Si	19,32	13,60	19,31	13,70	19,79	13,96
Ca	0,29	0,14	0,28	0,14	0,23	0,11
Cr	0,34	0,13	0,23	0,09	0,17	0,07
Mn	0,34	0,12	0,23	0,08	0,24	0,09
Fe	3,51	1,24	3,19	1,14	3,39	1,20
Ni	0,88	0,30	0,64	0,23	0,67	0,22

Tableau 3-4. Composition chimique moyenne des produits de la carbonatation par analyses EDX, en % massique et atomique

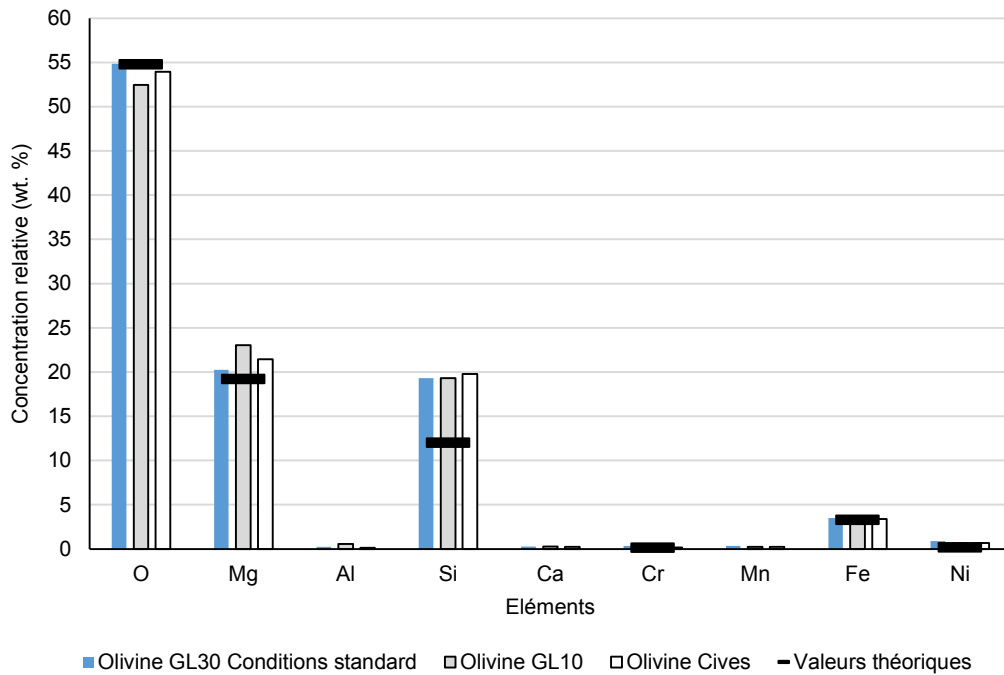


Figure 3-22. Comparaison de la composition chimique théorique et expérimentale (par analyses EDX) des particules obtenues par carbonatation en fonction du minerai et des conditions opératoires de réaction

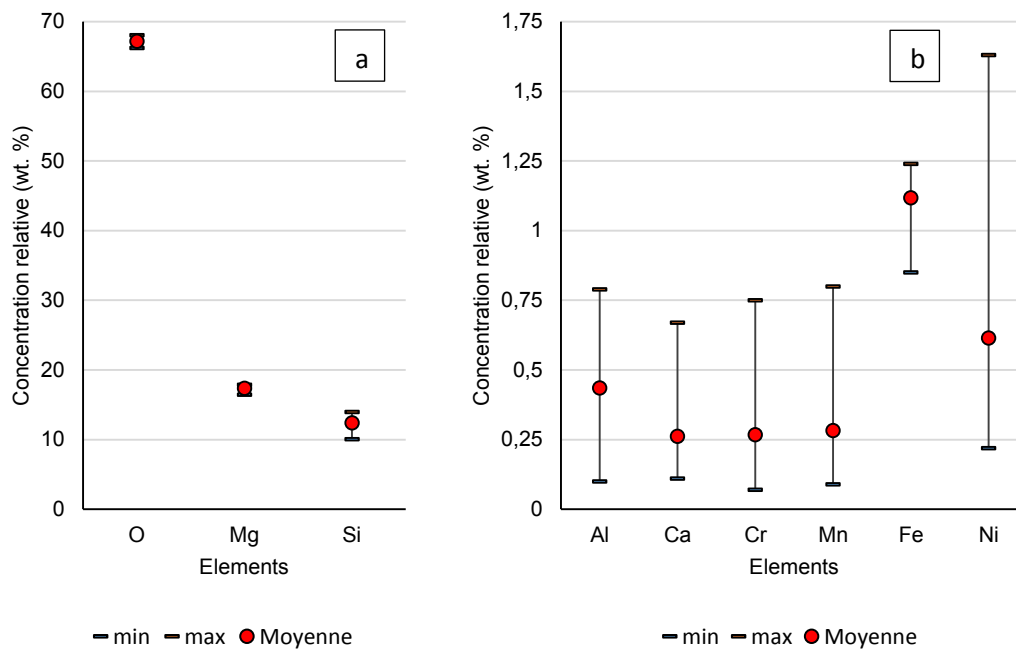


Figure 3-23. Composition chimique moyenne de l'ensemble des produits de la carbonatation par analyses EDX
 a : Oxygène, magnésium, silicium ; b : Aluminium, calcium, chrome, manganèse, fer, nickel

3.3.3.3 Influence de la présence d'additif NaHCO_3

Les produits de la carbonatation sont également analysés en fonction des conditions opératoires, notamment de l'influence de l'additif NaHCO_3 (Figure 3-24).

Sans additif, les produits de la carbonatation sont fractionnés avec une taille moyenne de l'ordre de 5 μm pour l'olivine Sibelco GL30. Les résultats EDX sont plus précisément représentés par cartographie en fonction de l'élément défini (Figures 3-25 et 3-26). L'absence de NaHCO_3 confirme la formation de particules de carbonates dont la taille est de quelques micromètres (Figure 3-25). Les observations montrent aussi la présence de produits mixtes (carbonates-silice) et de fragments d'olivine dont la taille est inférieure aux résidus observés dans les conditions standard de carbonatation (Figure 3-26). Les résultats EDX obtenus en l'absence d'additif pour un ensemble de particules observées au grossissement x120, révèlent une faible diminution de la concentration en silicium et en fer par rapport aux autres essais réalisés en présence de NaHCO_3 0,64 M (Tableau 3-5).

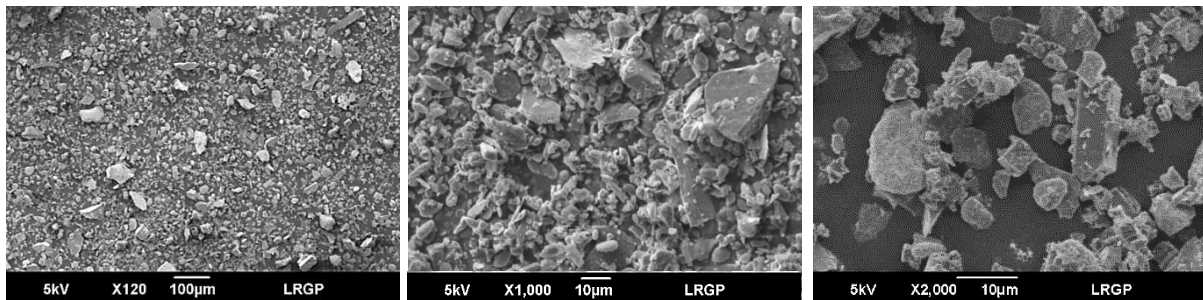


Figure 3-24. Produits de la carbonatation d'olivine Sibelco GL30 sans additif ($\text{NaHCO}_3 = 0\text{M}$)

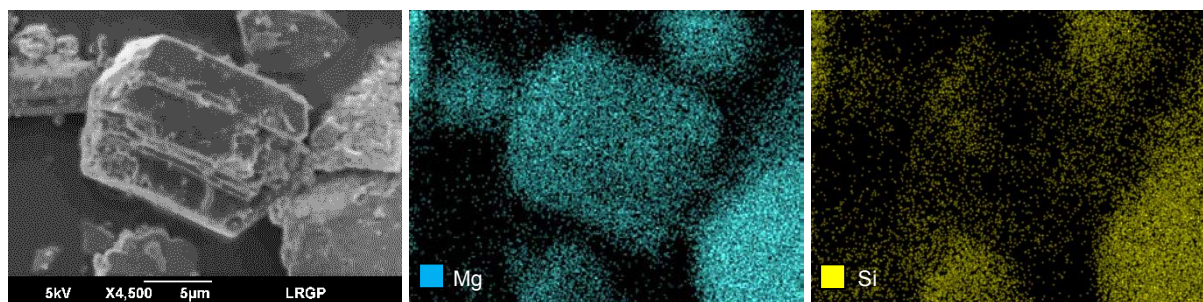


Figure 3-25. Cartographie EDX des carbonates de magnésium obtenus par carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 sans additif ($\text{NaHCO}_3 = 0\text{M}$)

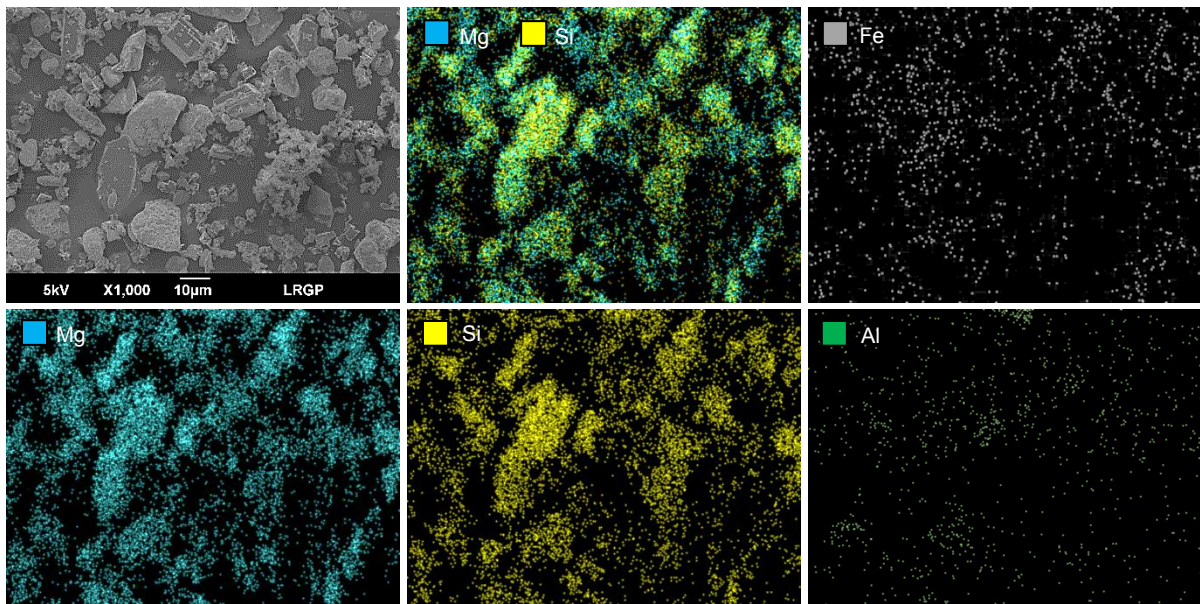


Figure 3-26. Cartographie EDX des produits de la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 sans additif ($\text{NaHCO}_3 = 0\text{M}$)

Elément	wt. %	at. %
O	55,59	68,06
Mg	22,05	17,76
Al	0,92	0,67
Si	17,17	11,98
Ca	0,27	0,13
Cr	0,32	0,12
Mn	0,34	0,12
Fe	2,41	0,85
Ni	0,94	0,31

Tableau 3-5. Composition chimique moyenne des produits de la carbonatation par analyses EDX, en % massique et atomique ($\text{NaHCO}_3 = 0\text{M}$)

3.3.4 Composition chimique des phases cristallines par analyses DRX

Les analyses DRX sont réalisées par l'ICSM pour les produits de la carbonatation suivant différentes conditions opératoires : avec l'olivine Sibelco GL30 et l'olivine broyée GL30M dans les conditions standard de réaction et sans ajout d'additif NaHCO_3 avec l'utilisation d'olivine Sibelco GL30 (Tableau 3-6).

Chaque échantillon analysé contient du carbonate de magnésium MgCO_3 ainsi que des silicates de magnésium $\text{Mg}_{2-x}\text{Fe}_x\text{SiO}_4$ (forstérite) correspondant à l'olivine résiduelle n'ayant pas réagi et dont la composition varie légèrement (Chapitre 2, partie 2.2.5). Une forme de carbonate de fer $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ est observée pour les produits de l'olivine Sibelco GL30 dans les conditions standard tandis que $(\text{Mg}_{0,88}\text{Fe}_{0,12})_{14}(\text{Si}_2\text{O}_{24})$ est également présent dans les produits de la carbonatation sans additif. Les

produits de l'olivine Sibelco GL30M contiennent de la magnétite (Fe_3O_4) et de l'enstatite (MgSiO_3) est également observée pour les produits de l'olivine Sibelco GL30 sans additif.

Les résultats peuvent varier en fonction des conditions opératoires de la carbonatation, et les conclusions doivent être modérées compte tenu des nombreuses phases cristallines présentes et de la faible concentration de certains éléments, parfois non pris en compte dans les analyses.

Produits de la carbonatation	Composition
Forstérite	$\text{Mg}_{1,636}\text{Fe}_{0,364}(\text{SiO}_4)$
	$\text{Mg}_{1,808}\text{Fe}_{0,192}(\text{SiO}_4)$
	$\text{Mg}_{1,83}\text{Fe}_{0,17}\text{SiO}_4$
	$\text{Mg}_{1,838}\text{Fe}_{0,156}\text{Ni}_{0,006}\text{SiO}_4$
Silice	SiO_2
Magnésite	MgCO_3
Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_2\text{CO}_3$
Enstatite	MgSiO_3
Magnétite	Fe_3O_4
Mg	$(\text{Mg}_{0,88}\text{Fe}_{0,12}\text{Ni}_{0,006})_2(\text{Si}_2\text{O}_{24})$

Tableau 3-6. Synthèse des résultats obtenus par DRX pour les produits de la carbonatation d'olivine Sibelco (réalisés à l'ICSM)

3.4 Caractérisation de la fraction de fines particules solides

La fraction de fines particules est obtenue après séparation par sédimentation des produits de la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30. L'efficacité de cette technique pour séparer les particules d'olivine résiduelle dont la taille est supérieure à celle des produits de la réaction est évaluée dans le chapitre 4, partie 4.3.1.3.

3.4.1 Influence des conditions opératoires sur le taux de carbonatation, la surface spécifique et la granulométrie des particules

Le taux de carbonatation, la surface spécifique BET et la granulométrie des particules sont déterminés en fonction des paramètres de la réaction afin d'évaluer leur influence sur les caractéristiques des produits. Le taux de carbonatation permet d'estimer le rendement de la réaction et de manière implicite, la qualité de la séparation par sédimentation pour l'élimination d'olivine résiduelle. La surface BET traduit les propriétés liantes des particules (activité pouzzolanique des matériaux) pour la valorisation des produits dans les matériaux de construction comme le béton, qui demande une surface BET minimale de $15 \text{ m}^2/\text{g}$. Les paramètres de la carbonatation analysés sont le temps de la réaction (variant de 30 à 720 min), la température ($175 \text{ }^\circ\text{C}$; $200 \text{ }^\circ\text{C}$; $250 \text{ }^\circ\text{C}$), le titre massique en solide ($12,5 \%$; 25% ; $28,5 \%$), la nature et la concentration des additifs (NaHCO_3 , KHCO_3 , acides oxalique et ascorbique, solution ammoniacale).

3.4.1.1 Temps de la réaction

L'évolution de la surface BET et du taux de carbonatation sont présentées en fonction du temps de réaction (Tableau 3-7). Dans les conditions standard de carbonatation après 90 minutes de réaction, la surface BET et le taux de carbonatation sont respectivement de 2,3 m²/g et 96,5 %. Pour une durée de carbonatation de 30 min, la surface BET est plus importante tandis que le taux de carbonatation est plus faible. Inversement, l'augmentation du temps de réaction jusqu'à 720 min améliore la carbonatation mais réduit la surface BET. La consommation d'énergie nécessaire pour atteindre de tels temps de réaction (12 heures) est très importante par rapport aux bénéfices sur la réaction. Une relation entre la surface BET et le taux de carbonatation est estimée et exprimée sous la forme d'une régression linéaire (Figure 3-27). Une corrélation du type $y = 35,2 - 0,34 x$ est mise en évidence, où y est la surface BET (en m²/g) et x le taux de carbonatation (en %).

Par ailleurs, les résultats de la distribution de taille des particules obtenues après un traitement préliminaire par ultrasons pour casser les agglomérats (Annexe A.1.1), montrent que l'augmentation du temps de réaction entraîne un accroissement de la taille des particules (Figure 3-28). Centré sur une taille de 7,5 µm après 30 min de carbonatation, le pic de distribution atteint une taille de 14,1 µm après 360 min. La présence d'un deuxième pic centré sur une taille de particules de 85 µm apparaît nettement après 360 min de réaction, avec une importance d'autant plus marquée après 500 min. L'augmentation du temps de réaction qui entraîne un accroissement du taux de carbonatation, révèle la présence plus importante de particules de grosse taille. En effet, ces observations montrent que les produits de la carbonatation peuvent croître sous l'influence du temps de réaction.

Temps de réaction (min)	30	60	90	720
Surface BET (m ² /g)	5,2	3,2	2,3	0,4
Taux de carbonatation (%)	87,0	95,7	96,5	100

Tableau 3-7. Taux de carbonatation et surface BET des produits en fonction du temps de réaction

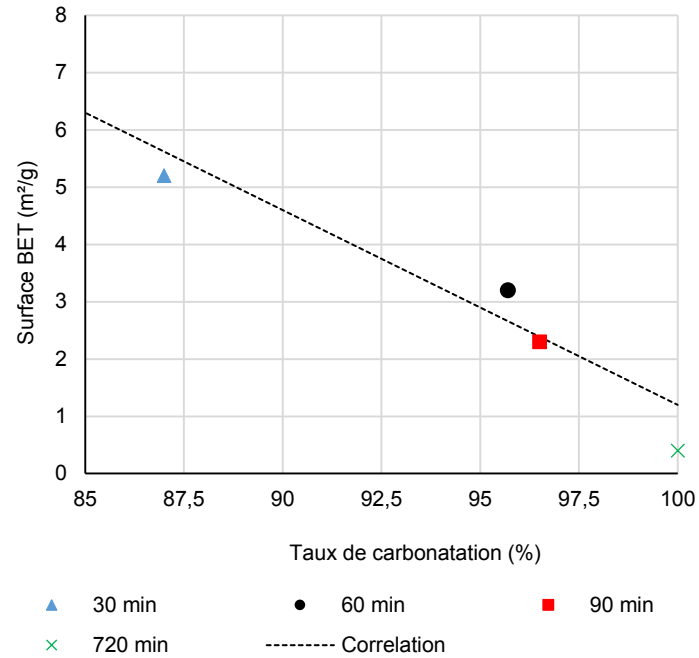


Figure 3-27. Relation entre le taux de carbonatation et la surface BET des produits en fonction du temps de réaction

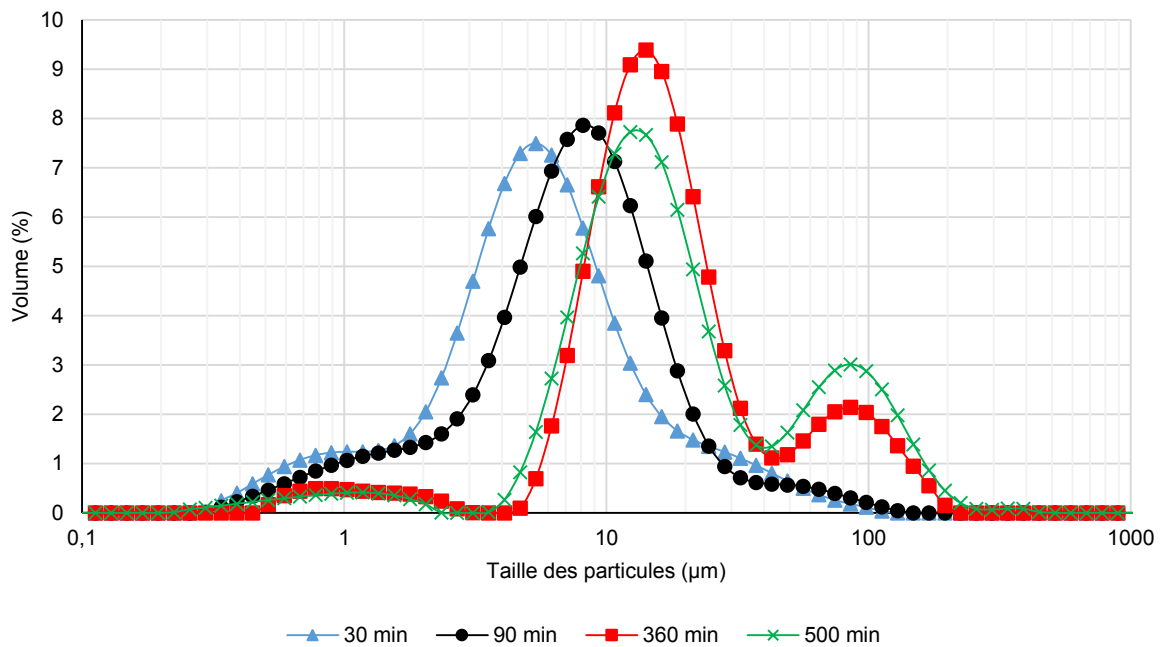


Figure 3-28. Distribution de taille des produits de la carbonatation en fonction du temps de réaction

3.4.1.2 Titre massique en solide

Les conditions opératoires standard de carbonatation sont définies pour un titre massique en solide de 25 %, ce qui assure de bonnes interactions entre les particules d'olivine. La diminution ou l'augmentation du titre massique (respectivement 12,5 % et 28,5 %), entraîne une augmentation de la surface BET (respectivement 8,2 m²/g et 6,9 m²/g) et une diminution du taux de carbonatation (respectivement 55,1 % et 86,4 %) liées à la présence d'olivine résiduelle n'ayant pas réagi (Tableau 3-8). La relation entre la surface BET et le taux de carbonatation confirme que l'augmentation de la surface BET correspond à une diminution du rendement de la réaction et inversement. Cependant, cette fonction ne dépend pas directement de l'évolution du titre massique. Bien que l'échantillon obtenu pour un titre massique en solide de 12,5 % ne contienne pas que des carbonates et de la silice, la surface BET est supérieure aux autres échantillons testés. En supposant que la surface BET des particules d'olivine reste inchangée avant et après carbonatation, la surface BET des produits obtenus pour un titre massique de 12,5 % est donc plus élevée que pour un titre massique en solide de 25 %.

Quel que soit le titre massique défini pour la carbonatation, la distribution de taille des produits de la carbonatation est comprise entre 0,25 et 100 µm (Figure 3-29). Pour un titre massique de 25 wt. %, la taille des particules est centrée sur 7,7 µm. Pour une concentration en solide de 12,5 wt. %, les produits centrés sur une taille 6 µm sont plus dispersés. En revanche, pour une augmentation du titre massique à 28,5 wt. %, la taille moyenne des particules est de 4,5 µm. Les résultats pour un titre massique en solide de 12,5 et 28,5 % montrent également que l'existence de particules dont la taille est supérieure à 20 µm entraîne une diminution du taux de carbonatation. La présence d'olivine résiduelle supposée correspondre aux particules dont la taille est la plus importante est d'autant plus visible pour un titre massique en solide de 12,5 %, ce qui confirme un rendement limité de la carbonatation dans ces conditions de réaction.

Titre massique en solide (wt. %)	12,5	25	28,5
Surface BET (m ² /g)	8,2	2,3	6,9
Taux de carbonatation (%)	55,2	96,5	86,5

Tableau 3-8. Taux de carbonatation et surface BET des produits en fonction du titre massique en solide

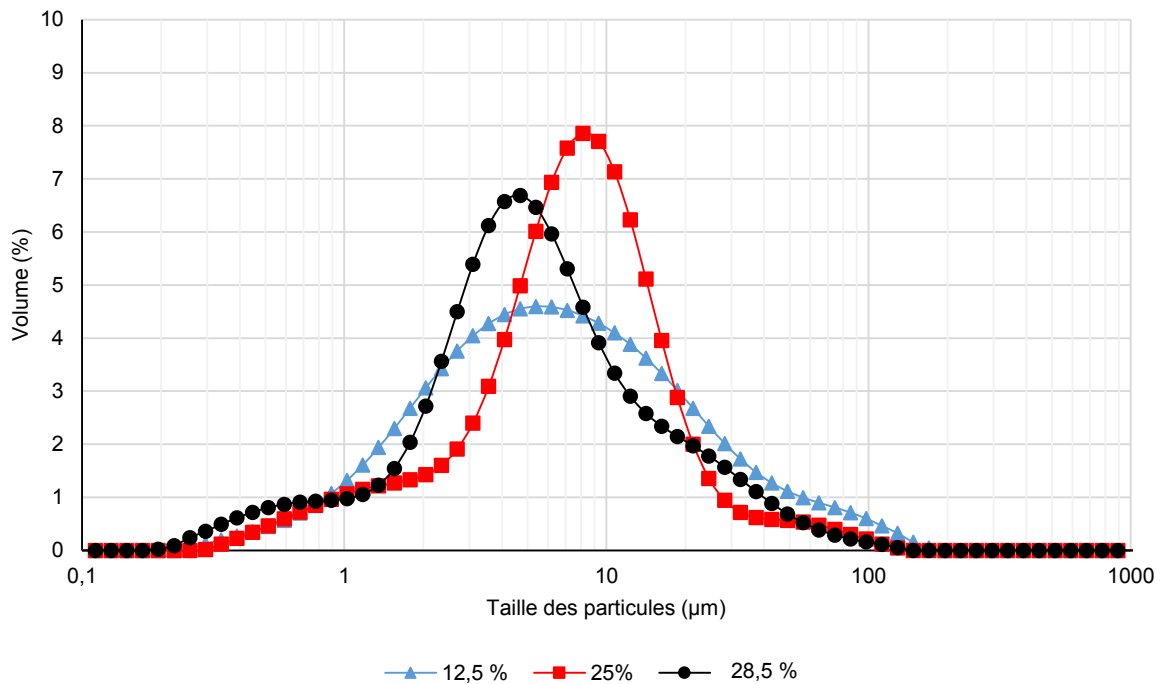


Figure 3-29. Distribution de taille des produits de la carbonatation en fonction du titre massique en solide

3.4.1.3 Température de carbonatation

L'influence de la température sur la surface BET et sur le taux de carbonatation est évaluée (Tableau 3-9). De même que pour le temps de réaction, une corrélation entre ces deux variables peut être établie, cependant, comme pour le titre massique, cette fonction ne dépend pas directement de l'évolution de la température. Une augmentation de la température de réaction de 175 à 200 °C entraîne conjointement une légère diminution de la surface BET (1,7 m²/g) et une augmentation du taux de carbonatation (99,2 %). Inversement, l'augmentation de la température de réaction de 200 à 250 °C entraîne une augmentation de la surface BET (8,2 m²/g) et une diminution du taux de carbonatation (72 %), ce qui signifie une présence non négligeable d'olivine résiduelle dans les produits de la carbonatation. Par ailleurs, malgré la présence d'olivine résiduelle dans les produits obtenus pour une température de carbonatation de 250 °C, une surface BET nettement supérieure aux autres échantillons est observée. En admettant que la surface BET de l'olivine résiduelle est identique à celle du minerai avant carbonatation, les carbonates produits dans ces conditions ont une surface BET supérieure.

Les résultats de distribution de taille des produits de la carbonatation dans les conditions standard pour 175 °C sont similaires pour 200 °C (Figure 3-30). Cependant pour 250 °C qui présente le plus faible taux de carbonatation, la distribution de taille est plus dispersée et le volume des particules de taille inférieure à 4,5 µm et supérieure à 18,5 µm augmente significativement. La distribution de taille des particules pour cet échantillon montre effectivement une certaine importance de la fraction de particules dont la taille est supérieure à 20 µm, par comparaison avec une température de réaction de 175 ou 200 °C.

Température (°C)	175	200	250
Surface BET (m ² /g)	2,3	1,7	8,2
Taux de carbonatation (%)	96,5	99,2	72,0

Tableau 3-9. Taux de carbonatation et surface BET des produits en fonction de la température de réaction

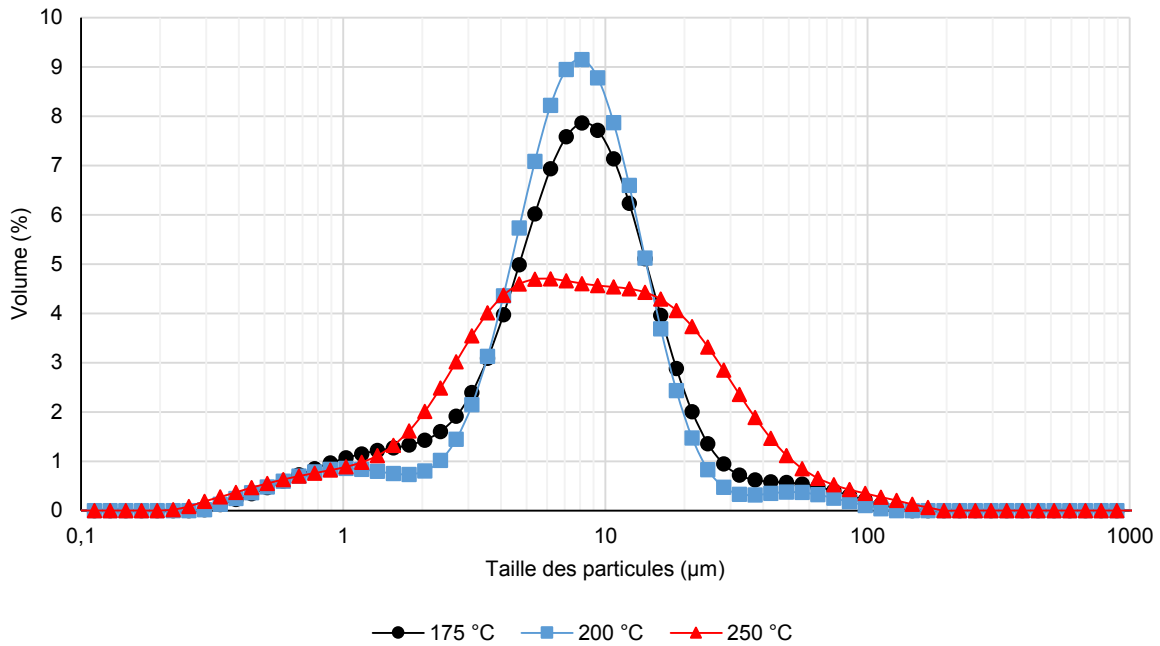


Figure 3-30. Distribution de taille des produits de la carbonatation en fonction de la température de réaction

3.4.1.4 Additifs en solution

Dans cette étude, l'ajout d'acides (ascorbique et oxalique) et la présence d'additifs (NaHCO₃ et KHCO₃) sont testés pour différentes concentrations (Tableau 3-10). En l'absence d'additif et d'acide, le taux de carbonatation est limité à 59,2 % pour une surface BET de 9,7 m²/g. En présence d'acides oxalique et ascorbique sans ajout d'additif, l'échantillon présente également un faible taux de carbonatation de 61,4 %, cependant la surface BET de 24,9 m²/g est maximale.

L'augmentation de la concentration en NaHCO₃ entraîne une diminution de la surface BET. D'autre part, la présence d'additifs améliore la réaction de carbonatation. Néanmoins, le taux de carbonatation ne dépend pas linéairement de la concentration en NaHCO₃. Il présente un optimum de 96,5 % pour une concentration de 0,64 M qui correspond aux conditions standard de réaction. Pour une concentration en NaHCO₃ de 2,48 M, le taux de carbonatation de 77,4 % est inférieur à celui obtenu pour une concentration de 0,64 M. En revanche, la surface BET de 2,2 m²/g est similaire. Contrairement à NaHCO₃, l'augmentation de la concentration en KHCO₃ (0,25 M, 0,5 M et 1 M) ne semble pas influencer significativement sur le taux de carbonatation d'environ 82 %. En revanche, elle entraîne une diminution de la surface BET de 11,2 à 2,6 m²/g.

Dans d'autres essais de carbonatation, l'utilisation de NaHCO_3 (0,64 M) est remplacée par l'ajout d'une solution ammoniacale (0,6 M) envisagée pour la lixiviation sélective des ions nickel (Chapitre 4, partie 4.6.2). Le taux de carbonatation est alors de 55,3 %, ce qui est inférieur à la valeur obtenue dans les conditions standard (96,5 %). Cependant la surface BET de 16,4 m^2/g est supérieure à la valeur de référence de 2,3 m^2/g .

Additifs	Sans additif	Sans additif *	NaHCO_3 (0,16 M) *	NaHCO_3 (0,64 M) *	NaHCO_3 (2,48 M) *	KHCO_3 (0,25 M) *	KHCO_3 (0,5 M) *	KHCO_3 (1 M) *	NH_4HCO_3 (0,6 M) *
Surface BET (m^2/g)	9,7	24,9	6,6	2,3	2,2	11,2	5,2	2,6	16,4
Taux de carbonatation (%)	59,2	61,4	68,9	96,5	77,4	81,8	82,9	84,0	55,3

* Acides oxalique et ascorbique : $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (0,5 M) + $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (0,01 M)

Tableau 3-10. Taux de carbonatation et surface BET des produits, en fonction de la nature et de la concentration en additifs

Les résultats montrent aussi que la taille moyenne des particules augmente en fonction de la concentration en NaHCO_3 , avec un pic de distribution centré sur une taille de 5,5, 7, 8 et 14 μm , respectivement pour 0, 0,16, 0,64 et 2,48 M (Figure 3-31). De même que pour l'influence de la température de réaction ou du titre massique en solide, la présence de particules dont la taille est supérieure à 20 μm confirme l'existence d'olivine résiduelle qui limite le taux de carbonatation. Pour une concentration de 2,48 M en NaHCO_3 , le volume des particules de taille supérieure à 20 μm est nettement plus élevé que pour les autres échantillons, ce qui laisse supposer une augmentation de la taille des produits de la carbonatation malgré la présence d'olivine résiduelle.

L'influence de l'ajout de KHCO_3 sur la taille des produits de la carbonatation révèle une distribution centrée sur une taille de 8 à 10 μm quelle que soit la concentration en additif (Figure 3-32). Pour une concentration de 0,5 M, la distribution de taille des particules est similaire aux résultats obtenus dans les conditions standard ($\text{NaHCO}_3 = 0,64$ M). Cependant, les résultats divergent de quelques micromètres pour une concentration en KHCO_3 de 1M. Par comparaison, le volume de particules dont la taille est comprise entre 1 et 4 μm est supérieur pour une concentration de 0,25 M.

La distribution de taille des produits avec et sans acides oxalique et ascorbique (sans ajout d'additif NaHCO_3 ou KHCO_3) est similaire tandis que les résultats obtenus en présence d'une solution ammoniacale sont plus dispersés (Figure 3-33). La présence de particules dont la taille est supérieure à 20 μm confirme la présence possible d'olivine résiduelle centrée sur cette gamme de taille et qui limite le taux de carbonatation pour les échantillons obtenus sans acide ou avec l'ajout d'une solution ammoniacale.

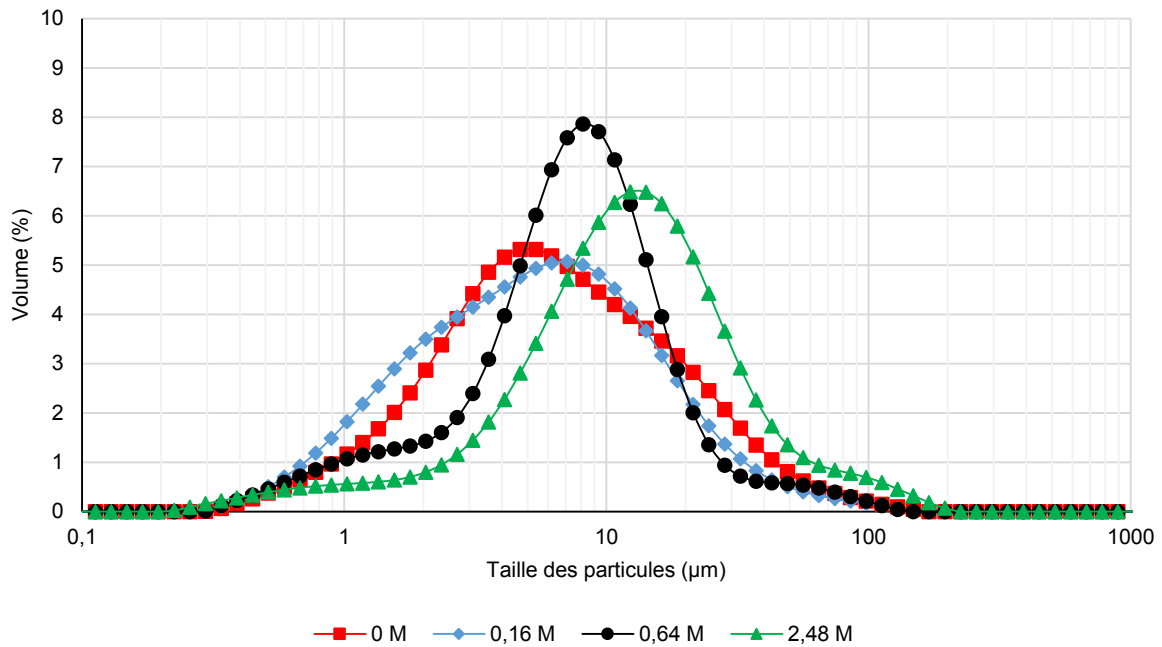


Figure 3-31. Distribution de taille des produits de la carbonatation en fonction de la concentration en NaHCO_3

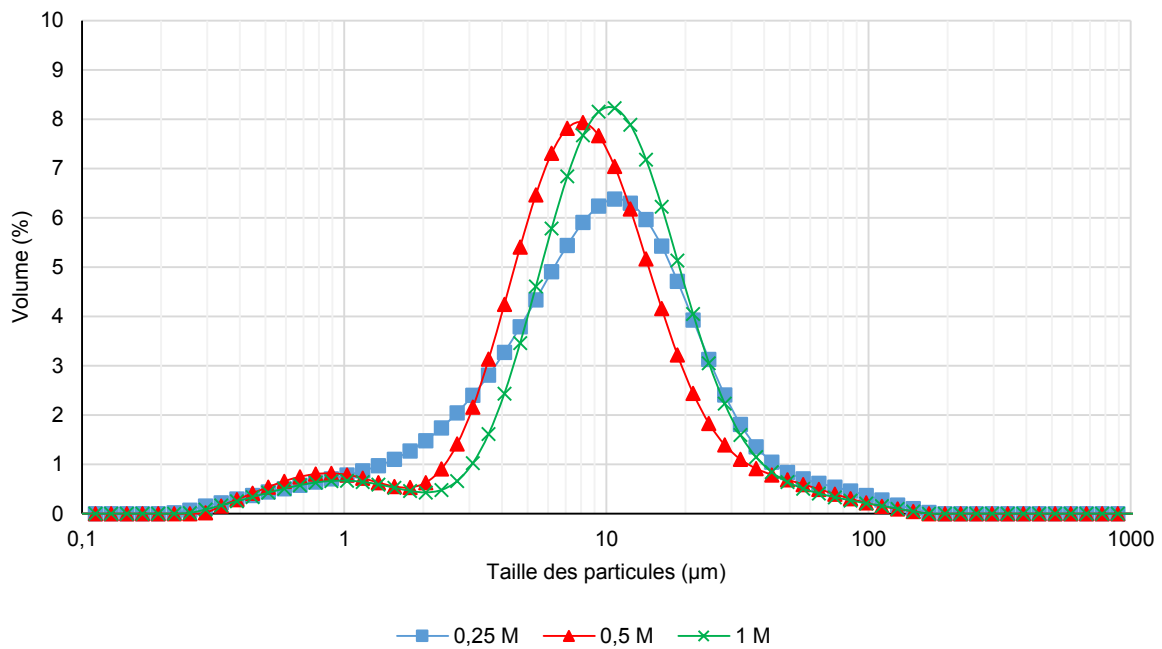


Figure 3-32. Distribution de taille des produits de la carbonatation en fonction de la concentration en KHCO_3

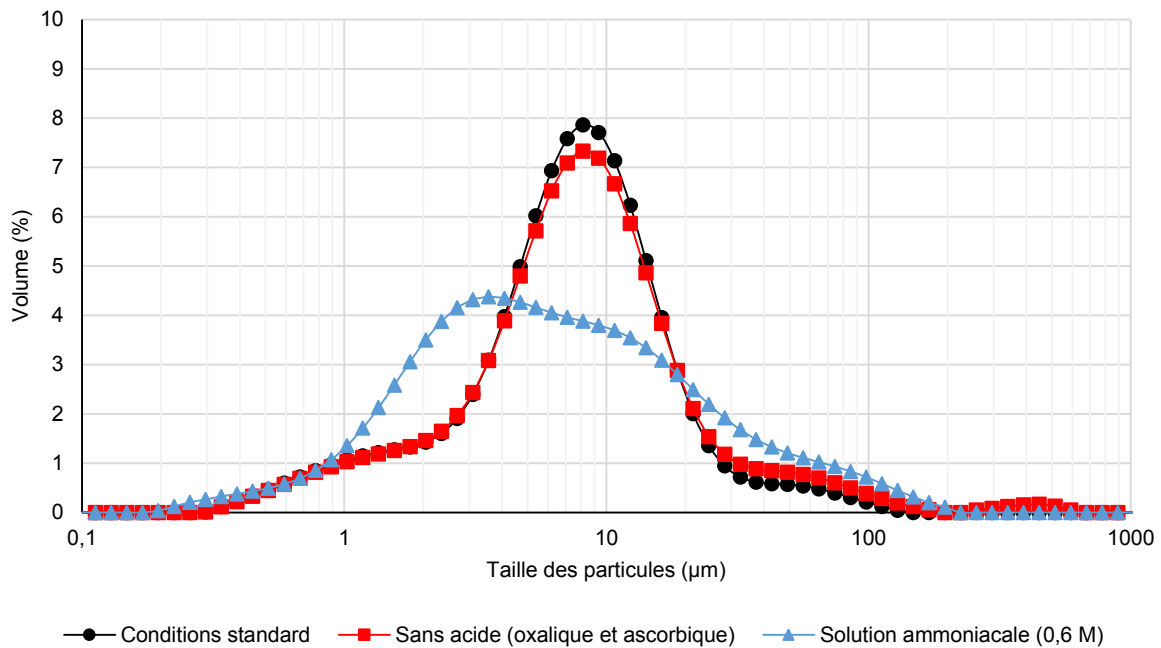


Figure 3-33. Distribution de taille des produits de la carbonatation en fonction de la présence d'acides (oxalique et ascorbique) et de l'ajout d'une solution ammoniacale

3.4.2 Dissolution des produits de la carbonatation par attaque acide

3.4.2.1 Protocole opératoire et résultats des analyses ICP-MS

La lixiviation des produits de la carbonatation dans les conditions standard de réaction est conduite en présence de HCl 1M sur la fraction de fines particules obtenue après sédimentation des solides. Dans toutes les expériences, 2 g de produits sont ajoutés à 30 mL de solution d'acide. La dissolution est maintenue à température ambiante sous agitation magnétique constante de 350 tr.min⁻¹.

L'analyse ICP-MS de la phase liquide obtenue permet d'évaluer et quantifier la composition en éléments dissous, afin de comparer les valeurs aux concentrations théoriques de la phase solide. Les concentrations des éléments Mg, Si, Fe, Cr et Ni de la phase solide basées sur une conversion totale de l'olivine après carbonatation $x_{wt,i,max}$ sont respectivement de 19,3, 12,2, 3,16, 0,15 et 0,17 wt. % (Chapitre 2, partie 2.2.2, tableau 2-6). Les concentrations des divers éléments analysés dans la solution après lixiviation ont été converties en fractions massiques équivalentes dans le solide, $x_{wt,i,lix}$. Les données ci-dessus ont été rapportées à la quantité d'élément dans les particules idéalement formées par carbonatation complète de l'olivine (Chapitre 2, partie 2.2.2), conduisant au taux de dissolution, $X_{i,lix}$ (Equation 3-3).

$$X_{i,lix} = \frac{x_{wt,i,lix}}{x_{wt,i,max}} \quad (\text{Eq. 3-3})$$

L'égalité $x_{wt,i,lix} = x_{wt,i,max}$ exprime la dissolution complète de l'élément i contenu dans l'échantillon.

Le taux de dissolution du solide, $X_{\text{solide,lix}}$, correspond à la fraction massique de solide dissout, DWL (Dissolution Weight Loss), rapportée à l'estimation de la perte de masse maximale de l'échantillon DWL_{max} (Equation 3-4).

$$X_{\text{solide,lix}} = \frac{DWL}{DWL_{\text{max}}} \quad (\text{Eq. 3-4})$$

La lixiviation dans une solution d'HCl 1M s'est révélée être un processus lent et des durées de plus de 24 heures ont été effectivement requises (Figures 3-34 et 3-35). La cinétique de dissolution semble linéaire au cours des premières heures de la réaction et tend ensuite à se stabiliser avec un plateau observé entre 24 et 48 heures. Les fractions massiques des éléments Mg, Si, Fe, Cr et Ni obtenues après 48 heures de lixiviation sont respectivement de 16,1, 0,39, 2,03, 0,003 et 0,11 wt. %, ce qui correspond à un taux de dissolution de 83,9, 2,03, 64,4, 3,21 et 67,9 %.

Le magnésium, le fer et le nickel dissous dans la solution suivent des évolutions comparables. Les profils de dissolution de ces éléments sont en accord avec la perte de poids du solide, au moins dans les 24 premières heures. Le comportement de dissolution comparable du magnésium et du nickel peut être dû au fait que les deux éléments jouent un rôle similaire dans les réseaux carbonatés, de même Ni remplace Mg dans la structure de la forstérite (Ahmad et al., 2012). Le degré de dissolution du fer est légèrement inférieur, comme le confirment les essais de répétabilité : cela pourrait être dû à une carbonatation plus difficile de la fayalite par rapport à celle de la forstérite (Kerisit et al., 2013). En fait, la légère différence observée ne serait pas causée par une dissolution plus lente du carbonate mais par une activité plus faible du silicate de fer sous des pressions élevées de CO_2 . Le comportement du chrome et du silicium est très différent de celui des trois autres éléments, en raison de la très faible solubilité de la chromite et de la silice dans la solution chlorhydrique diluée.

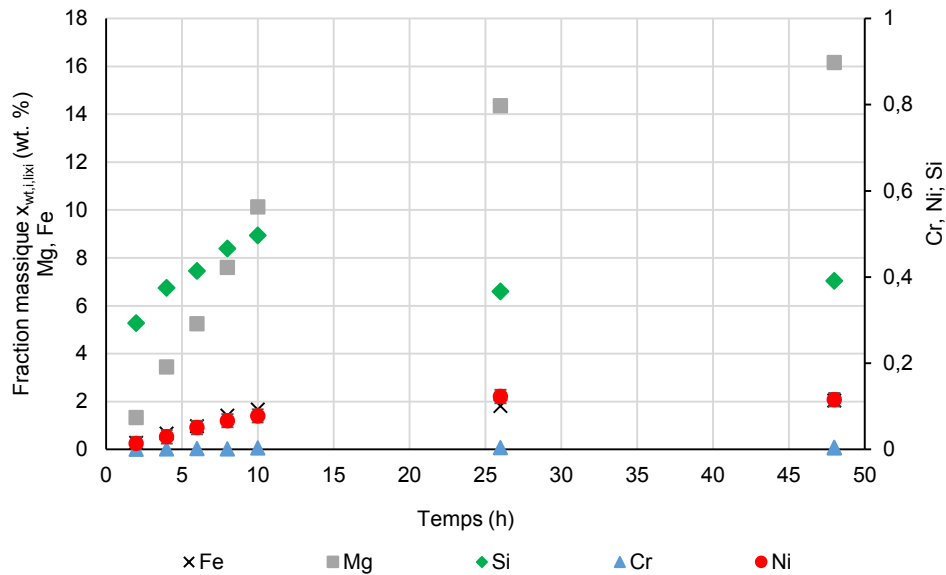


Figure 3-34. Fraction massique des produits de la carbonatation dans les conditions standard, après lixiviation dans HCl 1M en fonction du temps

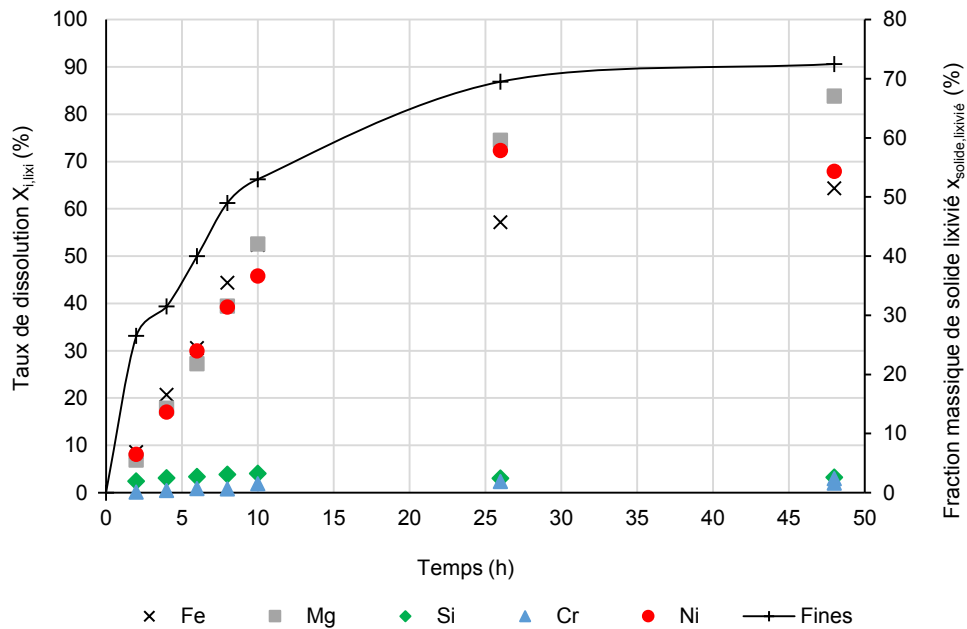
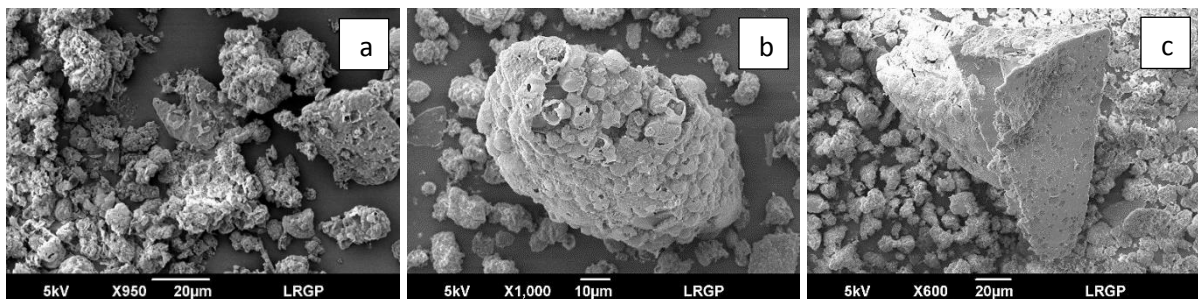


Figure 3-35. Taux de dissolution des produits de la carbonatation dans les conditions standard, après lixiviation dans HCl 1M en fonction du temps

3.4.2.2 Observations des particules par microscopie électronique à balayage

Les résidus des produits de la carbonatation après une attaque acide avec HCl 1M sont observés par MEB et montrent une dissolution partielle des particules après 10 heures de réaction (Figures 3-36a et 3-36b). Initialement de forme trigonale, les carbonates sont attaqués et la silice agglomérée présente des aspérités. La couche de passivation recouvrant la surface de l'olivine résiduelle peut également être attaquée avec une dissolution des carbonates formés en surface des particules (Figure 3-36c).



*Figure 3-36. Produits de la carbonatation après 10 heures de dissolution par attaque acide avec HCl 1M
a : Ensemble de particules ; b : Particule attaquée ; c : Olivine résiduelle*

3.4.2.3 Influence de l'acide et de sa concentration

La lixiviation des produits de la carbonatation de l'olivine broyée Sibelco GL30M est réalisée pour différentes concentrations de HCl (1M, 3M, 5M) (Figure 3-37). Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration en acide HCl entraîne une augmentation de la concentration en éléments dissous Mg, Fe, Cr, Ni, excepté pour Si. Le taux de dissolution des éléments Mg, Fe, Si, Cr et Ni obtenus après 24 heures de lixiviation dans une solution HCl 1M sont respectivement de 35,5, 40,9, 17,2, 10,2 et 58,7 %, par comparaison avec une solution HCl 5M pour laquelle les concentrations sont respectivement de 61,2, 76,3, 2,62, 25,5 et 100 %. La cinétique de dissolution étudiée pour un temps de réaction variant de 1 à 24 heures montre une forte augmentation de la concentration en éléments dissous au cours des premières heures de la réaction (Figure 3-38, 3-39 et 3-40). La lixiviation des produits de la carbonatation en présence de H₂SO₄ 12M montre que la totalité du magnésium, du fer et du nickel est dissoute après 5 heures de lixiviation (Figures 3-41).

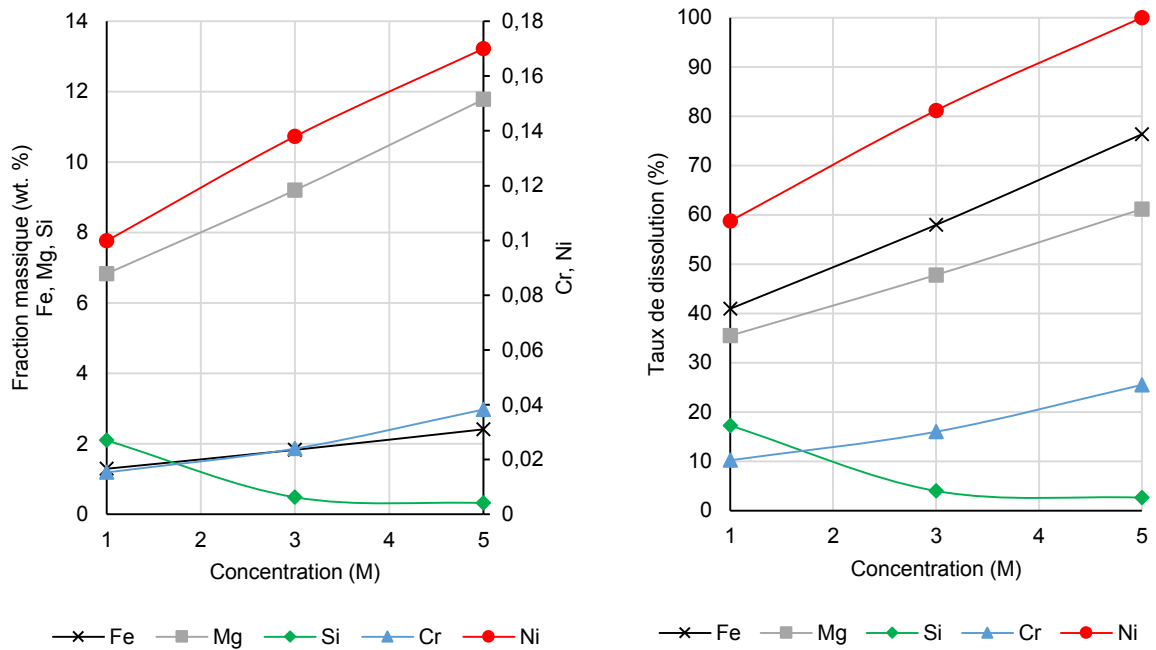


Figure 3-37. Effet de la concentration en acide HCl sur les produits de la carbonatation après 24 heures de lixiviation
a : Fraction massique ; b : Taux de dissolution

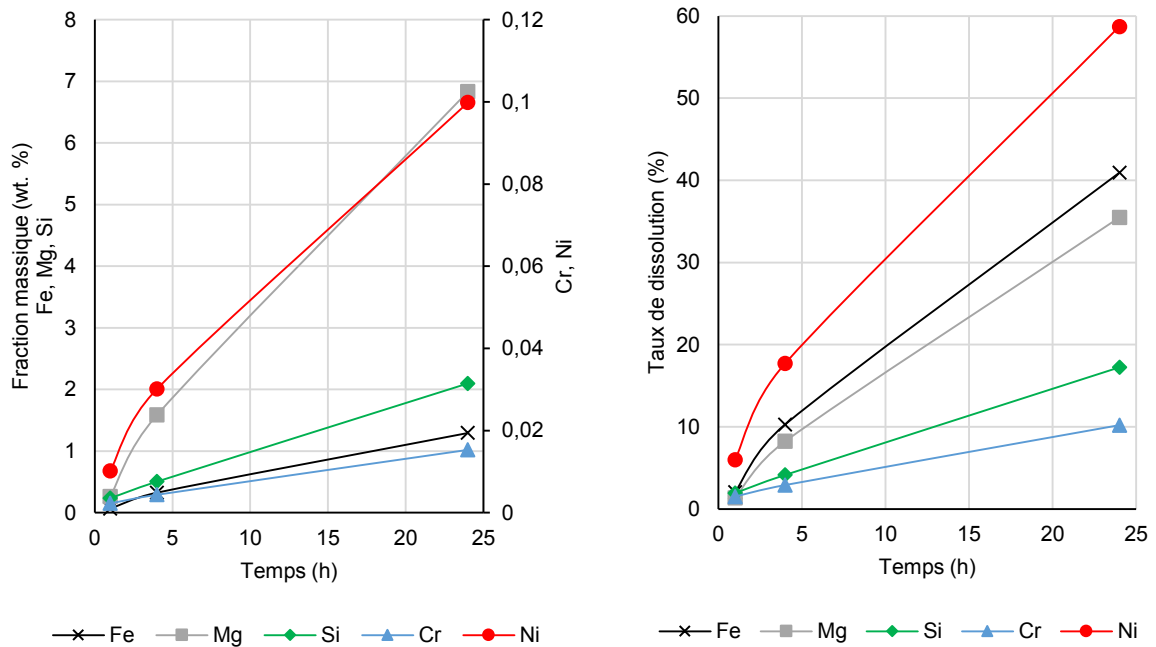


Figure 3-38. Effet du temps de dissolution dans HCl 1M sur les produits de la carbonatation
a : Fraction massique ; b : Taux de dissolution

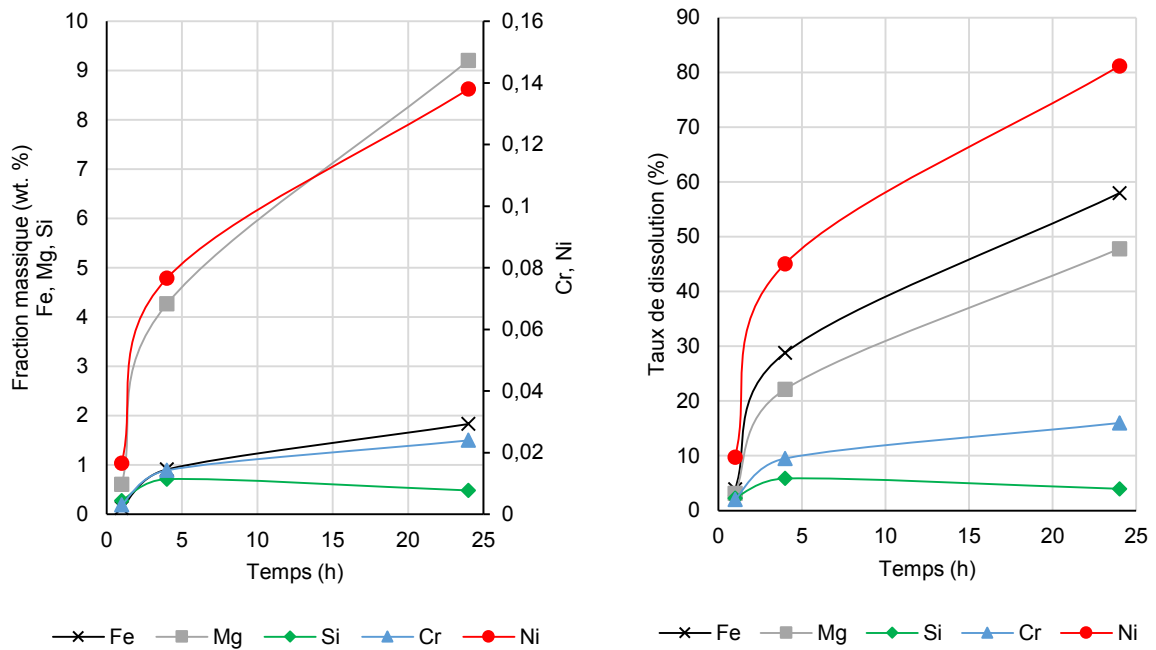


Figure 3-39. Effet du temps de dissolution dans HCl 3M sur les produits de la carbonatation
a : Fraction massique ; b : Taux de dissolution

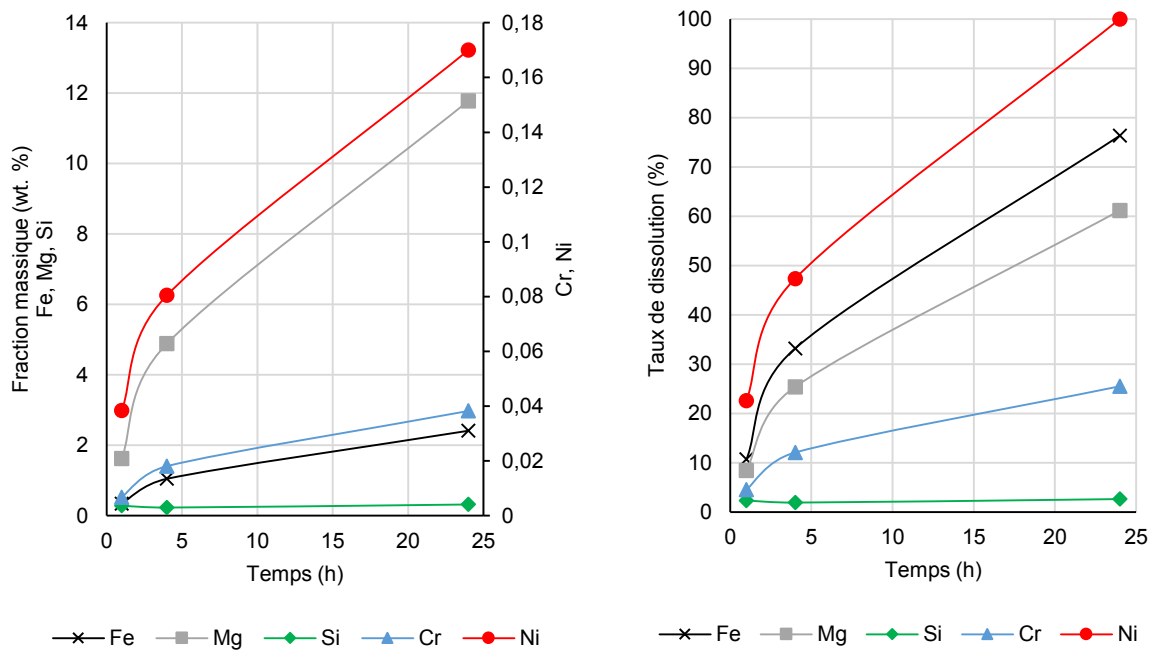


Figure 3-40. Effet du temps de dissolution dans HCl 5M sur les produits de la carbonatation
a : Fraction massique ; b : Taux de dissolution

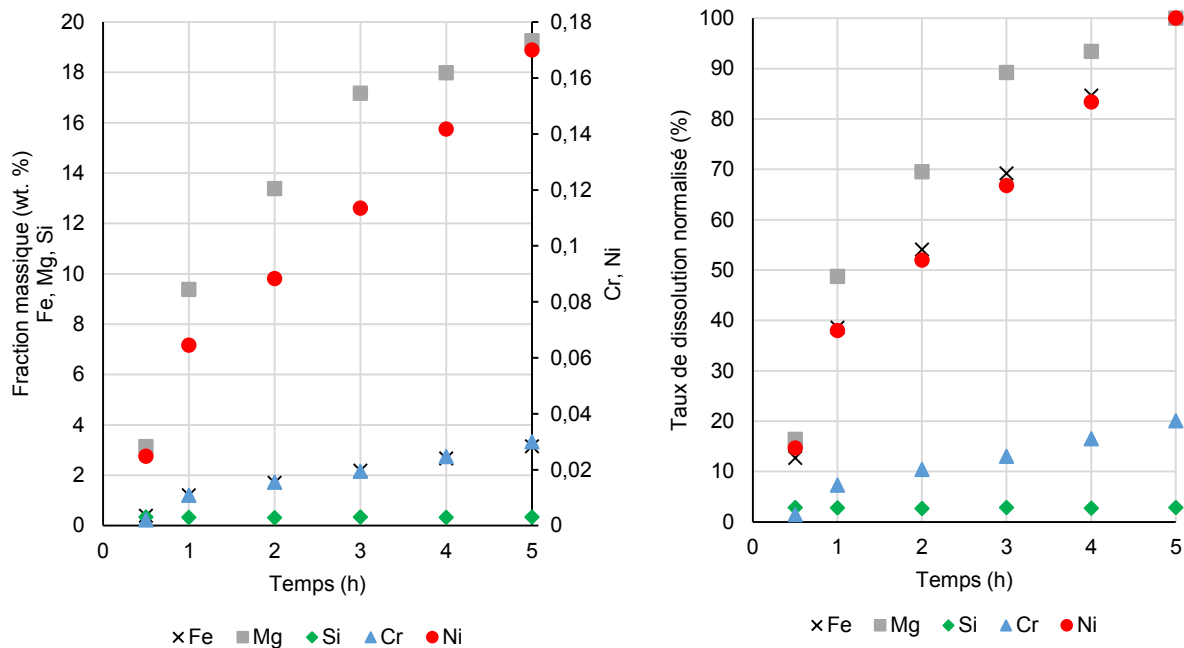


Figure 3-41. Effet du temps de dissolution dans H₂SO₄ 12M sur les produits de la carbonatation
a : Fraction massique ; b : Taux de dissolution

3.5 Conclusions

Dans cette étude, les produits de la réaction de carbonatation de l'olivine sont caractérisés afin de pouvoir choisir puis mettre au point des techniques de séparation pour la récupération des métaux valorisables. L'influence des conditions opératoires est également analysée afin d'optimiser la carbonatation. Cependant pour l'olivine Sibelco GL30 dont la taille médiane des particules est de 121,2 µm, le taux de carbonatation est limité à 30 % pour une durée de réaction variant de 30 minutes à 12 heures. Le faible rendement de carbonatation est principalement lié de la taille des particules d'olivine et de leur possible passivation en surface.

Une simple sédimentation des solides obtenus après la réaction a conduit à l'obtention de deux fractions de particules distinctes : les fines particules et les plus grossières (les résidus). L'observation et la caractérisation des solides ont montré que les résidus dont la taille est de l'ordre de 100 µm sont principalement formés d'olivine n'ayant pas réagi, alors que les fines particules se composent principalement des produits de la réaction. En revanche, pour la carbonatation de l'olivine GL30M, GL10 ou Cives, la taille de particules résiduelles est de l'ordre de grandeur de celle des produits de la réaction. La séparation par sédimentation ne peut alors pas être envisagée simplement. Pour limiter les coûts de broyage et pour envisager la carbonatation à l'échelle industrielle, l'utilisation d'olivine GL30 pourrait être prometteuse tout en permettant une séparation de l'olivine non réagi contenue dans les produits de la réaction. Les résultats de la séparation montrent en effet qu'il est possible de récupérer et de recycler les particules d'olivine résiduelle dans le processus de carbonatation. Leur réutilisation nécessite cependant un traitement préliminaire, par ultrasons ou broyage, pour altérer la couche de passivation formée en surface des particules

La fraction de fines particules obtenues par sédimentation et dont la taille est inférieure à 100 μm , est essentiellement composée des produits de la carbonatation : les carbonates prédominent pour les particules dont la taille est inférieure à 40 μm . Cependant, la coprécipitation de carbonates mixtes liés à la présence de fer et de nickel inclus dans la matrice de magnésium, compromet la purification et la valorisation optimale des produits. L'élément chrome est également présent sous forme de particules distincte de chromite, idéalement $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO}$, dans lesquelles peuvent se substituer aluminium, magnésium et silicium. Les particules de chromite également identifiées dans l'olivine avant carbonatation sont donc inertes au cours de la réaction.

La réduction de la taille des particules d'olivine favorise la réaction. De même, l'augmentation du temps de la réaction permet d'augmenter le rendement de la carbonatation. Cependant, l'olivine résiduelle observée dans les produits de la carbonatation peut être recouverte d'une couche de passivation, identifiée comme facteur limitant de la réaction. L'additif NaHCO_3 0,64 M est ajouté pour favoriser la carbonatation de l'olivine. Dans les conditions standard de réaction, la caractérisation de la fraction de fines particules montre un taux maximal de carbonatation de 96,5 %. En l'absence d'additif NaHCO_3 , le taux de carbonatation de la fraction de fines particules diminue (de l'ordre de 55 %) en raison de la présence d'olivine résiduelle. En revanche, la surface spécifique BET, déterminante pour les marchés potentiels du type matériaux de construction, augmente.

Prenant en compte les résultats des analyses de caractérisation des solides, le chapitre 4 traite des opérations de séparation pour la récupération des éléments valorisables et considère l'ordonnement des différents procédés identifiés dans le processus de carbonatation de l'olivine.

CHAPITRE 4

ETAT DE L'ART ET POTENTIALITES DES PROCEDES DE SEPARATION DES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE

CHAPITRE 4 : ETAT DE L'ART ET POTENTIALITES DES PROCEDES DE SEPARATION DES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE

4.1	INTRODUCTION.....	115
4.2	MARCHES POTENTIELS ET ASPECTS ECONOMIQUES	117
4.3	SEPARATION DE L'OLIVINE RESIDUELLE CONTENUE DANS LES PRODUITS DE LA CARBONATATION.....	119
	4.3.1 <i>Séparation gravimétrique</i>	119
	4.3.1.1 Principes de la classification	119
	4.3.1.2 Principes de la concentration gravimétrique	120
	4.3.1.3 Protocole opératoire de séparation par sédimentation.....	122
	4.3.1.4 Analyses thermogravimétriques	122
	4.3.2 <i>Séparation granulométrique par tamisage</i>	124
	4.3.2.1 Principes	124
	4.3.2.2 Protocole opératoire	124
	4.3.2.3 Masse des fractions tamisées.....	125
	4.3.2.4 Observations par microscopie électronique à balayage et analyses EDX	125
	4.3.2.5 Dissolution des fractions tamisées par attaque acide et analyses ICP-MS	127
	4.3.2.6 Analyses thermogravimétriques	129
4.4	SEPARATION DES PRINCIPAUX PRODUITS DE LA CARBONATATION.....	130
	4.4.1 <i>Séparation électrostatique pour le traitement des carbonates de magnésium et de la silice</i> 130	
	4.4.1.1 Principes	130
	4.4.1.2 Protocole opératoire et dispositif expérimental	130
	4.4.1.3 Microscopie électronique à balayage et analyses EDX.....	131
	4.4.1.4 Analyses thermogravimétriques et surface BET	132
	4.4.2 <i>Séparation gravimétrique</i>	133
4.5	SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE.....	133
	4.5.1 <i>Séparation magnétique</i>	133
	4.5.1.1 Principes	133
	4.5.1.2 Protocole opératoire	136
	4.5.1.3 Observations par microscopie électronique à balayage et analyses EDX	136
	4.5.2 <i>Séparation physicochimique par flottation</i>	137
	4.5.2.1 Principes	137
	4.5.2.2 Conditions chimiques	140
	4.5.3 <i>Séparation physicochimique par floculation</i>	141
	4.5.4 <i>Combinaison de procédés gravimétrique, magnétique et physicochimique</i>	142

4.6	RECUPERATION DU NICKEL	143
4.6.1	<i>Lixiviation par attaque acide</i>	143
4.6.2	<i>Lixiviation en solution ammoniacale</i>	145
4.6.2.1	Principes	145
4.6.2.2	Protocole opératoire	146
4.6.2.3	Analyses ICP-MS des espèces en solution	147
4.6.2.4	Observations par microscopie électronique à balayage.....	149
4.6.3	<i>Biolixiviation</i>	149
4.7	CONCLUSIONS.....	150

LISTE DES FIGURES

FIGURE 4-1.	ESTIMATION DES RECETTES LIEES A LA SEPARATION ET LA VALORISATION DES PRODUITS	119
FIGURE 4-2.	TAUX DE CARBONATATION DES DEUX FRACTIONS DE PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE GL30 AVANT ET APRES SEPARATION PAR SEDIMENTATION	123
FIGURE 4-3.	FRACTION MASSIQUE DES FINES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE GL30 APRES TAMISAGE.....	125
FIGURE 4-4.	CARTOGRAPHIE EDX DE LA FRACTION DE PARTICULES TAMISEES DE TAILLE INFERIEURE A 28 μm	126
FIGURE 4-5.	CARTOGRAPHIE EDX DE LA FRACTION DE PARTICULES TAMISEES DE TAILLE COMPRISE ENTRE 28 ET 40 μm	126
FIGURE 4-6.	CARTOGRAPHIE EDX DE LA FRACTION DE PARTICULES TAMISEES DE TAILLE COMPRISE ENTRE 56 ET 106 μm	126
FIGURE 4-7.	CARTOGRAPHIE EDX DE LA FRACTION DE PARTICULES TAMISEES DE TAILLE SUPERIEURE A 106 μm	126
FIGURE 4-8.	FRACTION MASSIQUE DES FINES PARTICULES ET CONCENTRATIONS EN MAGNESIUM, EN FER ET EN SILICIUM APRES TAMISAGE DES FINES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE GL30	128
FIGURE 4-9.	TAUX DE DISSOLUTION DU MAGNESIUM, DU FER ET DU SILICIUM APRES TAMISAGE DES FINES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE GL30.....	129
FIGURE 4-10.	FRACTIONS REDUITES EN MAGNESIUM, EN FER ET EN SILICIUM APRES TAMISAGE DES FINES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION DE L'OLIVINE GL30.....	129
FIGURE 4-11.	PRINCIPE DU SEPARATEUR ELECTROSTATIQUE HORIZONTAL DEVELOPPE A WAGENINGEN PAR SCHUTYSER M.	131
FIGURE 4-12.	CHAMBRE ET ELECTRODES DU SEPARATEUR HORIZONTAL	131
FIGURE 4-13.	TAUX DE CARBONATATION OBTENU PAR ATG ET SURFACE BET DES PARTICULES COLLECTEES APRES SEPARATION ELECTROSTATIQUE	133
FIGURE 4-14.	CARTOGRAPHIE DE L'OLIVINE GL30 APRES SEPARATION PAR AIMANTATION	137
FIGURE 4-15.	CARTOGRAPHIE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION APRES SEPARATION PAR AIMANTATION.....	137
FIGURE 4-16.	CELLULE DE FLOTTATION SUBAEREE DENVER SALA (BLAZY ET JDID, 2000B).....	138
FIGURE 4-17.	COLONNE DE FLOTTATION (BLAZY ET JDID, 2000B).....	139
FIGURE 4-18.	OPERATIONS DU PROCESSUS DE FLOTTATION	140
FIGURE 4-19.	COMPARAISON DES EFFICACITES DES DIVERS PROCEDES DE CONCENTRATION DE FINES PARTICULES (D'APRES (BLAZY ET JOUSSEMET, 2005 C)	142

FIGURE 4-20. DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LA DISSOLUTION DU NICKEL EN SOLUTION AMMONIACALE	147
FIGURE 4-21. TAUX DE DISSOLUTION DU NICKEL APRES LIXIVIATION EN SOLUTION AMMONIACALE	148
FIGURE 4-22. TAUX DE DISSOLUTION DU MAGNESIUM, DU FER ET DU SILICIUM APRES LIXIVIATION EN SOLUTION AMMONIACALE	148
FIGURE 4-23. OBSERVATION MEB DE L'OLIVINE BROYEE GL30M APRES LIXIVIATION EN SOLUTION AMMONIACALE	149
FIGURE 4-24. STRATEGIE DEVELOPEE POUR LA SEPARATION DES PARTICULES DANS LE PROCESSUS DE CARBONATATION DE L'OLIVINE	151

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 4-1. IDENTITE ET PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES PARTICULES SOLIDES (D'APRES HAYNES, 2014)	116
TABLEAU 4-2. TECHNIQUES ET SYSTEMES DE SEPARATION EN FONCTION DES PROPRIETES DES PARTICULES	117
TABLEAU 4-3. MARCHES MONDIAUX POUR LES PRECIPITES DE SILICE (SIBELCO)	117
TABLEAU 4-4. MARCHES POTENTIELS DES PRODUITS DE LA CARBONATATION.....	118
TABLEAU 4-5. CLASSIFICATEURS GRAVIMETRIQUES	120
TABLEAU 4-6. CONCENTRATEURS GRAVIMETRIQUES (D'APRES BLAZY ET JOUSSEMET, 2005B).....	121
TABLEAU 4-7. COMPOSITION DES PARTICULES TAMISEES OBTENUE PAR ANALYSES EDX, EN FRACTIONS MASSIQUE ET ATOMIQUE	127
TABLEAU 4-8. RESULTATS EDX DES PARTICULES COLLECTEES APRES SEPARATION ELECTROSTATIQUE	132
TABLEAU 4-9. SUSCEPTIBILITES MAGNETIQUES SPECIFIQUES DE QUELQUES MINERAUX (GILLET, 2003A)	134
TABLEAU 4-10. RESULTATS EDX APRES AIMANTATION POUR LA SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE.....	137
TABLEAU 4-11. DIFFERENTES FAMILLES DE TENSIOACTIFS.....	139

CHAPITRE 4 : ETAT DE L'ART ET POTENTIALITES DES PROCEDES DE SEPARATION DES PARTICULES OBTENUES PAR CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE

4.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'identifier et d'évaluer la potentialité des différentes techniques de séparation afin de traiter la suspension de particules obtenue par carbonatation de l'olivine, pour une rentabilité économique du procédé de carbonatation.

Dans le cas de la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 ($d_v(0,5) = 121,2 \mu\text{m}$) dans les conditions standard de carbonatation, les produits valorisables sont présents essentiellement dans la fraction de fines particules dont la taille est inférieure à $100 \mu\text{m}$. Ils sont principalement constitués de silice et de carbonate de magnésium contenant également du fer et des traces de nickel. Les résultats ont également révélé la présence d'olivine résiduelle dont la taille est supérieure aux produits de la réaction. Le chrome est contenu dans les particules de chromite, inertes au cours de la réaction.

Les propriétés physicochimiques des principaux minéraux caractérisés dans les produits de la carbonatation sont résumées dans le Tableau 4-1. Prenant en compte les caractéristiques des produits obtenus, leur séparation ou leur purification nécessite de combiner des procédés de nature chimique, physique, électrostatique et électromagnétique, avec la détermination d'un ordonnancement entre les différentes techniques.

Chapitre 4 : Etat de l'art et potentialité des procédés de séparation des particules obtenues par carbonatation directe de l'olivine

Nom et composition chimique	Masse moléculaire	Densité	Température de fusion (°C)	Solubilité [g (pour 100 cm ³)]			Formes cristallines propriétés et indice de réfraction
				eau froide	eau chaude	autres milieux	
Olivine							
Fayalite Fe ₂ SiO ₄	203,78	4,3	1 503	Insoluble	Insoluble	Se décompose HCl	Incolore, orth
Forstérite Mg ₂ SiO ₄	140,69	3,2	1 910	Insoluble	Se décompose HCl chaud	Blanc, orth 1,65 ; 1,66 ; 1,67
Silicium							
Dioxyde SiO ₂ (cristobalite)		2,3	1 723 ± 5				Incolore, cub ou quad 1,487 ; 1,484
Dioxyde SiO ₂ (léchatéliérite)	60,08	2,2	Insoluble	Insoluble	Soluble HF ; Très peu soluble en milieu alcalin	Incolore, amorphe vitreux, 1,458
Dioxyde SiO ₂ (tridymite)		2,3	1 703				Incolore, orth 1,469 ; 1,470 ; 1,471
Dioxyde SiO ₂ (quartz)		2,6 à 2,7	1 610				Incolore, hex 1,544 ; 1,553
Chrome							
Dioxyde CrO ₂	84,00	300, – 0	Insoluble	Soluble HNO ₃	Noir, brun
Sesquioxyde Cr ₂ O ₃	151,99	5,2	2 266 ± 25	Insoluble	Insoluble	Insoluble en milieu acide, alcalin, alcool	Vert, hex 2,551
Chromite FeCr ₂ O ₄	223,84	4,1 à 5,1		Insoluble	Insoluble		Noir, brun
Fer							
Carbonates FeCO ₃ (sidérite)	115,86	3,8	Se décompose	0,006 725	Soluble acide	Gris, rhomb 1,875 ; 1,633
Carbonates hydratés FeCO ₃ .H ₂ O	133,87	Se décompose	Peu soluble	Soluble acide	Amorphe
Magnésium							
Carbonates MgCO ₃ (magnésite)	84,31	2,9 à 3	Se décompose à 350 °C	0,0106	Soluble acide, insoluble acetone et NH ₃	Blanc, rhomb 1,717 ; 1,515
Carbonates tri hydratés MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .3H ₂ O, (artinite)	196,68	2,	Blanc, orth 1,489 ; 1,534 ; 1,557
Carbonates tri hydratés 3MgCO ₃ .Mg(OH) ₂ .3H ₂ O, (hydromagnésite)	365,31	2,2	Se décompose	0,04	0,011	Soluble acide et sels de NH ₄	Blanc, orth 1,527 ; 1,530 ; 1,540
Carbonates tri hydratés MgCO ₃ .3H ₂ O, (nesquéhonite)	138,36	1,85	165	0,17916	Se décompose	Soluble acide	Aiguilles incolores, orth 1,495 ; 1,501 ; 1,526
Nickel							
Carbonates NiCO ₃	118,70	Se décompose	0,09325	Insoluble	Soluble acide	Vert, orth

Tableau 4-1. Identité et propriétés physicochimiques des particules solides (d'après Haynes, 2014)

L'étude des procédés de séparation envisageables pour la récupération optimale des métaux valorisables a fait l'objet d'un rapport livré à Arcelor Mittal et l'ADEME dans le cadre de cette thèse (Annexe A.2). Les techniques de séparation identifiées et les différents systèmes développés dépendent de la nature et de la taille des particules à traiter (Tableau 4-2).

Techniques de séparation	Propriétés des particules	Systèmes
Granulométrique	Taille	- Tamis par vibrations - Tamis giratoires
Gravimétrique	Vitesse terminale de chute (Taille et densité)	- Classificateurs (hydrauliques, statiques) - Concentrateurs (à contrainte unidirectionnelle, discontinue, orbitale) - Séparateurs à force centrifuge
Electrostatique	Charges de surface	- Séparateurs électrostatiques à rouleaux - Séparateurs électrostatiques à électrode plate - Séparateurs tribo-électrostatiques
Magnétique	Susceptibilité magnétique	- Tambours de faible intensité - Séparateurs à haute intensité - Séparateurs haut gradient à pulsations verticales
Physico-chimique	Propriétés de surface	- Flottation (Cellule, colonne) - Flocculation
Chimique et biologique	Dissolution sélective	- Lixiviation - Biolixiviation

Tableau 4-2. Techniques et systèmes de séparation en fonction des propriétés des particules

4.2 Marchés potentiels et aspects économiques

Pour la récupération de produits de la carbonatation, les exigences sont fonction des marchés potentiels. La silice est valorisable dans plusieurs activités (Tableau 4-3) mais elle nécessite une grande pureté et une surface spécifique BET minimale de 160 m²/g. De plus, les acteurs présents comme Total, Evonik Degussa, Rhodia, PPG Industries, Huber Engineered Materials, ou Tokuyama (OSC group) se sont imposés et occupent largement ces marchés.

Marchés	Tonnage 2010 (t)	Prix moyen (€/kg)
Pneux	550 000	1
Chaussures	410 000	0,95
Caoutchouc et silicone	280 000	0,95
Dentifrice	180 000	1,25
Nutrition + santé	160 000	2,2
Plastique et peinture	140 000	2,65
Papier	120 000	-
Autres	80 000	-

Tableau 4-3. Marchés mondiaux pour les précipités de silice (Sibelco)

Dans le domaine de la construction, la silice peut être associée au carbonate de magnésium dans des proportions contrôlées pour la fabrication du béton et de mortier (Santos et al., 2015). Les conditions de séparation sont alors moins sélectives et ces domaines d'application à grande échelle permettent de traiter une grande quantité de produits (Sanna et al., 2012). Cependant le prix de valorisation des produits reste faible, de l'ordre de 50 €/t. Les produits peuvent atteindre une valeur de 250 €/t en fonction de leur activité pouzzolanique qui traduit les propriétés liantes des particules dans le ciment (Lazaro et al., 2013). Selon la norme NF EN 13263-1, la silice doit présenter une surface spécifique BET de 15 à 35 m²/g. Des essais ont été réalisés en ajoutant les produits de réaction dans les mortiers (Santos et al., 2015). Il a été constaté qu'après 2 et 90 jours, la résistance à la compression diminue par rapport à une composition classique de ces matériaux. Des études se concentrent aujourd'hui sur l'influence de la concentration en produits additionnels de la carbonatation qui, dans des proportions plus faibles, permettraient d'obtenir des propriétés pour les mortiers conformes aux exigences.

Le carbonate de magnésium peut être utilisé comme fertilisant ou valorisé dans l'alimentation animale. Cependant, la législation européenne est drastique et réglemente la concentration en métaux lourds. De plus, une licence est obligatoire pour ce type de marché.

Dans le cadre du projet Valorco directement lié au domaine sidérurgique, le chrome et le fer peuvent être utilisés dans la fabrication d'alliages pour la production d'acier. En effet, un acier inoxydable contient au minimum 10,5 % de chrome (Norme EN 10020) et peut inclure jusqu'à 20 % de nickel. Cette voie présente un intérêt puisqu'elle ne nécessite pas d'investir de nouveaux marchés potentiels. Les particules de chromite pourraient également être valorisées comme du minerai de chrome en fonction du rapport Cr/Fe, ou être utilisées chimiquement comme catalyseur par exemple.

Les différents marchés potentiels et le prix de valorisation des produits sont résumés dans le Tableau 4-4.

Produits	Marchés potentiels	Prix (€/t)	Caractéristiques
Silice	Caoutchouc, Silicone, Papier, Plastique	150 – 2650	Pureté élevée Surface BET > 160 m ² /g
Particule mixte (Carbonate/Silice)	Matériaux de construction (béton, mortier)	40 – 250	Conditions de séparation ↘ Surface BET (NF EN13263-1) : 15-35 m ² /g
Carbonate de magnésium	Fertilisants Alimentation animale	50 – 200	Législation européenne drastique Licence obligatoire
Nickel	Production d'aciers	1000 – 15000	
Chromite	Production d'aciers Ferrochrome	100 – 750	
Fer	Production d'aciers		

Tableau 4-4. Marchés potentiels des produits de la carbonatation

Sachant que les coûts de carbonatation sont compris entre 80 et 250 €/t CO₂ en fonction du procédé considéré (Sanna et al., 2014 ; Santos et al., 2013), il est donc nécessaire de séparer et valoriser les produits de la réaction. Une estimation économique est réalisée et différents cas sont considérés pour évaluer les recettes liées à la séparation et la valorisation des produits de la carbonatation. Pour une

conversion totale de l'olivine, les résultats montrent que les produits doivent présenter une certaine pureté et une valeur ajoutée pour une rentabilité économique du procédé (Figure 4-1).

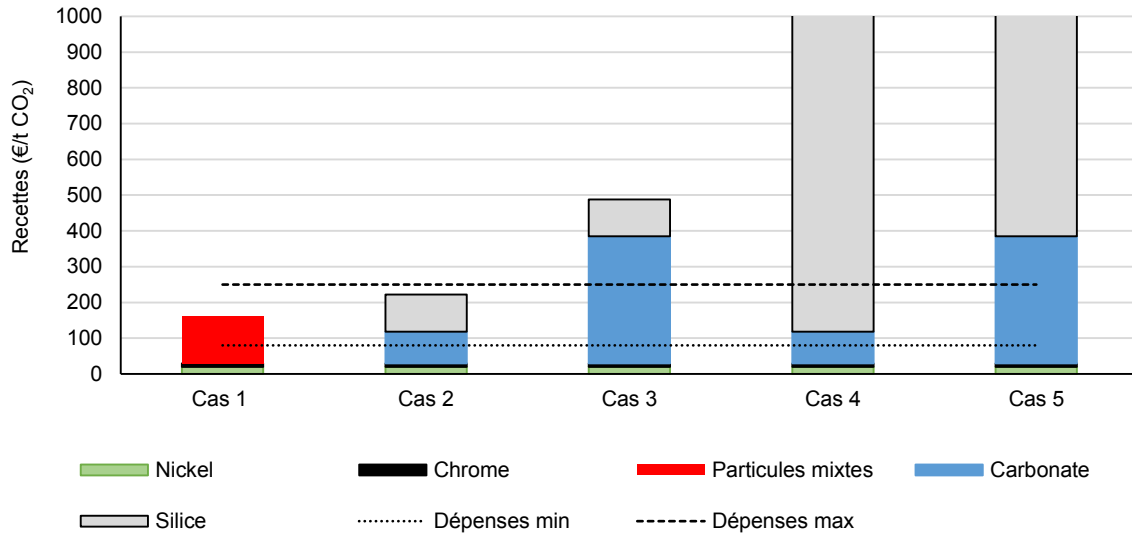


Figure 4-1. Estimation des recettes liées à la séparation et la valorisation des produits

4.3 Séparation de l'olivine résiduelle contenue dans les produits de la carbonatation

4.3.1 Séparation gravimétrique

4.3.1.1 Principes de la classification

Les opérations unitaires mises en œuvre dans les techniques séparatives sont le plus souvent précédées ou couplées à des phases de classement des particules en fonction de leur granulométrie. Les classificateurs correspondent à l'ensemble des procédés permettant de séparer les particules solides en plusieurs fractions de granulométrie différente. Les méthodes développées reposent sur le principe de différences entre les vitesses terminales de chute des particules et sur la seule action d'un champ d'accélération gravitationnelle ou d'une force centrifuge (Annexe A.2.1). La classification hydraulique se base sur le mouvement des particules dans un fluide et permet de séparer les particules d'une suspension tandis que les classificateurs pneumatiques sont développés dans un milieu gazeux (Entat, 1983 ; Houot et Joussemet 1996). Les trois phénomènes qui gouvernent la séparation correspondent à la sédimentation, l'élutriation et la fluidisation.

- En présence d'un fluide stagnant, la sédimentation des particules de taille et/ou de masse volumique différentes dépend de la vitesse terminale de chute respective des solides.
- Durant le processus d'élutriation, les particules baignent dans un fluide animé d'un courant libre ascendant constant qui s'oppose à la gravité. Les particules ayant une vitesse terminale de chute inférieure à la vitesse du courant ascendant de fluide sont emportées par celui-ci. En revanche,

les particules ayant une vitesse terminale de chute supérieure suivent le mouvement opposé au fluide et se déposent au fond du système.

- Au cours de la fluidisation, les particules dont la vitesse terminale de chute est égale à la vitesse du courant conservent une position fixe.

Les principaux systèmes de classification sont listés dans le Tableau 4-5 et certains sont développés en Annexe A.2.1.

Classification gravimétrique	Spécificité et appareils
Systèmes hydrauliques	A simple sédimentation (Systèmes à râteau, à vis) Par élutriation à injection d'eau claire (Cône Larox-Hukky, Unisizer, Hydrosizer)
Sélecteurs pneumatiques statiques	Chambres de sélection statique
Centrifuges	Cyclones, hydrocyclones, centrifugeuses

Tableau 4-5. Classificateurs gravimétriques

4.3.1.2 Principes de la concentration gravimétrique

La concentration gravimétrique est une voie importante de la minéralurgie qui se base sur la différence entre les masses volumiques des minéraux pour la séparation de particules (Annexe A.2.2). Cependant, les procédés de concentration gravimétrique nécessitent une dispersion de taille des particules restreinte pour permettre de bons rendements de séparation. La concentration s'effectue dans un champ de forces qui correspond généralement à la pesanteur. Elle est combinée à l'action d'autres forces, telles que la résistance au mouvement des particules provoquée par le fluide (l'eau pour la gravimétrie en voie humide, l'air pour la gravimétrie en voie sèche) ou les forces de frottement entre les particules et la surface du support fixe ou mobile. Les conditions d'application sont essentiellement imposées par la nature minéralogique et la granulométrie des particules (Pascoe et al., 2007 ; Wills et Napier-Munn, 2005a). En réalité, les phénomènes qui gouvernent la séparation par concentration gravimétrique sont similaires à ceux qui gouvernent la classification (sédimentation, élutriation et fluidisation). Il est d'ailleurs important de souligner que les équipements de classification peuvent être utilisés comme concentrateurs gravimétriques (et inversement) sous certaines conditions (Kelly et Spottishwood, 1982).

Il existe trois principales méthodes de concentration gravimétriques, par milieu dense, par accélération différentielle et par nappe pelliculaire fluante, dont les principaux appareils sont listés dans le Tableau 4-6 (Blazy et Joussemet, 2005a) et développés en Annexe A.2.2.

- La concentration gravimétrique par milieu dense, qui constitue la seule utilisation réelle de la gravité, est réalisée dans un liquide de masse volumique déterminée (Wills et Napier-Munn, 2005b). Ce procédé nécessite la moins grande différence entre les masses volumiques des particules à traiter, soit 0,1 g/cm³. Les solides à séparer sont plongés dans un fluide dont la masse volumique est comprise entre celle des produits lourds et celle des produits légers. En laboratoire, l'emploi de liqueurs organiques est favorisé contrairement à l'industrie qui préfère

des suspensions dans l'eau. La séparation se fait suivant la poussée d'Archimède et peut être associée à une force centrifuge pour séparer des particules avec un écart de densité de 0,05.

- La concentration gravimétrique par accélération différentielle correspond à une sédimentation différentielle entre les phases lourdes et les phases légères où les particules à séparer sont soumises à des mouvements périodiques verticaux imposés au liquide. L'amplitude des mouvements est comprise entre 3 et 40 mm pour une fréquence de 30 à 400 min⁻¹ qui dépendent de l'équipement. La séparation est généralement réalisée dans un lit de particules fluidisées par les courants ascendants et descendants d'eau, provoquant ainsi une stratification selon la masse volumique des particules.
- La concentration gravimétrique par nappe pelliculaire fluante permet tout d'abord la mise en mouvement des particules sur un plan incliné par un film liquide qui s'écoule à la surface du support. Cette méthode de concentration met en jeu le phénomène d'alluvionnement au cours duquel les particules lourdes et grosses rencontrent le support et s'y trouvent piégées, alors que les particules légères et fines sont emportées par le courant. Les conditions opératoires dépendent de la résistance à l'avancement des particules mais également du temps de sédimentation des particules pour atteindre la surface du plan incliné.

Concentration gravimétrique	Spécificité et appareils	
Milieu dense	Appareils statiques	Tambour, Bac, Roue inclinée Drewbey
	Appareils dynamiques	Cyclone, Cyclone à eau, Dyna-Whirlpool, Trioflo, Larcoderme
Accélération différentielle	Jigs à grille mobile ⁽¹⁾	Jig Hancock
	Jigs à grille fixe et à eau pulsée ⁽²⁾	Jig Denver Mineral, Jig Remer, Jig ICH Holland, Jig Batac
Nappe pelliculaire fluante	Plan incliné fixe	Sluice, Pinched sluice, Tables planes Rand lease, Cône Reichert, Spirales, Classificateur à reflux
	Plan incliné mobile	Concentrateur Crossbelt, Table à secousses, Séparateur multi-gravité

Les jigs (en anglais) ou giques (en français) sont également appelés bacs à piston. Ils sont constitués de caisson dont le fond est équipé de grille perforée. Les produits sont soumis à une pulsation verticale périodique, engendrée soit par le mouvement du bac ⁽¹⁾, soit par le mouvement de l'eau ⁽²⁾. Les produits plus lourds traversent la grille et sont extraits en premier, tandis que les particules plus légères sont évacuées dans la partie supérieure du bac.

Tableau 4-6. Concentrateurs gravimétriques (d'après Blazy et Joussemet, 2005b)

Les procédés de séparation gravimétrique sont aussi bien adaptés aux petites installations qu'au traitement des tonnages importants. De plus, ils permettent de réduire l'emploi de méthodes de valorisation plus onéreuses ou de s'affranchir de paramètres sensibles des procédés physico-chimiques tels que les changements de stœchiométrie des minéraux, la qualité de l'eau et la nature des impuretés présentes. Cette voie est ainsi moins affectée par des variations de compositions minéralogique et chimique contrairement à la flottation ou à la floculation (Chapitre 4, parties 4.5.2 et 4.5.3).

La modélisation des procédés de séparation gravimétrique a permis d'établir des critères de choix et d'optimiser le traitement des fines particules (Blazy et Joussemet, 2005c ; Falconer, 2003 ; Singh et al.

1997). Les améliorations récentes telles que le développement de pièges appelés riffles (rainures, dents dissymétriques), l'utilisation d'un plan incliné mobile et l'action de la force centrifuge ont permis d'atteindre une concentration des particules de taille inférieure à 100 μm . Les systèmes étudiés sont basés sur l'action d'une contrainte unidirectionnelle à oscillations ou d'une force centrifuge (Blazy et Joussemet, 2005b) (Annexe A.2).

4.3.1.3 Protocole opératoire de séparation par sédimentation

Dans le cas de la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 ($d_v(0,5) = 121,2 \mu\text{m}$) dans les conditions standard de carbonatation, les produits valorisables sont présents essentiellement dans la fraction de fines particules dont la taille est inférieure à 100 μm . L'olivine résiduelle est majoritairement observée dans la fraction de grosses particules, dont la taille est supérieure aux produits de la réaction.

D'après la taille et la densité des particules caractérisées, la séparation gravimétrique des particules d'olivine résiduelle contenues dans les produits de la carbonatation est envisagée par sédimentation (Blazy et al., 1999). Les tests sont conduits par l'entreprise Innovation Concepts B.V.. A la fin de la réaction de carbonatation, les phases solide et liquide obtenues sont collectées et agitées pour une mise en suspension des particules. Puis, après un temps suffisant pour permettre la sédimentation des particules, la suspension est séparée par décantation. En fonction de la vitesse terminale de chute des particules, deux couches distinctes sont observées : les particules denses qui correspondent aux résidus d'olivine et les plus légères qui correspondent principalement aux carbonates et à la silice. Les deux fractions de particules sont ensuite collectées manuellement et étudiées par analyses thermogravimétriques.

4.3.1.4 Analyses thermogravimétriques

Les analyses thermogravimétriques (ATG) conduites sur les deux fractions de solide obtenues par sédimentation ont permis d'estimer le taux de carbonatation en fonction du temps de réaction (Chapitre 3, Partie 3.3.1).

Au cours des analyses ATG dans le système TGA/DSC1 STARe (Mettler Toledo) conduites au LRGP, l'échantillon de quelques mg est soumis à une rampe de température de 20°C/min, de la température ambiante à 950 °C. En supposant une conversion totale de l'olivine, la décomposition des carbonates résulte dans la perte de masse TWL_{max} (Total Weight Loss) de 37,8 % dans le cas présent (Chapitre 2, partie 2.2.2). La valeur TWL définit la perte de masse pour une carbonatation incomplète.

Le taux de carbonatation obtenu pour les fines particules après sédimentation $X_{\text{carb},\text{fines}}$, dépend de la masse de fines collectées m_{fines} par rapport à la masse d'olivine introduite dans l'autoclave m_{olivine} . Il est fonction de la fraction de silicate convertie en carbonate au cours de la réaction (Equation 4-1).

$$X_{\text{carb},\text{fines}} = \frac{TWL_{\text{fines}}}{TWL_{\text{max}}} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

Avec TWL_{fines} , la perte de masse des produits contenus dans la fraction de fines particules. M_{olivine} et M_{carb} les masses molaires de l'olivine et des carbonates obtenus.

La contribution de l'olivine résiduelle dans les produits denses de la carbonatation séparés par sédimentation, est également déterminée par analyses ATG. Le taux de carbonatation $X_{carb,dense}$ est alors calculé de manière similaire à la fraction de fines particules (Equation 4-2).

$$X_{carb,dense} = \frac{TWL_{denses}}{TWL_{max}} \quad (\text{Eq. 4-2})$$

Avec m_{denses} la masse de particules denses collectées et TWL_{fines} , la perte de masse des produits contenus dans la fraction de particules denses.

Par conséquent, le taux de carbonatation global de l'olivine est calculé (Equation 4-3).

$$X_{carb} = \frac{1}{m_{olivine}} \frac{M_{olivine}}{M_{carb}} (m_{fines} X_{carb,fines} + m_{denses} X_{carb,denses}) \quad (\text{Eq. 4-3})$$

Les résultats montrent que le taux de carbonatation des fines particules collectées après sédimentation est supérieur au taux de carbonatation global de l'olivine, lui-même supérieur au taux des particules plus denses (Figure 4-2).

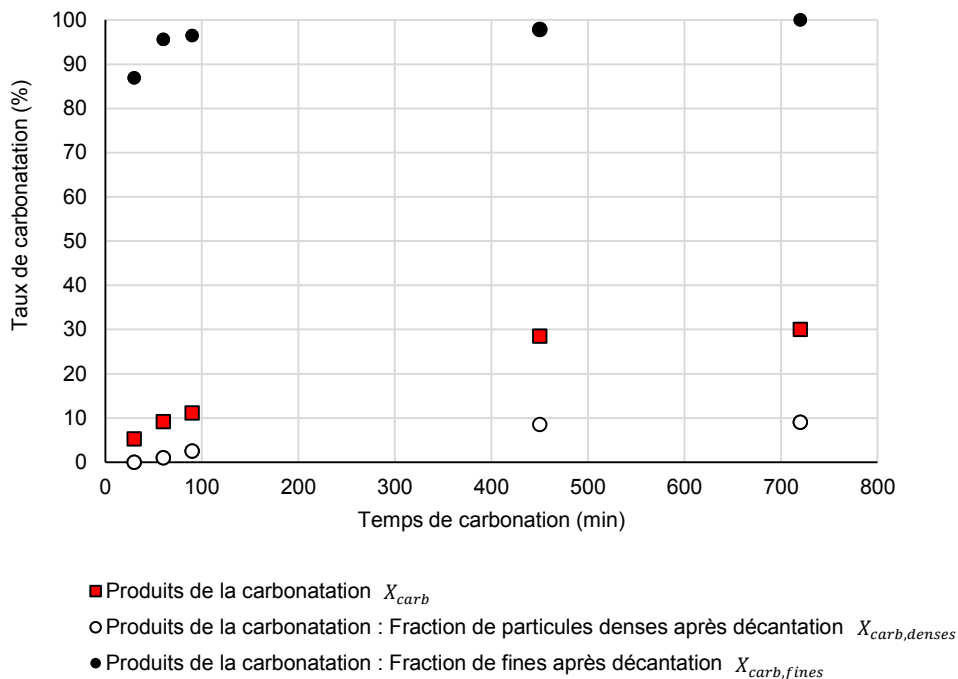


Figure 4-2. Taux de carbonatation des deux fractions de particules obtenues par carbonatation de l'olivine GL30 avant et après séparation par sédimentation

Après 90 minutes de réaction dans les conditions standard, le taux de carbonatation de la fraction de fines particules est de 96,5 %, contrairement aux particules denses qui présentent un taux de carbonatation de 2,5 %. Par comparaison, le taux de carbonatation initial de l'ensemble des produits est de 11 %, ce qui prouve la potentialité des phénomènes de sédimentation pour la séparation et le recyclage des particules d'olivine non réagies. L'augmentation du temps de carbonatation permet d'augmenter le rendement de la réaction. Cependant, compte tenu de l'augmentation de la taille des particules de carbonate, la sélectivité de la séparation des produits par sédimentation diminue. Après un temps de

réaction supérieur à 450 min, le taux de carbonatation des particules fines et denses est respectivement de 97,8 % et 8,5 %, pour un taux de carbonatation de 28,5 % avant séparation. Les résultats montrent que la teneur en carbonate dans la fraction de particules denses est supérieure par comparaison avec un temps de réaction inférieur.

4.3.2 Séparation granulométrique par tamisage

4.3.2.1 Principes

La séparation par tamisage consiste à séparer les particules en fonction de leur granulométrie, pour le traitement de sables fins inférieurs au millimètre (Blazy et Joussemet, 2009). Le criblage est le terme utilisé pour les particules plus grossières. Le tamisage dynamique est réalisé par projections périodiques de particules sous l'effet de vibrations qui ont pour rôle de disperser le matériau et d'éviter l'obstruction des mailles des tamis tout en cassant les agglomérats. La vibration de la surface criblante favorise le passage des particules vers l'extrémité de l'appareil selon le phénomène de stratification. Les particules les plus grosses se retrouvent dans la partie supérieure du lit de matière, tandis que les plus fines passent à travers les mailles pour se concentrer dans la partie inférieure. L'opération de classification par tamisage peut être réalisée par voie sèche ou humide. En raison des effets électrostatiques produits, le tamisage à sec ne permet pas de séparer efficacement les fines particules inférieures à 50 μm . Leur séparation peut être envisagée par tamisage humide, qui inclut des vibreurs à ultrasons et l'application de vibrations électromagnétiques pour promouvoir le passage des fines particules (Hidaka et Miwa, 1979). Les tamis giratoires, composés d'une surface de tamisage de forme circulaire, sont animés d'un mouvement giratoire horizontal et d'un mouvement vibratoire vertical. L'ensemble du système repose sur une base à ressorts et le mouvement vibratoire est transmis grâce à un poids excentrique fixé au moteur. Les tamis giratoires, essentiellement destinés au tamisage de fines particules dont la taille varie entre 40 μm et 12 mm peuvent aussi bien être alimentés par voie sèche ou humide.

Les résultats de la séparation granulométrique par tamisage dépendent du rapport entre la quantité de solides et la taille du tamis, de l'intensité des mouvements imposés et de leur durée, du type de tamis et de la forme des mailles. Il existe en effet différentes surfaces de criblage : les tôles perforées et les grilles métalliques sont préférées pour les particules grenues de l'ordre du millimètre, tandis que les tissus métalliques permettent de traiter des particules jusqu'à 20 μm (Kelly et Spottishwood, 1982).

4.3.2.2 Protocole opératoire

D'après la taille des particules observées, la séparation granulométrique peut être envisagée pour la séparation de l'olivine résiduelle dont la taille des particules est supérieure à celle des produits de la carbonatation. La séparation par tamisage à sec est testée dans le but d'extraire l'olivine résiduelle présente dans la fraction de fines particules obtenue par sédimentation, après carbonatation de l'olivine GL30 dans les conditions standard. Les tamis sélectionnés (28, 40, 56 et 106 μm) sont empilés verticalement selon une taille de mailles décroissante. L'échantillon sec, introduit sur le tamis supérieur de l'appareil Retsch AS 200, est soumis à un mouvement de projection à impulsion rotative d'une amplitude de 2 mm/g. Les observations MEB couplées aux analyses EDX ont permis d'identifier la nature des particules obtenues par tamisage. Les concentrations en fer, en magnésium et en silicium des différentes fractions granulométriques ont également été analysées par ICPMS après dissolution des

échantillons en solution acide. L'analyse thermogravimétrique est conduite pour évaluer le taux de carbonatation des différentes fractions.

4.3.2.3 Masse des fractions tamisées

La masse des différentes fractions tamisées est préliminairement évaluée. Comme le montre la Figure 4-3, près de 80 % en poids des fines particules sont inférieures à 28 μm , 9,4 % sont comprises entre 28 et 40 μm , tandis que moins de 1 % ont une taille supérieure à 106 μm .

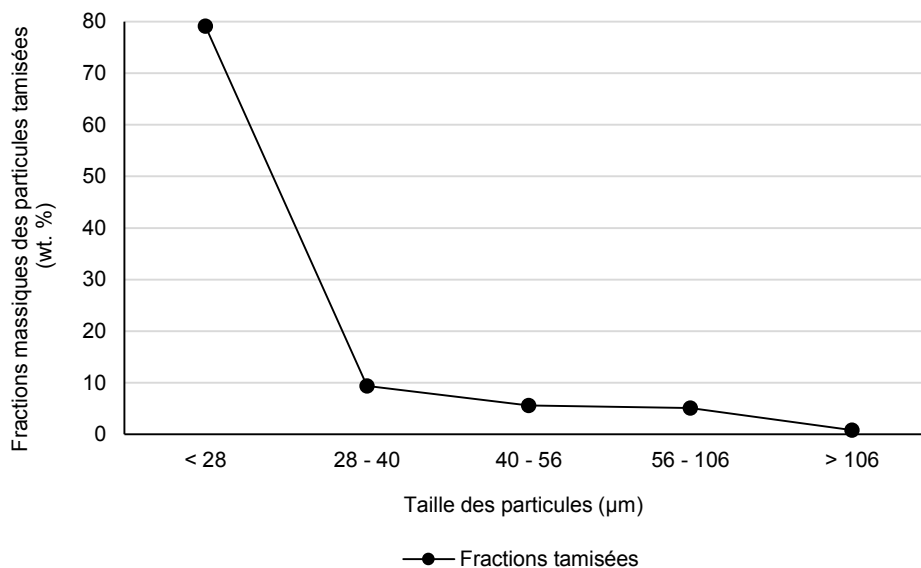


Figure 4-3. Fraction massique des fines particules obtenues par carbonatation de l'olivine GL30 après tamisage

4.3.2.4 Observations par microscopie électronique à balayage et analyses EDX

Les différentes fractions granulométriques obtenues par tamisage des fines particules sont caractérisées par microscopie électronique à balayage. Les analyses EDX permettent de cartographier les éléments magnésium et silicium qui constituent les particules une fois séparées (Figures 4-4 à 4-7). Pour la fraction de particules de taille inférieure à 28 μm , le carbonate de magnésium et la silice forment des particules distinctes. Pour une taille comprise entre 28 et 106 μm les observations révèlent une augmentation de la concentration en olivine résiduelle et la présence de produits mixtes formés de carbonate et de silice. Les particules de taille supérieure à 106 μm sont principalement composées d'olivine résiduelle dont la surface peut-être plus ou moins passivée avec une croissance potentielle des produits. La composition des différents éléments obtenue par analyses EDX pour les différentes fractions tamisées, montre que le taux de concentration en magnésium et en fer diminue pour une augmentation de la taille des particules, inversement à la concentration en silicium (Tableau 4-7).

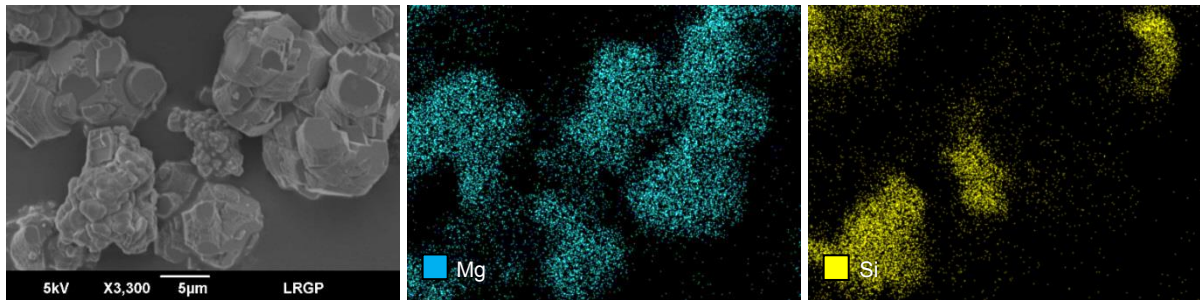


Figure 4-4. Cartographie EDX de la fraction de particules tamisées de taille inférieure à $28 \mu\text{m}$

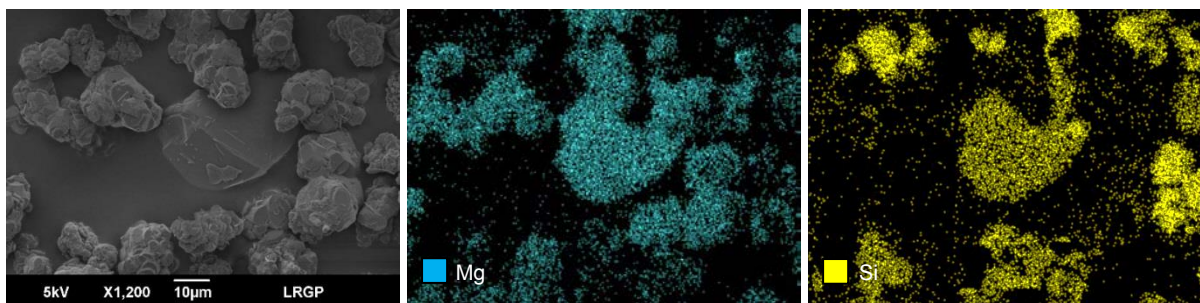


Figure 4-5. Cartographie EDX de la fraction de particules tamisées de taille comprise entre 28 et $40 \mu\text{m}$

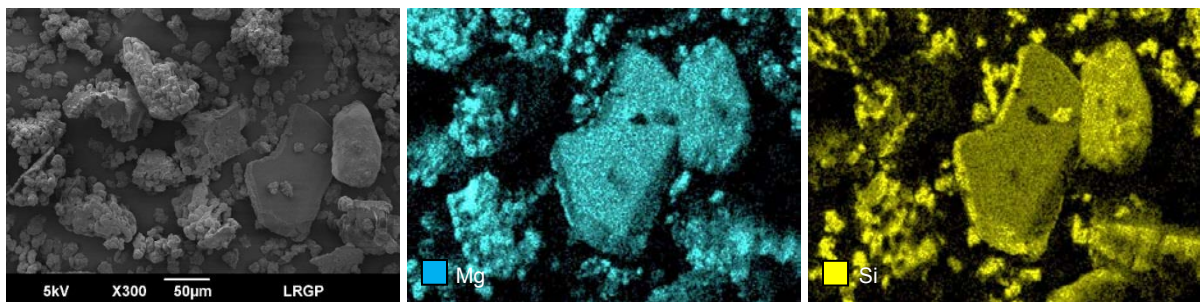


Figure 4-6. Cartographie EDX de la fraction de particules tamisées de taille comprise entre 56 et $106 \mu\text{m}$

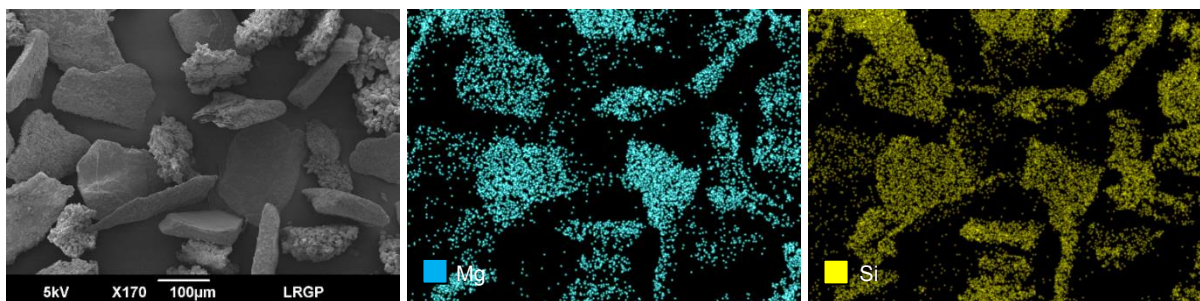


Figure 4-7. Cartographie EDX de la fraction de particules tamisées de taille supérieure à $106 \mu\text{m}$

Granulométrie (μm)	< 28		28-40		56-106		> 106	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %	wt. %	at. %
O	54,12	66,98	53,96	66,91	53,25	66,36	53,32	66,53
Mg	20,91	17,03	18,43	15,04	16,30	13,37	14,29	11,73
Al	0,18	0,14	0,19	0,14	0,39	0,29	1,67	1,24
Si	20,11	14,18	23,19	16,38	26,13	18,55	26,81	19,05
Ca	0,22	0,11	0,25	0,12	0,24	0,13	0,45	0,23
Cr	0,20	0,08	0,18	0,07	0,19	0,08	0,36	0,14
Mn	0,22	0,08	0,20	0,07	0,17	0,06	0,20	0,07
Fe	3,39	1,20	2,92	1,04	2,76	0,98	2,22	0,79
Ni	0,68	0,23	0,71	0,24	0,60	0,20	0,71	0,24

Tableau 4-7. Composition des particules tamisées obtenue par analyses EDX, en fractions massique et atomique

4.3.2.5 Dissolution des fractions tamisées par attaque acide et analyses ICP-MS

Dans le Chapitre 3, partie 3.4.2.1, la lixiviation des produits de la carbonatation dans les conditions standard de réaction est réalisée en présence de HCl 1M (à température ambiante durant 48 heures) sur la fraction de fines particules obtenues par sédimentation. Les tests sont conduits en présence de 2 g de solide et 30 mL de solution. Les fractions massiques $x_{\text{wt},i,\text{lixi}}$ des éléments Mg, Si et Fe après lixiviation sont respectivement de 16,2 / 0,39 / et 2,03 %, par comparaison aux valeurs théoriques $x_{\text{wt},i,\text{max}}$ respectivement de 19,3 / 12,2 / et 3,2 % en supposant une carbonatation totale de l'olivine (Chapitre 2, partie 2.2.2). Le taux de dissolution $X_{i,\text{lixi}}$ est alors estimé pour les éléments Mg, Si et Fe, respectivement de 83,7 / 3,19 / et 63,4 %.

Le même protocole de dissolution est défini après la séparation par tamisage de la fraction de fines particules obtenues par sédimentation. Après lixiviation, les concentrations de chaque élément dissout sont analysées et les fractions massiques équivalentes dans le solide $x_{\text{wt},i,\text{lixi,tamis}}$, sont calculées en fonction de l'intervalle de tailles considéré (Figure 4-8). Pour les fractions de particules de taille inférieure à 28 μm , les fractions massiques de magnésium et de fer sont élevées, respectivement de l'ordre de 13,9 et 2,3 %. Elles atteignent un maximum de 16,3 et 2,75 % pour une taille de particules comprise entre 28 et 40 μm . Pour les particules supérieures à 56 μm , les teneurs en magnésium et en fer sont sensiblement inférieures, respectivement de 10,5 et 1,9 %. Pour les fines particules inférieures à 40 μm , la fraction massique en silicium est très faible (de l'ordre de 0,1 %) contrairement aux particules supérieures à 40 μm dont la teneur en silicium est de l'ordre de 2 %. Cette valeur, nettement inférieure à la fraction massique théorique de 12,2 %, est cependant significative comparée aux résultats obtenus après lixiviation des produits de la carbonatation non tamisés qui révèlent une concentration en silicium de 0,4 % (Chapitre 3, partie 3.4.2).

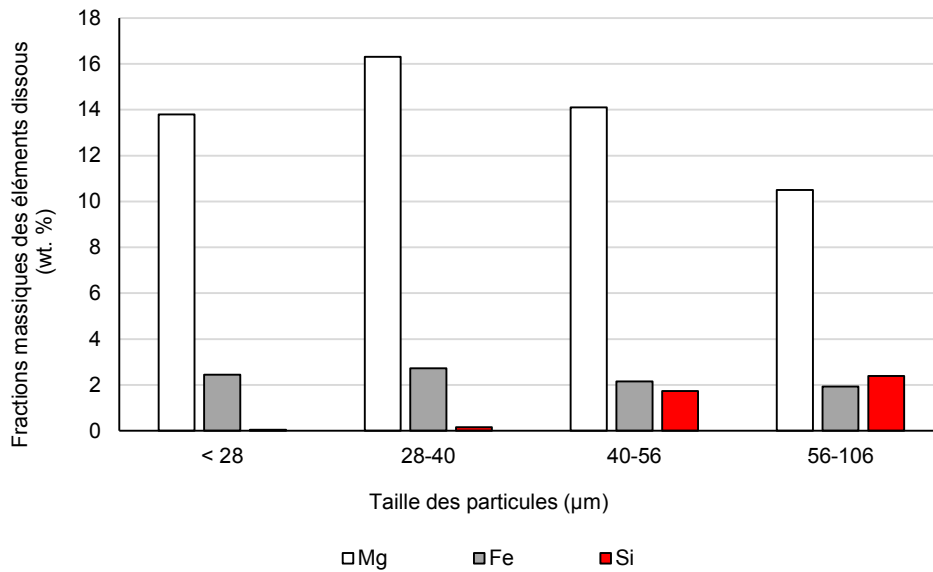


Figure 4-8. Fraction massique des fines particules et concentrations en magnésium, en fer et en silicium après tamisage des fines particules obtenues par carbonatation de l'olivine GL30

Les fractions massiques obtenues pour les particules tamisées $x_{wt,i,lix,i,tamis}$, ont été rapportées à la quantité d'éléments dans les particules idéalement formées par carbonatation complète de l'olivine $x_{wt,i,max}$, conduisant au taux de dissolution $X_{i,lix,i,tamis}$ (Equation 4-4).

$$X_{i,lix,i,tamis} = \frac{x_{wt,i,lix,i,tamis}}{x_{wt,i,max}} \quad (\text{Eq. 4-4})$$

Pour les particules de taille supérieure à 40 μm, le taux de dissolution en silicium augmente et atteint une valeur maximale de 20 % pour les particules de taille supérieure à 56 μm (Figure 4-9). Pour les fractions de particules de taille inférieure à 56 μm, les taux de dissolution du magnésium et du fer sont élevés, respectivement de l'ordre de 73 et 69,7 %. Ils atteignent un maximum de 85,3 et 82,7 % pour une taille de particules comprise entre 28 et 40 μm. Pour les particules supérieures à 56 μm, les teneurs en magnésium et en fer sont sensiblement inférieures, respectivement de 55 et 58,5 %.

Le taux de dissolution des fractions tamisées $X_{i,lix,i,tamis}$ est ensuite rapporté aux valeurs expérimentales avant séparation par tamisage $X_{i,lix,i}$, pour obtenir le rapport de dissolution $R_{i,lix,i,tamis}$ (Equation 4-5).

$$R_{i,lix,i,tamis} = \frac{X_{i,lix,i,tamis}}{X_{i,lix,i}} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

Les résultats montrent que le taux de dissolution en silicium est multiplié par 5 pour les particules de taille supérieure à 40 μm, et par plus de 6 pour les particules comprises dans l'intervalle de taille 50-106 μm (Figure 4-10). Pour les particules inférieures à 40 μm, les résultats montrent un appauvrissement en silicium. Quel que soit la fraction tamisée considérée, les concentrations en magnésium et en fer ne diffèrent pas trop des valeurs expérimentales obtenues avant tamisage. Pour les particules comprises entre 28-40 μm, les concentrations en magnésium et en fer sont légèrement supérieures ce qui peut être assimilé à un enrichissement en carbonate.

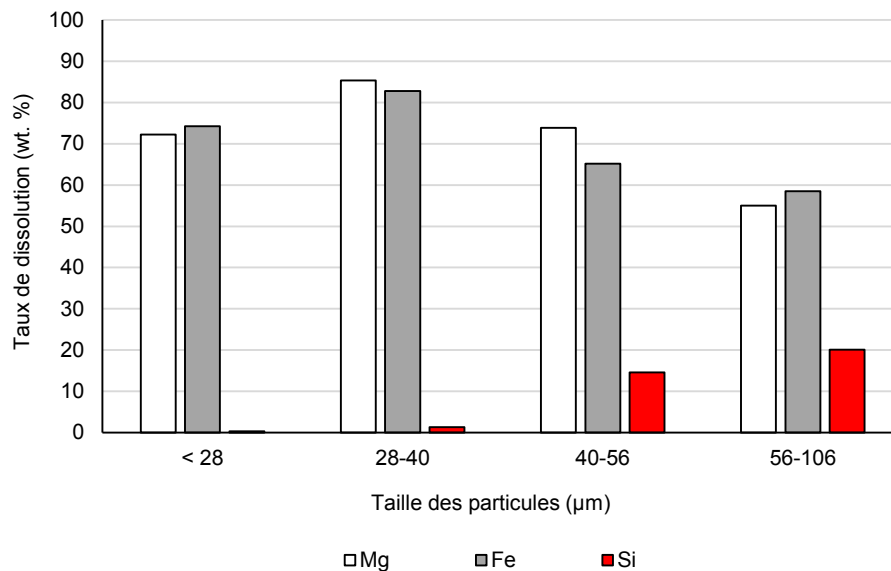


Figure 4-9. Taux de dissolution du magnésium, du fer et du silicium après tamisage des fines particules obtenues par carbonatation de l'olivine GL30

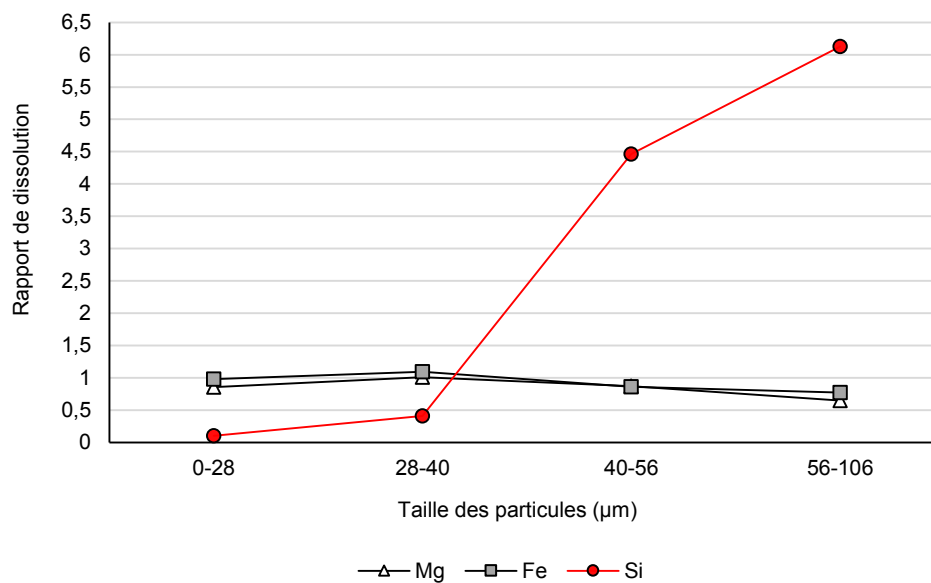


Figure 4-10. Fractions réduites en magnésium, en fer et en silicium après tamisage des fines particules obtenues par carbonatation de l'olivine GL30

En conclusion, les particules de taille inférieure à 40 μm sont principalement formées de carbonates de magnésium et de fer, tandis que les particules comprises entre 40 et 106 μm se composent à la fois de carbonates de silice et d'olivine résiduelle. La valorisation du produit de la réaction de carbonatation peut donc être optimisée avec la séparation par tamisage d'une phase riche en carbonates.

4.3.2.6 Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques (ATG) sont également menées pour estimer le taux de carbonatation des différentes fractions obtenues par tamisage. L'échantillon initial qui correspond aux fines particules

issues de la séparation de la phase solide par sédimentation, présente un taux de carbonatation de 96,5 %. Les taux de carbonatation pour la fraction de particules inférieure à 28 μm et supérieure à 106 μm sont respectivement 102 et 48 %. Ces résultats confirment l'enrichissement en carbonates de magnésium pour la fraction de fines particules, tandis que les plus grosses particules correspondent aux silicates non réagis et à la silice.

4.4 Séparation des principaux produits de la carbonatation

4.4.1 Séparation électrostatique pour le traitement des carbonates de magnésium et de la silice

4.4.1.1 Principes

La tribo-électrification correspond au chargement électrostatique de deux matériaux à séparer. Le principe est basé sur le transfert des électrons entre les surfaces de contact des deux matériaux : l'un acquiert une charge électrique positive et l'autre se charge négativement. L'effet triboélectrique est augmenté en frottant les deux matériaux l'un contre l'autre. L'efficacité de la séparation dépend de la polarité des particules générée pendant la tribo-électrification, et nécessite l'application d'un champ électrostatique. Les différents séparateurs et leurs applications sont présentés en Annexe A.2.3.

4.4.1.2 Protocole opératoire et dispositif expérimental

Compte tenu des propriétés des principaux produits de la carbonatation étudiés dans le cadre du projet Valorco, la séparation électrostatique peut être envisagée pour le traitement des carbonates de magnésium chargés positivement et de la silice chargée négativement. Des essais préliminaires ont été réalisés à Wageningen par Schutyser M. avec la contribution d'Innovation Concepts B.V.. L'échantillon testé a été obtenu par Innovation Concepts B.V. dans des conditions de carbonatation standard et correspond aux fines particules séparées de l'olivine résiduelle par sédimentation.

Dans le procédé horizontal développé pour le traitement de poudres alimentaires sèches (Wang et al., 2014b) et testé pour la séparation des carbonates et de la silice, les particules sont introduites manuellement dans un tube Venturi (Figure 4-11). Un flux d'azote injecté par un côté du dispositif permet le transport des particules dans le tube dont le diamètre est de 0,18 cm. Les collisions entre les particules dans le tube leur permettent d'acquérir leur charge respective. A la sortie, les particules pénètrent dans une chambre qui dispose de deux électrodes orientées verticalement et espacées de 10 cm, l'une chargée positivement ($\varphi_1 = 20 \text{ kV}$), l'autre chargée négativement ($\varphi_2 = -20 \text{ kV}$). Le champ électrique généré E_{elec} est de 400 kV.m^{-1} (Equation 4-6).

$$E_{elec} = \frac{\Delta\varphi}{D} = \frac{40}{0,1} = 400 \text{ kV.m}^{-1} \quad (\text{Eq. 4-6})$$

avec D l'espacement entre les électrodes.

Les particules soumises au champ électrostatique sont attirées vers les électrodes positive et négative, respectivement pour les particules chargées négativement (SiO_2) et positivement (MgCO_3) (Figure 4-12).

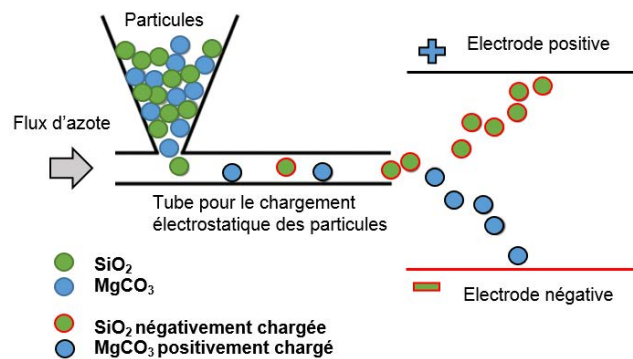


Figure 4-11. Principe du séparateur électrostatique horizontal développé à Wageningen par Schutyser M.



Figure 4-12. Chambre et électrodes du séparateur horizontal

Des analyses EDX ont été conduites pour évaluer la concentration en silicium et en magnésium des particules collectées après séparation. Les analyses thermogravimétriques ont permis d'obtenir le taux de carbonatation des particules pour estimer un enrichissement en carbonate de magnésium ou en silice après séparation électrostatique.

4.4.1.3 Microscopie électronique à balayage et analyses EDX

Dans le but d'évaluer l'efficacité de la séparation électrostatique, les deux fractions de solides collectées sur les électrodes sont analysées par microscope électronique à balayage couplée à des analyses EDX (Tableau 4-8). Les résultats montrent que la concentration en magnésium pour les particules chargées positivement est supérieure à celle des particules chargées négativement, respectivement de 49,98 wt. % et 37,2 wt. %. La concentration en silice pour les particules chargées négativement est supérieure à celle des particules chargées positivement, respectivement de 50,75 wt. % et 35,02 wt. %. Ces observations permettent de conclure quant au potentiel de séparation électrostatique des principaux produits de la carbonatation, MgCO₃ et SiO₂, qui peuvent être concentrés selon leur charge électrique.

Eléments (wt. %)	Particules chargées positivement	Particules chargées négativement
Mg	49,98	37,20
Al	1,24	0,83
Si	35,02	50,75
Cr	2,27	1,49
Fe	7,68	6,78
Ni	3,80	2,94

Tableau 4-8. Résultats EDX des particules collectées après séparation électrostatique

4.4.1.4 Analyses thermogravimétriques et surface BET

Les analyses thermogravimétriques permettent de déduire le taux de carbonatation de l'échantillon initial et des deux fractions de particules collectées après séparation électrostatique. Le facteur d'enrichissement en carbonate est défini comme le ratio entre le taux de carbonatation de l'échantillon après et avant l'étape de séparation. Dans cette section, les analyses de la surface BET sont couplées aux résultats des analyses ATG, sachant que la surface spécifique des carbonates est inférieure à celle de la silice (Figure 4-13).

L'échantillon initial avant la séparation électrostatique présente une surface BET de 1 m²/g et un taux de carbonatation de 100 %. En théorie pour une carbonatation complète de l'olivine, les proportions en silice et en carbonate dans les produits de la réaction sont respectivement de l'ordre de 26 et 73 wt. % (Chapitre 2, partie 2.2.2). Les particules chargées positivement (collectées sur l'électrode négative) présentent un facteur d'enrichissement en carbonate de 1,12, ce qui traduit une augmentation de la teneur en carbonate par rapport à l'échantillon initial. La surface BET de 0,7 m²/g est relativement similaire à celle de l'échantillon avant séparation électrostatique. Les particules chargées négativement (collectées sur l'électrode positive) présentent un facteur d'enrichissement en carbonate de 0,98, ce qui correspond à un faible appauvrissement en silice. La surface BET de 4 m²/g est supérieure à celle de l'échantillon initial, ce qui confirme l'augmentation de la teneur en silice dans l'échantillon. Ces observations confirment les analyses EDX et le potentiel de séparation électrostatique des principaux produits de la carbonatation, MgCO₃ et SiO₂. La sélectivité obtenue reste limitée, néanmoins les résultats de la séparation électrostatique correspondent à un test préliminaire qui ne considère pas l'influence des conditions opératoires. L'optimisation des paramètres opératoires ou l'utilisation d'un système vertical avec recyclage de fractions de particules mixtes pourrait améliorer la séparation obtenue pour les carbonates et la silice.

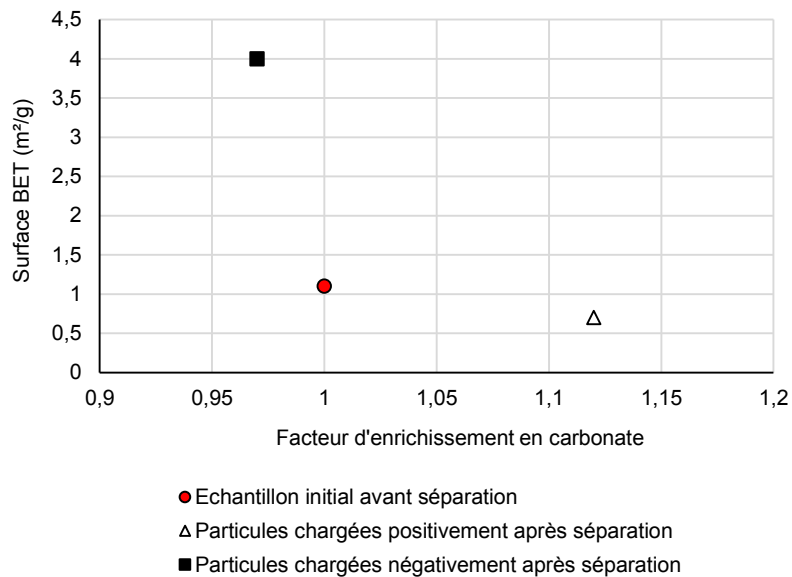


Figure 4-13. Taux de carbonatation obtenu par ATG et surface BET des particules collectées après séparation électrostatique

Cette technique n'a cependant pas été davantage développée dans le cadre de cette thèse compte tenu de la localisation du site à Wageningen et de la collaboration nécessaire pour ce projet.

4.4.2 Séparation gravimétrique

La séparation gravimétrique à l'aide de liquides denses est également étudiée pour la séparation des fines particules obtenues par sédimentation. Les essais ont été conduits au laboratoire de séparation des minéraux de Vrije Universiteit à Amsterdam avec la collaboration d'Innovation concepts B.V. Les résultats des analyses ATG qui permettent de déterminer le taux de carbonatation, montrent que les particules de masse volumique supérieure à $2,76 \text{ g/cm}^3$ correspondent majoritairement aux carbonates tandis que les particules surnageantes (densité $< 2,76 \text{ g/cm}^3$) sont principalement composées de silicium (Santos et al. 2016).

4.5 Séparation des particules de chromite

4.5.1 Séparation magnétique

4.5.1.1 Principes

La séparation magnétique et le choix du dispositif dépendent de la susceptibilité magnétique χ_m des particules à traiter. Les susceptibilités magnétiques traduisent la faculté des matériaux à s'aimanter sous l'action d'une excitation magnétique et les valeurs pour différents matériaux sont données dans le Tableau 4-9.

Matériaux	Formule chimique	χ_m (en $10^{-6}m^3/kg$)	Matériaux	Formule chimique	χ_m (en $10^{-6}m^3/kg$)
Sulfures			Carbonates		
<i>Pyrite</i>	FeS ₂	0,004 à 0,013	<i>Sidérose</i>	FeCO ₃	1,06 à 1,3
<i>Marcassite</i>	FeS ₂	0,004 à 0,013	<i>Rhodochrosite</i>	MnCO ₃	1,31 à 1,34
<i>Millerite</i>	NiS	0,003 à 0,048	<i>Magnésite</i>	MgCO ₃	-4,83
<i>Chalcopyrite</i>	CuFeS ₂	0,011 à 0,055	<i>Calcite</i>	CaCO ₃	-4,80
<i>Bornite</i>	Cu ₃ FeS ₄	0,092 à 0,1	<i>Cérusite</i>	PbCO ₃	-2,88
<i>Sphalérite</i>	ZnS	-3,27	Sulfates		
<i>Molybdénite</i>	MoS ₂	-6,05	<i>Anhydrite</i>	CaSO ₄	-4,47
<i>Argentite</i>	Ag ₂ S ₂	-3,71	<i>Gypse</i>	CaSO ₄ ·2H ₂ O	-5,33
<i>Stibine</i>	Sb ₂ S ₂	-3,17	<i>Smithsonite</i>	ZnSO ₄	-3,41
<i>Cinabre</i>	HgS	-2,99	<i>Barytine</i>	BaSO ₄	-3,84
<i>Galène</i>	PbS	-4,40	<i>Anglésite</i>	PbSO ₄	-2,89
Oxydes			Arséniure		
<i>Cuprite</i>	Cu ₂ O	-1,76	<i>Nickeline</i>	NiAs	0,005 à 0,011
<i>Zincite</i>	ZnO	-4,29	Silicates		
<i>Cassitérite</i>	SnO ₂	-2,83	<i>Olivine</i>	(Mg,Fe) ₂ SiO ₄	0,11 à 1,26
<i>Goethite</i>	Fe ₂ O ₃ , H ₂ O	0,38 à 0,46	<i>Orthopyroxène</i>	(Mg,Fe)SiO ₃	0,04 à 0,92
<i>Manganite</i>	MnOOH	0,36 à 0,5	<i>Monopyroxène</i>	Ca(Mg,Fe)(SiO ₃) ₂	0,08 à 0,8
<i>Braunite</i>	(Mn,Si)O ₂ , MnO	1,12 à 2,25	<i>Amphibole</i>	Silicate hydraté complexe	0,08 à 1,13
<i>Pyrolusite</i>	MnO ₂	0,3 à 0,48	<i>Biotite</i>	K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₁ , H ₂ O	0,05 à 0,98
<i>Wolframite</i>	(Fe,Mn)WO ₄	0,4 à 0,53	<i>Gordiérite</i>	(Mg,Fe) ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	0,08 à 0,41
<i>Chromite</i>	Cr ₂ O ₃ , FeO	0,32 à 0,38	<i>Grenat</i>	(Ca,Mg,F,Mn) ₃ (Al,Fe,Cr) ₂ (SiO ₄) ₃	0,14 à 0,95
<i>Hématite</i>	Fe ₂ O ₃	0,5 à 3,8	<i>Rhodonite</i>	(Mn,Ca)SiO ₃	0,67 à 1,10
<i>Limonite</i>	Fe ₂ O ₃ , H ₂ O	0,25 à 0,76	<i>Dioptase</i>	CuSiO ₃ , H ₂ O	0,106 à 0,111
<i>Rutile</i>	TiO ₂	0,012 à 0,05	<i>Garniérite</i>	(Ni,Mg)SiO ₃ , H ₂ O	0,38 à 0,39
<i>Anatase</i>	TiO ₂	0,003			
<i>Ilménite</i>	(Fe,Mg,Mn)TiO ₃	0,2 à 1,5			

Tableau 4-9. Susceptibilités magnétiques spécifiques de quelques minéraux (Gillet, 2003a)

Plusieurs types de magnétisme sont distingués :

- Lorsque χ_m est négatif, le corps dans lequel apparaît l'aimantation est diamagnétique. Le diamagnétisme est une propriété générale de la matière atomique qui provoque l'apparition d'un champ magnétique faible dans le matériau, opposé à un champ magnétique appliqué. La susceptibilité magnétique des matériaux diamagnétiques est très faible et négative, entre -10^{-5} et -10^{-6} m³/kg. Le champ magnétique induit par ce phénomène est donc très faible.
- Lorsque χ_m est positif, le corps est dit paramagnétique, comme c'est le cas pour la chromite. Le paramagnétisme provoque l'apparition d'un champ magnétique faible dans le matériau, dirigé dans le même sens que le champ magnétique appliqué. La susceptibilité magnétique des matériaux paramagnétiques est faible, de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} m³/kg.
- Lorsque χ_m est positif et très élevé, le corps paramagnétique est dit ferromagnétique. Contrairement au paramagnétisme, le ferromagnétisme traduit la capacité de certains corps à s'aimanter sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et de garder une partie de cette aimantation. Ils présentent une rémanence qui leur permet de conserver leur aimantation en l'absence d'excitation. Les principaux matériaux sont le fer, le cobalt et le nickel.

Plusieurs critères de classement peuvent être utilisés pour les séparateurs magnétiques tels que le mode de fonctionnement, le milieu de séparation (eau ou air) ou le type de générateur de champ utilisé. D'une manière générale, les équipements sont considérés en fonction de l'intensité du champ magnétique et certains sont présentés en Annexe A.2.4.

- Les séparateurs magnétiques à basse intensité sont conçus avec des aimants permanents qui présentent l'avantage de pouvoir fonctionner en présence de poussières et d'humidité sans risque de détérioration compte tenu de leur robustesse. Ces appareils conviennent pour le traitement de produits fortement magnétiques (ferromagnétiques). En effet, les matériaux ferromagnétiques sont extraits avec des champs magnétiques relativement faibles inférieurs à 0,8 T.
- Les particules faiblement magnétiques (paramagnétiques) sont concentrées avec des séparateurs à haute intensité. Les dispositifs sont donc couplés à des électro-aimants ou des aimants permanents en céramique dont les champs magnétiques sont compris entre 0,8 T et 2 T. Des séparateurs à haut gradient conçus avec des bobines en cuivre ou supraconductrices génèrent des champs magnétiques de plus de 2 T et peuvent être utilisés avec succès pour le traitement des fines particules diamagnétiques dont la taille est inférieure à 50 μ m.

Chacune de ces familles est subdivisée en séparateurs travaillant en voie sèche ou en voie humide (Gillet, 2003b ; Dobbins et al., 2007). La voie sèche est étudiée pour le traitement d'olivine (Kleiv et Thornhill, 2011). Cependant, elle est généralement réservée au traitement de produits grossiers dont la granulométrie est de l'ordre de quelques millimètres. Du fait de la gêne créée par l'attraction électrostatique entre les particules en voie sèche, la voie humide permet de séparer les particules plus fines. Le potentiel des techniques magnétiques a notamment été examiné pour le cas d'argiles et de sédiments de taille inférieure à 1 μ m (Hounslow et Maher, 1996). La voie humide est étudiée sur un minerai de magnétite riche en titane et en fer (Lantto, 1977). Des modèles empiriques et des essais expérimentaux sont combinés pour développer les processus de séparation magnétique à tambour

humide (Rayner et Napier-Munn, 2000 ; Rayner et Napier-Munn, 2003) et l'application des ultrasons est également évaluée (Stener et al., 2014).

Les premières recherches d'application du magnétisme dans le domaine de l'enrichissement des minerais datent de la fin du XVIII^{ème} siècle avec l'utilisation d'aimants permanents pour concentrer un minerai de fer de type magnétite. L'évolution de cette technique a été relativement lente avec des recherches surtout portées sur les séparateurs à haute intensité en voie sèche. Le premier séparateur à haute intensité en voie humide fut breveté en 1897 et la première application industrielle à haute intensité en voie sèche fut mise en exploitation en 1908. En 1970, un séparateur industriel en voie humide est installé sur un site minier au Brésil. Cette technologie est aujourd'hui utilisée en concentration ou en épuration, dans l'industrie minière, l'environnement, le recyclage, la chimie ou la biologie. Les séparateurs magnétiques à circuits conventionnels sont conçus avec des électroaimants (circuits magnétiques traditionnels à bobines résistives en cuivre) tandis que d'autres dispositifs utilisent des aimants permanents en céramiques.

4.5.1.2 Protocole opératoire

La susceptibilité magnétique des matériaux montre que la chromite est paramagnétique, ce qui provoque l'apparition d'un champ magnétique faible dans le matériau soumis à une excitation. Selon les recherches bibliographiques, la chromite peut être séparée sous l'action d'un champ magnétique (Annexe A.2.4). Le prétraitement de l'olivine peut également être envisagé en amont de la carbonatation en raison du caractère inerte des particules de chromite au cours de la réaction.

Dans ce projet, la séparation magnétique est envisagée pour la récupération des particules de chromite contenues dans l'olivine GL30 et les produits de la carbonatation obtenus dans les conditions standard. Des tests préliminaires utilisant un aimant permanent ont été réalisés pour concentrer les particules de chromite. Balayé sur la surface d'un échantillon à plusieurs reprises, l'aimant a permis de collecter des particules. Des observations MEB et des analyses EDX ont été conduites pour identifier les particules collectées et évaluer la potentialité de la séparation magnétique.

4.5.1.3 Observations par microscopie électronique à balayage et analyses EDX

Pour les deux fractions de solides étudiées (olivine GL30 et produits de la carbonatation), la concentration relative en chrome est initialement de l'ordre de 0,1 wt. %. Après la séparation magnétique, les résultats EDX montrent que la concentration en chrome pour l'olivine GL30 est inférieure à celle des produits de la carbonatation, respectivement de 3,53 et 5,39 wt. % (Tableau 4-10). Le rapport Cr/Fe est cependant du même ordre de grandeur, respectivement 0,59 et 0,53 pour l'olivine GL30 et les produits de la carbonatation. Ces résultats sont confirmés par cartographie EDX du chrome (Figures 4-14 et 4-15).

Éléments (wt. %)	Olivine GL30	Produits de la carbonatation	Produits de la carbonatation sans carbone
C		9,35	-
O	44,22	42,88	42,57
Mg	24,26	15,82	18,96
Al	0,59	0,47	0,59
Si	17,59	15,05	18,52
Ca	0,19	0,33	0,39
Cr	3,53	5,39	6,34
Fe	5,96	10,19	12,01
Ni	0,67	0,52	0,62

Tableau 4-10. Résultats EDX après aimantation pour la séparation des particules de chromite

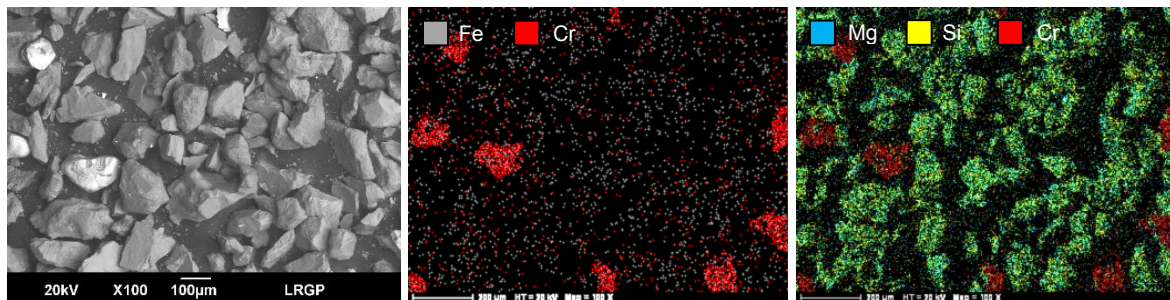


Figure 4-14. Cartographie de l'olivine GL30 après séparation par aimantation

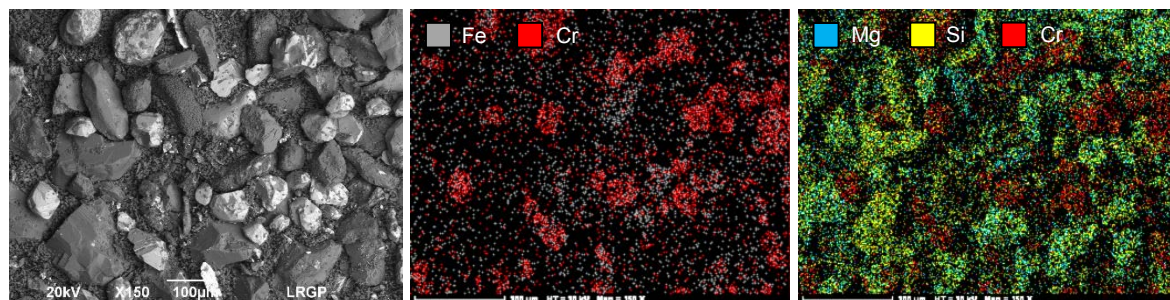


Figure 4-15. Cartographie des produits de la carbonatation après séparation par aimantation

4.5.2 Séparation physicochimique par flottation

Le chapitre 5 est dédié à l'étude du procédé de flottation et au développement d'un système pour la séparation des particules de chromite contenues dans l'olivine en amont de la carbonatation. En raison des fluctuations possibles de la composition des produits de la carbonatation et du caractère inerte de la chromite au cours de la réaction, la séparation est envisagée comme prétraitement de l'olivine.

4.5.2.1 Principes

Les techniques de séparation physicochimiques sont basées sur les propriétés de surface des particules de taille inférieure à 100 µm. La flottation est un procédé physicochimique largement utilisé pour le traitement des eaux potables et des eaux polluées, qui semble être une alternative efficace pour éliminer les fractions de particules les plus fines, quand la différence de densité des minéraux est faible (Blazy et Jdid, 2000a ; Pita et Castilho, 2016). Des recherches ont montré que les pertes liées aux particules

rejetées lors des procédés de traitement amonts peuvent être réduites par flottation (Sysila et al., 1996). Le principe de la séparation repose sur la collision et l'adhésion des particules hydrophobes sur la surface des bulles de gaz générées, dont le mouvement ascensionnel constitue un vecteur de transport vers la surface libre de la suspension. Le solide est collecté mécaniquement sous la forme de mousse surnageante chargée en solides.

Les dispositifs envisagés peuvent être classifiés selon le mode de génération des bulles et de mise en suspension de la pulpe. Les cellules à agitation mécanique sont constituées d'un ensemble rotor-stator et d'une cuve parallélépipédique ou cylindrique (Figure 4-16). L'air est généralement introduit dans la cellule par l'axe creux du rotor tandis que la pulpe est introduite latéralement. La mousse est collectée par débordement avant d'être introduite dans une cellule suivante. Les colonnes de flottation ne comportent généralement pas d'agitation mécanique (Figure 4-17). Les dispositifs se basent sur un flux à contre-courant de la suspension et des bulles d'air introduites par un matériau fritté disposé dans le fond du système. Les colonnes de flottation peuvent être divisées en deux parties distinctes. Dans la zone de collection, les bulles de gaz adhèrent aux particules solides et sont transportées vers la zone de lavage. Dans cette zone, la mousse est collectée par débordement. La mousse peut préliminairement être lavée à contre-courant avec de l'eau de rinçage introduite dans la partie supérieure de la colonne tandis que les résidus sont évacués par le bas du dispositif. La colonne présente plusieurs avantages par rapport aux cellules mécaniques classiques : l'usure est limitée en raison de l'absence de pièces mobiles et les exigences d'espace au sol sont réduites. De plus, la séparation est améliorée et les coûts des opérations sont réduits. Dans une colonne de flottation avec une injection d'air de $10 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de solution, l'énergie absorbée est d'environ $0,1 \text{ kWh}/\text{m}^3$. Dans le cas du traitement des eaux, l'énergie est de l'ordre de $0,1$ à quelques kWh/m^3 . En revanche, les cellules avec agitation nécessitent une énergie supérieure, de 1 à $8 \text{ kWh}/\text{m}^3$ (Tabara et al., 2016).

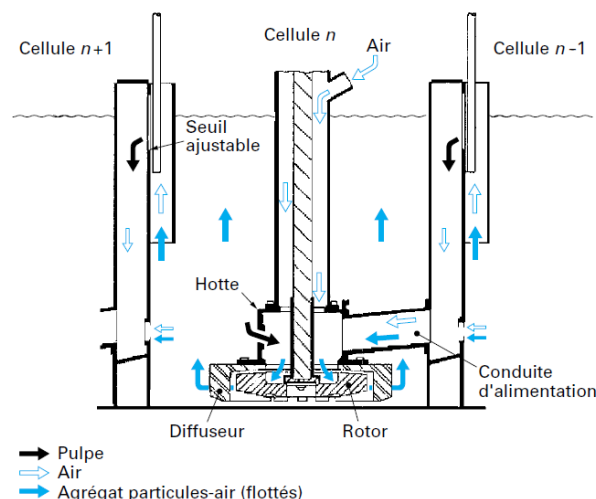


Figure 4-16. Cellule de flottation subaérée Denver Sala (Blazy et Jdid, 2000b)

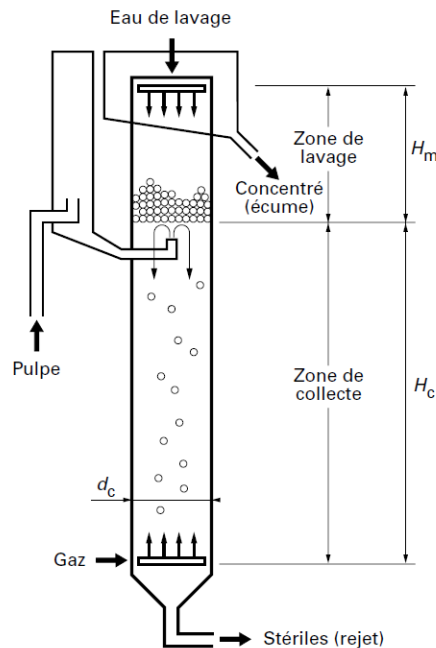


Figure 4-17. Colonne de flottation (Blazy et Jdid, 2000b)

Les principales variables d'exploitation dépendent des conditions de fonctionnement (la vitesse d'alimentation et la densité de la suspension, la minéralogie et la taille des particules), des équipements (la conception de la colonne, l'agitation, l'écoulement de l'air, l'eau de lavage), et des conditions chimiques (ajout d'additifs de types collecteurs, agents moussants, activateurs, déprimants) (Blazy et Jdid, 2000b). En effet, l'efficacité du procédé de flottation dépend des différences entre les propriétés superficielles hydrophobes et hydrophiles des phases minérales à séparer (Manser, 1975). Des tensioactifs sont alors ajoutés en solution pour modifier l'état de surface des particules et favoriser l'adhésion des bulles de gaz à la surface des solides ciblés pour leur séparation (Fan et al., 2009 ; Peng et al., 2015).

Parmi les tensioactifs, on peut noter les différentes familles suivantes (Tableau 4-11) :

Tensioactifs	Fonction
Collecteur	Rendre hydrophobe la surface des minéraux à faire flotter
Modificateur	Agir sur l'affinité du collecteur pour certaines surfaces minérales <ul style="list-style-type: none"> - Activant : Modifier la surface des minéraux valorisables afin de les rendre actifs avant l'ajout de collecteur - Déprimant : Rendre hydrophiles les phases minérales qui ne doivent pas flotter (Yao et al., 2016)
Dispersant	Lutter contre l'agglomération des particules minérales
Moussant	Moduler la taille des bulles et la durée de vie de la mousse (principalement de la famille des alcools et des polyéthers)

Tableau 4-11. Différentes familles de tensioactifs

Les collecteurs ont pour rôle de rendre hydrophobe la surface du minéral à faire flotter en lui conférant une affinité plus grande pour la phase gazeuse que pour la phase liquide. Les collecteurs correspondent à des molécules organiques hétéro-polaires dissociables dans l'eau et dont les propriétés anioniques ou cationiques dépendent de la charge de la tête polaire (respectivement négative ou positive). De nombreuses références sont répertoriées dans la littérature et analysent l'influence de différents collecteurs (Güney et al., 1991 ; Malliaris et al., 1992). L'oléate de sodium, les acides carboxyliques saturés et les sulfates d'alkyle sont souvent utilisés pour la flottation minérale et l'importance des cations en solution est soulignée pour la séparation des particules de chromite. L'ajout de collecteur régit le potentiel zêta qui traduit la charge de surface des particules (Fuerstenau et Paradip, 2005). Pour une séparation sélective, le point de charge nulle doit être atteint pour une valeur de pH et une concentration en collecteur donnée.

Les opérations du processus de flottation sont synthétisées en Figure 4-18.

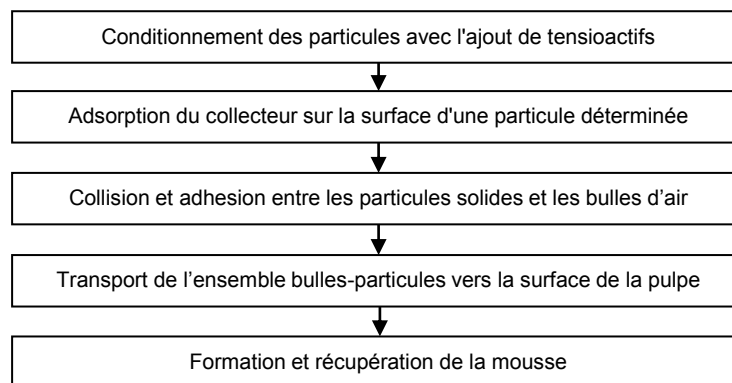


Figure 4-18. Opérations du processus de flottation

4.5.2.2 Conditions chimiques

Basée sur les propriétés de surface des particules, la flottation nécessite de déterminer les conditions chimiques et d'évaluer l'influence des tensioactifs sur la sélectivité de la séparation. Des études ont montré la potentialité de la flottation pour l'extraction de la chromite contenue dans l'olivine en présence de dodécylamine (Velouzos, 1981). L'influence de la concentration en collecteur et du type de modificateurs est évaluée pour la flottation de la chromite contenue dans la serpentine (Gallios et al., 2007). Dans cette étude, le minerai grec est composé de serpentine (42,5 % de SiO₂, 42 % de MgO, 1 % de FeO, 3 % de Cr₂O₃ et d'autres éléments présents sous forme de traces) et possède une distribution de taille des particules de 45 à 75 µm. Une tube de flottation Hallimond, dont les dimensions ne sont pas communiquées, est alimenté par 2 g de minéraux en suspension dans 220 mL d'eau déminéralisée. Les collecteurs testés sont l'oléate de sodium (SO, collecteur anionique), le dodécylsulfate de sodium (SDS, collecteur anionique) et le bromure de cétyl triméthyl ammonium (CTMAB, collecteur cationique). L'oléate de sodium SO est adsorbé sur la surface des particules de chromite, ce qui modifie le potentiel zêta avec une valeur d'autant plus négative. La chromite flotte pour des concentrations en SO de 20 mg/L à des valeurs de pH 8-12. À des valeurs de pH 4-6, la surface des particules de chromite n'est pas suffisamment hydrophobe pour permettre la flottation. En présence d'ions Mg²⁺ et d'oléate

de sodium, la flottation de la chromite contenue dans la serpentine est limitée, car l'adsorption des ions RCOO^- sur la surface des particules de chromite est réduite. Les modificateurs testés sont la carboxy méthyl cellulose CMC, l'acide fluorosilicique FSA et l'acide éthylène diamine tétraacétique EDTA. La CMC est un fort dépresseur de la chromite pour un pH compris entre 8 et 12, tandis que le FSA et l'EDTA favorisent sa flottation pour un pH acide et neutre de 5-7,5. Il semble possible de faire flotter sélectivement les particules de chromite avec 20 mg/L de SO, et comme modificateurs, 40 mg/L de FSA ou EDTA à un pH de 7-8.

La flottation est également développée pour le traitement des eaux usées provenant des mines de chrome en Afrique du Sud et contenant environ 3 % de fines particules de chromite de taille inférieure à 100 μm (Feng et Aldrich, 2004). Selon la distribution de taille, 45 % des particules sont incluses dans la gamme 25-53 μm . La séparation est effectuée à l'échelle laboratoire avec une colonne de flottation, construite en verre avec un diamètre et une hauteur respectivement de 35 et 550 mm. Le gaz, de l'azote pur, est introduit avec un débit de 150 mL/min à travers un distributeur de verre dont la taille des pores est de 10-15 μm . Le niveau de pulpe est maintenu constant durant les tests, par addition continue de suspension. Dans ce procédé, les collecteurs testés sont le dodécylsulfate de sodium (SDS, collecteur anionique) et le bromure de cétyle triméthyle ammonium (CTMAB, collecteur cationique). Des études cinétiques sont menées afin de comprendre l'adsorption du collecteur et les effets du pH. Les résultats montrent que le SDS modifie le potentiel zêta dont la valeur devient d'autant plus négative, tandis que pour le CTMAB la valeur est d'autant plus positive. La dose optimale du collecteur est de 150 mg/L. La récupération maximale est obtenue avec du SDS à pH 4 et avec du CTMAB à pH 11. L'hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique ont été utilisés pour ajuster le pH de la suspension. L'ajout de SDS permet de collecter 40 % de chromite avec une concentration de 43,5 %. L'ajout de CTMAB permet de collecter 32 % de chromite avec une concentration de 45 %. La présence des espèces métalliques Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} et Mg^{2+} résultant de la dissolution du minerai de chromite, semble influencer significativement sur la flottation des fines particules de chromite. Ces espèces sont adsorbées sur la chromite, ce qui décale le point de charge nulle. La flottation avec l'ajout de CTMAB est davantage affectée par la présence d'ions polyvalents. L'efficacité des collecteurs cationiques et anioniques est réduite par le vieillissement du minerai en raison d'une oxydation de surface qui développe des interférences entre les ions. Les effets de prétraitement et de vieillissement de la chromite sont étudiés en présence de collecteurs de type dodécylsulfate de sodium et dodécylchlorure d'ammonium.

4.5.3 Séparation physicochimique par floculation

Les principales méthodes de séparation physicochimique sont la flottation et la floculation. La flottation permet la séparation des particules de taille comprise entre 25-100 μm . La floculation est utilisée pour optimiser la séparation des particules dont la taille est inférieure à 25 μm . Dans un premier temps, la coagulation par un ajout de sel métallique (généralement de fer ou d'aluminium) permet de supprimer les répulsions intercolloïdales. La floculation permet ensuite de favoriser l'agglomération des particules. Un flocculant est ajouté (sucres de poids moléculaire élevé) et entraîne la formation de floccs. La floculation des particules de chromite dont la taille moyenne est de 10 μm , est possible dans une solution aqueuse d'oléate de sodium (Akdemir et Hiçyilmaz, 1996) en présence de serpentine (Akdemir et Hiçyilmaz, 1998 ; Beklioglu et Arol, 2004).

4.5.4 Combinaison de procédés gravimétrique, magnétique et physicochimique

Différentes techniques peuvent être envisagées pour la récupération de particules de chromite en fonction de leur diamètre. Les séparations magnétique, par gravité et par flottation peuvent être associées en fonction des caractéristiques du minerai (Murthy et al., 2011). Les limites d'utilisation des opérations unitaires sont récapitulées en Figure 4-19 (Blazy et Joussemet, 2005c).

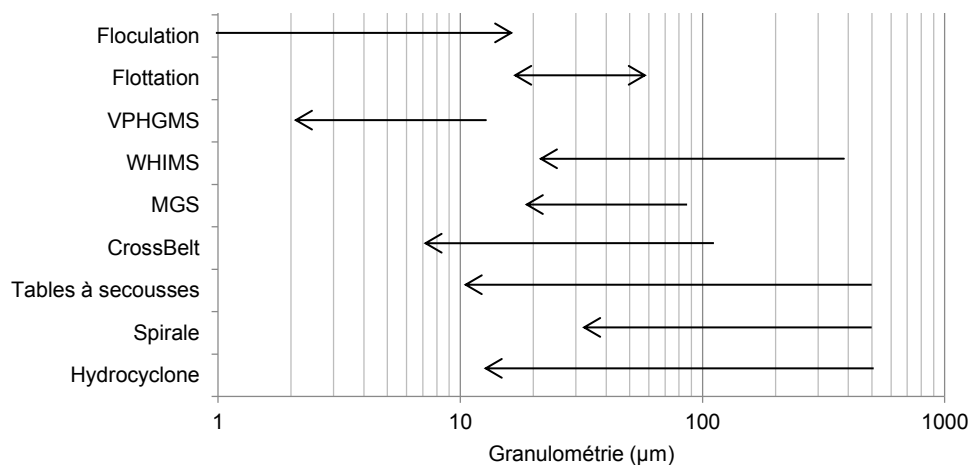


Figure 4-19. Comparaison des efficacités des divers procédés de concentration de fines particules (d'après (Blazy et Joussemet, 2005 c))

La combinaison de procédés de séparation gravimétrique (Chapitre 4, partie 4.3.1), par tamisage (Chapitre 4, parties 4.3.2) et de séparation magnétique (Chapitre 4, parties 4.5.1) permet l'enrichissement en chromite de résidus magnétiques provenant de Turquie (Aslan et Kaya, 2009). Un séparateur multi-gravité (MGS) couplé à un séparateur magnétique à haute intensité en voie sèche (HIRMS) est mis au point. Dans la première étape, des essais de séparation multi-gravité ont été effectués pour produire des pré-concentrés de chromite et déterminer les paramètres optimaux pour une séparation efficace. Dans la deuxième étape, le pré-concentré est traité par HIRMS. L'échantillon est principalement composé de chromite à valoriser (dont la taille de particules est comprise entre 53 et 600 µm), d'olivine (25-275 µm), de feldspath (25-250 µm), et de pyroxènes (25-150 µm). La fraction de particules grossières, supérieures à 300 µm, est broyée pour être traitée par MGS (modèle C-900). Le pré-concentré de chromite obtenu contient 32,6 % de Cr₂O₃ avec un taux de collecte de 89,6 %. Un tamisage du pré-concentré permet de ne traiter que les particules de taille supérieure à 74 µm, les particules inférieures à 74 µm sont rejetées comme déchets. Le pré-concentré valorisable est ensuite introduit dans le HIRMS (modèle Carpcio MIH 111-5). Les paramètres optimaux de fonctionnement correspondent à une intensité du champ magnétique de 0,8 T, une vitesse de rotation du rouleau de 50 tr/min, et un débit de pulpe d'alimentation de 250 g/min. Dans ces conditions, le concentré final de chromite contient 42,9 % de Cr₂O₃ avec un taux de collecte de 85,1%.

La caractérisation et la séparation de chromite est étudiée pour les déchets de minerai de chromite préalablement traités en Inde (Tripathy et al., 2013). Les résidus de chromite ont une taille comprise

entre 25 et 500 μm et présentent un ratio initial Cr/Fe de 0,49. Le minerai est composé de 17,0 % de Cr_2O_3 , 23,9 % de Fe, 24,4 % de Al_2O_3 , 11,3 % de SiO_2 , et 3,6 % de MgO. Les analyses montrent la présence de chromite, hematite, kaolinite, gibbsite, quartz et goethite. Deux procédés sont développés, chacun incluant deux étapes de classification pour la récupération des particules de chromite. La séparation par densité avec du bromoforme CHBr_3 permet de faire flotter le quartz, la gibbsite, la kaolinite, l'olivine et la serpentine. La quantité de matériaux collectés diminue avec la taille des particules, un minimum de 0,35 % de matériaux collectés est reporté pour les particules de taille inférieure à 25 μm . Dans le premier processus, la séparation est menée par hydrocyclones suivie de techniques de concentration par gravité (tables Wilfley) et de concentration magnétique (IRMS et WHIMS). Les produits obtenus sont composés de 40 % de Cr_2O_3 avec un ratio Cr/Fe de 1,35 et ne peuvent pas être utilisés dans l'industrie métallurgique. Un second processus est développé pour améliorer le ratio Cr/Fe des fines particules et inclut un séparateur multi-gravité Mozley et une colonne de flottation. Le produit final obtenu contient 45 % de Cr_2O_3 , avec un ratio Cr/Fe de 2,3.

En Turquie, la concentration de chromite est étudiée pour améliorer la récupération de particules inférieures à 100 μm (Güney et al., 2001). Le procédé développé permet tout d'abord de classifier les résidus. La fraction grossière de 1 mm à 0,1 mm est séparée par gravité (tables à secousses, séparateur multi-gravité Mozley). La fraction de fines particules de taille inférieure à 100 μm est traitée par séparation magnétique à haute intensité par voie humide, WHIMS (type Jones - capacité 6000 t/an) appliquée à 1,4 T pour la pré-concentration des particules de chromite. Le produit non magnétique obtenu est composé de serpentine, talc et olivine. Le produit magnétique obtenu, composé de 25 à 30 % de Cr_2O_3 , est conditionné avant l'étape de flottation. Dans le premier conditionneur, l'utilisation de NaOH permet d'ajuster la valeur de pH de 10 à 10,5. Na_2SiO_3 est ajouté afin d'améliorer la dispersion et la séparation des particules (Güney et al., 1999). Dans le deuxième conditionneur, l'utilisation d'agents tensioactifs modifient la surface minérale des particules rendues hydrophobes. Les particules obtenues contiennent 47-48 % de Cr_2O_3 alors qu'avec le procédé initial, le solide récupéré n'avait qu'une teneur en Cr_2O_3 de 30 à 35 %.

4.6 Récupération du nickel

4.6.1 Lixiviation par attaque acide

L'extraction du nickel contenu dans l'olivine ou les produits de la carbonatation a été étudiée par lixiviation avec différents acides organiques et inorganiques (Santos et al., 2015). Les acides organiques testés correspondent aux acides lactique, citrique et formique, produits par des microorganismes dans les processus de biolixiviation de minéraux silicatés. Les acides inorganiques étudiés sont HCl, H_2SO_4 , et HNO_3 .

Dans leur étude, les essais sont conduits à température ambiante (25 °C) avec l'ajout de 100 mL de solution acide pour 2 g de solide (Santos et al., 2015). L'influence de la concentration en acide inorganique (HCl, H_2SO_4 , et HNO_3) comprise dans l'intervalle 0,02- 2,56 N, montre que, pour chacune des conditions testées, le taux de dissolution du nickel atteint son maximum pour une concentration de 2,56 N. Les résultats sont similaires en présence d'acide organique (lactique, citrique et formique), pour une concentration maximale de 4 N.

Pour l'olivine, le taux de dissolution du nickel observé après 24 heures de lixiviation dans HCl, H₂SO₄, et HNO₃ (2,56 N) est respectivement de l'ordre de 65 %, 70 % et 60 %. Par comparaison avec les produits de la carbonatation, le taux de lixiviation du nickel est respectivement de 100 %, 35 % et 90 % pour les différents acides inorganiques testés. En présence d'acide lactique, citrique et formique (4N), le taux de dissolution du nickel observé après 24 heures de lixiviation est respectivement de l'ordre de 55 %, 25 % et 30 % pour l'olivine. Pour les produits de la réaction, le taux de dissolution du nickel est compris entre 30 et 40 % pour les différents acides inorganiques testés.

Ces résultats montrent que la récupération du nickel est supérieure pour les produits de la carbonatation menée en présence d'acides inorganiques. Une complète dissolution du nickel contenu dans les produits de la carbonatation est donc observée avec l'ajout d'acide chlorhydrique (2,56 N) alors que cet acide ne permet que de dissoudre 65 % du nickel contenu dans l'olivine.

Après lixiviation, le dimethylglyoxime (DMGO) C₄H₈N₂O₂ peut être ajouté en solution comme agent chélatant pour la complexation et la précipitation sélective des ions nickel (Gazda et al., 2004). Les ions Ni²⁺ peuvent également être récupérés avec une résine échangeuse d'ions de type Amberlite IRC 748 (Mendes et Martins, 2005). Ce type de résine est très sélective et doit permettre de récupérer 99,8 % des ions Ni²⁺ (à 40°C et pH 4). La résine est régénérée avec de l'acide sulfurique 1 M. Le nickel peut alors être valorisé sous forme de sulfate de nickel par cristallisation par évaporation ou sous forme de NiO par précipitation à la soude.

Dans le but de caractériser les produits de la carbonatation de l'olivine, des essais de lixiviation ont été réalisés au LRGP sur la fraction de fines particules obtenues dans les conditions standard de réaction, après une opération de sédimentation (Chapitre 3, partie 3.4.2). L'influence du temps de la réaction sur le taux de dissolution des différents éléments (Mg, Fe, Si, Cr, Ni) a été étudiée avec l'ajout de HCl 1 M. Les essais ont été conduits à température ambiante (25 °C) avec l'ajout de 30 mL de solution acide pour 2 g de solide. La phase liquide obtenue après lixiviation a été analysée par ICP-MS.

Les résultats (Chapitre 3, partie 3.4.2, Figures 3-34 et 3-35) ont montré que la cinétique de dissolution est comparable entre le magnésium et le nickel, ce qui suppose que les deux éléments jouent un rôle similaire dans les réseaux carbonatés et compromettent donc la récupération sélective du nickel. En effet, le nickel remplace le magnésium dans la structure initiale de forstérite qui constitue l'olivine (Ahmad et al., 2008). Le taux de dissolution du fer est légèrement inférieur, ce qui peut être dû à une carbonatation plus lente de la fayalite par rapport à celle de la forstérite (Kerisit et al., 2013) ou à une activité plus faible du silicate de fer sous des pressions élevées en CO₂. Le cas du chrome et du silicium est très différent en raison de la très faible solubilité de la chromite et de la silice dans la solution chlorhydrique diluée. Les résultats de lixiviation montrent donc une sélectivité du nickel par rapport au silicium et au chrome, contrairement au magnésium et au fer. Une complète dissolution des carbonates est donc nécessaire pour la récupération du nickel. Cependant, la lixiviation des carbonates entraîne la libération du CO₂ ayant précédemment réagi avec l'olivine, ce qui est en contradiction avec les objectifs du projet global de stockage du CO₂.

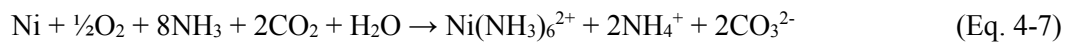
La dissolution de l'olivine par attaque acide en amont de la carbonatation est donc envisagée pour la récupération du nickel. La stratégie s'oriente alors vers un processus de carbonatation indirecte par voie aqueuse après dissolution de l'olivine (Hansen et Zander, 2011). Lors de la carbonatation, le pH est

contrôlé par l'ajout d'acide ou de base pour la précipitation sélective des différentes espèces (Chapitre 6, partie 6.2).

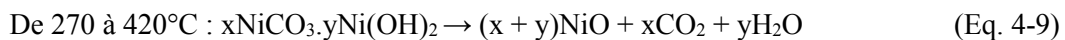
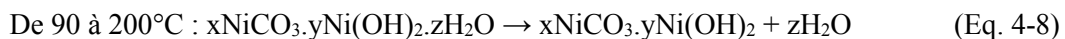
4.6.2 Lixiviation en solution ammoniacale

4.6.2.1 Principes

Dans le cadre du procédé Caron, les travaux se sont concentrés sur la production de nickel contenu dans les latérites (hydroxydes et silicates) par dissolution en solution ammoniacale. Suite à sa mise au point en 1944, il existe actuellement des opérations industrielles à Cuba, en Floride et en Nouvelle-Calédonie (Rhamdhani et al., 2009). En général, le procédé comprend une étape préliminaire de réduction du minerai par traitement thermique (déshydratation) où les minerais hydratés de goethite et de serpentine sont respectivement convertis en magnétite et en olivine. La lixiviation du produit est ensuite conduite dans un solvant ammoniacal (Equation 4-7).



La précipitation de carbonate de nickel constitue une étape intermédiaire avant la déshydratation et la décomposition thermique de ces carbonates pour former des oxydes de nickel NiO (Equations 4-8 et 4-9). La réduction des oxydes de nickel conduit finalement à l'obtention de nickel métallique.



La récupération du nickel contenu dans les minerais de latérite nickelifère (Shanxi, Chine) est envisagée en présence d'une solution de carbonate d'ammonium (Zhai et al., 2010). L'échantillon étudié est composé principalement de serpentine, et contient dans des proportions réduites de la silice et de l'hématite. Le processus développé pour la récupération du nickel considère la séparation sélective des espèces présentes et intègre le recyclage de l'ammoniac. La séparation de la silice est tout d'abord obtenue par attaque basique de la serpentine avec l'ajout d'hydroxyde de sodium pour une température de l'ordre de 300 °C (Equation 4-10). Les silicates de sodium obtenus en solution sont utilisés pour former de la silice par carbonatation.

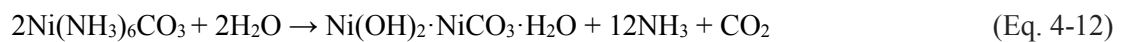


La récupération du magnésium est ensuite réalisée par carbonatation de l'hydroxyde de magnésium, avec l'injection de CO₂ à T = 60 °C pour former du bicarbonate de magnésium en solution (Equation 4-11), qui sera ensuite traité thermiquement pour former le carbonate de magnésium.



Les produits solides sont quant à eux lixiviés en présence d'une solution ammoniacale à 70 °C pour une séparation du nickel. Le rapport liquide/solide est de 5/1 avec concentration en carbonate d'ammonium de 6 M, pour une vitesse d'agitation de 300 tr/min et un temps de réaction de 120 min. Les résultats montrent que le taux de récupération du nickel en solution est de 95 % tandis que les résidus solides sont principalement constitués d'oxyde de fer. Le complexe nickel-ammoniac formé est ensuite traité

thermiquement ($T = 100\text{ °C}$) pour évaporer l'ammoniac, ce qui implique aussi la libération du CO_2 (Equation 4-12). La calcination des carbonates de nickel à $400\text{-}500\text{ °C}$ permet finalement de former des oxydes de nickel valorisables (Equation 4-13). L'ammoniac et le CO_2 libérés par le processus sont recyclés pour produire des carbonates d'ammonium réutilisés pour la récupération du nickel.



4.6.2.2 Protocole opératoire

La séparation du nickel peut être envisagée par lixiviation en présence d'une solution ammoniacale (Bhantumkomol et al., 1982 ; Jandová et Pedlík, 1994 ; Miyake et Maeda, 2006 ; Hu et al., 2012). Les essais de lixiviation en solution ammoniacale sont réalisés au LRGP à la fois sur l'olivine et sur les produits de la carbonatation obtenus dans les conditions standard. Les différentes catégories d'olivine testées diffèrent selon la distribution de taille des particules (olivine standard GL30 : $d_v(0,5) = 121,2\ \mu\text{m}$, olivine broyée GL30M : $d_v(0,5) = 25,5\ \mu\text{m}$, et olivine GL10 : $d_v(0,5) = 13,8\ \mu\text{m}$) tandis que les produits de la carbonatation correspondent à la fraction de fines particules obtenues après sédimentation. Le taux de dissolution des différents éléments (Ni, Mg, Fe, Si) est étudié avec l'ajout de bicarbonate d'ammonium NH_4HCO_3 6M. Les essais sont conduits à 70 °C avec l'ajout de 100 mL de solution pour 5 g de solide, sous agitation magnétique constante de $350\ \text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figure 4-20). La phase liquide obtenue après lixiviation est analysée par ICP-MS.



Figure 4-20. Dispositif expérimental pour la dissolution du nickel en solution ammoniacale

4.6.2.3 Analyses ICP-MS des espèces en solution

Les concentrations obtenues pour les différents éléments sont converties en fractions massiques équivalentes dans le solide et comparées à la valeur théorique estimée pour une carbonatation complète de l'olivine afin d'obtenir le taux de dissolution des différents éléments. Les résultats montrent que plus de 80 % du nickel contenu dans l'olivine GL30M est dissout (Figure 4-21). En revanche, pour l'olivine GL10 et GL30, les valeurs n'excèdent pas 15 %. Pour l'ensemble des catégories d'olivine considérées, le taux de dissolution du magnésium, du fer et du silicium est inférieur à 1, 0,5 et 2 % respectivement (Figure 4-22). Pour les produits de la carbonatation, le taux de dissolution est négligeable quels que soient les éléments considérés. Les résultats montrent donc qu'il est envisageable de dissoudre sélectivement le nickel contenu dans l'olivine broyée GL30M en présence d'une solution ammoniacale. Il est possible que le broyage du minerai favorise la libération des mailles et l'activation de la surface des particules, bien qu'il entraîne des coûts énergétiques plus élevés.

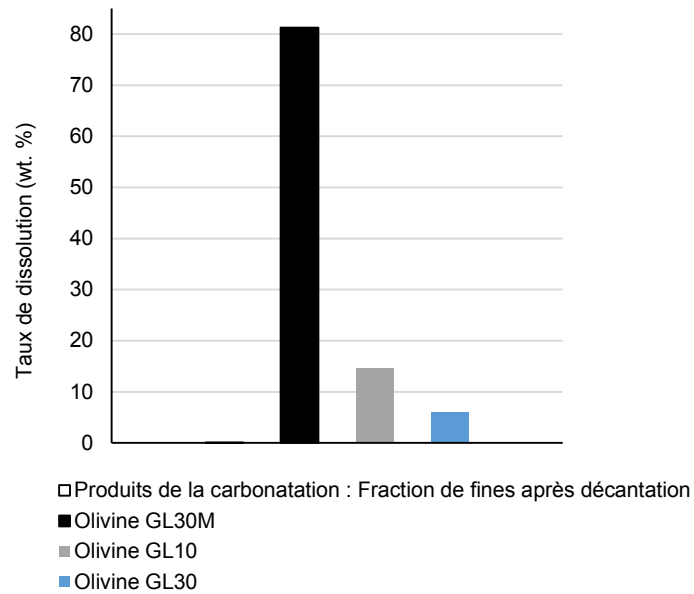


Figure 4-21. Taux de dissolution du nickel après lixiviation en solution ammoniacale

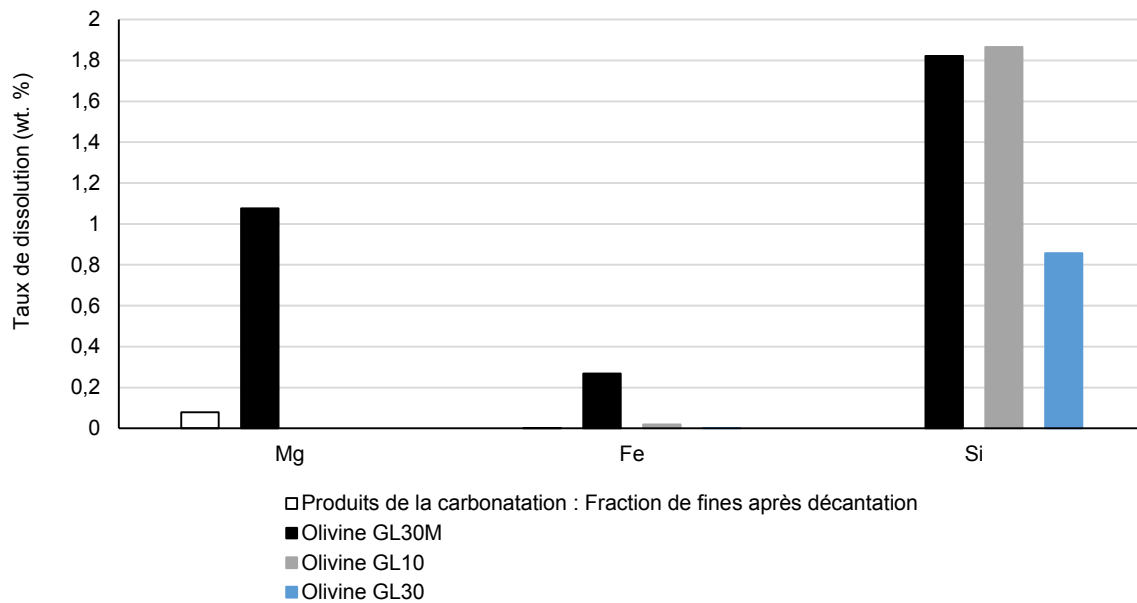


Figure 4-22. Taux de dissolution du magnésium, du fer et du silicium après lixiviation en solution ammoniacale

4.6.2.4 Observations par microscopie électronique à balayage

La surface des particules d'olivine broyée GL30M après lixiviation est étudiée par microscopie électronique à balayage. Les observations ne révèlent pas la présence particulière de fissures, ni l'altération de la surface des particules (Figure 4-23). Ceci suppose que l'olivine peut ensuite être utilisée pour la carbonatation dans les conditions standard de réaction.

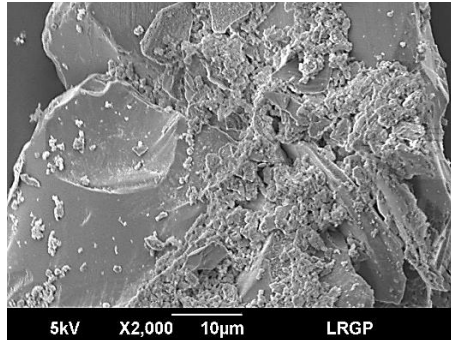


Figure 4-23. Observation MEB de l'olivine broyée GL30M après lixiviation en solution ammoniacale

Ajouté comme substitut à NaHCO_3 lors de la carbonatation, NH_4HCO_3 est testé pour la récupération du nickel en solution. La concentration en NH_4HCO_3 est fixée à 0,64 M compte tenu des limites du système de carbonatation développé. Les résultats obtenus par analyses ICP-MS sont similaires aux conditions standard et ne révèle pas d'augmentation significative de la concentration en nickel dissout (de l'ordre de 5 % en solution).

4.6.3 Biolixiviation

La séparation biologique du nickel contenu dans différents minerais est testée par biolixiviation avec l'utilisation de bactéries (*Paenibacillus mucilaginosus*) et de champignons (*Aspergillus niger*, *Humicola grisea* et *Penicillium chrysogenum*) (Yao et al. 2013 ; Burford et al., 2003 ; Qin et al., 2009 ; Chiang et al., 2013). Contrairement à la lixiviation en solution acide, les microorganismes permettent de dissoudre préférentiellement le nickel contenu dans l'olivine avec un facteur de sélectivité de 2,2 par rapport au fer (Chiang et al., 2014). Les résultats montrent que les champignons *Aspergillus niger* permettent d'obtenir de meilleurs rendements pour de faibles acidités (pH = 5,5 après 7 jours de réaction). L'intérêt des ultrasons est prouvé pour augmenter la sélectivité des procédés de biolixiviation (Anjum et al., 2010 ; Swamy et al., 1995). Testés en présence du champignon *Aspergillus niger*, les ultrasons augmentent le taux d'extraction du nickel de l'olivine avec un facteur de sélectivité de 3,5 par rapport au fer (Chiang et al., 2014). Les résultats obtenus après 17 jours révèlent que le taux de dissolution du nickel de 9,9 % sans ultrasons, atteint 15,7 % avec ultrasons. Les analyses montrent que les ultrasons altèrent le biofilm formé en surface des particules, contrôlent la floculation des champignons et limitent l'agglomération des particules.

La biolixiviation est également testée sur les produits de la carbonatation de l'olivine. Cependant le rendement pour l'extraction du nickel est inférieur à ceux des essais menés sur de l'olivine en amont de la carbonatation (Chiang et al., 2014). Le rendement peut être augmenté avec une diminution du pH, qui

entraîne la décomposition des carbonates et l'émission de CO₂ piégé lors du processus de carbonatation (Santos et al., 2014 ; Van Audenaerde, 2013).

4.7 Conclusions

Cette étude a permis de définir, par rapport à l'état de l'art, les procédés de séparation envisageables pour le traitement des produits de la carbonatation de l'olivine et la récupération des métaux valorisables. Des essais préliminaires ont permis d'évaluer la potentialité des techniques de séparation en fonction des propriétés physico-chimiques des particules. La stratégie développée pour l'extraction et la purification des produits de la carbonatation de l'olivine Sibelco GL30 est présentée en Figure 4-24.

Le prétraitement de l'olivine est une alternative intéressante pour la séparation de particules inertes au cours de la réaction de carbonatation et la purification des minéraux. La chromite contenue dans l'olivine peut être séparée par gravité (densité moyenne de 4,6) couplée à l'action d'un champ magnétique. En effet, la susceptibilité magnétique des matériaux montre que la chromite est paramagnétique, ce qui provoque l'apparition d'un champ magnétique faible dans le matériau soumis à une excitation. Cependant l'efficacité maximale des techniques de séparation nécessite une taille de particules et des conditions opératoires optimales. Pour des fines particules dont la taille est inférieure à 100 µm, la flottation qui repose sur des phénomènes de surface est privilégiée pour la récupération de la chromite.

La lixiviation du nickel contenu dans l'olivine ou dans les produits de la carbonatation est étudiée par voies biologique et chimique (Santos et al., 2015 ; Chiang et al., 2014 ; Göveli, 2006). Les résultats obtenus montrent que la dissolution sélective du nickel en présence d'une solution ammoniacale est une alternative pour la purification de l'olivine, en amont de la carbonatation.

D'après la taille et la densité des produits obtenus par carbonatation, la séparation granulométrique par tamisage et la séparation gravimétrique par sédimentation peuvent être envisagées pour la récupération de l'olivine résiduelle dont la taille des particules est supérieure à celle des produits de la réaction. La séparation par tamisage a également montré la possibilité de concentrer les carbonates pour la fraction de particules inférieures de 28 µm.

La séparation électrostatique qui se base sur la différence de charge entre deux solides, peut être considérée pour la séparation de la silice chargée négativement et des carbonates de magnésium chargé positivement.

La séparation du fer contenu dans l'olivine et associé au magnésium sous forme de carbonate n'est pas traitée dans le cadre de la carbonatation directe. Sa valorisation est considérée au cours de la carbonatation indirecte (Chapitre 6, partie 6.2).

Parmi l'ensemble des voies de récupération de la chromite envisagées et compte tenu des caractéristiques des particules de chromite dans l'olivine, le procédé de flottation est plus particulièrement développé en amont de la carbonatation dans le chapitre 5.

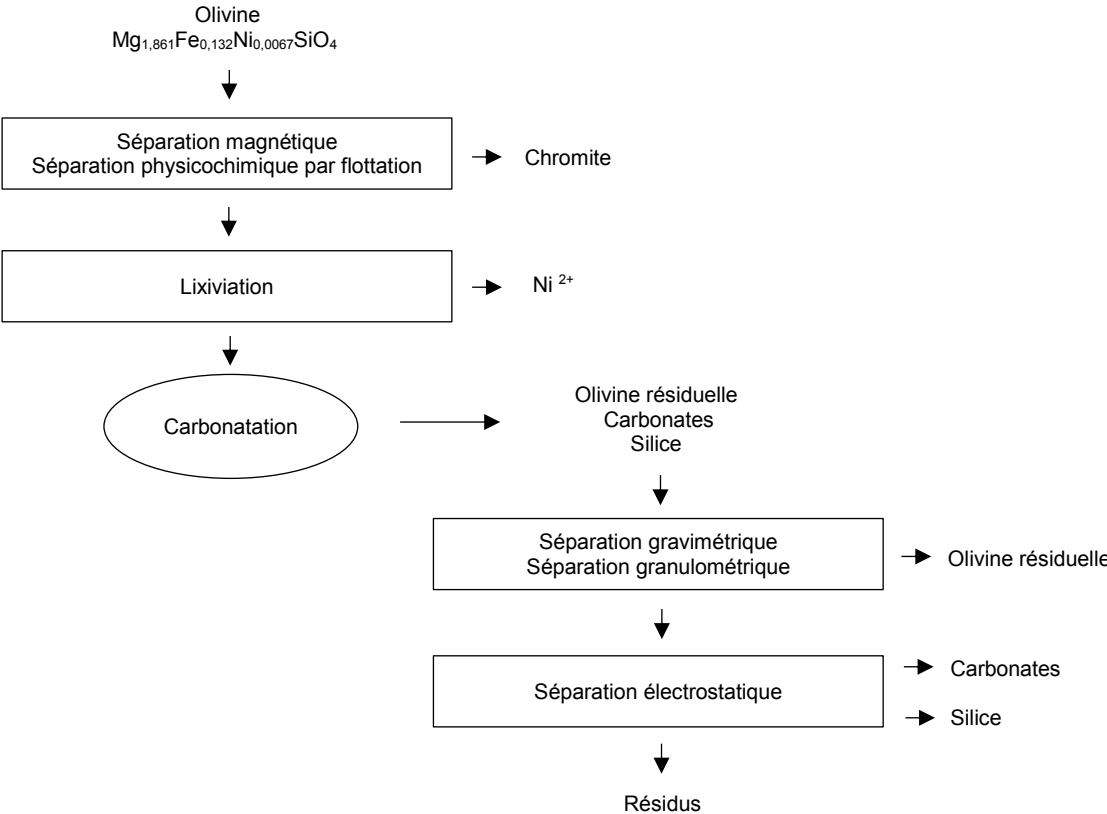


Figure 4-24. Stratégie développée pour la séparation des particules dans le processus de carbonatation de l'olivine

CHAPITRE 5
SEPARATION DES PARTICULES DE
CHROMITE CONTENUES DANS
L'OLIVINE PAR FLOTTATION

CHAPITRE 5 : SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE CONTENUES DANS L'OLIVINE PAR FLOTTATION

5.1	INTRODUCTION.....	159
5.2	MATERIELS ET METHODES.....	160
5.2.1	<i>Dispositif expérimental</i>	160
5.2.2	<i>Protocole opératoire et stratégie expérimentale</i>	161
5.2.3	<i>Caractérisation physicochimique du minerai</i>	162
5.2.3.1	Distribution de taille des particules.....	162
5.2.3.2	Observations par microscopie électronique à balayage, analyses EDX et DRX.....	162
5.2.4	<i>Traitement des résultats</i>	165
5.3	INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES.....	168
5.3.1	<i>Solution électrolytique</i>	168
5.3.2	<i>Débit de gaz et observations hydrodynamiques sans agitation</i>	173
5.3.3	<i>Effet de l'agitation</i>	177
5.3.4	<i>Influence de la granulométrie</i>	183
5.3.5	<i>Conclusions et conditions opératoires optimales</i>	187
5.4	SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE CONTENUES DANS DIVERS MELANGES CHROMITE-OLIVINE.....	187
5.4.1	<i>Variation de la teneur en chromite dans le mélange solide</i>	187
5.4.2	<i>Extraction de chromite contenue dans l'olivine</i>	193
5.5	SEPARATION MULTI-ETAGES.....	197
5.6	CONCLUSIONS.....	201

LISTE DES FIGURES

FIGURE 5-1 COLONNE DE FLOTTATION, A GAUCHE.....	161
FIGURE 5-2. BOUCHON DE LA COLONNE AVEC SYSTEME D'AGITATION, A DROITE.....	161
FIGURE 5-3. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES DE CHROMITE ADDITIONNELLE.....	162
FIGURE 5-4. CARTOGRAPHIE DU MINERAI DE CHROMITE ADDITIONNELLE SIBELCO M4 PAR ANALYSES EDX.....	164
FIGURE 5-5. CARTOGRAPHIE D'UNE PARTICULE RICHE EN SILICIUM DANS LE MINERAI DE CHROMITE ADDITIONNELLE SIBELCO M4 PAR ANALYSES EDX (PARTICULE 1).....	164
FIGURE 5-6. CARTOGRAPHIE D'UNE PARTICULE RICHE EN CHROME DANS LE MINERAI DE CHROMITE ADDITIONNELLE SIBELCO M4 PAR ANALYSES EDX (PARTICULE 2).....	164
FIGURE 5-7. CARTOGRAPHIE DU MINERAI DE CHROMITE CONTENUE DANS L'OLIVINE GL30, PAR ANALYSES EDX (GROSSISSEMENT X150).....	165
FIGURE 5-8. CALIBRATION.....	166
FIGURE 5-9. PARAMETRES DE LA FLOTTATION.....	167
FIGURE 5-10. POTENTIEL ZETA EN FONCTION DU PH POUR UNE SOLUTION CONTENANT 150 MG/L DE CTMAB.....	169

FIGURE 5-11. POTENTIEL ZETA EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CTMAB POUR UNE SOLUTION A PH = 11	169
FIGURE 5-12. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CTMAB SUR LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS.....	170
FIGURE 5-13. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CTMAB SUR LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	170
FIGURE 5-14. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CTMAB SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DU TEMPS	171
FIGURE 5-15. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CTMAB SUR LES PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES ...	171
FIGURE 5-16. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CTMAB SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES.....	172
FIGURE 5-17. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CTMAB SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES.....	172
FIGURE 5-18. INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ SUR LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	174
FIGURE 5-19. INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ SUR LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS.....	175
FIGURE 5-20. INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DU TEMPS.....	175
FIGURE 5-21. INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ SUR LES PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES.....	176
FIGURE 5-22. INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES	176
FIGURE 5-23. INFLUENCE DU DEBIT DE GAZ SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES	177
FIGURE 5-24. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	178
FIGURE 5-25. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS.....	178
FIGURE 5-26. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DU TEMPS.....	179
FIGURE 5-27. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LES PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES ...	179
FIGURE 5-28. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES	180
FIGURE 5-29. INFLUENCE DE LA VITESSE D'AGITATION SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES	180
FIGURE 30. TRANSPORT DES PARTICULES VERS LA PAROI DE LA COLONNE SOUS L'EFFET DE L'AGITATION A : 100 TR/MIN ; B : 300 TR/MIN.....	181
FIGURE 5-31. VISUALISATION DE L'INFLUENCE DE L'AGITATION DANS L'EAU SANS PARTICULES SOLIDES A : SANS AGITATION, B : 200 TR/MIN, C : 400 TR/MIN, D : 650 TR/MIN	182
FIGURE 5-32. VISUALISATION DE L'INFLUENCE DE L'AGITATION EN PRESENCE DE COLLECTEUR CTMAB SANS PARTICULES SOLIDES A : SANS AGITATION, B : 150 TR/MIN, C : 300 TR/MIN, D : 400 TR/MIN	182
FIGURE 5-33. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DU MINERAI SUR LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS.....	183

FIGURE 5-34. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DU MINERAI SUR LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	184
FIGURE 5-35. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DU MINERAI SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DU TEMPS	184
FIGURE 5-36. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DU MINERAI SUR LES PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES ...	185
FIGURE 5-37. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DU MINERAI SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES.....	185
FIGURE 5-38. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DU MINERAI SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES.....	186
FIGURE 5-39. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CHROMITE SUR LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	188
FIGURE 5-40. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CHROMITE SUR LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	189
FIGURE 5-41. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CHROMITE SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DU TEMPS.....	189
FIGURE 5-42. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CHROMITE SUR LES PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES ...	190
FIGURE 5-43. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CHROMITE SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES	190
FIGURE 5-44. INFLUENCE DE LA TENEUR EN CHROMITE SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES	191
FIGURE 5-45. PARTICULES COLLECTEES AU COURS DE LA FLOTTATION POUR UN MELANGE CONSTITUE DE 10 % DE CHROMITE ADDITIONNELLE	192
FIGURE 5-46. PARTICULES COLLECTEES AU COURS DE LA FLOTTATION POUR UN MELANGE CONSTITUE DE 20 % DE CHROMITE ADDITIONNELLE	192
FIGURE 5-47. INFLUENCE DU MINERAI SUR LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	194
FIGURE 5-48. INFLUENCE DU MINERAI SUR LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	194
FIGURE 5-49. INFLUENCE DU MINERAI SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DU TEMPS.....	195
FIGURE 5-50. INFLUENCE DU MINERAI SUR LES PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES.....	195
FIGURE 5-51. INFLUENCE DU MINERAI SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES	196
FIGURE 5-52. INFLUENCE DU MINERAI SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES	196
FIGURE 5-53. PROCESSUS DE FLOTTATION AVEC N ETAPES (N=4).....	197
FIGURE 5-54. PROCESSUS DE FLOTTATION AVEC N ETAPES (N=4) ET FRACTION RESIDUELLE.....	198
FIGURE 5-55. CONCENTRATION EN CHROMITE COLLECTEE EN FONCTION DE TEMPS DE FLOTTATION, POUR UN NOMBRE D'ETAPES DE SEPARATION VARIABLE	199
FIGURE 5-56. CONCENTRATION EN CHROMITE COLLECTEE EN FONCTION DU NOMBRE D'ETAPES DE SEPARATION, POUR UN TEMPS DE FLOTTATION VARIABLE.....	200

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 5-1. COMPOSITION CHIMIQUE DES MINERAIS PAR ANALYSES DRX.....	163
TABLEAU 5-2. COMPOSITION CHIMIQUE DES MINERAIS PAR ANALYSES EDX ET DRX (WT. %)	163
TABLEAU 5-3. COMPOSITION CHIMIQUE DU MINERAI DE CHROMITE ADDITIONNELLE SIBELCO M4 PAR ANALYSES EDX.....	165
TABLEAU 5-4. PARAMETRES DE L'EQUATION DE CALIBRATION	166
TABLEAU 5-5. VITESSE TERMINALE DE CHUTE DES DIFFERENTS MINERAIS SELON TURTON ET CLARK (1987)	187
TABLEAU 5-6. VALEURS DES PARAMETRES RPARTICULES ET ECHROMITE POUR SIMULATION D'UN PROCESSUS DE FLOTTATION MULTI-ETAGES (N=1)	199
TABLEAU 5-7. VALEURS DES PARAMETRES R ET E POUR SIMULATION D'UN PROCESSUS DE FLOTTATION MULTI-ETAGES (N=4).....	200

CHAPITRE 5 : SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE CONTENUES DANS L'OLIVINE PAR FLOTTATION

5.1 Introduction

La séparation des différentes fractions minérales valorisables dans le processus de carbonatation de l'olivine, est envisagée pour une acceptation environnementale et une rentabilité économique du projet (O'Connor et al., 2005 ; Huijgen et al., 2007 ; Sanna et al., 2014). Le défi est basé sur la combinaison et la coordination des étapes de purification dans le procédé global. Dans l'olivine, le chrome est présent sous forme de particules de chromite dont la concentration est de l'ordre de 0,4 wt. %. La chromite étant un spinelle dérivé du spinelle $\text{FeO-Cr}_2\text{O}_3$, les particules contiennent des cations Mg et Al qui remplacent en partie les cations Fe et Cr. En raison de la réactivité probablement nulle de la chromite dans l'étape de carbonatation, il a été décidé d'extraire ces particules avant la réaction chimique, c'est-à-dire à partir du minerai d'olivine.

La séparation des particules de chromite des autres minéraux ou simplement de la gangue de minerai a été largement étudiée en raison de l'importance des marchés du chrome et du ferrochrome (Güney et al., 1999 ; Ekmekçi et al. 2003). Différentes techniques présentées dans le chapitre 4 peuvent être envisagées (Panda et al., 2014). Les opérations mécaniques telles que les séparations magnétiques et gravimétriques sont appropriées pour les particules ayant une distribution de taille comprise dans l'intervalle 50 μm - 1 mm (Gillet, 2003). Aujourd'hui, les récents progrès technologiques permettent également de traiter les particules dont la taille est de l'ordre de 25 μm . La séparation physicochimique par flottation basée sur des phénomènes de surface est développée pour traiter des particules dont la taille est comprise dans l'intervalle 25 à 100 μm (Gallios et al., 2007). Développée au début du 20^{ème} siècle (Gill, 1976), la flottation est à présent largement utilisée pour extraire des particules dispersées dans des déchets aqueux provenant de différentes sources comme les raffineries, les opérations de désencrage, la fabrication de papier, les usines de fer et d'acier, les usines de transformation et de fabrication chimique (Wang et al., 2010). Dans les systèmes à colonne de flottation, le flux à contre-courant de la suspension et du gaz introduit par un matériau fritté (ou par effet venturi) est généré pour créer le transport ascendant des particules hydrophobes sous l'action des bulles de gaz. Les particules hydrophobes sont ensuite transférées à la mousse puis entraînées mécaniquement hors du système, tandis que la gangue - matière non flottante - est extraite comme résidu (Gupta, 2006).

Les systèmes de flottation se composent de deux parties : (i) dans la zone de collecte, les particules hydrophobes sont adsorbées à la surface des bulles, puis sont transportées vers de la surface libre de la suspension; (ii) dans la zone de rinçage, la mousse contenant les particules valorisables est recueillie mécaniquement par débordement (Chapitre 4, partie 4.5.2.1).

Pour conférer un comportement hydrophobe aux particules à extraire, des collecteurs sont ajoutés en solution. Ils s'adsorbent sur la surface des particules, ce qui permet l'adhérence des bulles de gaz. Divers collecteurs sont étudiés pour la flottation des particules de chromite (Chapitre 4, partie 4.5.2.2). Outre la dodécylamine utilisée par des scientifiques grecs pour la séparation de chromite contenue dans un minerai d'olivine (Velouzos 1981), les collecteurs ajoutés correspondent habituellement à des sels organiques. L'oléate de sodium et le dodécylsulfate de sodium sont utilisés à pH 4 tandis que le bromure de cétyl triméthyl ammonium a montré son efficacité à pH 11 pour l'élimination des particules de chromite en suspension dans une colonne de laboratoire (Gallios et al., 2007). En revanche, le xanthate de butyle est suggéré en présence d'ions CuOH^+ à pH 8,9 (Wesseldijk et al., 1999). Cette dernière technique a été développée dans des colonnes de flottation continues ou dans d'autres dispositifs pilotes ou industriels, pour le traitement du minerai UG2 en Afrique du Sud en vue de récupérer des éléments du groupe du platine (Ekmekçi et al., 2003 ; Jasemiak et Smart., 2010 ; Alvarez-Silva et al., 2014).

Le rendement de la séparation peut également être amélioré par la présence de dépresseurs qui favorisent la sédimentation de la gangue, et de moussants qui augmentent la tension superficielle et permettent la formation d'une mousse stable au sommet de la colonne.

5.2 Matériels et méthodes

5.2.1 Dispositif expérimental

Dans le cadre du projet Valorco, la séparation par flottation des particules de chromite contenues dans l'olivine est effectuée à l'échelle du laboratoire, dans une colonne en polyméthylméthacrylate (PMMA) dont le diamètre et la hauteur sont respectivement de 40 mm et de 600 mm. Bien que la longueur soit significativement plus courte que les colonnes développées en continu (Xu et al., 1996 ; Alvarez-Silva et al., 2014), les dimensions sont conformes à celles recommandées pour les systèmes discontinus (Gallios et al., 2007 ; Feng et Aldrich., 2004). Les bulles de gaz sont générées par injection d'un courant d'azote à travers un fritté de 40 mm de diamètre (acier inoxydable, Poral, classe 5), fixé au bas de la colonne (Figure 5-1). Dans une deuxième configuration, un arbre rotatif couplé à un moteur est intégré au bouchon de la colonne (Figure 5-2). Cette technique plus complexe a été réalisée à l'atelier mécanique du laboratoire. Elle a été testée en vue d'améliorer la qualité de la suspension, d'éviter la sédimentation des particules et de favoriser la circulation des flux dans la colonne.

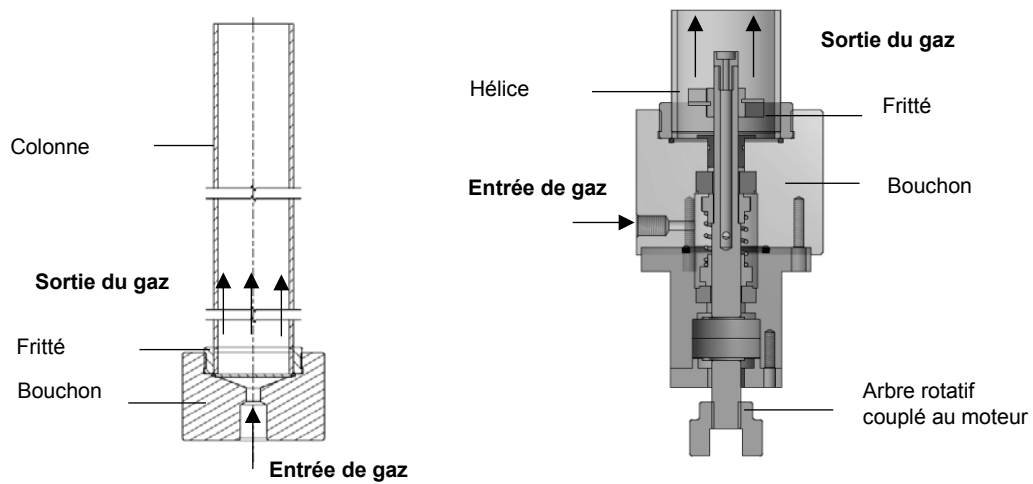


Figure 5-1 Colonne de flottation
Figure 5-2. Bouchon de la colonne avec système d'agitation

Le développement du système de flottation et les modèles antérieurs de conception de la colonne sont présentés en Annexe A.3.1.

5.2.2 Protocole opératoire et stratégie expérimentale

Pour les essais de flottation effectués en discontinu, 500 mL de solution et 15 g de particules sont introduits dans la colonne. La nature du collecteur, sa concentration et le pH de la solution sont préliminairement déterminés par analyses du potentiel zêta des particules en solution. La mousse générée et contenant des particules valorisables est recueillie mécaniquement par débordement pendant une heure, dans des récipients distincts pour des intervalles de temps de 5 minutes. Les particules collectées sont lavées avec de l'eau déionisée, filtrées et laissées à sécher à température ambiante avant d'être analysées. Pour maintenir un niveau constant de suspension dans la colonne, la solution est introduite en continu dans la zone de collecte pour compenser la récupération de la mousse.

L'olivine présente une très faible teneur en chromite. Les essais de flottation sont donc mis au point en considérant un minerai d'olivine enrichi en chromite additionnelle (0,5 g de particules de chromite additionnelle et 14,5 g d'olivine Sibelco GL30). Les influences de la solution (collecteurs et pH), du débit de gaz et de l'agitation sont étudiées pour la détermination optimale des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques. Différents mélanges de minerais olivine–chromite sont également testés pour évaluer l'influence de la granulométrie sur la sélectivité. L'efficacité de la flottation est ensuite étudiée en fonction de la quantité de chromite additionnelle, de 0 wt. % (olivine d'origine) à 20 wt. %, en vue d'évaluer la faisabilité de la séparation des particules de chromite dans un minerai d'olivine original. Sur la base d'un fonctionnement discontinu, la stratégie consiste à simuler un circuit continu pour produire de la chromite avec une pureté suffisante et / ou pour purifier l'olivine avant la carbonatation. En effet, un procédé de flottation industrielle peut consister en plusieurs étapes et comporter de nombreuses colonnes. Les particules collectées après une première étape sont réinjectées dans la colonne suivante pour récupérer une fraction de chromite concentrée.

5.2.3 Caractérisation physicochimique du minerai

5.2.3.1 Distribution de taille des particules

Dans les expériences de flottation, la séparation de la chromite contenue dans l'olivine est testée sur trois olivines industrielles extraites en Norvège et qui diffèrent selon leur distribution granulométrique : les olivines Sibelco, GL30 ($d_v(0,5) = 121,2 \mu\text{m}$), GL30M broyée ($d_v(0,5) = 25,5 \mu\text{m}$) et GL10 ($d_v(0,5) = 13,8 \mu\text{m}$) (Chapitre 2, partie 2.2.1). Afin de préparer un mélange d'olivine enrichie en chromite, trois fractions minérales de chromite additionnelle M4, M5 et T2 provenant du même minerai, sont obtenues par des opérations de broyage et tamisage.

Pour le développement de la méthode de flottation, la chromite additionnelle M4 est ajoutée au minerai d'olivine Sibelco GL30. Cette fraction de chromite est choisie en raison de la distribution de taille des particules centrée sur $70 \mu\text{m}$, qui correspond à la taille des particules de chromite contenues dans l'olivine GL30 comprise dans l'intervalle $30 - 80 \mu\text{m}$. La chromite M5 est plus fine que la fraction M4 avec une taille moyenne d'environ $35 \mu\text{m}$, tandis que la chromite plus grossière T2 correspond à une taille moyenne d'environ $120 \mu\text{m}$ (Figure 5-3).

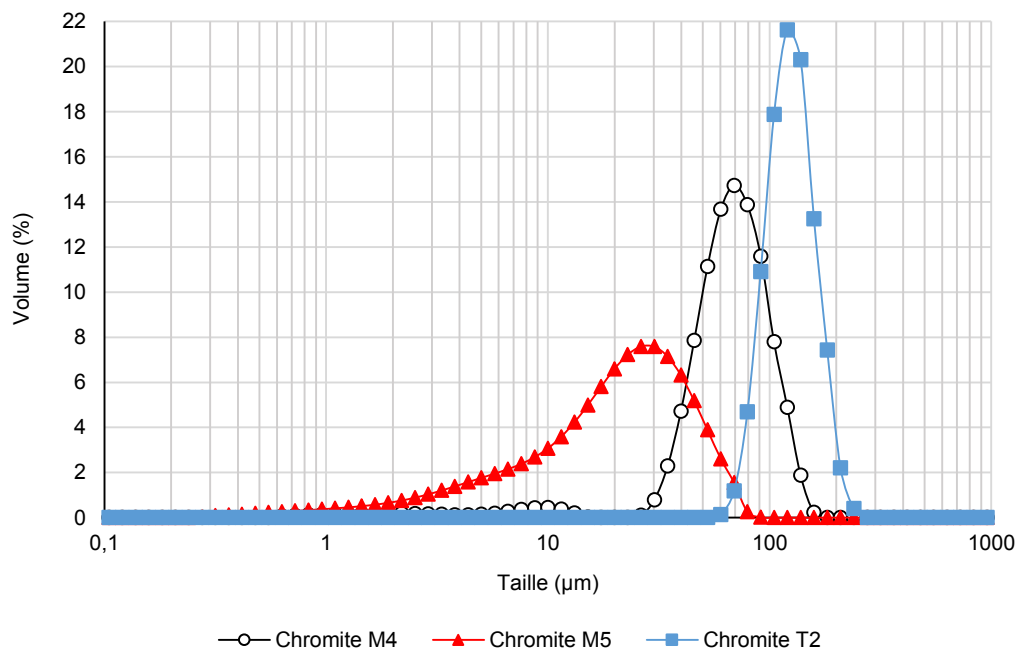


Figure 5-3. Distribution de taille des particules de chromite additionnelle

5.2.3.2 Observations par microscopie électronique à balayage, analyses EDX et DRX

La composition minérale obtenue par analyses de diffraction des rayons X (DRX) confirme que l'olivine Sibelco GL30 utilisée se compose principalement de forstérite et de fayalite, respectivement des silicates de magnésium et de fer, avec la présence d'autres minéraux (Tableau 5-1). Les trois minerais d'olivine

utilisés (GL30, GL30M, GL10) ayant une composition très similaire (Chapitre 2, parties 2.2.3, 2.2.4 et 2.2.5), seules les valeurs pour l'olivine Sibelco GL30 sont indiquées ici. Les particules de chromite contenues dans l'olivine Sibelco GL30 incluent la présence d'oxydes de fer et de magnésium, avec une stœchiométrie assez proche de celle de la chromite idéale 'Cr₂O₃-FeO'. En revanche, la composition diffère de celle de la chromite additionnelle M4, avec une substitution du fer et du chrome respectivement par du magnésium et de l'aluminium (Tableau 5-1). En raison de leur même origine, les fractions de chromite additionnelle M5 et T2 ont une composition similaire à la fraction M4.

Minéral	Composition	Formule chimique
Olivine Sibelco GL30	Forsterite, Fayalite Silice	(Mg _{1.636} Fe _{0.364}) (SiO ₄) SiO ₂
	Magnésio-chromite Chrysotile	Cr ₂ O ₃ , Mg _{0.131} Fe _{0.869} O Mg ₃ (Si _{2-x} O ₅) (OH) _{4-4x}
Chromite additionnelle (M4, M5, T2)	Oxide (magnésium, chrome, fer, aluminium)	Mg _{0.4} Cr _{1.42} Fe _{0.65} Al _{0.41} O ₄

Tableau 5-1. Composition chimique des minerais par analyses DRX

Néanmoins, la composition moyenne obtenue par analyses EDX diffère des résultats DRX dans une certaine mesure. De plus, la composition de la chromite contenue dans l'olivine GL30 diffère de la chromite additionnelle ; la concentration en aluminium est respectivement de 1,52 et 8,48 wt. % (Tableau 5-2).

	Olivine		Chromite additionnelle (M4, M5, T2)		Chromite dans l'olivine	
	EDX	DRX	EDX	DRX	EDX	DRX
O	44,73	42,9	31,8	32,8	32,17	29,1
Mg	27,84	28,3	7,59	4,99	10,95	1,45
Al	0,29	–	8,48	5,68	1,52	–
Si	21,0	18,9	3,64	–	5,25	–
Cr	0,38	–	30,5	37,9	31,47	47,3
Fe	4,89	9,92	17,4	18,6	18,15	22,1
Ni	0,46	–	0,4	–	0,38	–
Autres	0,41	–	0,23	–	0,11	–

Tableau 5-2. Composition chimique des minerais par analyses EDX et DRX (wt. %)

En réalité, les observations par microscopie électronique à balayage couplées aux analyses EDX, montrent que le minéral de chromite additionnelle contient à la fois des particules de chromite et des silicates mixtes de magnésium et de fer (Figures 5-4 à 5-6 et Tableau 5-3).

Les cartographies des particules de chromite contenues dans le minéral d'olivine GL30 confirment la présence de particules mixtes de chromite-silicate (Figure 5-7), identiques à celles du minéral de chromite additionnelle et déjà identifiées dans le Chapitre 2, partie 2.2.4.2.

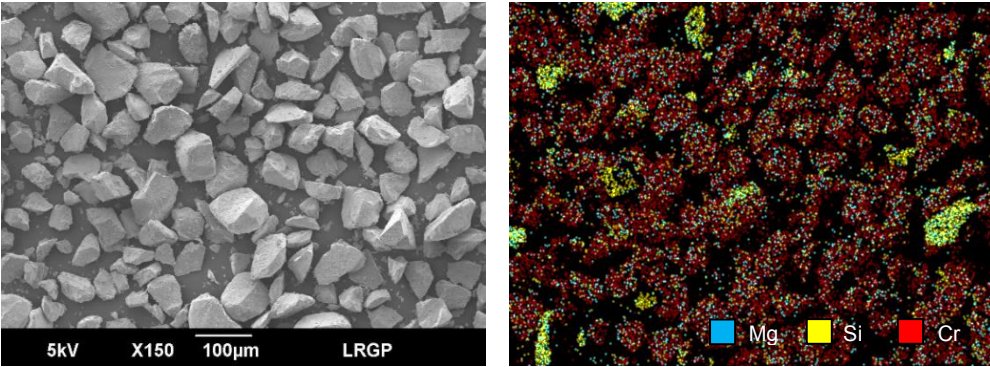


Figure 5-4. Cartographie du minerai de chromite additionnelle Sibelco M4 par analyses EDX

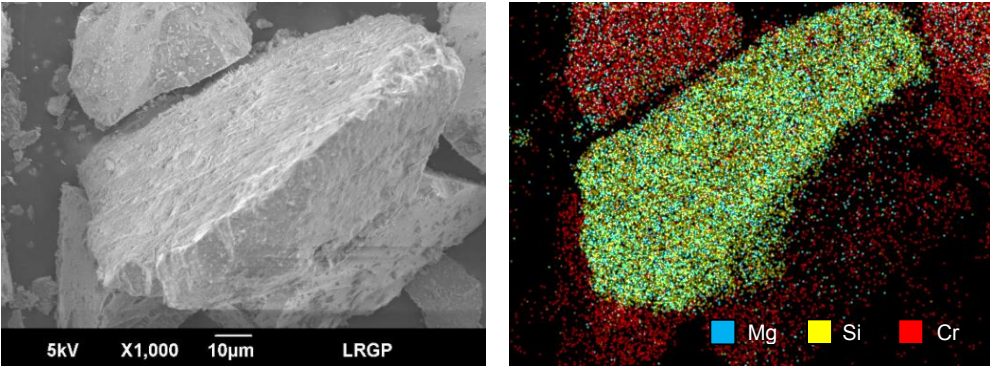


Figure 5-5. Cartographie d'une particule riche en silicium dans le minerai de chromite additionnelle Sibelco M4 par analyses EDX (Particule 1)

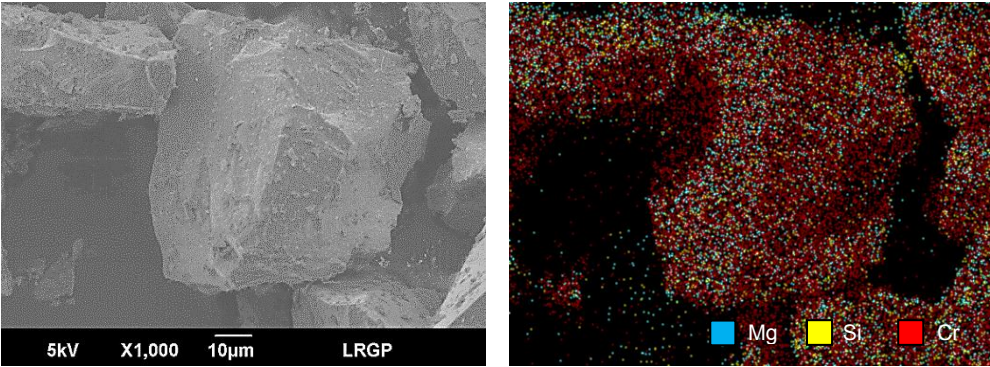


Figure 5-6. Cartographie d'une particule riche en chrome dans le minerai de chromite additionnelle Sibelco M4 par analyses EDX (Particule 2)

Chromite additionnelle Éléments	Particule 1		Particule 2	
	wt. %	at. %	wt. %	at. %
O	48,34	63,24	28,41	51,65
Mg	15,94	13,72	6,56	7,85
Al	2,89	2,24	8,98	9,68
Si	22,59	16,84	0,49	0,5
Ca	0,35	0,18	0,14	0,1
Cr	2,95	1,19	35,36	19,78
Mn	0	0	0	0
Fe	6,59	2,47	19,56	10,19
Ni	0,36	0,13	0,5	0,25

Tableau 5-3. Composition chimique du minerai de chromite additionnelle Sibelco M4 par analyses EDX

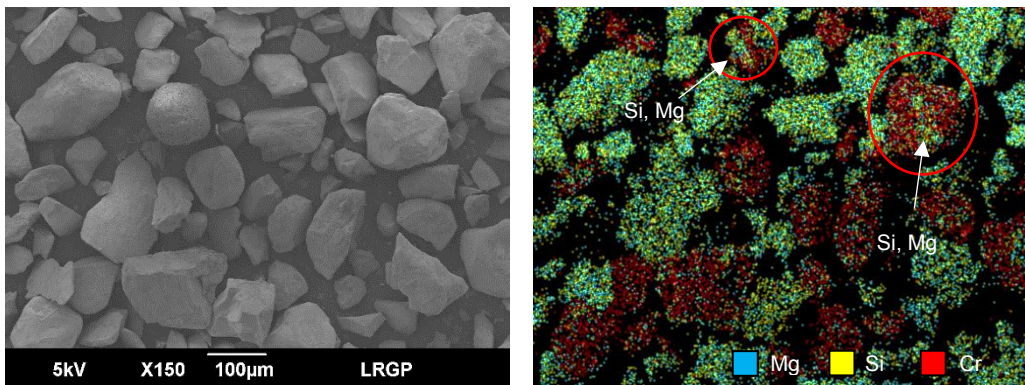


Figure 5-7. Cartographie du minerai de chromite contenue dans l'olivine GL30, par analyses EDX (Grossissement x150)

5.2.4 Traitement des résultats

L'analyse des particules collectées par flottation doit permettre d'étudier le taux de récupération de la chromite et la sélectivité de la méthode de séparation. Les particules collectées après un temps t de flottation sont analysées par EDX pour connaître la concentration relative en chrome $C_{wt,chrome,t}$. La concentration en chromite correspondante $C_{wt,chromite}$ est donnée par l'équation de calibration (Equation 5-1). La forme quadratique est utilisée et fait intervenir un terme de degré deux afin de trouver une corrélation entre les deux variables.

$$C_{wt,chromite} = a_0 + a_1 C_{wt,chrome} + a_2 C_{wt,chrome}^2 \quad (\text{Eq. 5-1})$$

L'étalonnage de la méthode pour définir l'équation de calibration est réalisé avec onze différents mélanges chromite-olivine dont la concentration initiale en particules de chromite $C_{wt,chromite,0}$ est déterminée. La concentration relative en chrome $C_{wt,chrome,0}$ correspondante est obtenue expérimentalement par analyses EDX (Figure 5-8). Les paramètres des différentes équations de calibration a_0 , a_1 et a_2 sont présentés dans le Tableau 5-4.

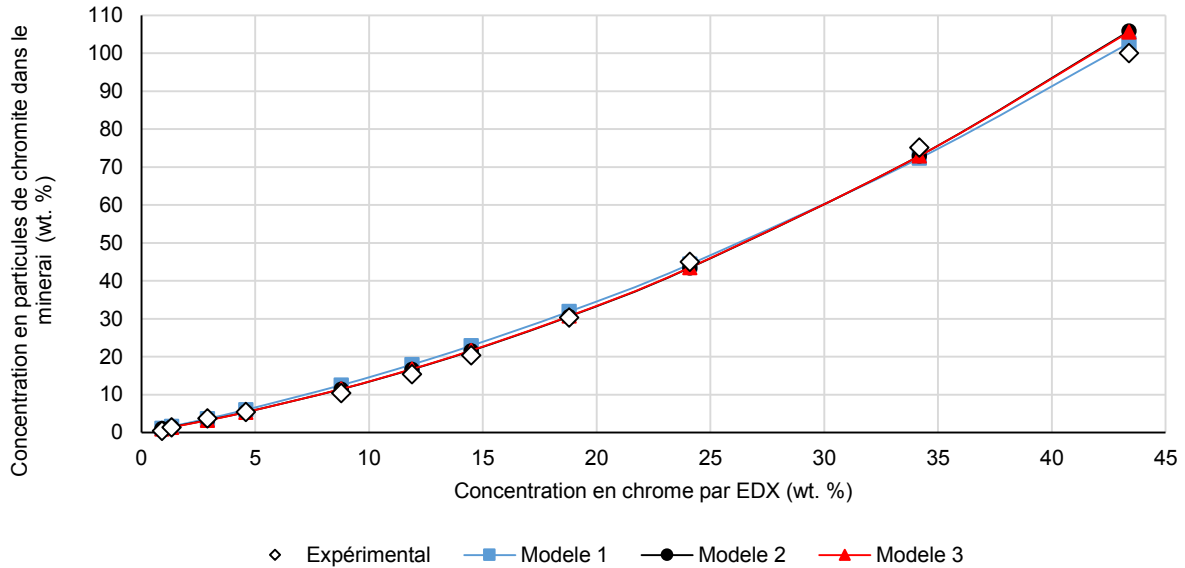


Figure 5-8. Calibration

Paramètres	a0	a1	a2
Modèle 1	0	1,18673	0,02717
Modèle 2	0,09932	1,00233	0,03303
Modèle 3	0	1,02289	0,032494

Tableau 5-4. Paramètres de l'équation de calibration

Pour une masse initiale de particules introduites dans la colonne de flottation, $m_{particules,0}$, la concentration en chromite, $C_{wt,chromite,0}$, correspond à une masse initiale de chromite $m_{chromite,0}$ (Figure 5-9). Après un temps t de flottation, la somme de la masse des particules collectées $m_{particules,t}$ et décantées $m'_{particules,t}$ est égale à la masse de solide initial, $m_{particules,0}$. Les particules collectées contiennent une masse de chromite $m_{chromite,t}$ qui correspond à une concentration en chromite $C_{wt,chromite,t}$. La teneur en chromite dans le solide décanté, $C'_{wt,chromite,t}$, correspond à une masse de chromite $m'_{chromite,t}$.

Les fractions $C_{wt,chromite,0}$, $C_{wt,chromite,t}$ et $C'_{wt,chromite,t}$ sont liées par le bilan de masse en chromite (Equation 5-2).

$$m_{particules,0}C_{wt,chromite,0} = m_{particules,t}C_{wt,chromite,t} + m'_{particules,t}C'_{wt,chromite,t} \quad (\text{Eq. 5-2})$$

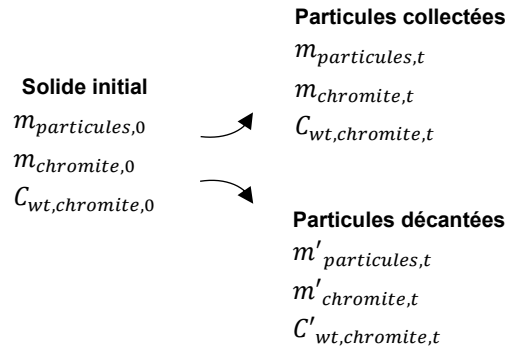


Figure 5-9. Paramètres de la flottation

Le taux de récupération des particules à l'instant t , $R_{particules,t}$, correspond au rapport entre la masse de particules collectées par flottation à l'instant t , $m_{particules,t}$, et la masse de particules initiale, $m_{particules,0}$ (Equation 5-3).

$$R_{particules,t} = \frac{m_{particules,t}}{m_{particules,0}} \quad (\text{Eq. 5-3})$$

La masse de chromite collectée par flottation à l'instant t , $m_{chromite,t}$, est estimée en fonction de la masse des particules collectées $m_{particules,t}$ et de la concentration en chromite correspondante $C_{wt,chromite,t}$ (Equation 5-4).

$$m_{chromite,t} = m_{particules,t} \times C_{wt,chromite,t} \quad (\text{Eq. 5-4})$$

Le taux de récupération de chromite $R_{chromite,t}$ à l'instant t correspond à la masse de chromite collectées par flottation $m_{chromite,t}$ par rapport à la masse de chromite contenue dans le minerai initial $m_{chromite,0}$ (Equation 5-5).

$$R_{chromite,t} = \frac{m_{chromite,t}}{m_{chromite,0}} = \frac{m_{particules,t} \times C_{wt,chromite,t}}{m_{particules,0} \times C_{wt,chromite,0}} \quad (\text{Eq. 5-5})$$

Le facteur d'enrichissement en chromite à l'instant t , $E_{chromite,t}$, correspond à la sélectivité. Il est défini comme le rapport entre la concentration en chromite collectée à l'instant t , $C_{wt,chromite,t}$, et la concentration en chromite dans le minerai initial, $C_{wt,chromite,0}$ (Equation 5-6).

$$E_{chromite,t} = \frac{C_{wt,chromite,t}}{C_{wt,chromite,0}} = \frac{m_{chromite,t}/m_{particules,t}}{m_{chromite,0}/m_{particules,0}} = \frac{R_{chromite,t}}{R_{particules,t}} \quad (\text{Eq. 5-6})$$

La masse de chromite dans le résidu solide (dans la colonne) $m'_{chromite,t}$ peut alors être déduite (Equation 5-7).

$$m'_{chromite,t} = m_{chromite,0}(1 - E_{chromite,t}R_{particules,t}) \quad (\text{Eq. 5-7})$$

Ainsi la concentration en chromite dans le résidu, $C'_{wt,chromite,t}$ est calculée (Equation 5-8).

$$C'_{wt,chromite,t} = C_{wt,chromite,0} \frac{1 - E_{chromite,t} R_{particules,t}}{1 - R_{particules,t}} \quad (\text{Eq. 5-8})$$

5.3 Influence des conditions opératoires

Le procédé de flottation est mis en œuvre en considérant l'addition de 3,3 wt. % de chromite M4 aux particules d'olivine GL30, pour amplifier la séparation possible des deux minéraux. En raison de la présence initiale de chromite dans l'olivine GL30, la teneur en chromite dans l'échantillon testé est proche de 3,7 wt. %. La mise au point de la séparation par flottation englobe l'étude de la solution électrolytique et des conditions hydrodynamiques. L'analyse des particules collectées permet de valider le protocole opératoire selon la reproductibilité des essais effectués. Des tests préliminaires ont également été conduits en présence de chromite M4 (Annexe A.3.2).

5.3.1 Solution électrolytique

Avant de réaliser les expériences de flottation, les mesures du potentiel zêta de la chromite et de l'olivine sont conduites avec l'aide de P. Arnoux, dans un appareil Zetameter Nanosizer Nano-Z (Malvern). Différentes valeurs de pH et de concentrations du collecteur en solution sont testées pour déterminer les conditions physicochimiques optimales pour la flottation.

Tout d'abord, le pH de la solution en présence de 150 mg/L de collecteur CTMAB est ajusté par ajout de solutions d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium. Avec un potentiel zêta de -40 mV dans l'eau déminéralisée, la surface des particules de chromite additionnelle atteint son point de charge nulle à pH 4 pour une concentration en CTMAB de 150 mg/L (Figure 5-10). Cependant, la charge surfacique des particules d'olivine est comparable à celle des particules de chromite à pH 4 et pH 8, ce qui affecte la sélectivité de la flottation. En revanche, une différence du potentiel zêta entre les deux surfaces minérales est observée à pH 11. En se référant à cette observation, l'influence de la concentration en CTMAB est étudiée à pH 11 (Figure 5-11). Pour une concentration en CTMAB de 50 mg/L, le potentiel zêta des particules de chromite et d'olivine est respectivement de 5,5 et 24,5 mV, alors qu'il atteint respectivement 42 et 25 mV pour une concentration en CTMAB de 150 mg/L ou supérieure (Figure 5-11). Ces résultats laissent supposer un rendement supérieur de la flottation de la chromite pour une concentration en CTMAB de 50 mg/L à pH 11, par comparaison avec 150 mg/L.

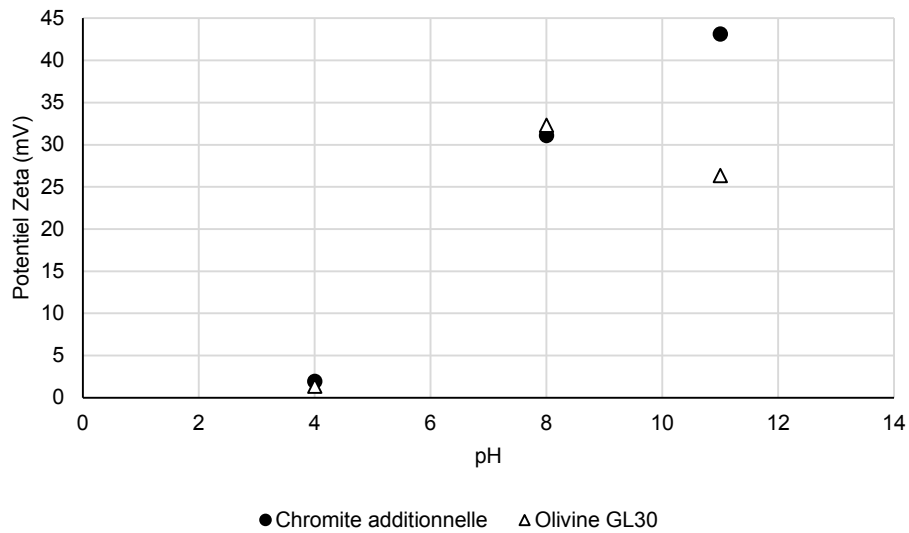


Figure 5-10. Potentiel zêta en fonction du pH pour une solution contenant 150 mg/L de CTMAB

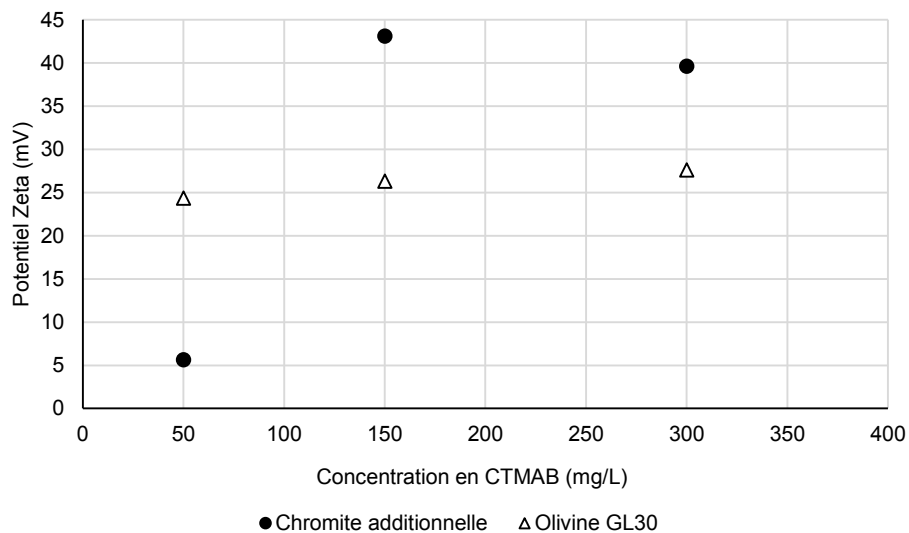


Figure 5-11. Potentiel zêta en fonction de la concentration en CTMAB pour une solution à pH = 11

Des essais de flottation ont été effectués avec 50 et 150 mg/L de CTMAB en solution à pH 11, sans agitation, pour un débit de gaz de 150 mL/min (Figure 5-12 à 5-17). Avec 50 mg/L de CTMAB, la dispersion des bulles de gaz est non homogène et la qualité de la mousse n'est pas suffisante pour recueillir les particules par débordement, ce qui force l'arrêt des essais après 20 minutes (Figures 5-12 à 5-14). Le taux de récupération maximal de chromite est limité alors à 40 wt. % pour 15 wt. % du solide récupéré dans la mousse (Figure 5-15). Par conséquent, les expériences de flottation ont été conduites avec 150 mg/L de CTMAB en solution à pH 11.

L'écart entre les mesures de potentiel zêta et les résultats obtenus au cours des essais de flottation peut être expliqué par le fait que le collecteur ajouté agit également comme un moussant dans le processus de flottation. (En effet, aucun agent moussant n'est spécifiquement ajouté dans cette étude). Lors des

essais de flottation, une partie du collecteur est adsorbée principalement sur les bulles de gaz et sur la paroi de la colonne contrairement aux mesures de potentiel zêta dans une cellule. Contrairement aux essais conduits avec des débits de gaz variables, la séparation par flottation est influencée par la concentration en collecteur CTMAB, également utilisé comme moussant.

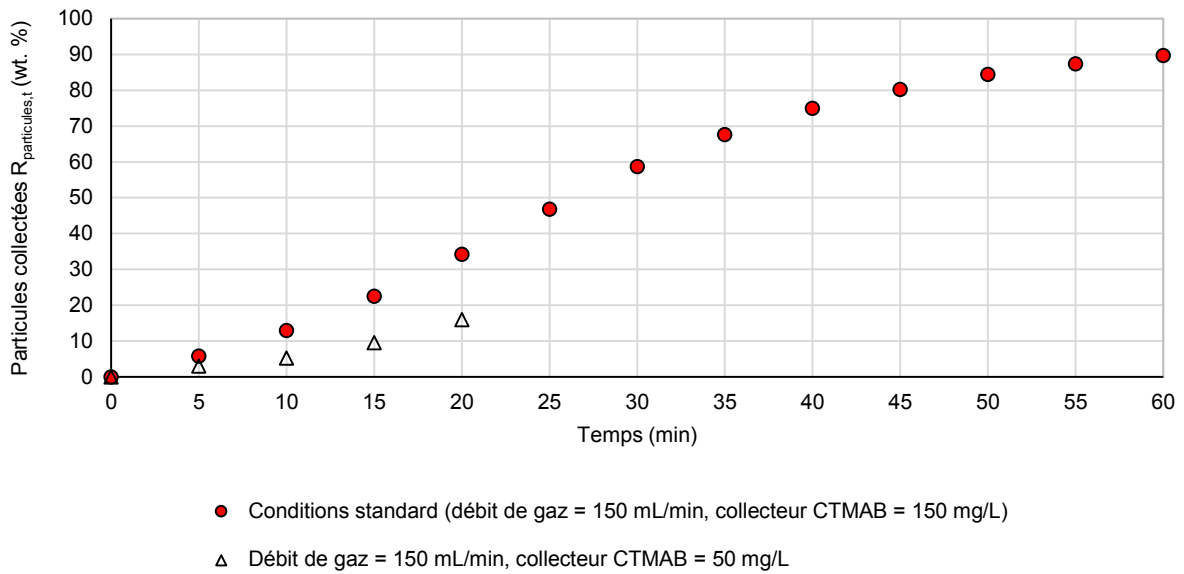


Figure 5-12. Influence de la concentration en CTMAB sur la fraction de particules collectées par flottation en fonction du temps

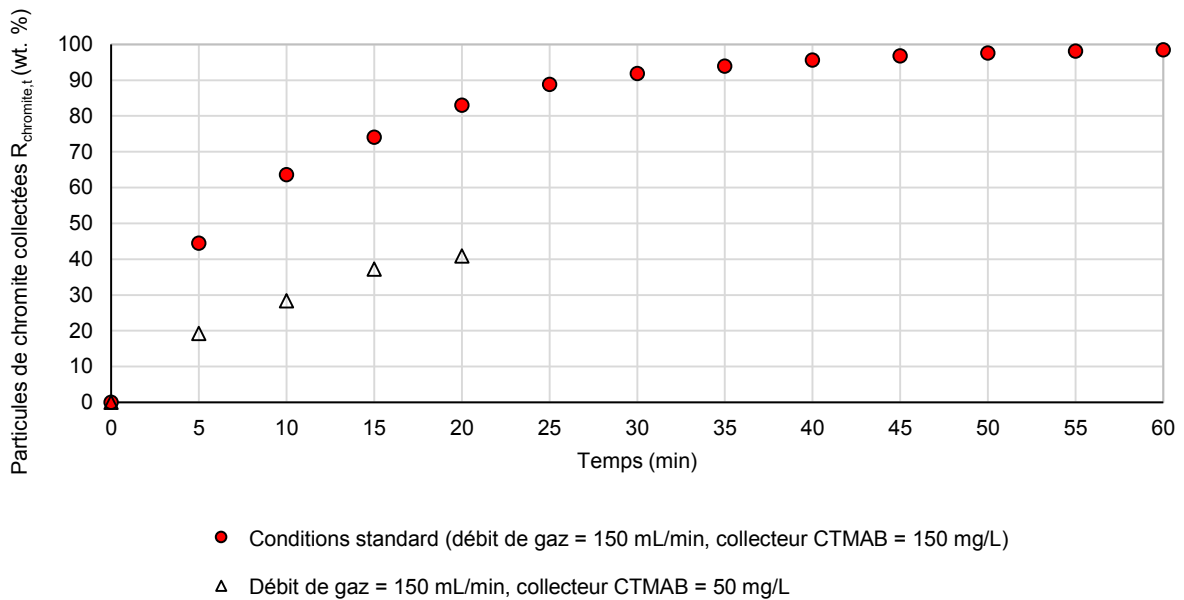


Figure 5-13. Influence de la concentration en CTMAB sur la fraction de particules de chromite collectées par flottation en fonction du temps

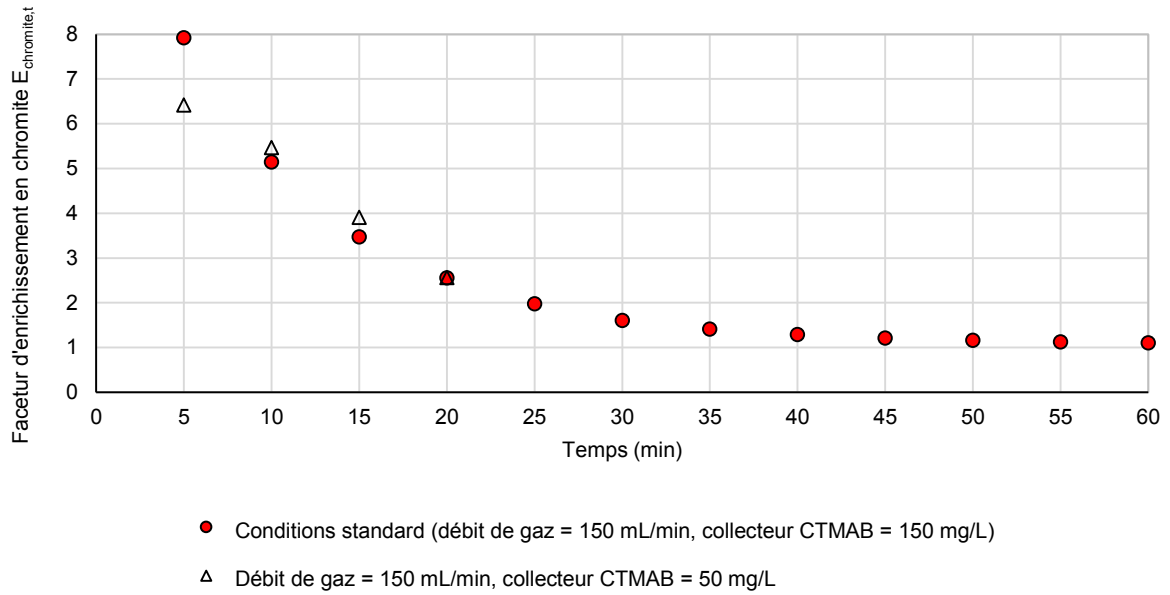


Figure 5-14. Influence de la concentration en CTMAB sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction du temps

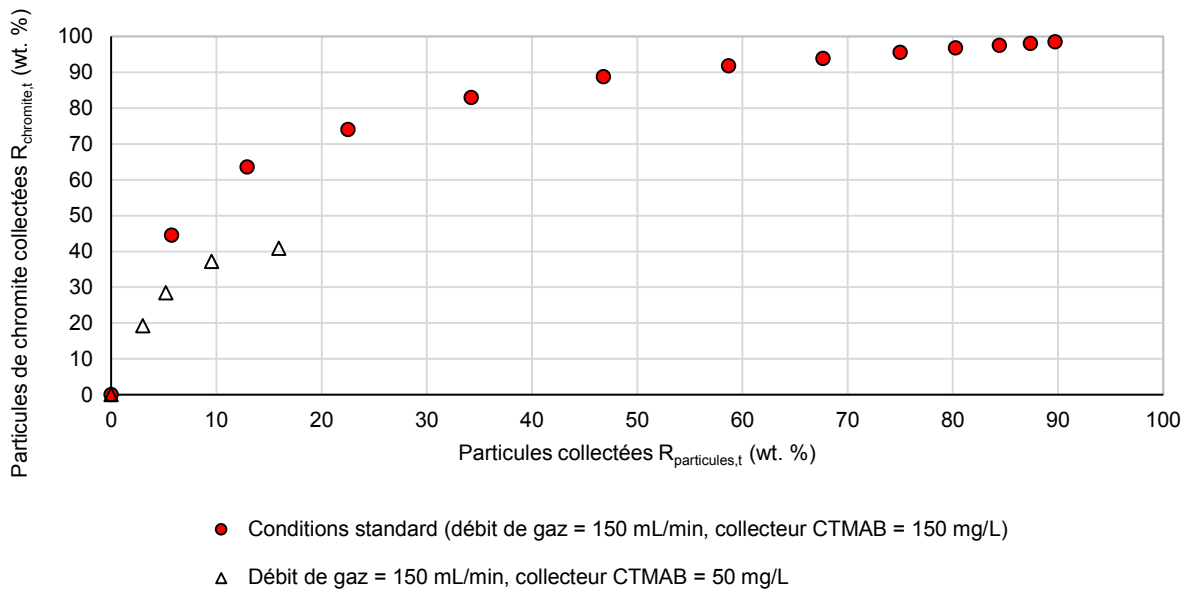


Figure 5-15. Influence de la concentration en CTMAB sur les particules de chromite collectées par flottation en fonction de la fraction de particules collectées

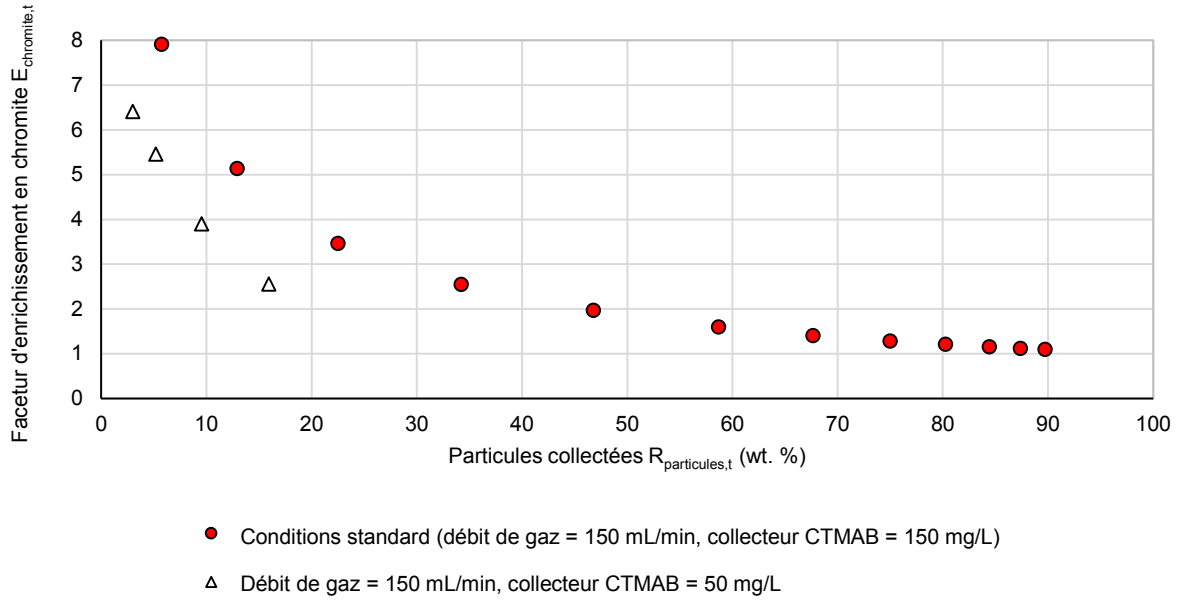


Figure 5-16. Influence de la concentration en CTMAB sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules collectées

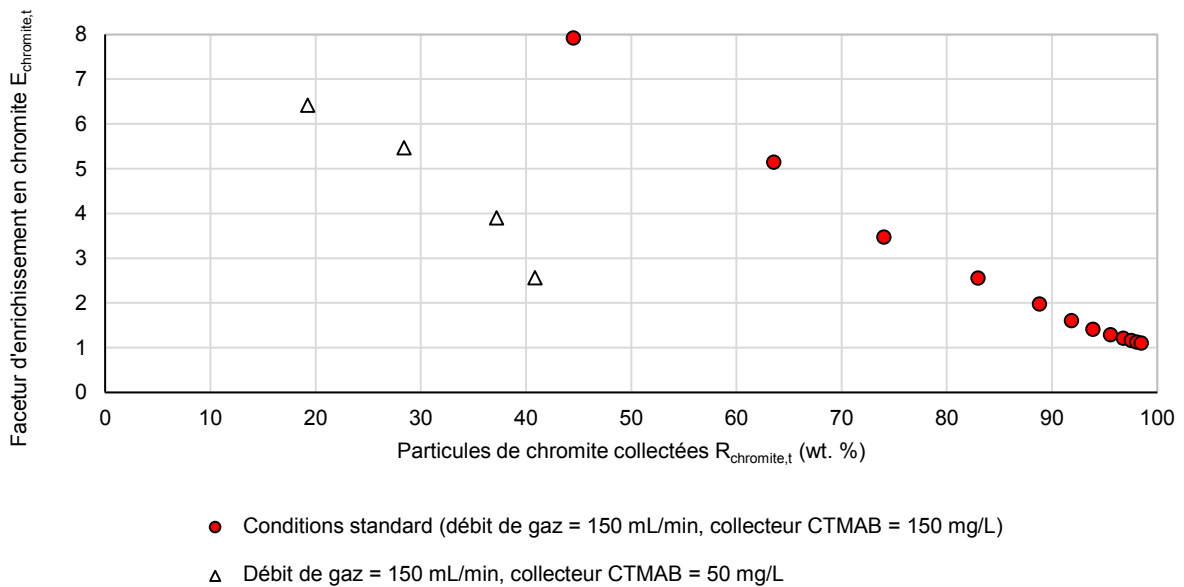


Figure 5-17. Influence de la concentration en CTMAB sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules de chromite collectées

5.3.2 Débit de gaz et observations hydrodynamiques sans agitation

Les essais préliminaires sont effectués sans agitation pour optimiser le débit de gaz injecté. La solution contient 150 mg/L de CTMAB et le pH est ajusté à 11 avec l'ajout de NaOH 1 M (Feng et Aldrich., 2004) (Chapitre 5, partie 5.3.1). D'autres collecteurs sont reportés dans la littérature comme l'oléate de sodium ou le dodécylsulfonate à pH = 4, cependant les mauvaises performances obtenues lors d'essais préliminaires ont conduit à utiliser exclusivement du CTMAB.

Pour un débit de gaz compris entre 100 et 250 mL/min, la fraction de particules contenues dans la mousse augmente. En effet, l'augmentation du débit de gaz entraîne une augmentation de la masse des particules collectées (Figures 5-18 à 5-20). Cependant, le taux d'extraction de la chromite et le facteur d'enrichissement en fonction du taux de particules collectées sont comparables (Figures 5-21 et 5-22). Le débit de gaz n'influe donc pas sur la sélectivité de la séparation, ce qui montre que la flottation est gouvernée par les propriétés physicochimiques. De manière générale, il apparaît qu'un facteur d'enrichissement élevé est obtenu pour une pureté d'olivine limitée (Figure 5-23). Davantage de particules de chromite contenues dans l'olivine peuvent être extraites pour un facteur d'enrichissement faible.

Pour des débits inférieurs à 80 mL/min, ce qui correspond à une vitesse superficielle du gaz u_G de 0,11 cm/s, la formation de la mousse n'est pas satisfaisante. Pour des débits supérieurs à 250 mL/min, l'ensemble des particules est entraîné dans la mousse par le flux de gaz. Le débit de référence d'azote injecté est alors fixé à 150 mL/min, soit une vitesse superficielle du gaz, u_G , de 0,21 cm/s. Le facteur d'enrichissement obtenu en fonction du taux de particules de chromite collectées confirme une sélectivité légèrement supérieure, par comparaison à un débit de 100 mL/min (Figure 5-23). Pour les conditions fixées, la hauteur de la mousse est comprise entre 16 et 20 cm. Dans la plupart des articles publiés sur les colonnes ou autres dispositifs de flottation, la vitesse superficielle du gaz est de l'ordre de 1 à 2 cm/s (Alvarez-Silva et al., 2014 ; Jasemiak et Smart, 2010 ; Barbian et al., 2005). Cependant, des vitesses superficielles de gaz plus faibles, de l'ordre de 0,3 cm/s, peuvent également être considérées (Xu et al., 1996).

Le taux de gaz dans la colonne, ε_G , est estimé par rapport à la variation du niveau de liquide dans le système, après interruption soudaine de l'alimentation en gaz. Pour un débit de gaz de 150 mL/min, il est d'environ 2 % ce qui est légèrement inférieur aux valeurs déduites des recherches antérieures comprises entre 3 et 8 % (Ekmekçi et al., 2003 ; Jasemiak et Smart, 2010 ; Alvarez-Silva et al., 2014 ; Xu et al., 1996 ; Barbian et al., 2005).

La vitesse moyenne réelle des bulles de gaz, u_b , est calculée par l'équation 5-9.

$$u_b = \frac{u_G}{\varepsilon_g} \quad (\text{Eq. 5-9})$$

On trouve $u_b = 10$ cm/s conformément à l'observation visuelle des bulles de gaz dans la colonne en plexiglass, dont la vitesse moyenne réelle est comprise entre 6 et 10 cm/s. Cette vitesse réelle est associée au temps de séjour du gaz dans la colonne de liquide compris entre 4 et 7 s, en accord avec les valeurs estimées entre 5 et 20 s (Xu et al., 1996 ; Alvarez Silva et al., 2014).

Au cours des essais de flottation, la solution est entraînée et évacuée sous forme de mousse. Pour conserver une quantité constante de liquide dans la colonne, une solution supplémentaire identique à celle introduite initialement dans le système est injectée en continu dans la zone de collecte. Pour un débit de gaz de 150 mL/min, le débit moyen de la solution injectée dans la colonne est de 0,6 mL/min.

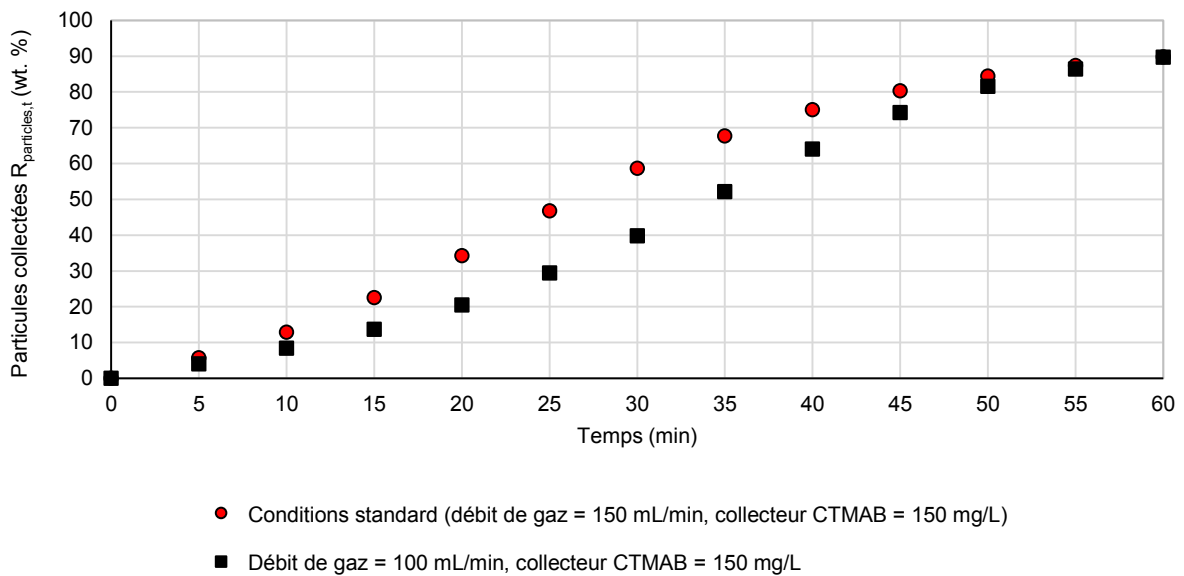


Figure 5-18. Influence du débit de gaz sur la fraction de particules collectées par flottation en fonction du temps

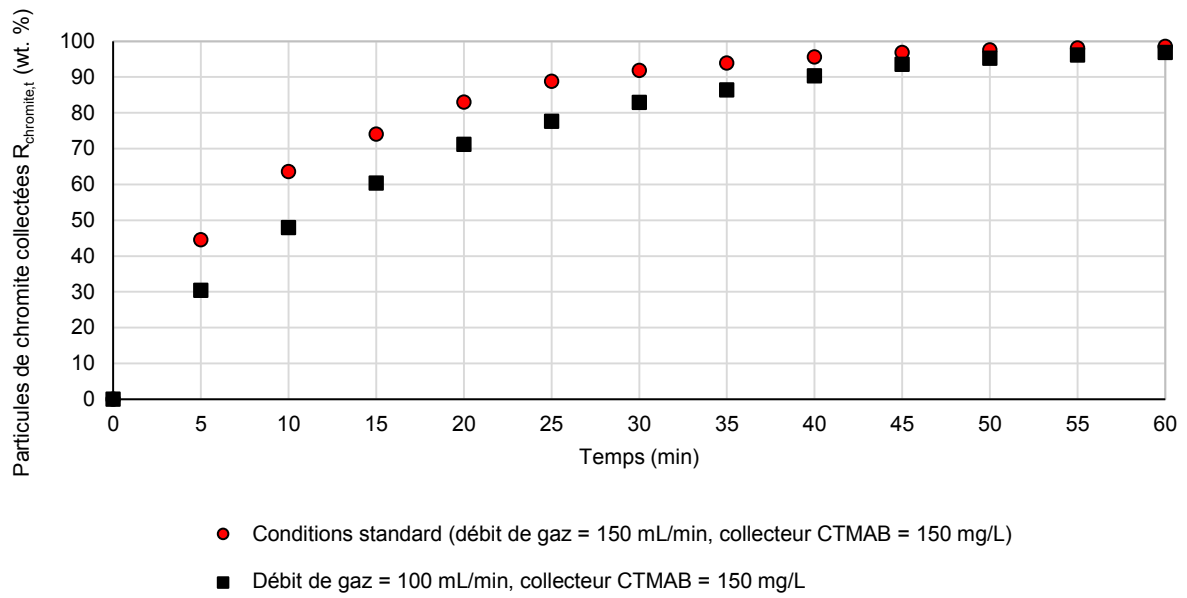


Figure 5-19. Influence du débit de gaz sur la fraction de particules de chromite collectées par flottation en fonction du temps

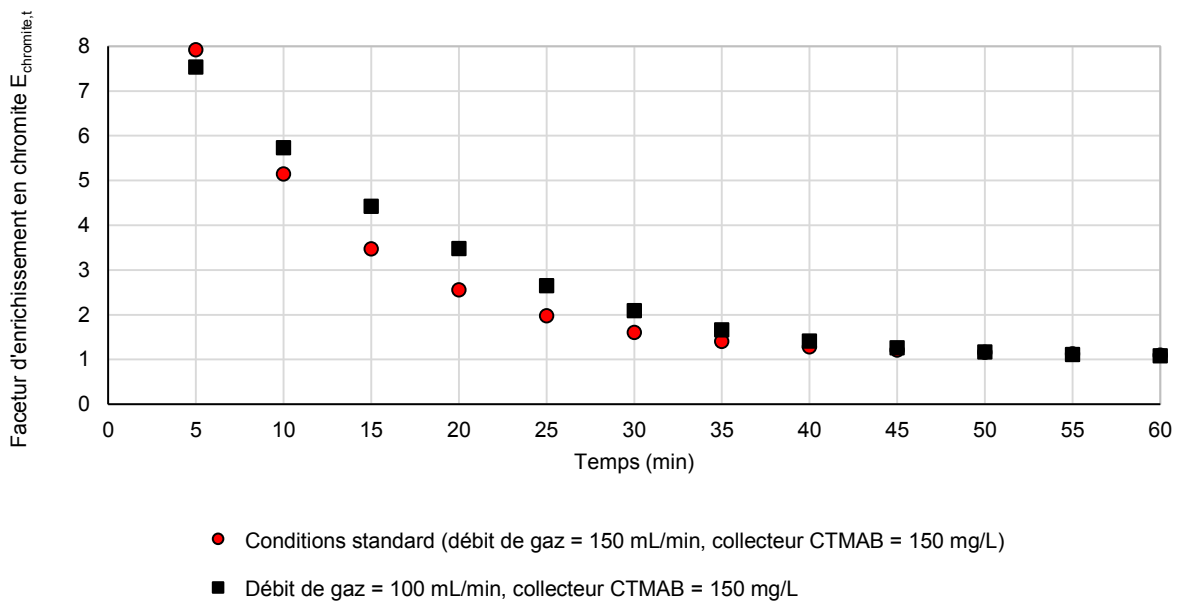


Figure 5-20. Influence du débit de gaz sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction du temps

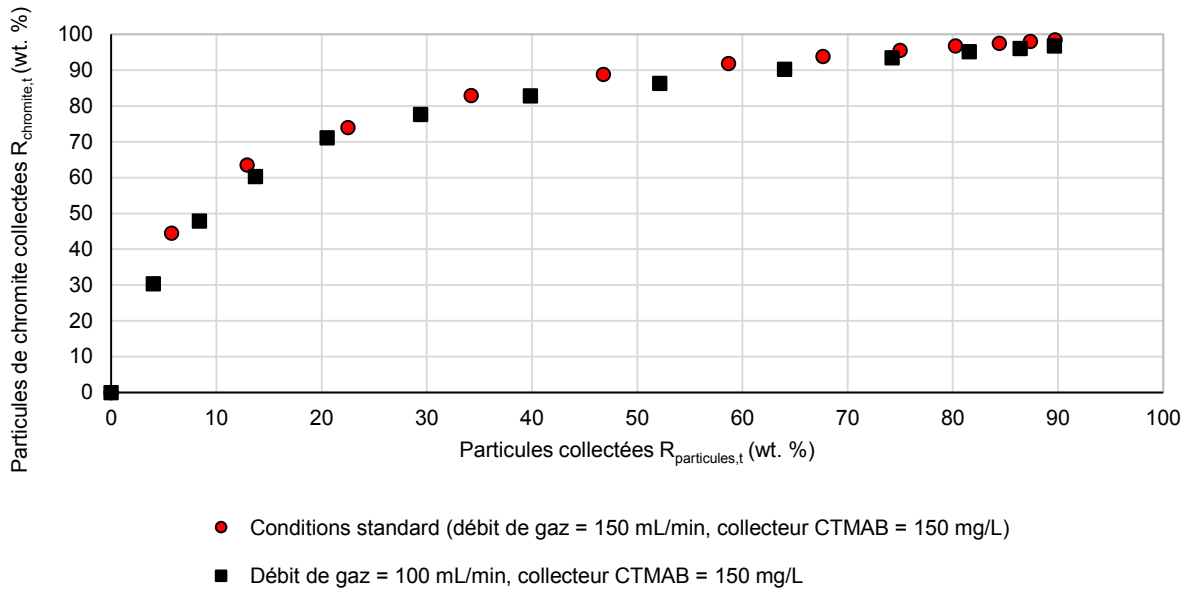


Figure 5-21. Influence du débit de gaz sur les particules de chromite collectées par flottation en fonction de la fraction de particules collectées

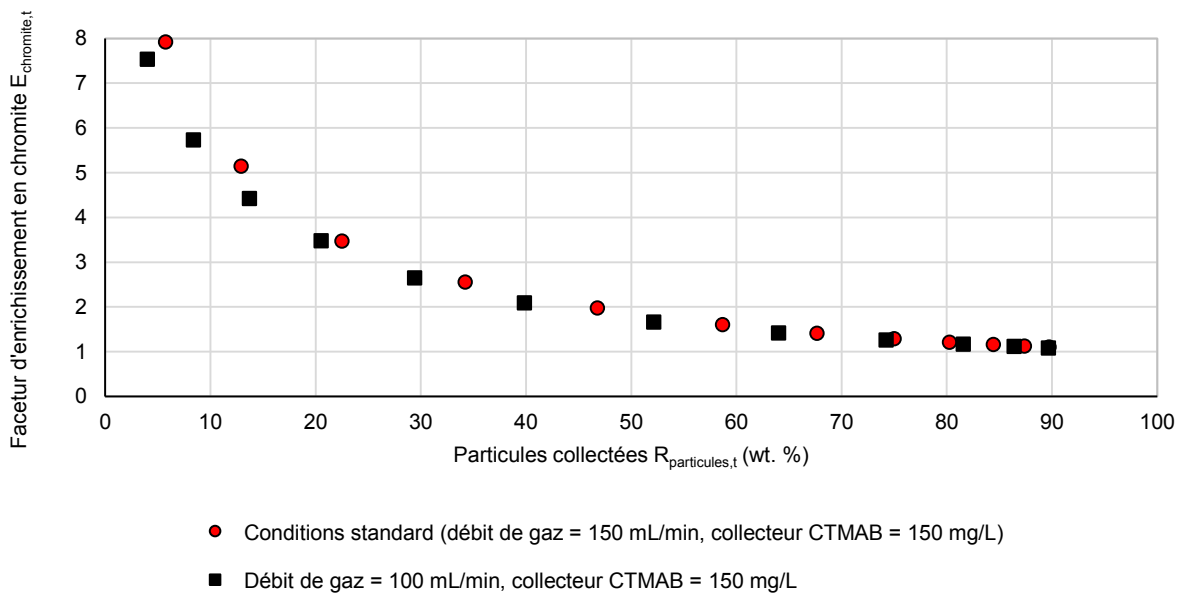


Figure 5-22. Influence du débit de gaz sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules collectées

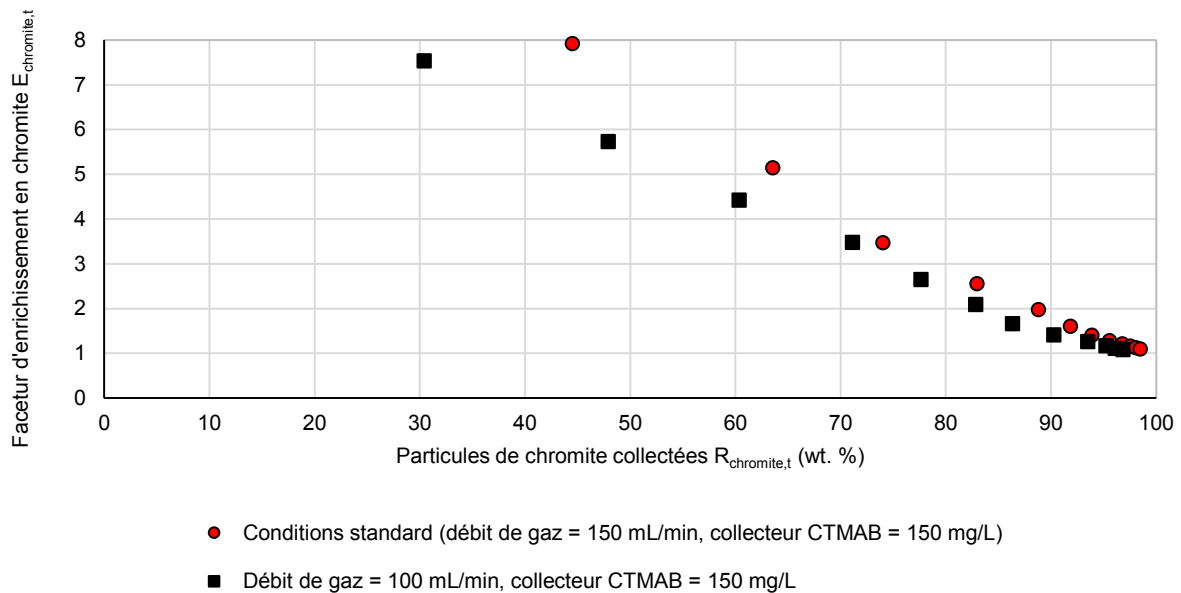


Figure 5-23. Influence du débit de gaz sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules de chromite collectées

5.3.3 Effet de l'agitation

Des essais de flottation sont conduits avec le système d'agitation (Figure 5-2) à 100 tr/min et 200 tr/min, selon les conditions définies précédemment. Les résultats montrent que l'agitation dans le fond de la colonne conduit à une récupération plus rapide des particules solides dans la mousse, par comparaison à l'injection de gaz sans agitation (Figure 5-24). Au bout de 20 minutes, environ 75 wt. % de particules sont recueillies pour une agitation de 100 et 200 tr/min, alors que la récupération des particules sans agitation est inférieure à 40 wt. % au cours de cette même période. La récupération de particules de chromite est également étudiée en fonction des conditions d'agitation (Figure 5-25). Dans l'ensemble, le facteur d'enrichissement en chromite diminue pour une augmentation de la vitesse d'agitation (Figure 5-26). L'augmentation de la vitesse d'agitation semble être défavorable à la récupération de chromite : après 20 minutes sans agitation et à 100 tr/min, 80 wt. % des particules de chromite sont extraites du mélange initial pour 35 wt. % de particules collectées (Figure 5-27). En revanche pour une vitesse d'agitation de 200 tr/min, la fraction de chromite extraite s'est avérée proche de 60 wt. % avec 45 wt. % de particules collectées. Pour les essais sans agitation, le facteur d'enrichissement atteint une valeur de 8 pour 5 wt. % de particules collectées (Figure 5-28) et un taux de récupération en chromite de l'ordre de 40 wt. % (Figure 5-29). Pour un taux de récupération en chromite de 75 wt. %, le facteur d'enrichissement est voisin de 3,5. Cette performance est bien meilleure qu'avec l'agitation : le facteur d'enrichissement pour un taux de récupération en chromite de 40 wt. % atteint 2,2 et 1,3 pour une vitesse d'agitation de 100 et 200 tr/min respectivement. En revanche, il se rapproche de l'unité pour un taux de récupération en chromite supérieure à 60 wt. % avec une vitesse d'agitation de 200 tr/min.

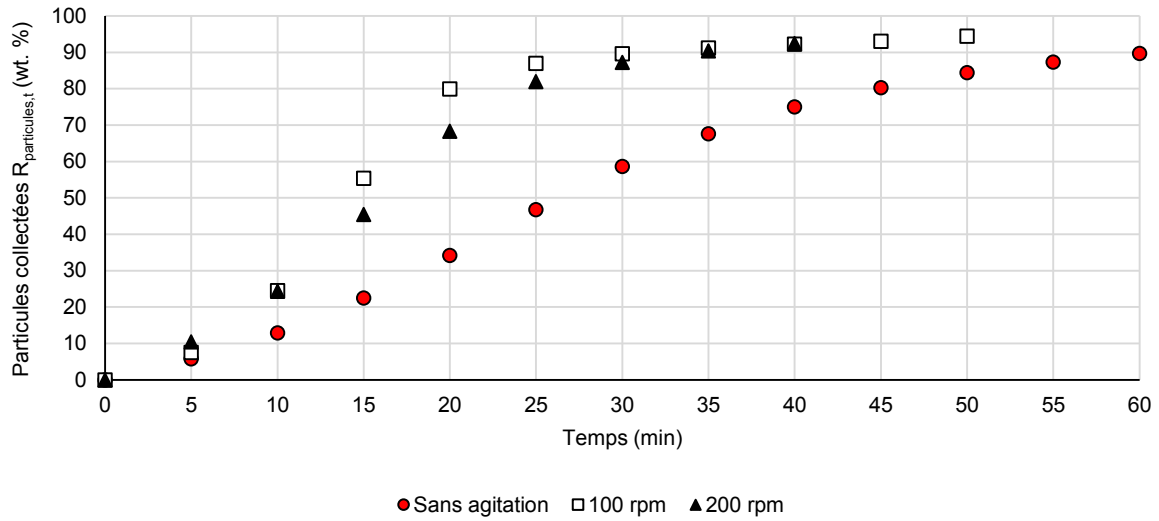


Figure 5-24. Influence de la vitesse d'agitation sur la fraction de particules collectées par flottation en fonction du temps

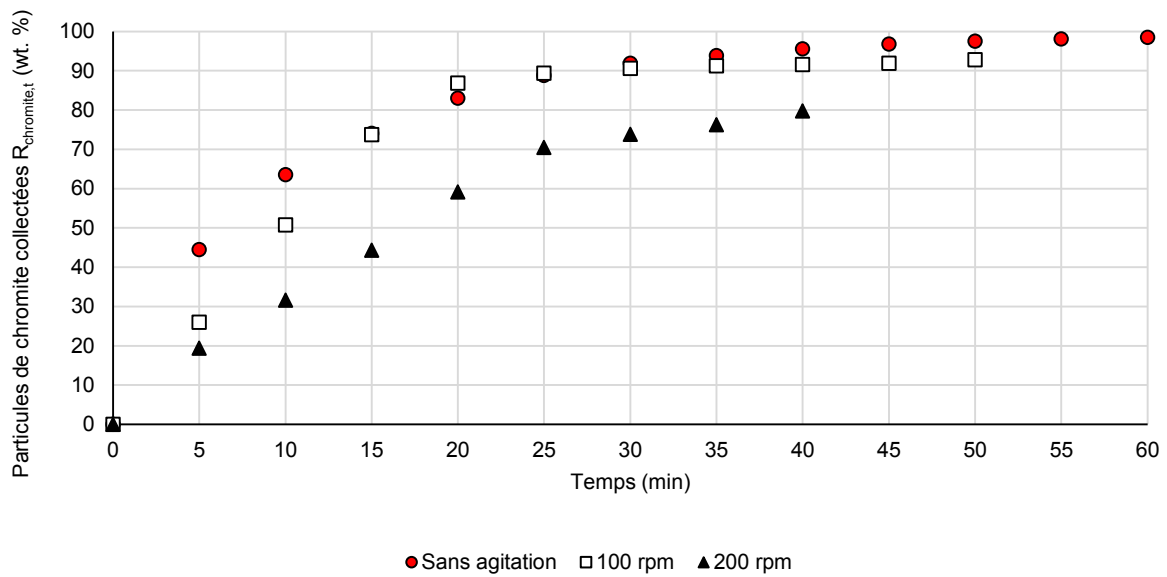


Figure 5-25. Influence de la vitesse d'agitation sur la fraction de particules de chromite collectées par flottation en fonction du temps

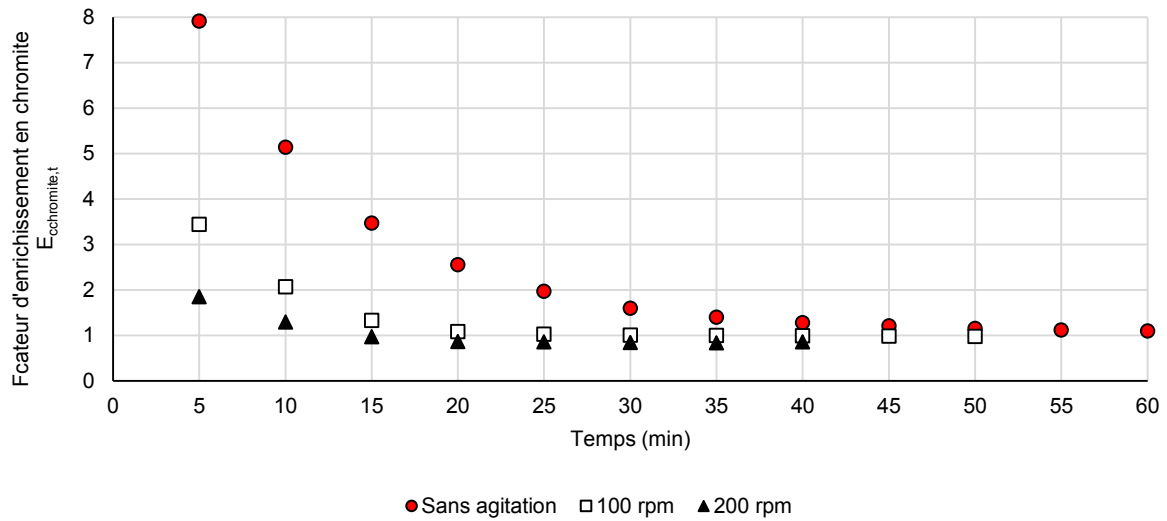


Figure 5-26. Influence de la vitesse d'agitation sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction du temps

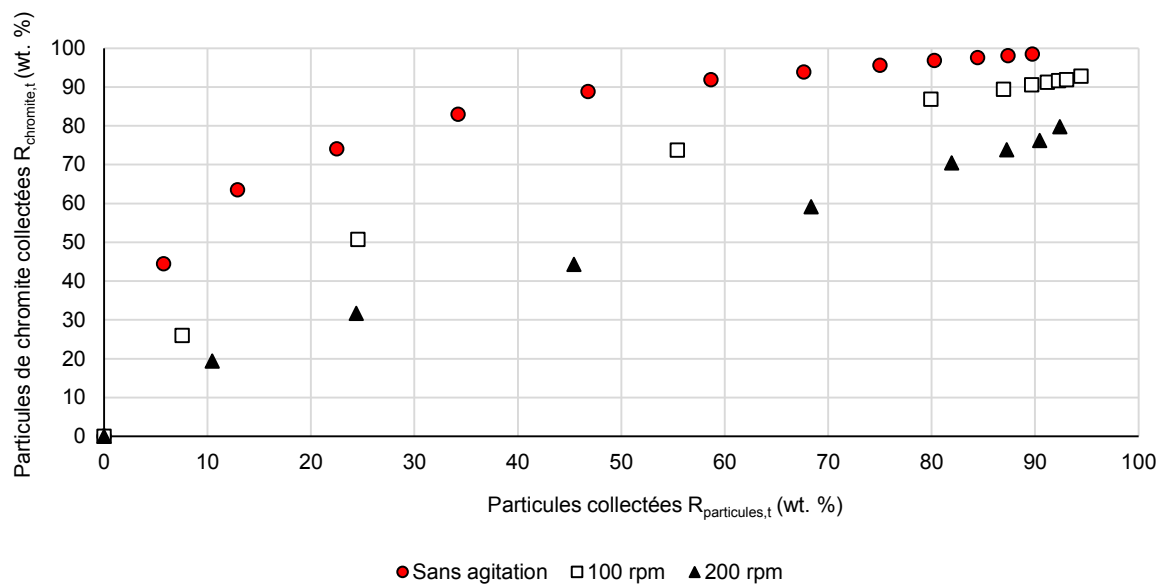


Figure 5-27. Influence de la vitesse d'agitation sur les particules de chromite collectées par flottation en fonction de la fraction de particules collectées

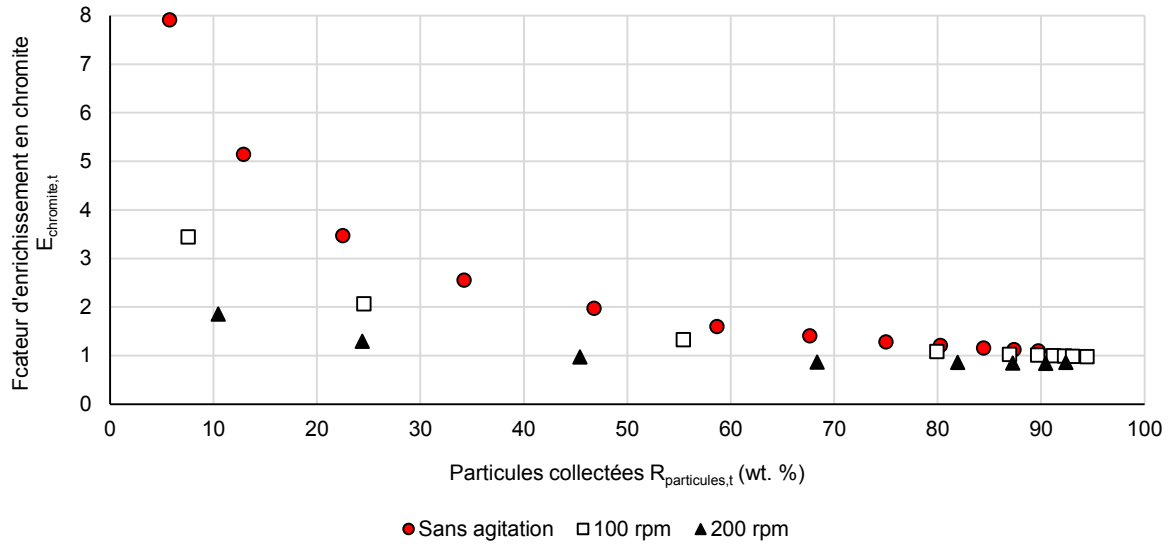


Figure 5-28. Influence de la vitesse d'agitation sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules collectées

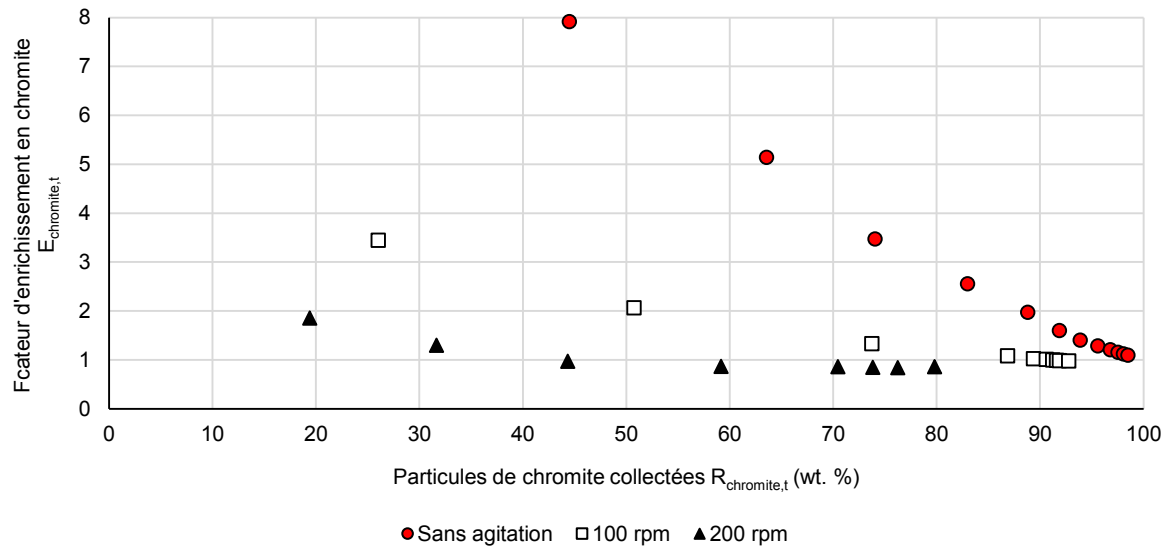
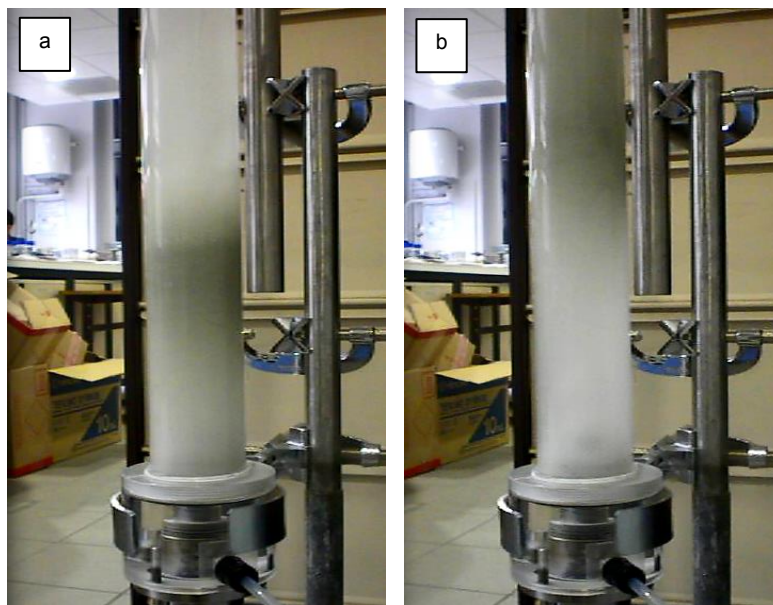
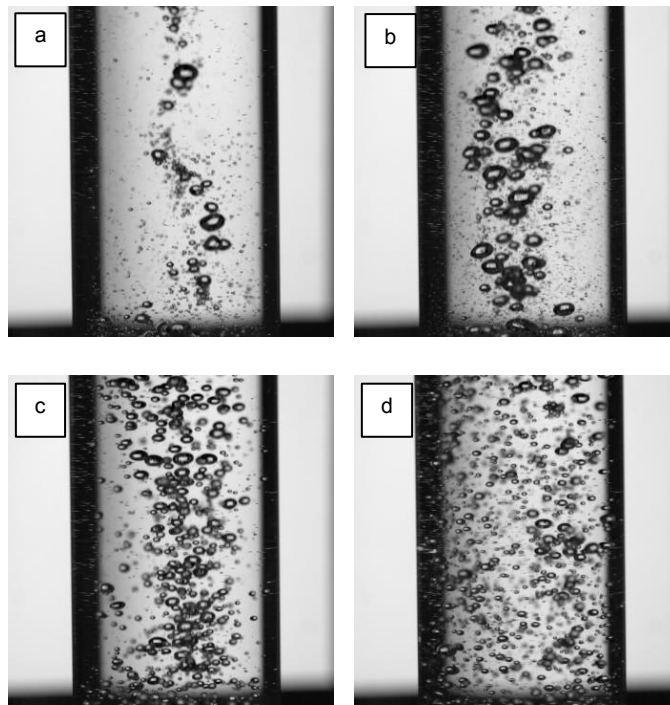


Figure 5-29. Influence de la vitesse d'agitation sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules de chromite collectées

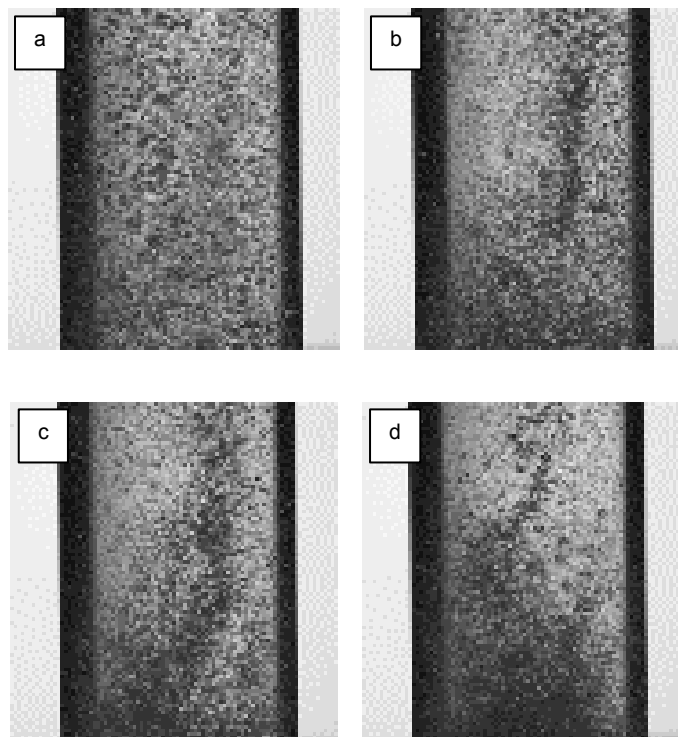
L'agitation introduite dans la colonne en vue d'améliorer la qualité du mélange G-L-S induit le transport des particules vers la paroi de la colonne (Figure 5-30). Différentes conditions d'agitation de 0 à 650 tr/min, sont comparées pour mettre en évidence les phénomènes d'écoulement dans la colonne de flottation, sans ou avec la présence de CTMAB en solution (Figures 5-31 et 5-32). Pour une visualisation possible, les particules minérales ne sont pas introduites pour ces essais. Sans agitation, les bulles de gaz apparaissent uniformément réparties dans la colonne. L'agitation du milieu G-L nuit cependant à la qualité et à l'homogénéité de la dispersion de gaz dans la solution ce qui affecte l'efficacité de flottation. La formation d'un vortex central est observée pour une vitesse de rotation élevée. L'agitation mécanique dans la petite colonne entraîne une ségrégation de la phase gazeuse (dans le vortex central) et de la phase solide dirigée vers la paroi de la colonne ce qui entrave le processus de flottation. Par conséquent, les expériences de flottation ont été conduites sans agitation.



*Figure 30. Transport des particules vers la paroi de la colonne sous l'effet de l'agitation
a : 100 tr/min ; b : 300 tr/min*



*Figure 5-31. Visualisation de l'influence de l'agitation dans l'eau sans particules solides
a : Sans agitation ; b : 200 tr/min ; c : 400 tr/min ; d : 650 tr/min*



*Figure 5-32. Visualisation de l'influence de l'agitation en présence de collecteur CTMAB sans particules solides
a : Sans agitation ; b : 150 tr/min ; c : 300 tr/min ; d : 400 tr/min*

5.3.4 Influence de la granulométrie

La flottation étant basée sur le transport ascendant des particules par l'action de bulles de gaz, la taille des particules doit influencer sur l'efficacité de la séparation en raison de la gravité. La flottation qui est gouvernée par les phénomènes de surface, dépend également de l'aptitude des particules à la sédimentation. Les essais de flottation sont conduits en considérant un mélange d'olivine enrichi à 3,3 wt. % en particules de chromite additionnelle. L'influence de la granulométrie est étudiée avec différents mélanges : le mélange obtenu dans les conditions standard (GL30 olivine - chromite M4), le mélange de 'fines particules' (GL10 olivine - chromite M5) et le mélange de 'grosses particules' (GL30 olivine - chromite T2). Par comparaison aux conditions standard, l'analyse des particules collectées révèle que la flottation du mélange de 'grosses particules' est légèrement moins efficace tandis que le mélange de 'fines particules' est extrait plus rapidement (Figure 5-33). En revanche, le taux de récupération en chromite des mélanges de 'fines particules' et de 'grosses particules' est moins élevé que celui obtenu pour le mélange standard (Olivine GL30 - Chromite M4) (Figure 5-34). En réalité, le taux d'enrichissement en chromite est dramatiquement faible pour les mélanges de 'fines particules' et de 'grosses particules', avec des valeurs inférieures à 2 même dans les premières minutes de l'essai pour lesquelles la sélectivité est supposée maximale (Figure 5-35). Le taux de récupération des particules de chromite et le facteur d'enrichissement en fonction du taux de particules collectées montrent une séparation par flottation moins efficace pour le mélange de 'fines particules' et de 'grosses particules' que pour le mélange standard (Figures 5-36 et 5-37). Le facteur d'enrichissement en fonction du taux de particules de chromite collectées confirme cette différence (Figure 5-38).

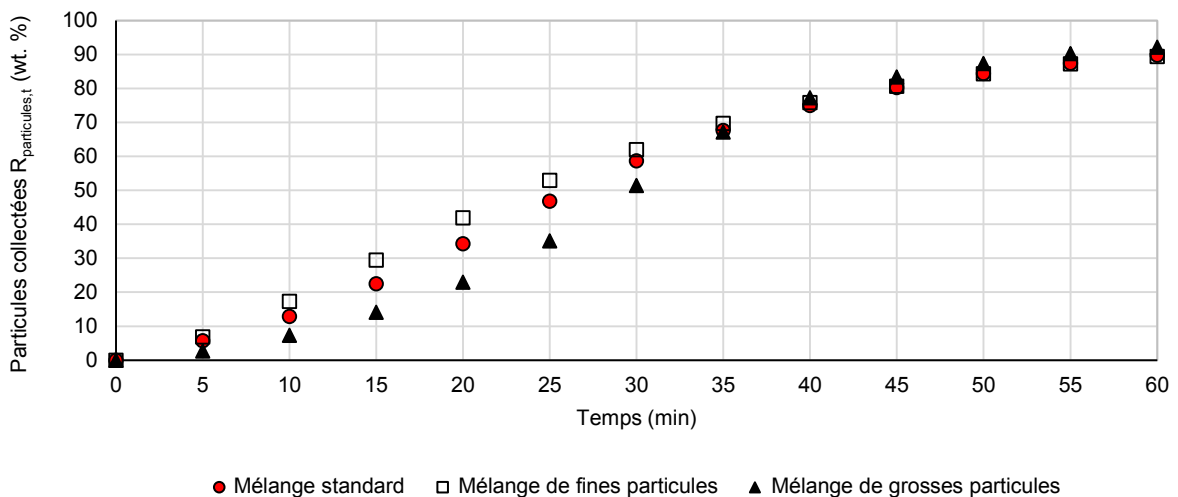


Figure 5-33. Influence de la granulométrie du minerai sur la fraction de particules collectées par flottation en fonction du temps

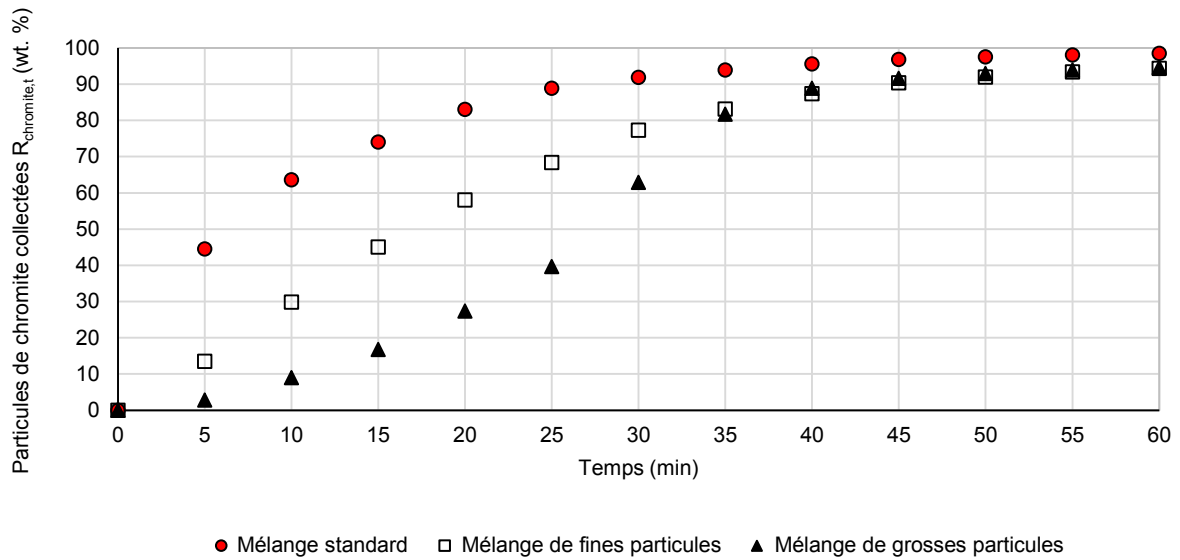


Figure 5-34. Influence de la granulométrie du minerai sur la fraction de particules de chromite collectées par flottation en fonction du temps

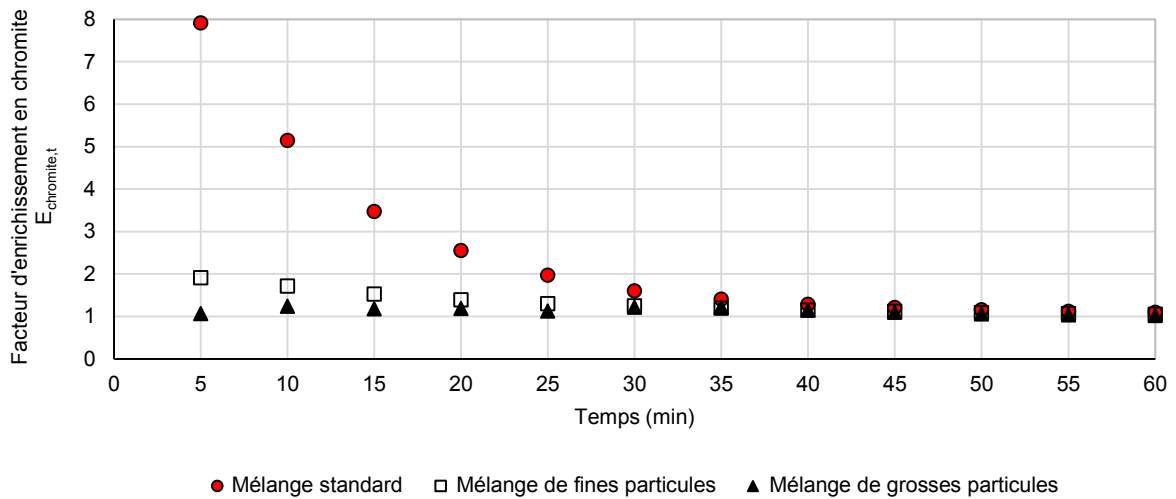


Figure 5-35. Influence de la granulométrie du minerai sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction du temps

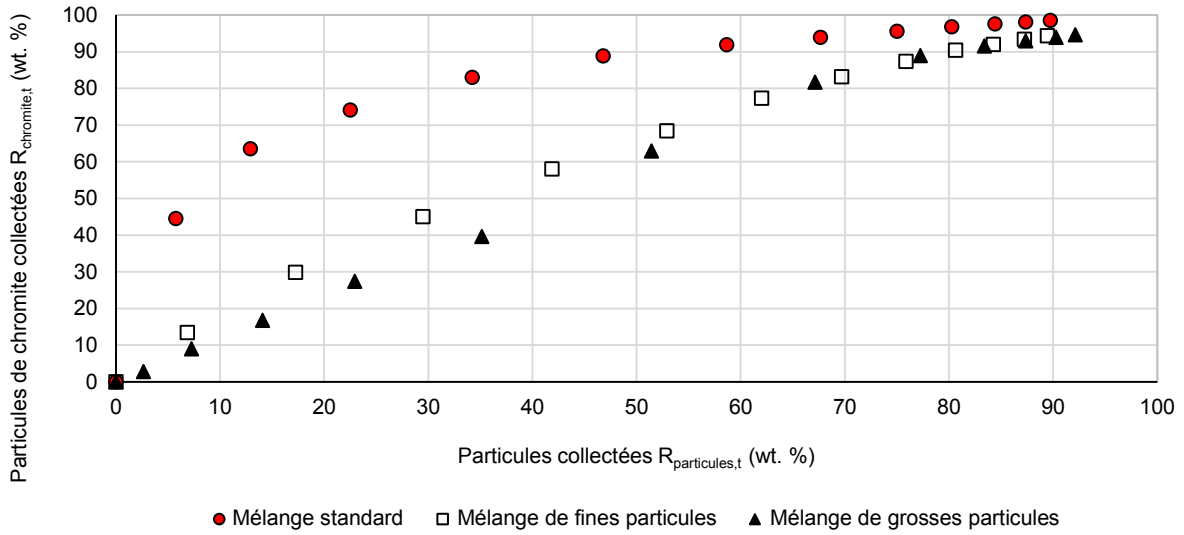


Figure 5-36. Influence de la granulométrie du minerai sur les particules de chromite collectées par flottation en fonction de la fraction de particules collectées

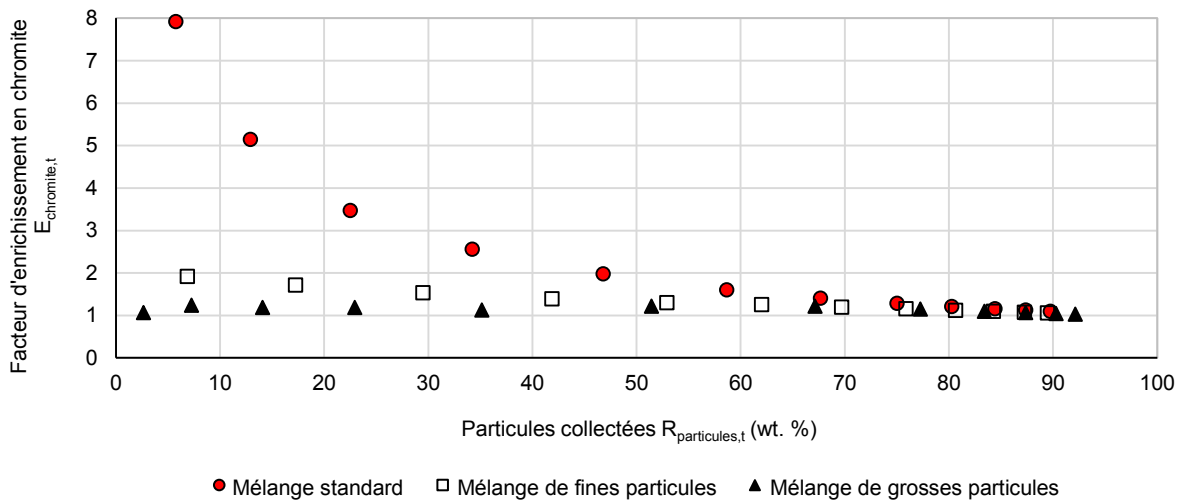


Figure 5-37. Influence de la granulométrie du minerai sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules collectées

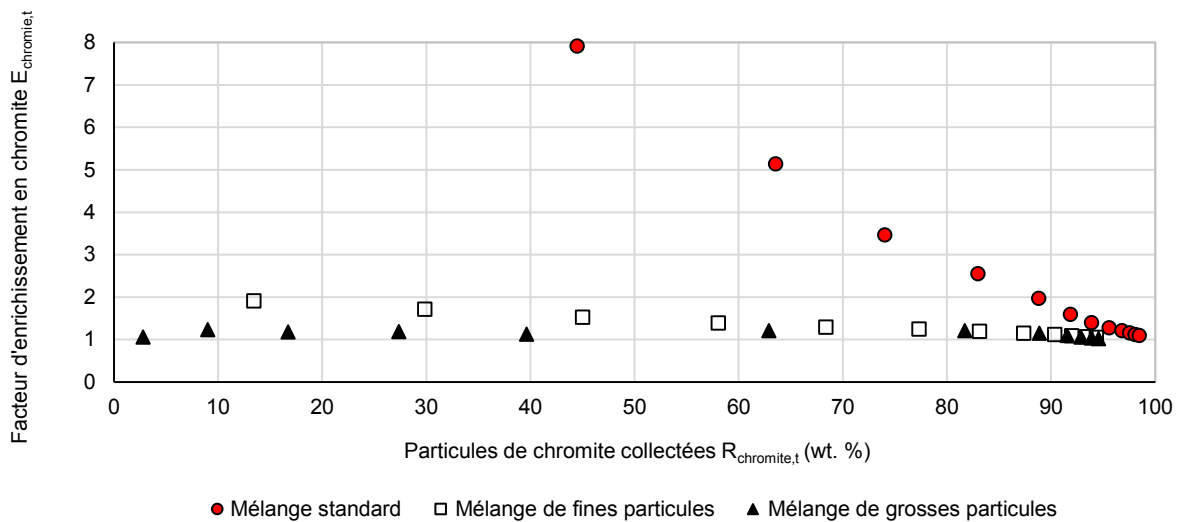


Figure 5-38. Influence de la granulométrie du minerai sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules de chromite collectées

Les tentatives d'interprétation montrent que la flottation est effectivement gênée par la possible sédimentation des particules, dont la séparation dépend de l'adhérence des bulles de gaz. Dans une première approche, l'aptitude à la sédimentation des particules est quantifiée à partir de la vitesse terminale de chute. Les hypothèses admettent que les particules sont sphériques et monodisperses. L'approche néglige la présence de gaz, dont le flux peut affecter la dynamique des particules. La vitesse terminale de chute est calculée pour les différents minerais, en utilisant la corrélation proposée par Turton et Clark (1987) pour une particule solide isolée (Equations 5-10a et 5-10b) :

$$u_t = \left[\frac{1}{\frac{18^{0,824}}{d_0^2} + \frac{0,321^{1,214}}{d_0}} \right]^{1,214} \times \frac{1}{\left[\frac{\rho_L^2}{g\mu(\rho_S - \rho_L)} \right]^{1/3}} \quad (\text{Eq. 5-10a})$$

$$d_0 = d \left[\frac{g\rho_L(\rho_S - \rho_L)}{\mu^2} \right]^{1/3} \quad (\text{Eq. 5-10b})$$

Où d est le diamètre moyen des particules, g l'accélération due à la pesanteur, ρ_L la densité de la phase liquide, ρ_S la masse volumique des matériaux en suspension (environ 3300 kg/m^3 pour l'olivine, 4100 kg/m^3 pour la chromite), et μ la viscosité de la solution (fixée à 10^{-3} Pa.s).

Les vitesses terminales de chute de l'olivine GL30 et de la chromite additionnelle M4 sont estimées à $1,7 \cdot 10^{-2}$ et $8 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$, respectivement (Tableau 5-5). Pour ces conditions définies comme standard, la séparation est favorisée à la fois par l'adhérence sélective des particules aux bulles de gaz et par la sédimentation des résidus. Pour les deux autres mélanges de 'fines particules' et de 'grosses particules', la vitesse terminale de chute de la chromite additionnelle est supérieure à celle des particules d'olivine ce qui compromet la séparation.

	Olivine GL10/ GL30M	Olivine GL30	Chromite additionnelle M5	Chromite additionnelle M4	Chromite additionnelle T2
Diamètre moyen (μm)	20	120	30	70	120
Vitesse terminale de chute ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$4,9\cdot 10^{-4}$	$1,7\cdot 10^{-2}$	$1,5\cdot 10^{-3}$	$8,0\cdot 10^{-3}$	$2,3\cdot 10^{-2}$

Tableau 5-5. Vitesse terminale de chute des différents minerais selon Turton et Clark (1987)

5.3.5 Conclusions et conditions opératoires optimales

D'après l'étude de l'influence des conditions opératoires, le débit de gaz est fixé à 150 mL/min afin d'assurer la mise en suspension des particules sans entrainer l'ensemble des solides dans la mousse collectée par débordement. Avec l'analyse du potentiel zêta, la solution est définie avec l'ajout de 150 mg/L de CTMAB à pH 11. Dans le système testé, l'agitation envisagée pour une circulation de la suspension génère un vortex défavorable à la séparation. Par conséquent, la flottation est envisagée sans agitation. L'influence de la taille des particules a également montré que la séparation de la chromite dans le mélange olivine GL30/chromite M4 est privilégiée.

5.4 Séparation des particules de chromite contenues dans divers mélanges chromite-olivine

5.4.1 Variation de la teneur en chromite dans le mélange solide

Pour une valorisation optimale des fractions solides, l'objectif est de séparer la chromite contenue dans l'olivine avant la carbonatation. La flottation a montré qu'il est possible - soit d'obtenir une fraction de chromite très pure dans les particules collectées, indépendamment de la composition de la phase solide récupérée dans la colonne, - soit d'obtenir une fraction d'olivine avec une très faible quantité de chromite, sans tenir compte de la composition de la fraction collectée. En réalité, le processus de séparation consiste en plusieurs étapes de flottation en série. Afin de simuler un cycle et à partir de l'expérience acquise, d'autres essais de flottation sont réalisés avec 15 g de particules solides dont les teneurs en chromite additionnelle dans la colonne varient pour simuler un procédé de flottation à plusieurs étapes. Ces essais ont permis de conserver la même fraction de solide, de maintenir constant le temps de séjour des particules dans la colonne et de garantir des conditions d'écoulement similaires. Le mélange de particules standard (olivine GL30 - chromite M4) est considéré dans cette section. Les résultats montrent que le taux de récupération des solides en fonction du temps est affecté par la teneur initiale en chromite (Figure 5-39). De plus, la fraction de chromite récupérée dépend fortement de la composition initiale du minerai (Figure 5-40). En effet, le taux de récupération des particules de chromite augmente avec la concentration dans le mélange initial : en particulier pour le mélange de chromite additionnelle à 20 wt. %, plus de 93 wt. % des particules de chromite introduites peuvent être séparées en 10 minutes. Le facteur d'enrichissement en chromite reste cependant une fonction décroissante du temps, pour les essais discontinus de flottation (Figure 5-41).

Les valeurs expérimentales obtenues pour le facteur d'enrichissement et le taux de récupération de chromite peuvent être corrélées au taux de récupération des particules $R_{particules,t}$ (Figure 5-42 et 5-43). En revanche, aucune corrélation réelle n'a pu être établie entre le facteur d'enrichissement et le taux de récupération des particules de chromite (Figure 5-44). Pour les conditions d'exploitation considérées, le facteur d'enrichissement $E_{chromite,t}$ est estimé selon la loi numérique (Equation 5-11)

$$E_{chromite,t} = \frac{a}{R_{particules,t} + b} + c \quad (\text{Eq. 5-11})$$

Où $a = 86,7 \%$, $b = 6,3 \%$ et $c = 0,26$. Les coefficients a , b et c de la relation ci-dessus ont peu de signification physique puisqu'ils dépendent de la colonne utilisée et des conditions d'écoulement.

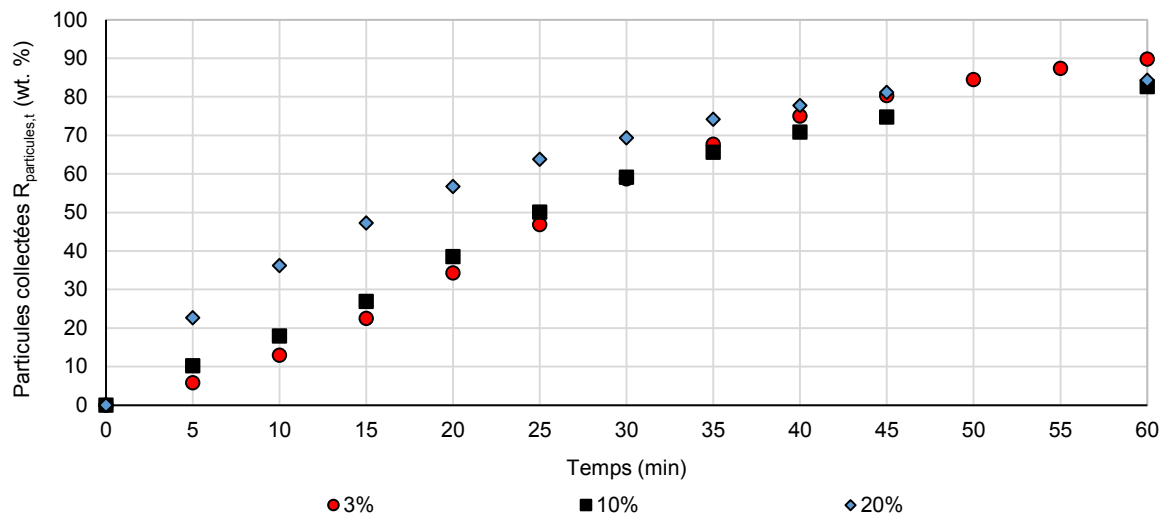


Figure 5-39. Influence de la teneur en chromite sur la fraction de particules collectées par flottation en fonction du temps

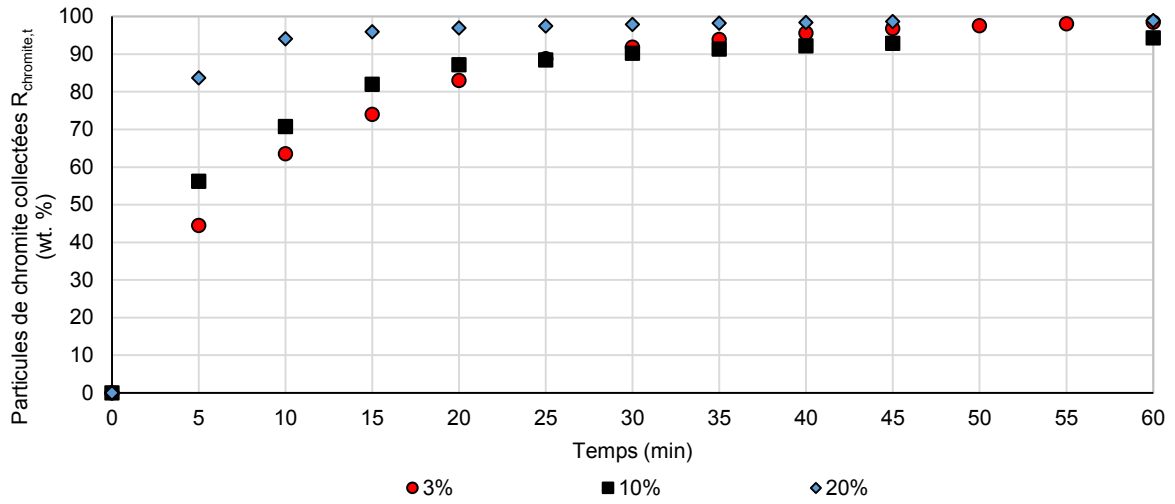


Figure 5-40. Influence de la teneur en chromite sur la fraction de particules de chromite collectées par flottation en fonction du temps

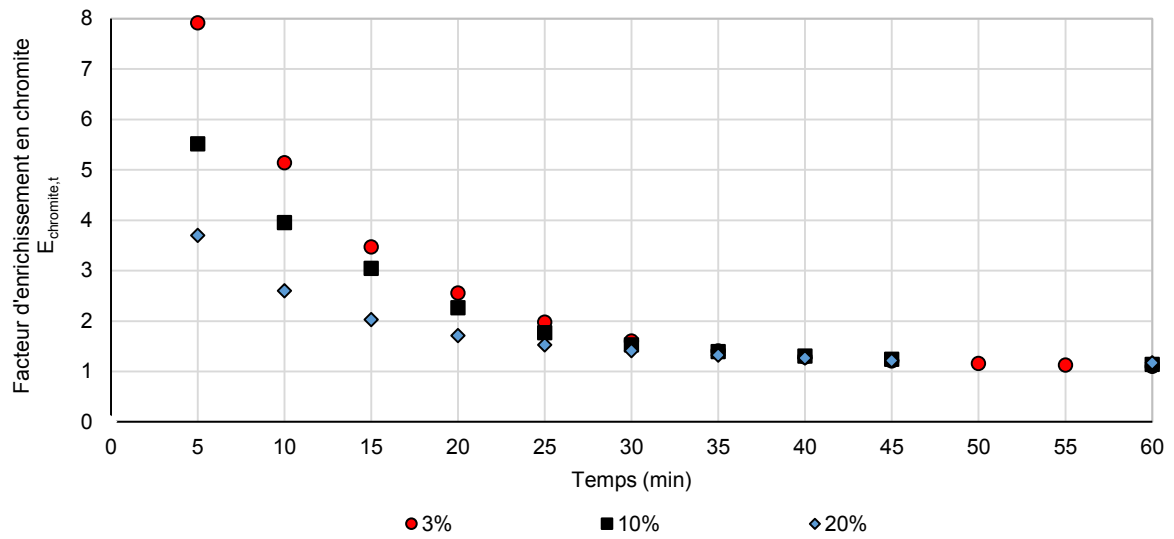


Figure 5-41. Influence de la teneur en chromite sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction du temps

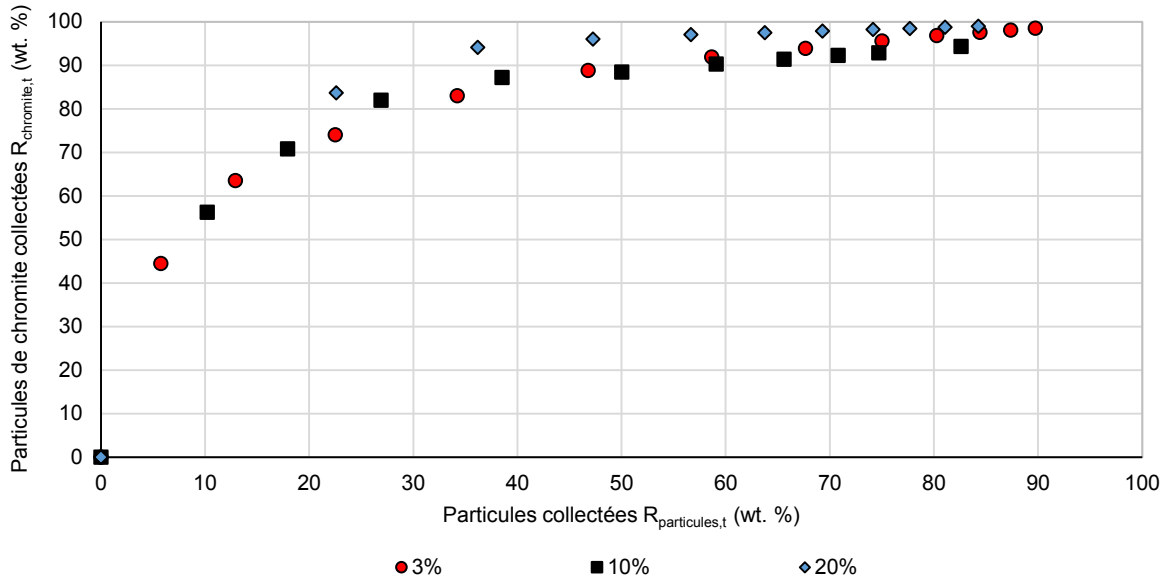


Figure 5-42. Influence de la teneur en chromite sur les particules de chromite collectées par flottation en fonction de la fraction de particules collectées

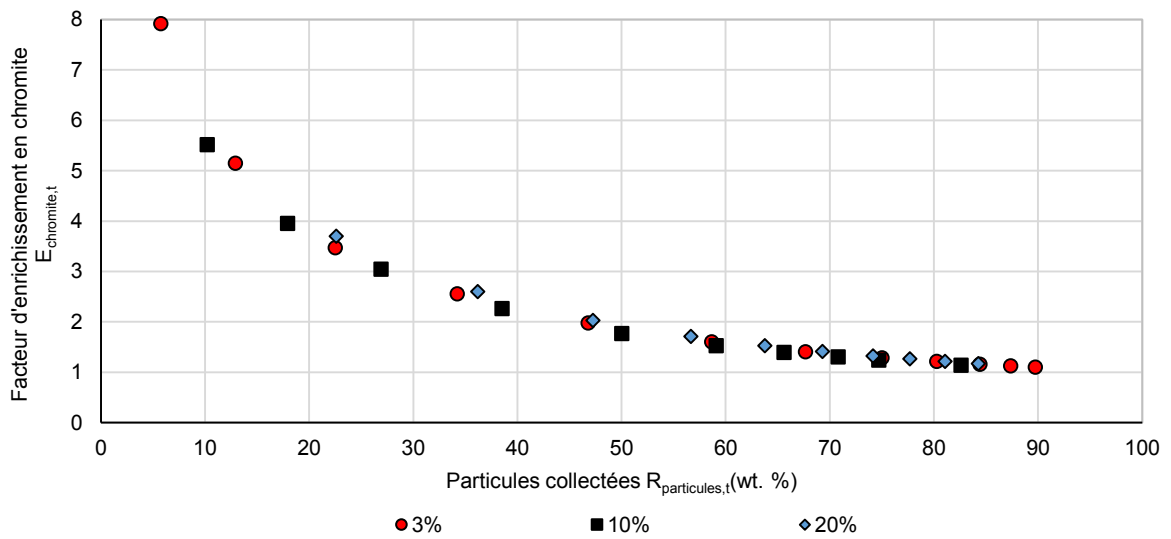


Figure 5-43. Influence de la teneur en chromite sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules collectées

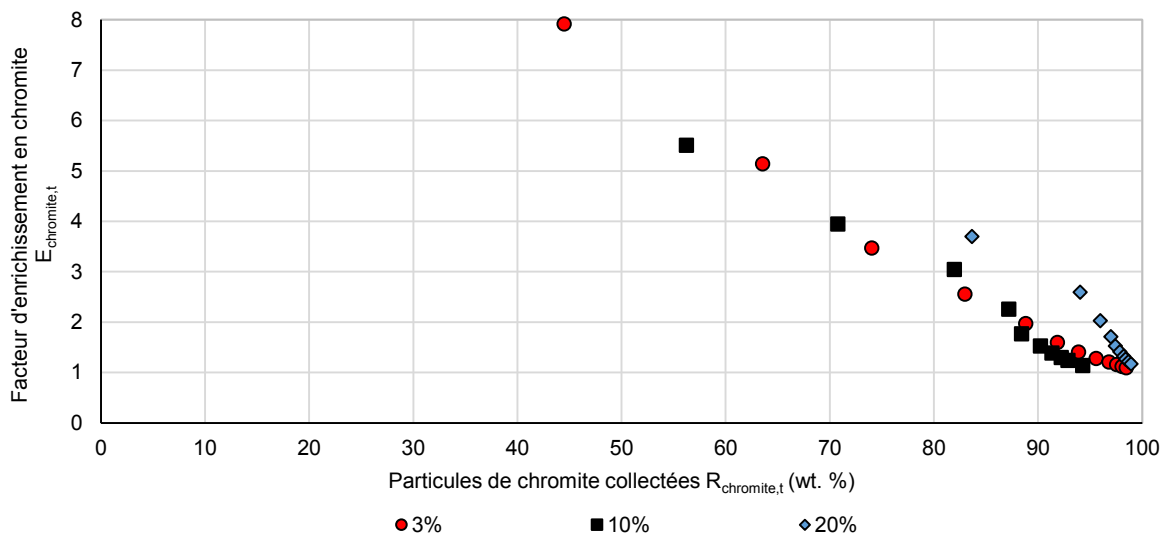


Figure 5-44. Influence de la teneur en chromite sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules de chromite collectées

Les observations visuelles des particules collectées au long de la flottation pour des mélanges enrichi en chromite additionnelle à 10 et 20 wt. %, montrent une différence de couleur des particules en fonction du temps de la séparation (Figures 5-45 et 5-46). En début de séparation, les particules ont un aspect très sombre qui correspond à la chromite. Au cours de la flottation, la couleur des particules tend sur le gris puis s'éclaircit en fin d'expérience, traduisant un appauvrissement en chromite et un enrichissement en olivine.

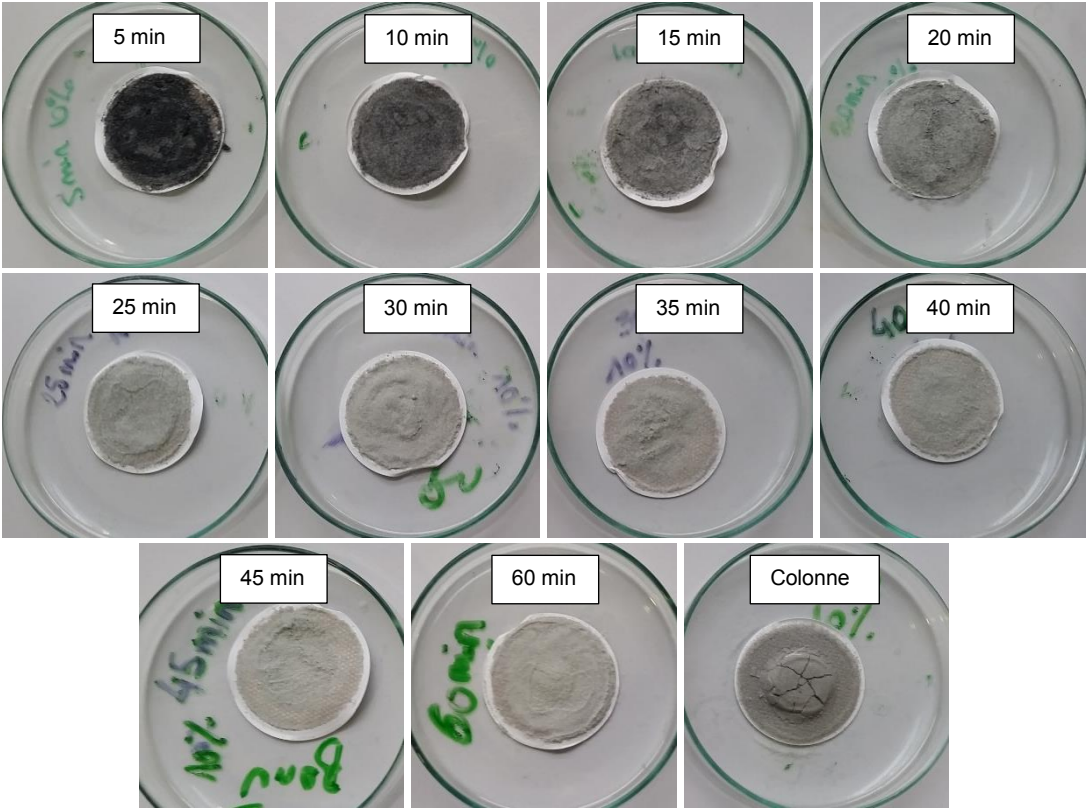


Figure 5-45. Particules collectées au cours de la flottation pour un mélange constitué de 10 % de chromite additionnelle

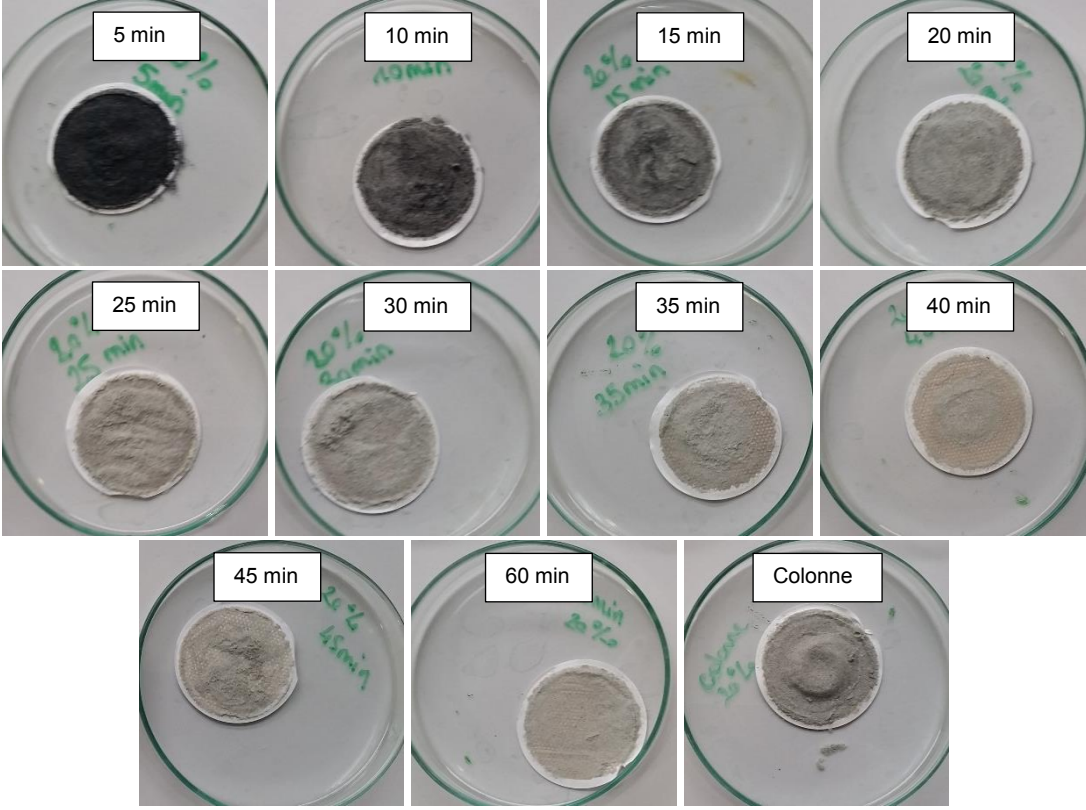


Figure 5-46. Particules collectées au cours de la flottation pour un mélange constitué de 20 % de chromite additionnelle

5.4.2 Extraction de chromite contenue dans l'olivine

Le protocole d'exploitation développé ci-dessus est appliqué au traitement de l'olivine. Des essais de flottation ont été réalisés sur les différentes olivines Sibelco (GL30, GL30M broyée et GL10), pour analyser l'influence de la distribution de taille des particules et définir le minerai le plus approprié pour l'extraction de la chromite par flottation. Le type de minerai influe sur le taux de récupération en solide, compris entre 65 et 95 wt. % après une heure de flottation (Figure 5-47). L'utilisation de l'olivine Sibelco GL30 présente la meilleure performance pour la séparation des particules de chromite : le taux de récupération des particules de chromite atteint 90 wt. % après une heure de test (Figure 5-48). Le facteur d'enrichissement pour l'olivine GL30 atteint une valeur maximale de 3 dans les premières minutes, et tend à décroître au cours de l'expérience (Figure 5-49). La flottation avec l'olivine broyée GL30M permet d'obtenir un facteur d'enrichissement de seulement 1,25 à 1,5 dans la première moitié du test de flottation. La séparation des particules de chromite contenues dans l'olivine GL10 (minerai le plus fin), est d'une efficacité nulle. Le taux de récupération des particules de chromite en fonction des particules collectées montre une tendance similaire entre les minerais (Figure 5-50). En revanche, le facteur d'enrichissement en fonction des particules collectées et de la chromite récupérée confirme une meilleure sélectivité pour l'utilisation d'olivine GL30 (Figures 5-51 et 5-52).

Dans l'olivine GL10 et GL30M broyée, une fraction significative des particules est inférieure à une taille de 20 μm . Une quantité importante de fines particules doit être entraînée indépendamment du phénomène de flottation, ce qui conduit à une faible sélectivité. L'ajustement du débit de gaz en fonction de la taille des particules pourrait améliorer l'efficacité de la séparation. Toutefois d'autres techniques de séparation pourraient également être envisagées. Les résultats montrent que la flottation des particules de chromite envisagée comme prétraitement de l'olivine dans le processus de carbonatation est plus sélective avec l'utilisation d'olivine Sibelco GL30 (minerai standard défini pour la réaction). Cependant, l'efficacité modeste de la séparation est en partie liée à une très faible teneur en chromite dans l'olivine étudiée (de l'ordre de 0,4 wt. %). De plus, les particules de chromite peuvent également être présentes sous forme de particules mixtes chromite-olivine. Le comportement de ces particules mixtes dans la colonne de flottation est donc une combinaison de celui de la chromite pure et de l'olivine, rendant ainsi la séparation plus difficile.

Bien que l'étude se concentre sur la flottation des particules de chromite dans l'olivine, la séparation des produits de la carbonatation enrichis en chromite additionnelle M4 est aussi étudiée (Annexe A.3.3). Les résultats montrent qu'il est possible de séparer les particules de chromite après l'étape de carbonatation, bien que dans les conditions testées, la taille des particules de chromite soit supérieure aux produits de la réaction. Sachant que d'autres minerais peuvent être utilisés pour la carbonatation, le traitement de la serpentine pour l'extraction des particules de chromite en amont de la réaction, est aussi étudié par flottation selon les conditions physicochimiques déterminées (Annexe A.3.4). Contrairement aux résultats obtenus avec l'olivine GL30, la flottation pour l'extraction des particules de chromite contenues dans la serpentine testée n'est pas sélective dans les conditions standard définies.

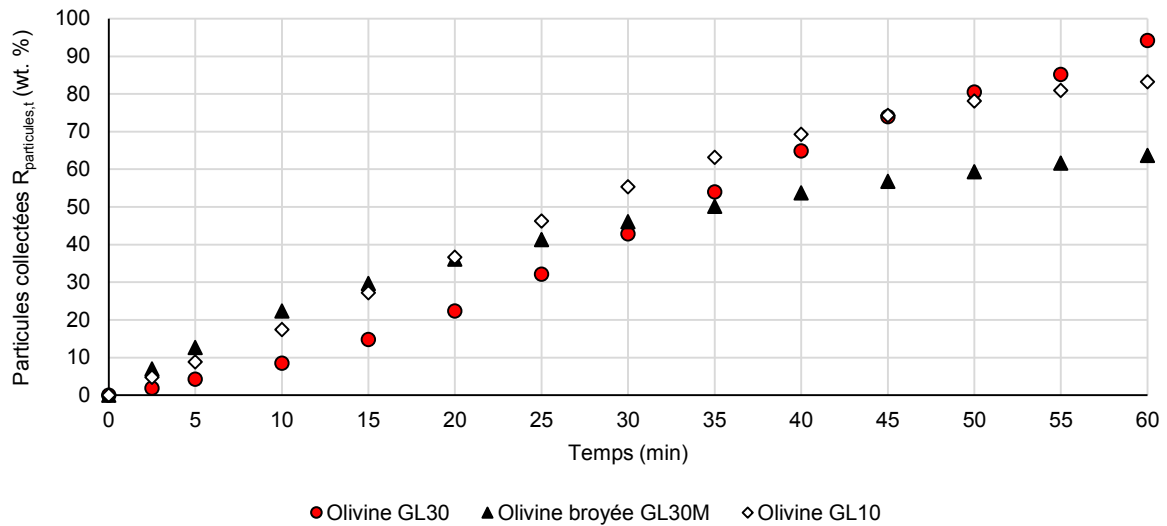


Figure 5-47. Influence du minerai sur la fraction de particules collectées par flottation en fonction du temps

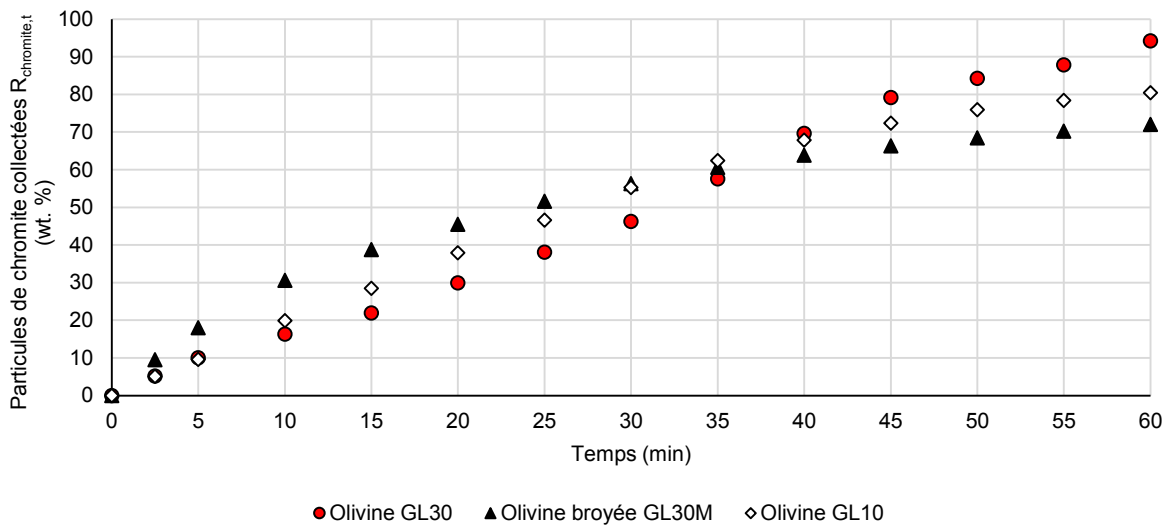


Figure 5-48. Influence du minerai sur la fraction de particules de chromite collectées par flottation en fonction du temps

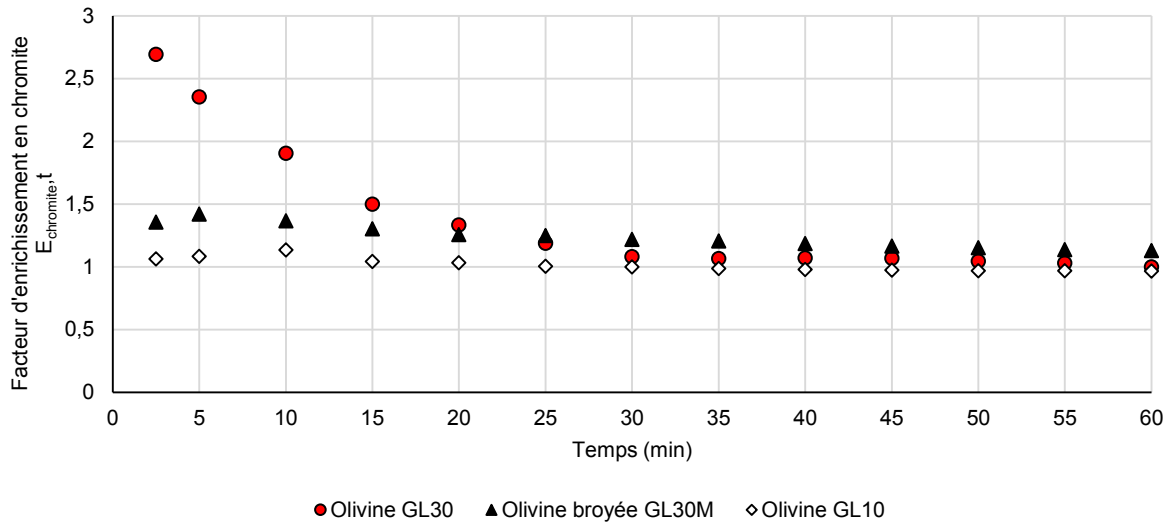


Figure 5-49. Influence du minerai sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction du temps

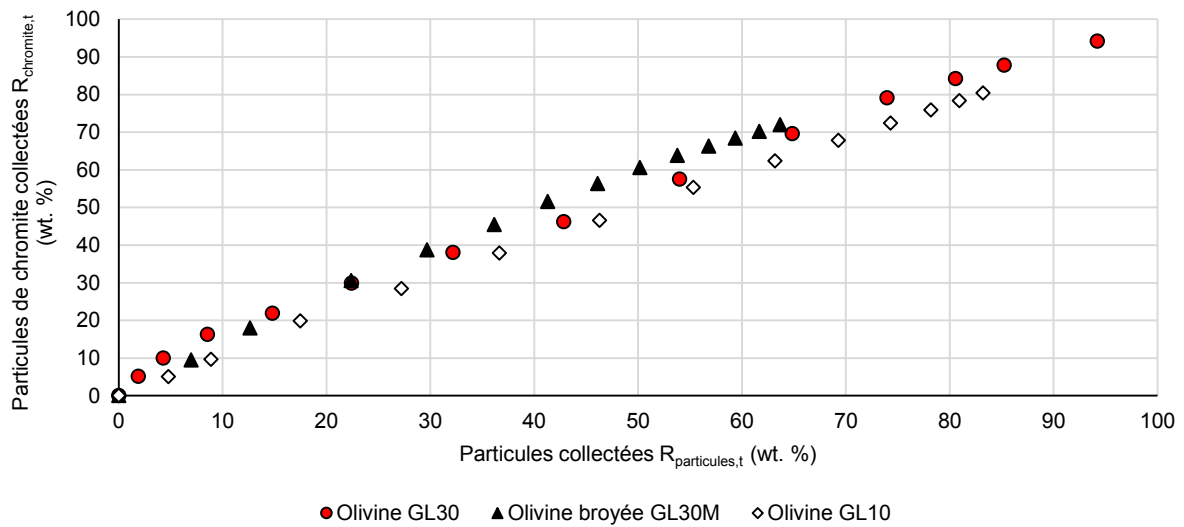


Figure 5-50. Influence du minerai sur les particules de chromite collectées par flottation en fonction de la fraction de particules collectées

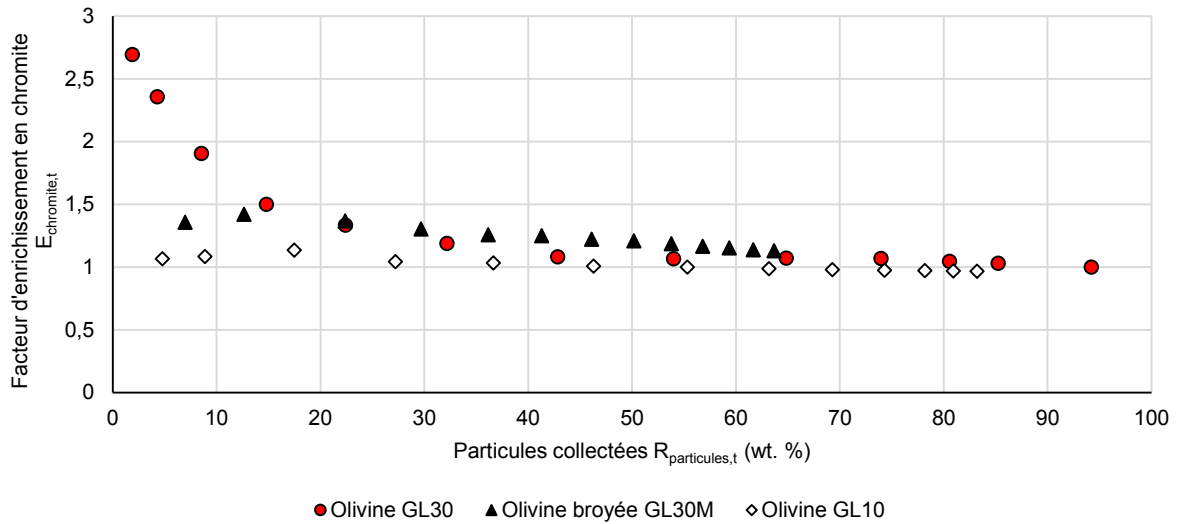


Figure 5-51. Influence du minerai sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules collectées

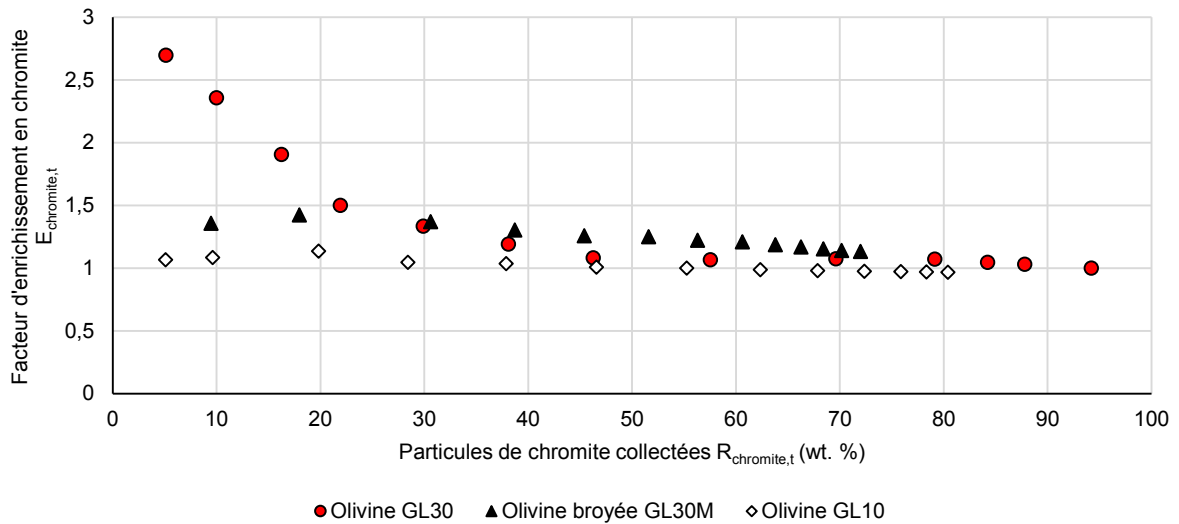


Figure 5-52. Influence du minerai sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules de chromite collectées

5.5 Séparation multi-étages

Un processus de séparation réel consiste en plusieurs étapes de flottation en série. Une étape unique de flottation n'étant vraisemblablement pas suffisante pour l'objectif d'enrichissement, un cycle constitué de plusieurs étapes en série doit être considéré (Figure 5-53). Dans ce schéma, les fractions collectées sont injectées à nouveau dans le processus de flottation.

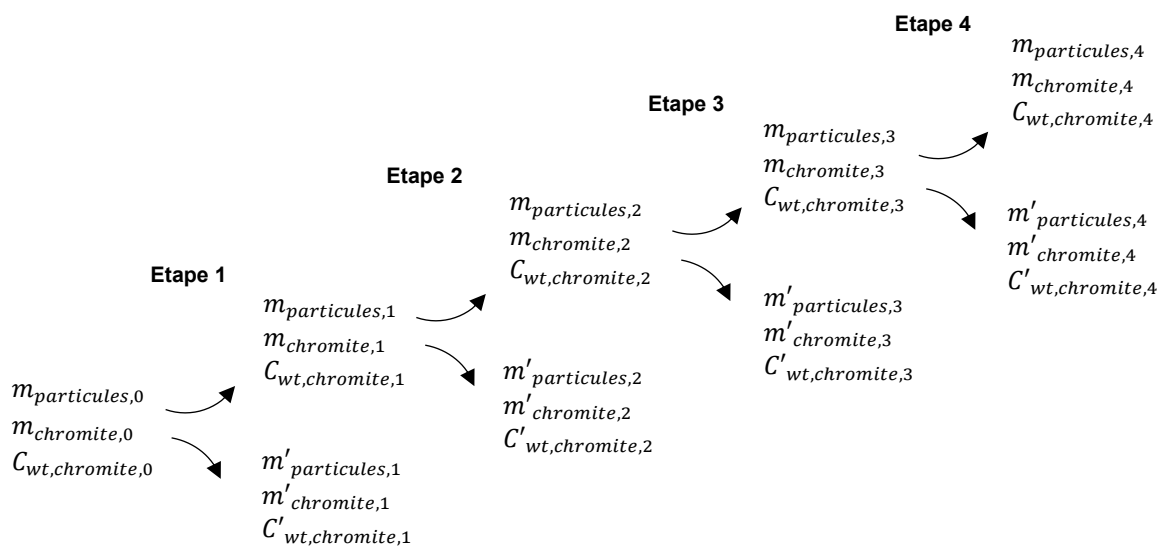


Figure 5-53. Processus de flottation avec n étapes ($n=4$)

Le calcul de la performance des différentes étapes peut toutefois être simplifié, en supposant que les paramètres $R_{particules}$ et $E_{chromite}$ ne dépendent pas de la composition du solide à traiter (c'est-à-dire $R_{particules}$ et $E_{chromite}$ sont indépendants de la concentration $C_{wt,chromite,0}$). Cette hypothèse n'est pas parfaitement réaliste considérant les différentes performances de séparation obtenues avec l'olivine (avec $C_{wt,chromite,0}$ proche de 0,4 wt. %) et les mélanges produits par addition de chromite.

Pour une évaluation préliminaire de l'efficacité d'un processus consistant en n étapes de flottation (soit n colonnes), le problème à traiter peut être considéré d'une manière globale. Pour n étapes de séparation, la fraction riche en chromite ($m_{particules,n}$; $m_{chromite,n}$; $C_{wt,chromite,n}$) est collectée en fin de cycle tandis que la somme des résidus solides est définie par les variables globales ($m'_{particules,résidus}$; $m'_{chromite,résidus}$; $C'_{wt,chromite,résidus}$) (Figure 5-54).

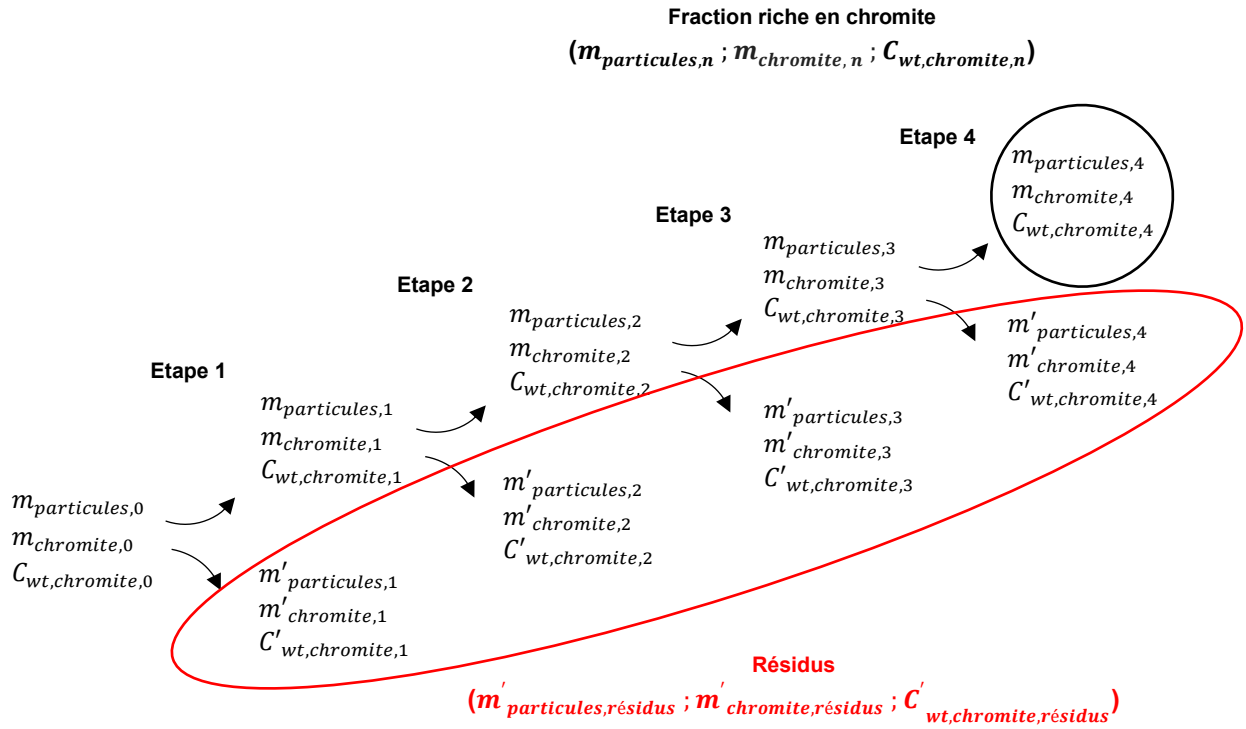


Figure 5-54. Processus de flottation avec n étapes ($n=4$) et fraction résiduelle

La modélisation du système ci-dessus permet de définir la composition de la fraction collectée riche en particules de chromite (Equations 5-12, 5-13 et 5-14).

$$m_{particules,n} = R_{particules}^n m_{particules,0} \quad (\text{Eq. 5-12})$$

$$C_{wt,chromite,n} = E_{chromite}^n C_{wt,chromite,0} \quad (\text{Eq. 5-13})$$

$$m_{chromite,n} = (R_{particules} E_{chromite})^n m_{particules,0} C_{wt,chromite,0} \quad (\text{Eq. 5-14})$$

La somme des résidus solides peut être déterminée par le calcul des variables $m'_{particules,résidus}$ et $m'_{chromite,résidus}$ (Equations 5-15 et 5-16).

$$\begin{aligned} m'_{particules,résidus} &= m_{particules,0} - m_{particules,n} = (1 - R_{particules}^n) m_{particules,0} \\ &= \sum_{n=1}^n m'_{particules,n} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5-15})$$

$$\begin{aligned} m'_{chromite,résidus} &= m_{chromite,0} - m_{chromite,n} \\ &= (1 - (R_{particules} E_{chromite})^n) m_{particules,0} C_{wt,chromite,0} = \sum_{n=1}^n m'_{chromite,n} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5-16})$$

La concentration en chromite dans les résidus $C'_{wt,chromite,résidus}$ peut alors être déduite (Equation 5-17).

$$C'_{wt,chromite,résidus} = C_{wt,chromite,0} \frac{1 - (R_{particules} E_{chromite})^n}{1 - R_{particules}^n} \quad (\text{Eq. 5-17})$$

Cette approche très simple doit être utilisée avec précaution : elle peut être valable pour une concentration en chromite dans le solide faible à modérée. La variation géométrique de la concentration en chromite en fonction du facteur d'enrichissement ne peut pas conduire à des valeurs supérieures à l'unité (soit 100 %). Néanmoins cette approche peut être utilisée pour une première estimation sur la faisabilité de la technique de séparation des particules de chromite par flottation. A cet effet, les données expérimentales prise en compte sont obtenues avec un mélange d'olivine enrichi en chromite additionnelle à 3,3 wt. % pour une solution de CTMAB (150 mg/L) à pH 11 sans agitation (Chapitre 5, partie 5.4.1).

Les valeurs des paramètres $R_{particules}$ et $E_{chromite}$ sont déduites des expériences conduites pour des durées $t = 20$ min, 30 min, 40 min et 50 min (Tableau 5-6), ce qui permet d'étudier différentes conditions de séparation : obtenir une sélectivité élevée de la chromite indépendamment de la composition de la phase solide récupérée dans la colonne, ou purifier l'olivine sans tenir compte de la composition de la fraction collectée. La concentration en chromite collectée est évaluée en fonction de temps de flottation et du nombre d'étapes de séparation (Figures 5-55 et 5-56). Les résultats de la simulation obtenue après un cycle de quatre étapes de séparation sont présentés en fonction de la durée de flottation considérée (Tableau 5-7).

Temps t (min)	20	30	40	40
$R_{particules}$	0,34	0,58	0,74	0,83
$E_{chromite}$	2,44	1,58	1,28	1,18

Tableau 5-6. Valeurs des paramètres $R_{particules}$ et $E_{chromite}$ pour simulation d'un processus de flottation multi-étages ($n=1$)

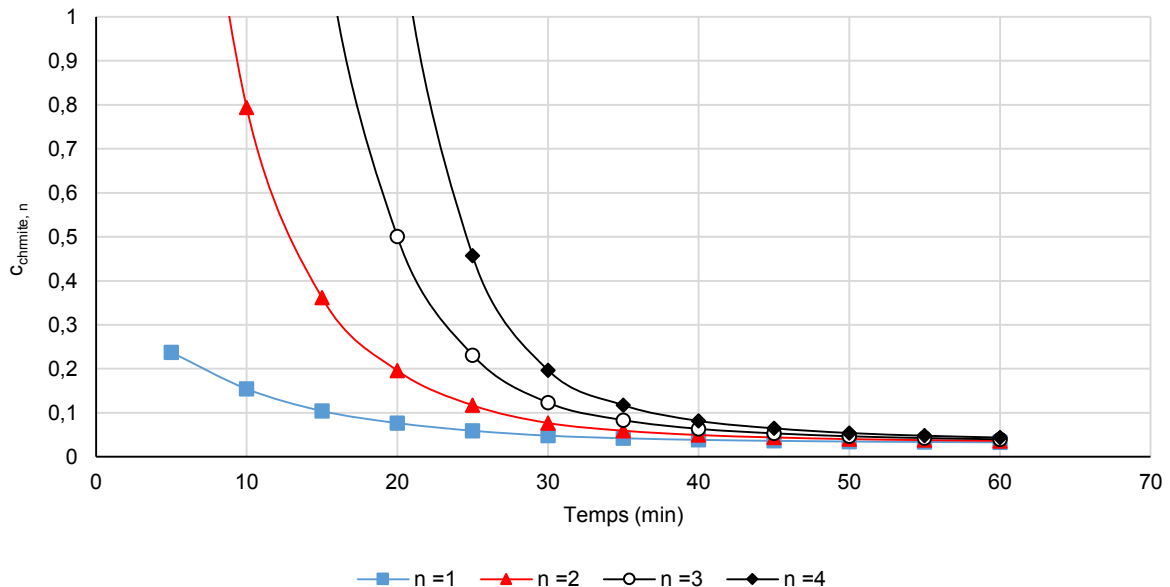


Figure 5-55. Concentration en chromite collectée en fonction de temps de flottation, pour un nombre d'étapes de séparation variable

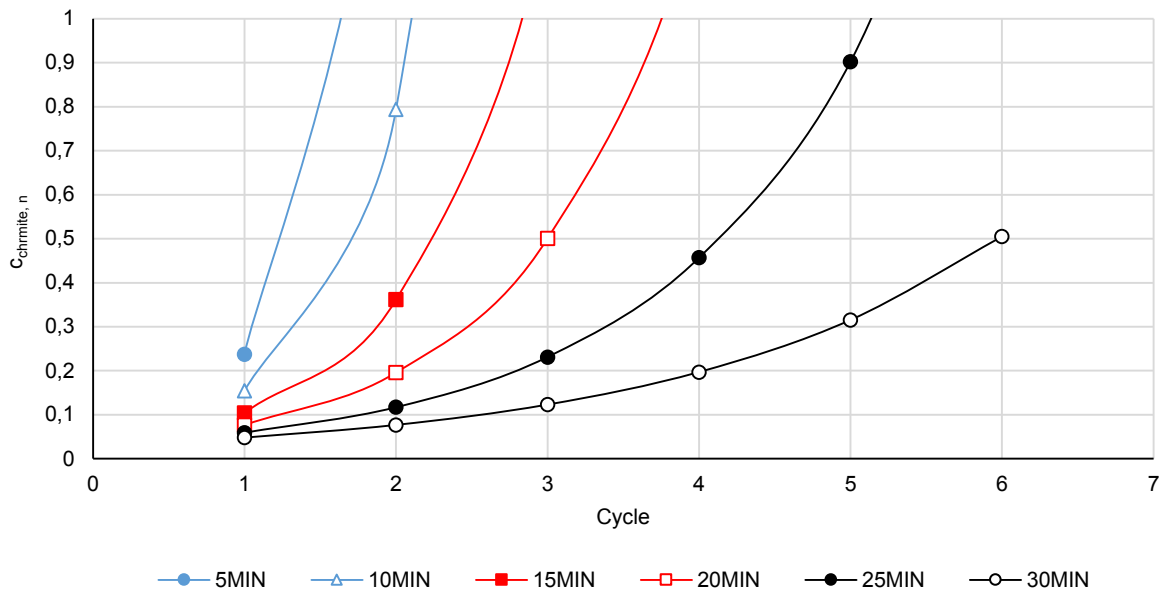


Figure 5-56. Concentration en chromite collectée en fonction du nombre d'étapes de séparation, pour un temps de flottation variable

Particules	Time t (min)	20	30	40	50
Fraction collectée	$R_{particules}$	0,014	0,11	0,29	0,47
	$E_{chromite}$	> 30 (*)	6,2	2,7	1,95
	$C_{chromite}$	Nearly 1 (*)	19 %	8 %	5,9 %
Résidus	$R'_{particules}$	0,986	0,89	0,71	0,53
	$E'_{chromite}$	0,54	0,36	0,29	0,185
	$C'_{chromite}$	1,6 %	1,1 %	0,9 %	0,55 %

(*) Valeurs non réalistes en raison de la concentration en chromite élevée et dont le sens physique est justifié ci-dessus.

Tableau 5-7. Valeurs des paramètres R et E pour simulation d'un processus de flottation multi-étages (n=4)

Comme attendu, les résultats indiquent qu'un faible temps de séjour des particules au cours de la flottation permet d'obtenir des fractions collectées riches en chromite. Cependant les résidus solides dans la colonne contiennent une certaine proportion de chromite, ce qui peut nuire à la valorisation des produits obtenus après carbonatation. Au contraire, de longs temps de séjour de flottation permettent d'obtenir des fractions de particules dont la concentration en chromite est modérée (environ 6 wt. %). En revanche, la teneur en chromite dans les résidus solides est environ 6 fois plus faible que la concentration initiale en chromite dans le mélange. La purification de l'olivine présente cependant des limites par le fait que 47 wt. % du solide est extrait. Après quatre étapes de séparation (n = 4), seule la moitié du solide traité peut être utilisée pour une opération de carbonatation.

Ces calculs basiques sont confirmés par les expériences menées sur différents mélanges aux concentrations en chromite additionnelle variables (Chapitre 5, partie 5.4.1).

5.6 Conclusions

En considérant le projet initial de carbonatation de l'olivine, la flottation des particules de chromite comme prétraitement du minerai est plus sélective avec l'utilisation d'olivine GL30, définie comme minerai standard pour la carbonatation. Une colonne de flottation de laboratoire a été mise au point en discontinu et les conditions physicochimiques sont étudiées en vue d'optimiser la séparation. La solution est déterminée pour 150 mg/L de CTMAB à pH 11, sans agitation, pour un débit de gaz de 150 mL/min. La taille moyenne des particules qui dépend du minerai utilisé, aide à la séparation de la chromite en raison de la contribution supplémentaire de la gravité dans le processus de flottation. En outre, l'utilisation de l'olivine GL30 dont la taille médiane des particules est de 121,2 μm limite les coûts de broyage, en comparaison aux minerais broyés (olivine GL30M et GL10). Les résultats prometteurs obtenus pour une concentration initiale en chromite comprise entre 3,3 et 20 wt. % montrent la possibilité de concentrer la chromite en considérant un cycle de flottation, où les particules traitées dans une première étape sont réintroduites dans le processus pour augmenter la sélectivité.

CHAPITRE 6
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CHAPITRE 6 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

6.1	CONCLUSIONS : CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE ET SEPARATION DES PRODUITS DE LA REACTION	207
6.2	PERSPECTIVES : VOIE ALTERNATIVE DE CARBONATATION INDIRECTE DE L'OLIVINE.....	209

LISTE DES FIGURES

FIGURE 6-1. TENEUR EN SILICIUM DU RESIDU SOLIDE APRES ATTAQUE ACIDE DE L'OLIVINE GL30 POUR DIFFERENTES CHARGES EN SOLIDE (NOTATION : X/Y SIGNIFIE X G D'OLIVINE DANS Y M ^L DE SOLUTION ACIDE)	210
FIGURE 6-2. TENEUR EN MAGNESIUM DU RESIDU SOLIDE APRES ATTAQUE ACIDE DE L'OLIVINE GL30 POUR DIFFERENTES CHARGES EN SOLIDE (NOTATION : X/Y SIGNIFIE X G D'OLIVINE DANS Y M ^L DE SOLUTION ACIDE)	210
FIGURE 6-3. TENEUR EN FER DU RESIDU SOLIDE APRES ATTAQUE ACIDE DE L'OLIVINE GL30 POUR DIFFERENTES CHARGES EN SOLIDE (NOTATION : X/Y SIGNIFIE X G D'OLIVINE DANS Y M ^L DE SOLUTION ACIDE)	211

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 6-1. COMPOSITION D'UN LAITIER CIBLE DE FLORANGE (ARCELORMITTAL).....	212
TABLEAU 6-2. PROCEDES DE CARBONATATION INDIRECTE DE L'OLIVINE ENVISAGES POUR LA VALORISATION DES PRODUITS	212
TABLEAU 6-3. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES PROCEDES DE CARBONATATION INDIRECTE DE L'OLIVINE ENVISAGES POUR LA VALORISATION DES PRODUITS	213

CHAPITRE 6 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

6.1 Carbonatation directe de l'olivine et séparation des produits de la réaction

La réduction des émissions de gaz à effet de serre est un enjeu mondial auquel les industries sont confrontées. Dans ce contexte, l'objectif est de développer une alternative capable de séquestrer durablement le CO₂ émis à échelle industrielle. Ce travail de thèse se concentre sur l'étude de la carbonatation directe de l'olivine, une voie chimique de valorisation du CO₂.

Les essais de carbonatation sont conduits à $P_{CO_2} = 100$ bar et $T = 175$ °C dans un réacteur à bascule développé par l'entreprise Innovation Concepts B.V.. L'influence des conditions opératoires sur le rendement de la réaction est étudiée afin d'optimiser la carbonatation. Les résultats montrent que l'augmentation du temps de la réaction et l'ajout d'additif NaHCO₃ (0,64M) favorisent la carbonatation de l'olivine, de même que la diminution de la granulométrie du minerai et du titre massique en solide. Pour l'olivine GL30 dont la taille médiane des particules est de l'ordre de 120 µm, le taux de carbonatation est de 11 % après 90 min tandis qu'il atteint 30 % après 720 min, pour un titre massique en solide de 25 wt. %. L'augmentation du titre massique semble également affecter le rendement de la réaction. Pour l'olivine broyée GL30M qui présente une taille médiane des particules de 25,5 µm, le taux de carbonatation diminue de 30 % à 22 % respectivement pour un titre massique de 12,5 et 17 %. L'influence de l'ajout de NaHCO₃ pour la carbonatation est évaluée pour l'olivine Cives, dont la taille médiane des particules est de l'ordre de 3,8 µm. Le taux de carbonatation après 90 min de réaction est de 18 % alors qu'il atteint 60 % en présence d'additif. En effet, l'ajout de NaHCO₃ favorise la carbonatation puisqu'il augmente la concentration d'ions carbonate en solution (activité du CO₂ dissout), ce qui réduit la concentration d'ions métalliques nécessaire pour attendre la saturation du carbonate correspondant (Chen et al., 2006). Pour ces pressions élevées, l'ion bicarbonate agit comme tampon et permet d'augmenter le pH, ce qui favorise la précipitation des carbonates (O'Connor et al., 2001). D'autre part, l'ajout de sel inorganique de type NaCl permet d'abaisser l'activité des ions métalliques en solution et d'améliorer la dissolution des silicates tels que l'olivine (McKelvy et al., 2001).

Cependant, la mise en œuvre de la carbonatation n'est pas économiquement rentable, avec un coût évalué entre 80 et 250 €/t CO₂ selon le procédé envisagé (Huijgen et al., 2007 ; O'Connor et al., 2005 ; Sanna et al., 2014). En considérant la réduction de la taxe carbone (de l'ordre de 15 €/t), ces coûts tiennent compte du minerai, de son broyage, des énergies thermique et électrique à apporter pour le chauffage, de la mise sous pression et de l'ajout d'additifs.

Pour une acceptabilité environnementale et une rentabilité économique du projet, la récupération et la valorisation des produits de la carbonatation sont considérées. La séparation des particules de chromite contenues dans l'olivine et inertes au cours de carbonatation, est tout d'abord étudiée par flottation en amont de la réaction. Les essais sont menés dans une colonne de laboratoire, en mode discontinu. La solution est déterminée pour 150 mg/L de CTMAB à pH 11, sans agitation, pour un débit de gaz de 150 mL/min. Les résultats prometteurs obtenus avec différents mélanges d'olivine enrichie en chromite permettent de concevoir un procédé de flottation à plusieurs étages, à partir de minerais à faible teneur en chromite.

La séparation est cependant affectée par l'existence de particules mixtes de chromite-silicate dans l'olivine.

L'expérience montre qu'il est également possible d'extraire la chromite par séparation magnétique. En effet, la susceptibilité magnétique des particules révèle que la chromite est paramagnétique, ce qui provoque l'apparition d'un champ magnétique faible dans le matériau soumis à une excitation. Les séparateurs magnétiques à haute intensité en voie sèche (HIRMS) et en voie humide (WHIMS) sont principalement considérés dans les procédés industriels mis au point pour le traitement de la chromite. Ils peuvent également être couplés à des opérations de séparation gravimétrique et de flottation qui dépendent de la taille des particules.

En raison d'un rendement de carbonatation limité (40 %), la séparation gravimétrique par sédimentation est ensuite envisagée pour récupérer les particules d'olivine résiduelle contenues dans les produits de la réaction. Les résultats de la séparation des solides obtenus par carbonatation de l'olivine GL30 montrent que la fraction de fines particules (< 100 µm) est principalement constituée des produits de la réaction, avec un taux de carbonatation de 96,5 %. En revanche, les particules dont la taille est supérieure à celle des produits de la carbonatation présentent un taux de carbonatation de 2,5 %. Cette fraction est principalement constituée d'olivine n'ayant pas réagi. D'après ces résultats, l'olivine GL30 est prometteuse pour la carbonatation. Bien que la taille des particules limite le rendement de la réaction, l'olivine GL30 est optimale pour la séparation des produits de la réaction tout en limitant les coûts de broyage.

Industriellement, la séparation gravimétrique de l'olivine résiduelle peut être envisagée avec des séparateurs multi-gravité, des tables à secousses, des concentrateurs à spirales ou des hydrocyclones largement développés. L'olivine résiduelle extraite peut ainsi être recyclée dans le procédé de carbonatation.

La séparation granulométrique des produits par tamisage montre qu'il est possible de concentrer les carbonates de métaux dans la fraction de particules de taille inférieure à 40 µm. La fraction de particules de taille comprise entre 40 et 106 µm contient en revanche davantage de silice. De même que pour l'extraction de l'olivine résiduelle, différents procédés industriels de classification et de concentration gravimétriques peuvent être utilisés. Par ailleurs, la séparation électrostatique qui se base sur la différence de charge entre les particules pourrait être envisagée pour le traitement des carbonates et de la silice. Cependant, cette approche nécessite une étude approfondie.

La coprécipitation de carbonates mixtes liée à la présence de fer et de nickel inclus dans la matrice de magnésium compromet la purification et la valorisation optimale des produits de la carbonatation. Un prétraitement de l'olivine est alors envisagé pour la lixiviation du nickel en solution ammoniacale. Les essais sont conduits à 70 °C, avec l'ajout de 100 mL de solution de bicarbonate d'ammonium (NH_4HCO_3 , 6M) pour 5 g de solide. Contrairement à l'olivine GL10 et GL30, les résultats des analyses de la phase liquide montrent que plus de 80 wt. % du nickel contenu dans l'olivine broyée GL30M est dissout, tandis que le taux de dissolution des autres éléments est inférieur à 2 %. Le broyage du minerai pourrait alors favoriser la libération des mailles et l'activation de la surface des particules, bien que l'opération entraîne des coûts énergétiques plus élevés.

6.2 Voie alternative de carbonatation indirecte de l'olivine

Pour l'augmentation du rendement de la carbonatation et l'obtention de produits de pureté satisfaisante, la carbonatation indirecte se révèle être une alternative intéressante qui consiste en la dissolution préliminaire de l'olivine et la précipitation sélective des espèces avec un contrôle du pH de la solution. Cette approche est étudiée dans le cadre d'une collaboration avec ArcelorMittal, par le centre de transfert Progepi et le LRGP (Cloteaux et al., 2016), qui suppose que la chromite contenue dans l'olivine est séparée par flottation en amont du procédé de carbonatation.

Plusieurs essais préliminaires de dissolution de l'olivine GL30 par attaque acide sont conduits dans une solution d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique, au cours desquels le facteur stœchiométrique (acide/silicate), la température, la concentration en acide et la durée de l'attaque sont étudiés. Après la réaction, les fractions de solide résiduel sont observées au microscope électronique à balayage couplé aux analyses EDX, l'objectif étant de récupérer exclusivement de la silice dans cette phase solide.

Pour les tests conduits en présence de 1 g d'olivine GL30 et 30 mL de solution de H_2SO_4 5M à 100°C, les résultats montrent que la teneur en silice dans le résidu solide atteint 98 % tandis que les concentrations en magnésium et en fer sont inférieures à 1 wt. % (Figures 6-1 à 6-3). D'après les expériences réalisées, l'attaque avec HCl ne permet pas de séparer correctement la silice des carbonates de métaux. Avec 1 g d'olivine pour 30 mL de solution de HCl 5 M, la teneur en silice dans le résidu est au maximum de 85 % tandis que les concentrations en magnésium et en fer sont respectivement de 20 % et 2,7 % (Figures 6-1 à 6-3).

Il apparaît donc préférable d'opérer avec une solution concentrée en acide sulfurique (par exemple 35 at. %), ce qui permet d'atteindre des températures d'au moins 100 °C à pression atmosphérique. Ces conditions opératoires sont en accord avec celles préconisées dans un brevet norvégien qui montre que la quasi totalité du silicate peut être dissoute en trois heures environ (Antonsen, 2008). En revanche dans les essais préliminaires menés au LRGP, une partie de la silice vraisemblablement à l'état colloïdal est difficile à séparer du liquide. Depuis le début de l'année 2017, l'étude de la dissolution de l'olivine fait l'objet de travaux approfondis entrepris au LRGP (Gérardin, 2017) et à l'ICSM.

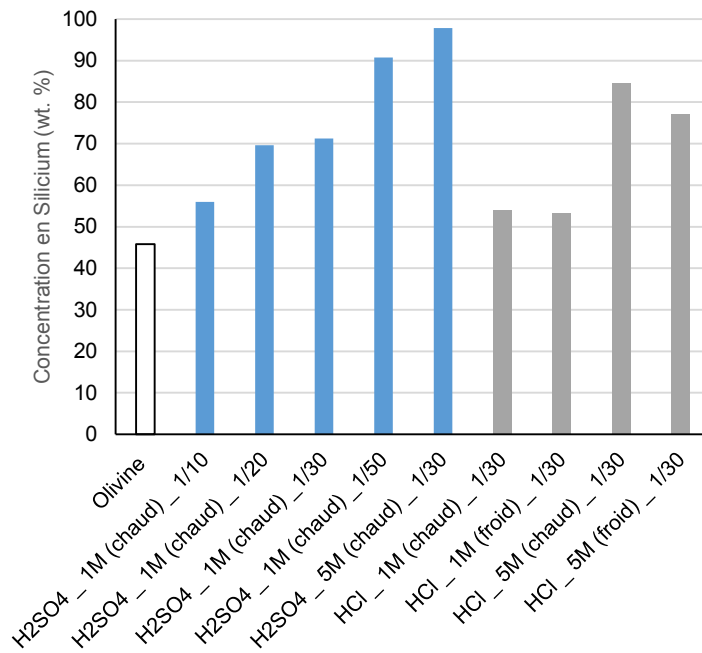


Figure 6-1. Teneur en silicium du résidu solide après attaque acide de l'olivine GL30 pour différentes charges en solide (Notation : X/Y signifie X g d'olivine dans Y mL de solution acide)

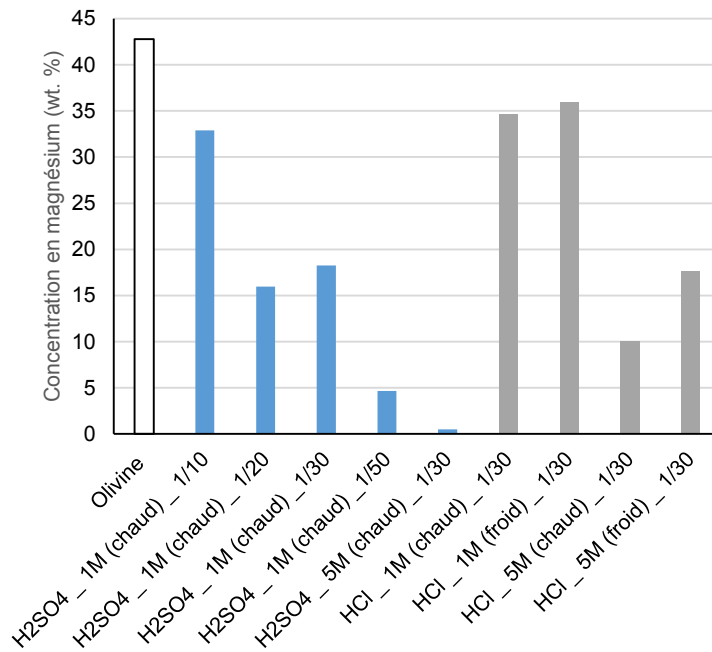


Figure 6-2. Teneur en magnésium du résidu solide après attaque acide de l'olivine GL30 pour différentes charges en solide (Notation : X/Y signifie X g d'olivine dans Y mL de solution acide)

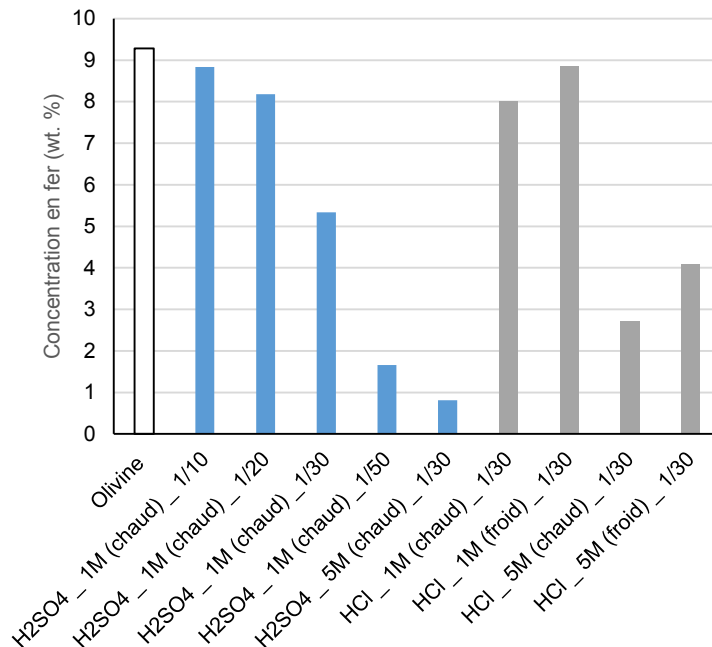


Figure 6-3. Teneur en fer du résidu solide après attaque acide de l'olivine GL30 pour différentes charges en solide (Notation : X/Y signifie X g d'olivine dans Y mL de solution acide)

Après la dissolution de l'olivine et la précipitation de la silice, la carbonatation successive des ions Fe^{2+} et Mg^{2+} peut être réalisée avec un contrôle du pH. En revanche, cette méthode n'est pas envisageable pour la séparation du nickel et du magnésium qui précipitent à des niveaux de pH très proches. En effet, la carbonatation du nickel commence à pH 6 tandis que la carbonatation du magnésium est atteinte pour cette même valeur de pH. Par conséquent, il est nécessaire d'éliminer le nickel en amont de la carbonatation pour une valorisation optimale de chaque métal. Une résine échangeuse d'ions sélective est envisagée pour la récupération du nickel à pH 4, avant la précipitation sélective des ions Fe^{2+} et Mg^{2+} .

Par ailleurs, la carbonatation des espèces en solution après la dissolution de l'olivine nécessite une augmentation du pH. D'importantes quantités de base sont requises : par exemple, pour revenir à un pH neutre, il est nécessaire d'ajouter 2 moles de NaOH pour 1 mole de H_2SO_4 , soit 0,8 t de NaOH par tonne de H_2SO_4 . Sachant que le coût de la soude est relativement élevé par rapport à celui de l'acide, le choix de la base est important. Différentes bases sont alors envisagées : NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaO. La chaux (CaO) est plus abordable et présente l'avantage d'être disponible à faible coût dans certains laitiers. Une composition typique d'un laitier de Florange fournie par ArcelorMittal est donnée dans le Tableau 6-1.

Elements	Concentration (wt. %)
Fe	20,49
MnO	3,05
CaO	52,55
Al₂O₃	1,25
P₂O₅	1,7
MgO	4,6
SiO₂	11,1
V₂O₅	0,36
Cr₂O₃	0,30
TiO₂	0,94
MoO₃	0,0014
S	0,057
Autres	3.6

Tableau 6-1. Composition d'un laitier ciblé de Florange (ArcelorMittal)

Les procédés imaginés diffèrent suivant le choix de l'acide et de la base (Tableau 6-2) (Cloteaux et al., 2016). Dans les procédés 1 et 2, le fer(II) est oxydé en fer (III) par du chlorate de sodium (NaClO₃) après l'étape de dissolution de l'olivine. Le fer est ensuite précipité à la soude ou avec Ca(OH)₂ sous forme d'hydroxyde. Une alternative est envisagée pour transformer le fer en natrojarosite (NaFe₃(OH)₆(SO₄)₂) sous l'action du sulfate de sodium (Na₂SO₄) (Dutrizac, 1999). Dans les procédés 3 et 4, le fer est carbonaté à pH 5 suivi de la carbonatation du magnésium à pH 6.

	Lixiviation acide	Base pour neutralisation
Procédé 1	H ₂ SO ₄	NaOH
Procédé 2	H ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂
Procédé 3	H ₂ SO ₄	Laitiers
Procédé 4	HCl	Laitiers

Tableau 6-2. Procédés de carbonatation indirecte de l'olivine envisagés pour la valorisation des produits

Un rapport confidentiel établi par Progepi détaille chacun des procédés (Cloteaux et al., 2016). Les principaux avantages et inconvénients sont synthétisés dans le Tableau 6-3. D'après les études préliminaires basées sur une estimation du coût des réactifs et du gain lié à la vente des produits, seuls les procédés 3 et 4 sont économiquement viables. L'avantage important du procédé 4 (à l'acide chlorhydrique) par rapport au procédé 3 (à l'acide sulfurique) est l'absence de formation de sulfate de calcium. Malgré un rendement de l'attaque avec HCl plus faible que pour H₂SO₄, le procédé 4 devrait alors permettre d'obtenir des produits d'une plus grande pureté et donc avec une valeur ajoutée supérieure.

	Procédé 1	Procédé 2	Procédé 3	Procédé 4
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Un coût de l'acide faible - Une séparation efficace du nickel qui est ensuite valorisable - L'obtention de produits de pureté satisfaisante pour la valorisation - Un rejet final de pH neutre et exempt de métaux lourds 	<ul style="list-style-type: none"> - Un coût de l'acide faible - Une séparation efficace du nickel qui est ensuite valorisable - La carbonatation du magnésium et du calcium - L'obtention de produits de pureté satisfaisante pour la valorisation - Un rejet final de pH neutre et exempt de métaux lourds 	<ul style="list-style-type: none"> - Un coût de l'acide faible - Une séparation efficace du nickel qui est ensuite valorisable - La carbonatation du magnésium, du calcium et du fer - La réutilisation d'un laitier de faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> - Une séparation efficace du nickel qui est ensuite valorisable - La carbonatation du magnésium, du calcium et du fer - La réutilisation d'un laitier de faible coût - Des produits de carbonatation exempts de CaSO₄
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> - La quantité de soude importante à ajouter pour remonter le pH - La formation d'hydroxyde de fer difficile à filtrer et peu valorisable / La formation de natrojarosite peu valorisable 	<ul style="list-style-type: none"> - Le coût de la base pour remonter le pH reste important - La formation d'hydroxyde de fer et de sulfate de calcium difficile à filtrer et peu valorisable / La formation de natrojarosite mélangé à du sulfate de calcium peu valorisable - Le risque d'inertage des particules de chaux par la formation de CaSO₄ - L'obtention d'un mélange de solides MgCO₃/CaCO₃/CaSO₄ difficile à valoriser 	<ul style="list-style-type: none"> - La formation d'un mélange FeCO₃/CaSO₄/co-produits peu valorisable - L'obtention d'un mélange de solides MgCO₃/CaCO₃/CaSO₄ / co-produits difficile à valoriser - La présence de co-produits de CaO dans le laitier 	<ul style="list-style-type: none"> - La présence de co-produits de CaO dans le laitier - Un rendement de l'attaque acide moins élevé

Tableau 6-3. Avantages et inconvénients des procédés de carbonatation indirecte de l'olivine envisagés pour la valorisation des produits

ANNEXES

ANNEXES

A.1. CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA CARBONATATION DIRECTE DE L'OLIVINE EN VOIE AQUEUSE.....	221
<i>A.1.1 Influence des ultrasons sur la distribution de taille des produits</i>	221
<i>A.1.2 Observation des produits par microscope optique</i>	222
A.2 PROCÉDES DE SEPARATION DES PARTICULES SOLIDES	223
<i>A.2.1 Classification gravimétrique</i>	223
A.2.1.1 Systèmes hydrauliques	223
A.2.1.2 Sélecteurs pneumatiques statiques.....	224
A.2.1.3 Classification centrifuge	225
<i>A.2.2 Concentration gravimétrique</i>	226
A.2.2.1 Concentrateurs à contrainte unidirectionnelle	226
A.2.2.2 Concentrateurs à contrainte discontinue	226
A.2.2.3 Concentrateurs à contrainte orbitale	227
A.2.2.4 Concentrateurs par centrifugation	229
<i>A.2.3 Séparation électrostatique</i>	233
<i>A.2.4 Séparation magnétique</i>	235
A.2.4.1 Séparateurs à tambour de faible intensité	235
A.2.4.2 Séparateurs à haute intensité.....	236
A.2.4.3 Séparateurs à haut gradient à pulsations verticales.....	238
A.3 SEPARATION DES PARTICULES DE CHROMITE PAR FLOTTATION.....	239
<i>A.3.1 Conception de la colonne de flottation</i>	239
<i>A.3.2 Tests de flottation avec le minerai de chromite</i>	246
<i>A.3.3 Tests de flottation des produits de la carbonatation enrichis en chromite additionnelle</i> ..	247
<i>A.3.4 Tests de flottation avec la serpentine</i>	248

LISTE DES FIGURES

FIGURE A1-1. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPE OPTIQUE A : OLIVINE RESIDUELLE (GROSSISSEMENT X 40) ; B : PRODUITS DE LA REACTION (GROSSISSEMENT X 80).....	222
FIGURE A2-1. CLASSIFICATEUR MECANIQUE A VIS SUBMERGEE (TYPE S) (BLAZY ET JOUSSEMET, 2011A)	223
FIGURE A2-2. CLASSIFICATEUR A INJECTION D'EAU CLAIRE AU TRAVERS D'UN FAISCEAU DE TUBES PLACE AU-DESSUS DE LA ZONE DE SEDIMENTATION (GOSSELIN ET AL., 1999).....	224
FIGURE A2-3. HYDROCYCLONE (ÖZGEN ET YILDIZ, 2010)	225
FIGURE A2-4. TABLE A SECOURSSES (BLAZY ET JOUSSEMET, 2005B).....	227
FIGURE A2-5. SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU SEPARATEUR BARTLES-MOZLEY (BURT ET OTTLEY, 1974). A GAUCHE, PHASE DE COLLECTE ; A DROITE, PHASE DE NETTOYAGE	228
FIGURE A2-6. CONCENTRATEUR CROSSBELT-BARTLES XB (BLAZY ET JOUSSEMET, 2005B) A GAUCHE, BANDE VUE DU DESSUS ; A DROITE, VUE DE PROFIL	229
FIGURE A2-7. CONCENTRATEUR A SPIRALES (GREWAL, 2010)	230
FIGURE A2-8. SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU SEPARATEUR MULTI-GRAVITE MOZLEY (TRAORE, 1994).....	231
FIGURE A2-9. CONCENTRATEUR MULTI-GRAVITE FALCON (BLAZY ET JOUSSEMET, 20052).....	232

FIGURE A2-10. CONCENTRATEUR MULTI-GRAVITE KNELSON (BLAZY ET JOUSSEMET, 2005 ²)	232
FIGURE A2-11. CONCENTRATEUR MULTI-GRAVITE KELSEY (BLAZY ET JOUSSEMET, 2005 ²)	233
FIGURE A2-12. SEPARATEUR ELECTROSTATIQUE A ROULEAUX (TILMATINE ET AL., 2009).....	233
FIGURE A2-13. SEPARATEUR ELECTROSTATIQUE A ELECTRODE PLATE (TILMATINE ET AL., 2009)...	234
FIGURE A2-14. SEPARATEUR TRIBO-ELECTROSTATIQUE (TILMATINE ET AL., 2009)	234
FIGURE A2-15. SEPARATEUR MAGNETIQUE A TAMBOUR DE FAIBLE INTENSITE LIMS (DOBBINS ET AL., 2009).....	236
FIGURE A2-16. SEPARATEUR MAGNETIQUE A ROULEAU DE TERRES RARES RER (HE) (DOBBINS ET AL., 2009).....	237
FIGURE A2-17. SEPARATEUR MAGNETIQUE A ROULEAUX INDUITS HIRMS (DOBBINS ET AL., 2009)	237
FIGURE A2-18. SEPARATEUR TYPE JONES 317 DOUBLE ROTOR (KHD HUMBOLDT WEDAG) (GILLET, 2003).....	238
FIGURE A2-19. SEPARATEUR MAGNETIQUE A HAUTE INTENSITE A PULSATIONS VERTICALES SLON VPHGMS (ZENG ET XIONG, 2003)	239
FIGURE A3-1. COLONNE DE FLOTTATION.....	240
FIGURE A3-2. BOUCHON DE LA COLONNE DE FLOTTATION AVEC DISQUE FRITTE	241
FIGURE A3-3. SYSTEME D'AGITATION	242
FIGURE A3-4. BOUCHON DE LA COLONNE DE FLOTTATION AVEC SYSTEME D'AGITATION	243
FIGURE A3-5. BOUCHON DE LA COLONNE DE FLOTTATION AVEC SYSTEME D'AGITATION ET ANNEAU FRITTE	244
FIGURE A3-6. HELICE A QUATRE PALES INCLINEES POUR AGITATION MECANIQUE	245
FIGURE A3-7. FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEE POUR CHAQUE INTERVALLE DE TEMPS T = 5 MIN, POUR LA FLOTTATION DE CHROMITE.....	246
FIGURE A3-8. MASSE CUMULEE DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEE EN FONCTION DU TEMPS, POUR LA FLOTTATION DE CHROMITE	246
FIGURE A3-9. CARTOGRAPHIE DU CHROME PAR ANALYSE EDX, DU MELANGE 50 WT. % PRODUITS DE LA CARBONATATION – 50 WT. % CHROMITE ADDITIONNELLE	247
FIGURE A3-10. OBSERVATIONS MEB DES PARTICULES COLLECTEES EN FONCTION DU TEMPS, POUR LA FLOTTATION DU MELANGE 50 WT. % PRODUITS DE LA CARBONATATION – 50 WT. % CHROMITE ADDITIONNELLE ; A : 10 MIN, B : 30 MIN, C : 60 MIN, D : COLONNE.....	247
FIGURE A3-11. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES EN DEBUT ET FIN D'EXPERIENCE, POUR LA FLOTTATION DU MELANGE 50 WT. % PRODUITS DE LA CARBONATATION – 50 WT. % CHROMITE ADDITIONNELLE.....	248
FIGURE A3-12. DISTRIBUTION DE TAILLE DES PARTICULES D'OLIVINE ET DE SERPENTINE	249
FIGURE A3-13. INFLUENCE DU MINERAI SUR LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	250
FIGURE A3-14. INFLUENCE DU MINERAI SUR LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DU TEMPS	250
FIGURE A3-15. INFLUENCE DU MINERAI SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DU TEMPS.....	251
FIGURE A3-16. INFLUENCE DU MINERAI SUR LES PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES PAR FLOTTATION EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES.....	251
FIGURE A3-17. INFLUENCE DU MINERAI SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES COLLECTEES	252
FIGURE A3-18. INFLUENCE DU MINERAI SUR LE FACTEUR D'ENRICHISSEMENT EN CHROMITE EN FONCTION DE LA FRACTION DE PARTICULES DE CHROMITE COLLECTEES	252

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU A1-1. INFLUENCE DES ULTRASONS SUR LA TAILLE DES PRODUITS DE LA CARBONATATION	221
TABLEAU A3-1. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA SERPENTINE PAR ANALYSE DRX	249
TABLEAU A3-2. COMPOSITION CHIMIQUE DE LA SERPENTINE PAR ANALYSES ED.....	249

ANNEXES

A.1. Caractérisation des produits de la carbonatation directe de l'olivine en voie aqueuse

A.1.1 Influence des ultrasons sur la distribution de taille des produits

Le traitement des produits de la réaction est envisagé par ultrasons, dans le but d'évaluer leur influence sur la distribution de taille des particules (Tableau A1-1). Pour cela, 1 g de solide humidifié avec l'ajout d'eau déionisée est alors prélevé et soumis aux ultrasons pendant 5 min.

Les résultats révèlent que les produits de la carbonatation peuvent être présents sous forme d'agglomérats dont la taille varie en fonction des conditions opératoires de la réaction. L'agglomération peut également être liée à l'étape de séchage des produits dans une étuve à 110 °C après la carbonatation. Sans ultrason, la taille médiane des particules $d(0,5)$ varie de 10 à 40 μm tandis que le diamètre $d(0,9)$ peut atteindre 500 μm . Après un traitement par ultrasons, la taille maximale des particules est d'environ 30 μm et $d(0,5)$ est de l'ordre de 5 à 7,5 μm . Les résultats montrent donc que les ultrasons permettent de casser les agglomérats.

Diamètre (μm)	Conditions standard de réaction	Sans NaHCO_3 (*)	NaHCO_3 0,16M (*)	30 min (*)	250°C (*)	Titre massique 12.5 % (*)	Olivine Cives (*)	
$d(0,1)$	Sans Ultrason	4,2	3	2,2	3,1	3,5	2,3	2,5
	Ultrasons	1,8	1,7	1,3	1,4	1,7	1,3	1,6
$d(0,5)$	Sans Ultrason	12,0	27,8	19	23,5	39,9	20,6	10,6
	Ultrasons	7,55	6,11	5,4	5,4	7,1	5,1	6,9
$d(0,9)$	Sans Ultrason	190,4	468,6	344,9	496,1	535,9	526,2	151,3
	Ultrasons	18,8	24,9	19,6	20,1	27,5	22,5	14,4
$D[3,2]$	Sans Ultrason	6,5	7,6	6	6,7	8,09	6,1	5
	Ultrasons	4,1	3,7	3,1	3,2	3,6	3,0	3,5
$D[4,3]$	Sans Ultrason	63,6	147	107,1	148,7	157,1	147,1	48,6
	Ultrasons	10,5	10,8	9	13,7	12,1	12,1	14,4

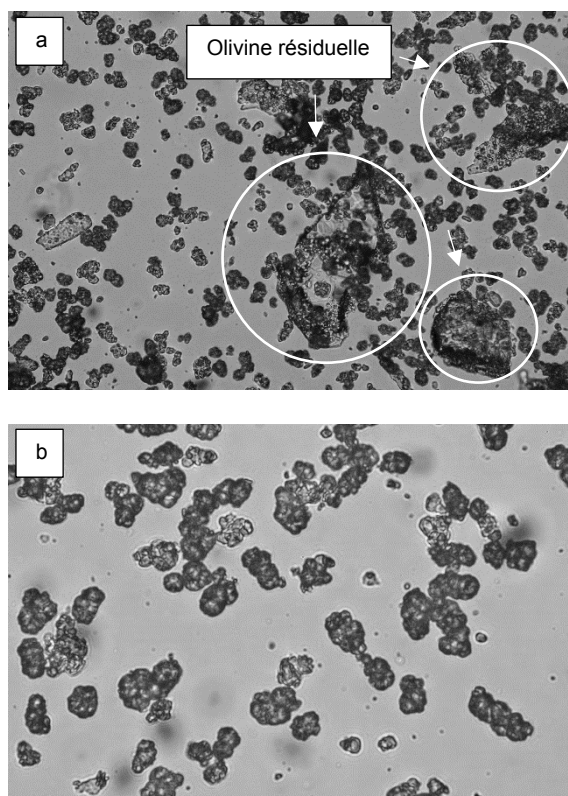
* Condition opératoire de réaction qui diffère des paramètres standard de carbonatation

Tableau A1-1. Influence des ultrasons sur la taille des produits de la carbonatation

D'après ces observations, les analyses de distribution de taille des produits présentées dans le chapitre 3, partie 3.3.2 sont conduites après le traitement des particules par ultrasons.

A.1.2 Observation des produits par microscope optique

L'observation des particules obtenues par carbonatation révèle la présence d'olivine résiduelle dont la taille moyenne est supérieure à celle des produits de la réaction (Figure A1-1). Les particules d'olivine n'ayant pas réagi peuvent être recouvertes d'une couche de passivation de silice et présentent des carbonates formés en surface.



*Figure A1-1. Observations par microscope optique
a : Olivine résiduelle (grossissement x 40) ; b : Produits de la réaction (grossissement x 80)*

A.2 Procédés de séparation des particules solides

A.2.1 Classification gravimétrique

A.2.1.1 Systèmes hydrauliques

➤ A simple sédimentation

Les classificateurs hydrauliques à simple sédimentation sont le plus souvent employés après une étape de broyage, pour l'élimination de fractions fines ou trop grenues. Les dispositifs mécaniques permettent d'agiter continuellement des particules en suspension dans une cuve inclinée, qui peut être divisée selon sa position dans l'espace pour favoriser la séparation granulométrique des particules. Les particules dont la vitesse de chute est supérieure sédimentent plus rapidement et sont raclées par un dispositif mécanique à vis ou à râteau. Les systèmes à râteau sont utilisés pour des tailles de particules de l'ordre de 75 à 600 μm . La vis submergée de type S permet de traiter les particules dont la distribution de taille est comprise entre 45 et 300 μm (Figure A2-1). La concentration en solide pour ces dispositifs ne doit généralement pas excéder 30 wt. %.

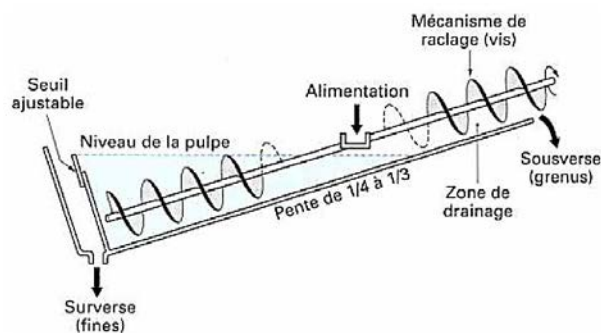


Figure A2-1. Classificateur mécanique à vis submergée (type S) (Blazy et Joussemet, 2011a)

Des classificateurs non mécaniques basés sur le principe de la sédimentation existent comme les cônes Prior, les couloirs de classement (Floatex), les cônes déschlammeur (Linatex) ou les classificateurs Autospec, qui permettent de traiter des particules à partir de 80 μm (Houot et Joussemet, 1996).

➤ Par élutriation avec injection d'eau claire

Les classificateurs à injection d'eau claire sont constitués d'une partie inférieure de forme conique et d'une partie supérieure de forme cylindrique. La séparation des particules est réalisée par élutriation, dans un flux d'eau vertical ascendant laminaire qui transporte les fines particules vers la surverse tandis que les grenues sédimentent vers la sousverse. Les pulpes qui alimentent les classificateurs peuvent contenir entre 35 et 65 wt. % de solides. Le cône Larox-Hukky est envisagé pour traiter des mélanges dont 40 à 60 % des particules sont inférieures à 75 μm . L'eau et les particules à séparer peuvent également être alimentées tangentiellement dans un classificateur Whirlsizer, animé de mouvements circulaires ascendants et descendants, pour traiter des coupes de 75 à 840 μm (Houot et Joussemet, 1996). D'autres systèmes (Unisizer, Hydrosizer) sont développés et comprennent un faisceau de tubes

placé au-dessus de la zone de sédimentation. Ils assurent l'injection d'un flux d'eau ascendant qui crée une zone de fluidisation ne pouvant pas être traversée par les plus fines particules (Figure A2-2). L'intégration de sorties multiples et le contrôle du débit de la sousverse par une mesure de la densité du lit fluidisé, permettent de traiter des sables pour une classification granulométrique, ou par exemple de séparer les fines particules de charbon des schistes et de la pyrite avec un soutirage possible à 100 μm (Gosselin et al., 1999).

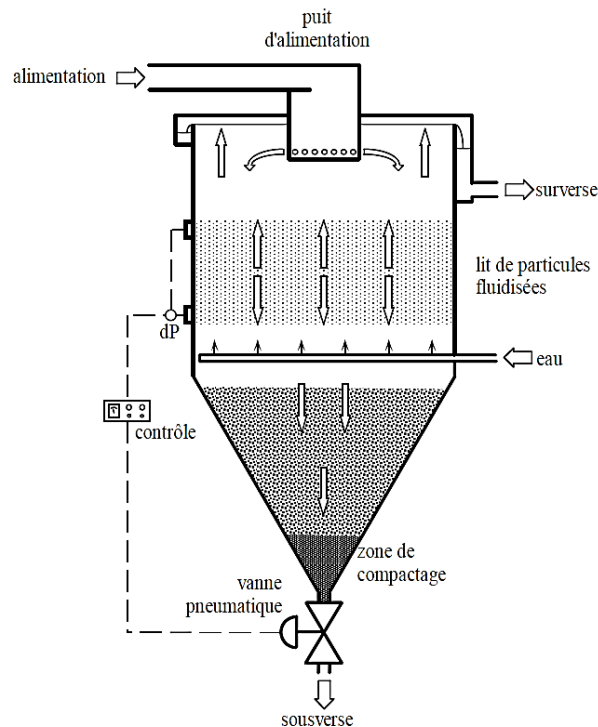


Figure A2-2. Classificateur à injection d'eau claire au travers d'un faisceau de tubes placé au-dessus de la zone de sédimentation (Gosselin et al., 1999)

A.2.1.2 Sélecteurs pneumatiques statiques

La classification pneumatique des particules dispersées dans un milieu gazeux permet de traiter des fines particules de taille inférieure à 100 μm (Blazy et Jdid, 2010). Deux types de sélecteurs existent : les chambres de sélection statiques qui utilisent un courant gazeux horizontal ou vertical, avec ou sans chicanes, et les appareils à force centrifuge de type cyclone.

Les procédés statiques développés doivent assurer une qualité de la dispersion des particules dans le volume gazeux, suffisamment intense pour casser les agrégats sans étape de broyage. Dans les appareils industriels à courant gazeux horizontal, de brusques changements de direction sont imposés afin que les particules sédimentent par inertie. Cependant, le traitement des particules de l'ordre de 20 μm reste moins précis même pour des courants gazeux dont la concentration en solide est faible, de l'ordre de quelques g/m^3 . Les sélecteurs à courant gazeux vertical sont composés de chambres munies de plusieurs canaux de sélection verticaux en forme de zigzag, ce qui permet une sélection plus précise des particules en fonction de leur granulométrie.

Selon le constructeur, les classificateurs gravitationnels sont adaptés pour des coupures comprises entre 75 μm et 1,65 mm. Les classificateurs centrifuges permettent de traiter des particules plus fines, comprises entre 20 et 100 μm .

A.2.1.3 Classification centrifuge

➤ Cyclones et hydrocyclones

Pour la séparation efficace des fines particules inférieures à 100 μm , les systèmes intègrent une force centrifuge (Blazy et Joussemet, 2011b ; Cilliers, 2000 ; Svarovsky, 2001). Les classificateurs centrifuges les plus communs correspondent aux cyclones (et hydrocyclones), de forme cylindro-conique, dans lesquels les particules et l'air (l'eau pour les hydrocyclones) sont introduits tangentiuellement dans la chambre cylindrique (Figure A2-3). Le flux résultant de la force centrifuge peut être schématisé par une spirale descendante externe, complétée par une spirale ascendante interne. La spirale externe dirige les particules les plus grosses vers la sousverse, alors que la deuxième spirale permet l'évacuation des fines vers la surverse. Des études détaillées ont contribué à une meilleure connaissance de la répartition des vitesses des particules à l'intérieur d'un cyclone (Hsieh et Rajamani, 1988 ; Monredon et al., 1992 ; Milin et al., 1992 ; Schubert, 2010 ; Dueck et al., 2014). Les approches théoriques permettent de modéliser les différentes conditions de fonctionnement. Les principaux paramètres influants sur la sélectivité sont la densité de la pulpe, le débit et la pression de l'alimentation, le diamètre du diaphragme de la surverse et de la sousverse, la taille et la forme des particules (Kashiwaya et al., 2012). L'étude de la variation de ces paramètres a montré qu'un angle de cône réduit, diminue la taille de coupure. D'autres systèmes pneumatiques à classification centrifuge inspirés des cyclones sont conçus avec des pièces mobiles telles que des ventilateurs, des plateaux de dispersion et des rotors verticaux ou horizontaux. Cependant les modèles théoriques décrivant leur fonctionnement sont souvent incomplets en raison de la complexité de conception. De nombreux types d'hydrocyclones existent et intègrent un double vortex à la base de la partie conique (sousverse) pour l'élimination de fines particules résiduelles. Le cyclosizer constitué de cinq hydrocyclones en série est l'appareil le plus utilisé pour séparer les fractions granulométriques de diamètre inférieur à 40 μm (Krisantus et al, 2009).

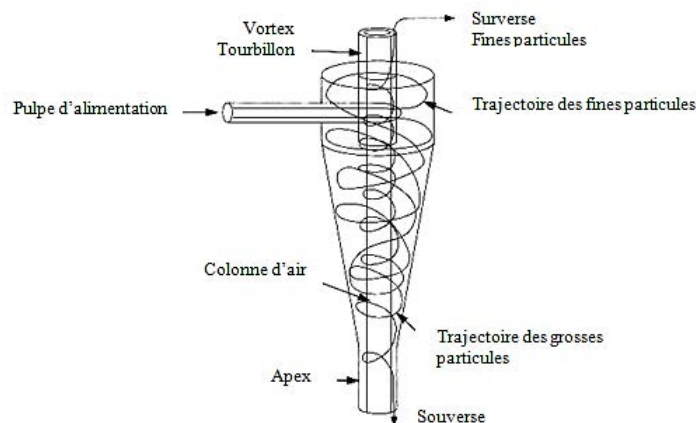


Figure A2-3. Hydrocyclone (Özgen et Yildiz, 2010)

➤ Centrifugeuses

Dans les centrifugeuses, l'action de la force centrifuge est augmentée par l'accélération pour traiter les particules inférieures à 20 μm . Les systèmes de filtration permettent de réaliser des coupures de l'ordre de 5 μm alors que les systèmes de décantation peuvent séparer des particules de 0,5 μm pour l'obtention de liquides clarifiés. Ces techniques de séparation nécessitent au préalable une étape de classification (par cyclone) qui doit permettre l'élimination des particules supérieures à 20 μm . La centrifugeuse QX de Alfa Laval Separation AB est utilisée pour le traitement des kaolins ou de la calcite (Wang et al., 1997). Elle est constituée de 65 disques et permet d'atteindre des accélérations de l'ordre de 3 000 à 6 000 g.

A.2.2 Concentration gravimétrique

A.2.2.1 Concentrateurs à contrainte unidirectionnelle

La bande sans fin au mouvement unidirectionnel est conçue en caoutchouc et est munie de dents dissymétriques sur sa partie extérieure. L'inclinaison de la bande et son mouvement inverse de celui de la pulpe permet une pré-concentration de la fraction de particules. Elle est notamment utilisée pour l'extraction d'or issu de tambours Johnson ou pour le traitement de pré-concentrés diamantifères. Pour les modèles industriels, la longueur et la largeur de la bande sont respectivement de l'ordre de 3 m et 1,5 m. L'inclinaison de la pente varie de 3 à 12° pour une vitesse d'avancement d'environ 0,3 m/min.

Le tambour Johnson est utilisé depuis plus de 75 ans dans les mines d'or d'Afrique du Sud. Il est équipé d'un revêtement intérieur en caoutchouc muni de dents (riffles) de façon analogue à la bande sans fin afin de piéger les particules. Les dimensions des modèles industriels, alimentés par une pulpe très concentrée, sont de l'ordre de 3,6 m de long et de 0,75 m de diamètre. Les tambours tournent à la vitesse de 0,1 à 0,3 tr/min avec un axe légèrement incliné, de l'ordre de 5°. Les fractions lourdes piégées dans les riffles sont recueillies dans une goulotte intérieure tandis que les particules moins denses suivent la pente du tambour au fil de l'eau.

A.2.2.2 Concentrateurs à contrainte discontinue

La table à secousses repose sur le principe d'un plateau d'inclinaison réglable (0 à 6°), soutenu par des supports flexibles et soumis à des secousses asymétriques longitudinales imposées par un mécanisme d'entraînement (Figure A2-4). La partie supérieure du plateau est équipée d'une série de riffles dont le type dépend de la phase de traitement. Les secousses ont un double rôle puisqu'elles permettent, d'une part la stratification, et d'autre part, la progression et l'évacuation des particules stratifiées entre les riffles. En sortie des riffles, l'effet de la nappe pelliculaire fluante et des secousses provoque un tri des particules par taille et par densité. Les différents paramètres à contrôler sont la pulpe d'alimentation, la pente du plateau, l'amplitude et la vitesse des secousses, et la consommation en eau de lavage. Les dimensions des tables industrielles, généralement rectangulaires (ou de forme trapézoïdale), sont respectivement de l'ordre de 4,5 à 5 m dans la longueur et de 1,8 à 2,5 m dans la largeur.

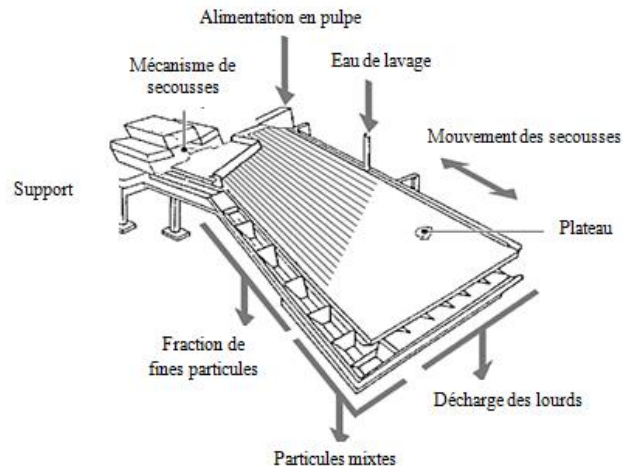


Figure A2-4. Table à secousses (Blazy et Joussemet, 2005b)

Les plateaux et la place du mécanisme diffèrent suivant le type de tables. Pour les plateaux rectangulaires à secousses, la table Wilfley présente un rifflage parallèle à la longueur et un mécanisme d'attaque agissant selon cette direction. La table Holman possède un rifflage diagonal avec un mécanisme d'attaque agissant toujours parallèlement aux rifflés et dont le mouvement avant est légèrement plus rapide que le retour. Un mécanisme de secousses excentrique est utilisé pour la table Wilfley tandis qu'un rouleau excentré couplé à un ressort de rappel est développé pour la table Deister Plat-O. La table Deister-Overstrom est composée d'un plateau à l'allure d'un parallélogramme, le rifflage est diagonal avec un mécanisme d'attaque agissant dans la direction des rifflés. La table KHD Humboldt-Wedag à commande hydraulique et contrôlée électroniquement a récemment été mise sur le marché. Le type de mouvement se compose d'un déplacement rapide vers l'avant, couplé avec un retour arrière soudain. Le retard est réglable, ce qui permet une séparation plus fine des particules (Wang et al., 2014a). Le traitement des fines particules de l'ordre de $40\ \mu\text{m}$, peut être réalisé en imposant une vibration électromagnétique au mouvement habituel d'une table Wilfley pour augmenter l'accélération de 10 à 18 g. Les plateaux modernes sont constitués d'une double plaque en aluminium à structure nid d'abeille reposant sur coussins d'air. Leur légèreté leur permet de supporter des accélérations supérieures à celles des plateaux traditionnels et d'accroître leur débit unitaire. Le concentrateur Duplex est constitué d'une table double basculante, soumise à des secousses et dont la pente peut atteindre 3° . Les deux plateaux sont alternativement en phase d'alimentation, avec la sédimentation des particules denses et la décharge des légères, puis redressés à 50° en phase de lavage. Ce type d'installations multi-plateaux permet l'augmentation du débit de particules traitées et la réduction de la surface au sol nécessaire.

A.2.2.3 Concentrateurs à contrainte orbitale

➤ Séparateurs Bartles-Mozley

Le séparateur Bartles-Mozley, dont la conception présente des similitudes par rapport au concentrateur duplex, introduit le couplage d'une table multi plateaux basculante dont les dimensions sont de l'ordre de $1,22 \times 1,53\ \text{m}$, et l'action d'une contrainte orbitale créée sur une surface par sa rotation contrôlée (Figure A2-5). Un moteur entraîné génère un poids excentrique qui tourne de 150 à 250 tr/min avec une amplitude de 4 à 10 mm et qui confère un mouvement orbital des plateaux (Blazy et Joussemet, 2005).

La pulpe dont la concentration en solide est de l'ordre de 20 wt. %, alimente les plateaux superposés et suspendus librement par deux câbles avec un angle d'inclinaison de 1 à 3°. Le mouvement orbital assure le maintien en suspension des particules plus légères tandis que les particules plus denses restent en contact avec les plateaux. Elles sont ensuite évacuées par basculement du séparateur en période de lavage après un temps de fonctionnement défini. Le système revient ensuite à sa position initiale pour poursuivre de nouveaux cycles. Pour augmenter la capacité de l'installation, elle est constituée de deux empilements de 20 plateaux en fibre de verre, de 2 mm d'épaisseur et espacés de 12 mm. La surface de séparation est de l'ordre de 75 m², ce qui permet d'atteindre une capacité de traitement de 2 à 4 t/h.

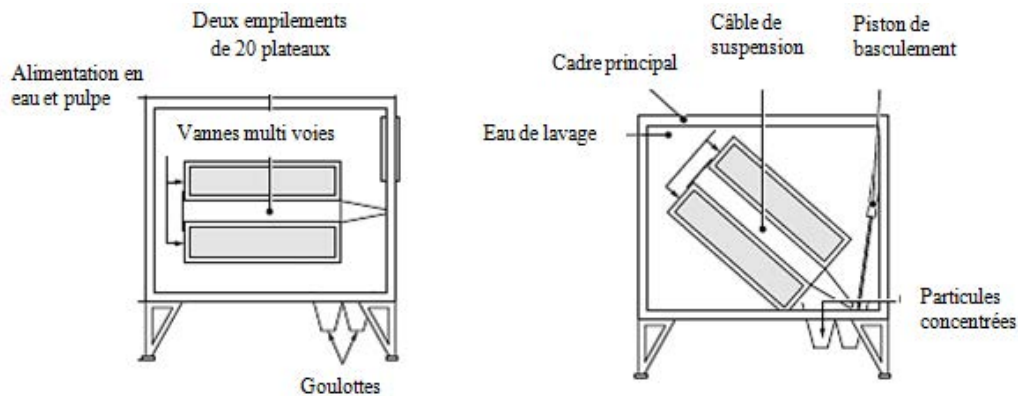


Figure A2-5. Schéma de fonctionnement du séparateur Bartles-Mozley (Burt et Ottley, 1974).
A gauche, phase de collecte ; A droite, phase de nettoyage

➤ Concentrateurs Crossbelt-Bartles XB

L'efficacité du concentrateur Crossbelt-Bartles XB est prouvée pour des particules de taille de 5 à 150 µm (Burt, 1975). Tout comme le séparateur Bartles-Mozley, il utilise le principe de la contrainte orbitale. Son fonctionnement à bande sans fin permet de travailler en continu et le débit, quatre fois inférieur à celui obtenu par le séparateur Bartles-Mozley, permet de délivrer des produits de meilleure sélectivité. La concentration en solide de la pulpe d'alimentation est de l'ordre de 15 à 20 wt. %. La bande qui reste parfaitement horizontale longitudinalement est soulevée par une crête pour produire une pente transversale qui entraîne les particules les moins denses vers les parois latérales du système, proche de la zone d'alimentation (Figure A2-6). Les particules les plus denses sont transportées par la bande vers la zone de lavage avant d'être collectées. La vitesse d'avancement est déterminée en fonction du temps de séjour optimal des particules dans la zone d'alimentation. Industriellement, la bande en PVC est généralement de l'ordre de 2,4 m de large et 2,8 m le long.

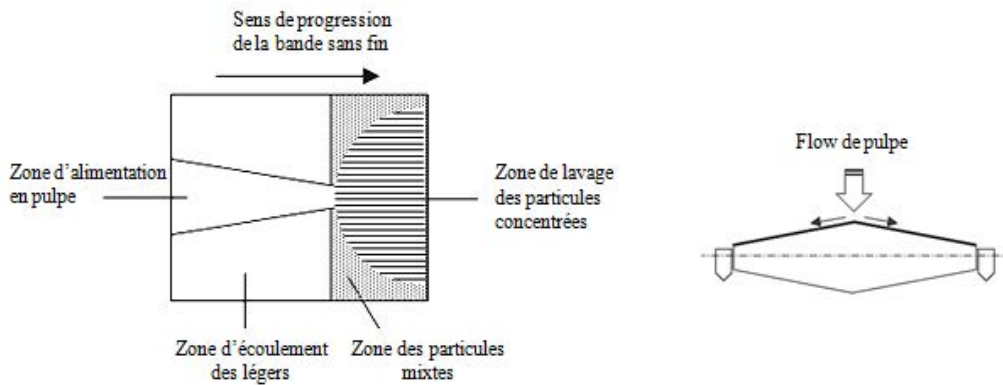


Figure A2-6. Concentrateur Crossbelt-Bartles XB (Blazy et Joussemet, 2005b)
A gauche, bande vue du dessus ; A droite, vue de profil

A.2.2.4 Concentrateurs par centrifugation

➤ Concentrateurs à spirales

Le principe des concentrateurs à spirales repose sur la circulation d'une pulpe dans un canal décrivant une hélice autour d'un axe vertical (Figure A2-7). L'effet de la sédimentation par gravité est combiné à la force centrifuge. Les particules les plus lourdes restent au voisinage de l'axe central qui correspond à la zone de plus faible vitesse. Les particules plus légères sont centrifugées dans la zone des fortes vitesses d'écoulement. L'ajout d'eau de lavage permet d'améliorer la séparation en éliminant les particules fines et légères piégées dans le lit des lourds. Les produits sont collectés en bas de la section transversale de la spirale. La largeur de la zone prélevée est contrôlée par des déflecteurs ajustables. De nombreuses études décrivent le principe des concentrateurs à spirales et évaluent l'influence des paramètres opératoires (Honaker et al., 2007 ; Holland-Batt, 1995 ; Holland-Batt, 2009). Les spirales sont confectionnées avec des pentes variables dont l'inclinaison affecte la densité de coupure. La modélisation permet l'optimisation du concentrateur à spirales pour la séparation de particules de chromite (Tripathy et Murthy, 2012). L'échantillon initial est composé de chromite, hématite, goethite, gibbsite, quartz, kaolinite. La distribution de taille des particules analysées est comprise entre 25 et 150 μm , avec 70 % de l'échantillon de taille inférieure à 75 μm .

Les spirales modernes sont fabriquées en fibres de verre et plastique, et peuvent être revêtues de caoutchouc. Les appareils sont groupés par ensemble allant jusqu'à 14 spirales, alimentées par le même distributeur. Il est possible de traiter jusqu'à 40 t/h par ensemble, et plusieurs modules peuvent être facilement juxtaposés. Le nombre de tours des spirales fait l'objet de controverse. Cependant, aussi bien pour les appareils traitant des fortes proportions de solides que ceux traitant des faibles proportions, un écoulement stable est atteint après deux tours. La récupération des lourds ne semble complète qu'au quatrième tour.

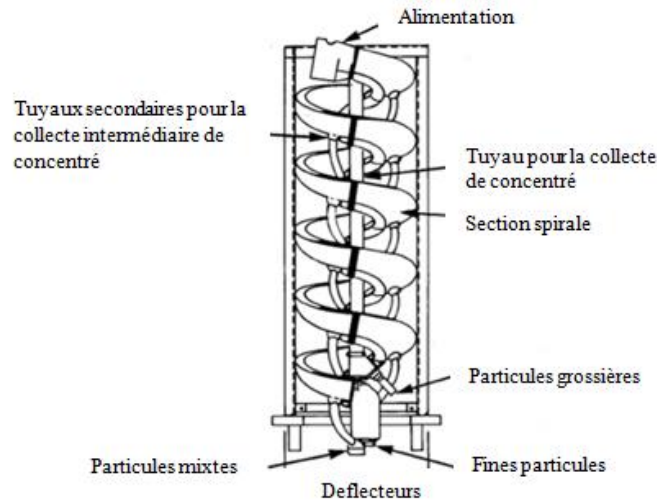


Figure A2-7. Concentrateur à spirales (Grewal, 2010)

➤ Séparateurs multi-gravité

Le séparateur multi-gravité se base sur les effets combinés de l'accélération centrifuge et des forces agissant sur une table à secousses conventionnelle pour concentrer les particules (Chan et al., 1991 ; Traore et al., 1995 ; Patil et al., 1999 ; Özbayoğlu et Atalay, 2000). Le séparateur multi-gravité Mozley permet la séparation de minéraux dont la différence entre les densités est raisonnable. Il est constitué d'un tambour ouvert, légèrement conique, tournant dans le sens des aiguilles d'une montre et agité sinusoidalement dans la direction axiale (Figure A2-8). La pulpe d'alimentation est introduite en continu à mi-chemin sur la surface interne du tambour par l'intermédiaire d'un anneau. L'eau de lavage est ajoutée de manière similaire par l'intermédiaire d'un anneau positionné près de l'extrémité ouverte du tambour. Les forces centrifuges élevées et l'effet de cisaillement engendré par les secousses permettent aux particules denses de migrer pour former une couche semi-solide contre la paroi du tambour. Les racloirs évacuent cette couche dense vers l'extrémité ouverte du tambour. Les particules moins denses sont entraînées par l'écoulement de l'eau de lavage vers l'arrière du tambour pour décharger les résidus. Les particules subissent une accélération pouvant atteindre 24g ce qui permet de centrifuger des particules 5 fois plus petites que celles récupérées par des appareils classiques (environ 5g), c'est-à-dire en théorie avec une taille de l'ordre de 1 μm . Industriellement, le réglage reste généralement compris entre 5 et 15g. Les paramètres influant sur l'efficacité de la séparation sont la vitesse du tambour variant de 100 à 300 tr/min, l'amplitude d'agitation comprise entre 10 et 25 mm, l'angle d'inclinaison de 0 à 9° (plus les éléments sont de faible densité, plus l'angle est réduit), la fréquence d'agitation de 4 à 6 cycles/s, la quantité de l'eau de lavage de 0 à 10 L/min, et la pulpe de 20 à 50 wt. % en masse de solide, ce qui correspond à une capacité de 1 à 5 t/h en pulpe (Traore, 1994).

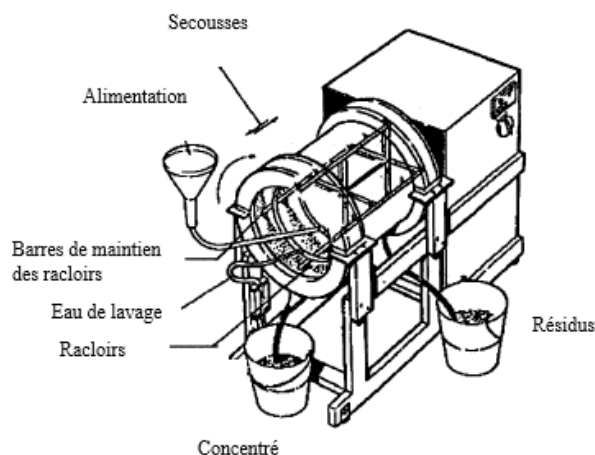


Figure A2-8. Schéma de fonctionnement du séparateur multi-gravité Mozley (Traore, 1994)

Le séparateur multi-gravité Mozley peut être utilisé avec succès pour réduire les pertes de chromite dans les résidus obtenus après le traitement du minerai (Özkan et İpekoğlu, 2001). Des applications sont développées pour la concentration de fines particules de chromite inférieures à 106 μm , provenant des résidus de minerai en Turquie préliminairement traité par gravité, et dont la teneur en Cr_2O_3 est comprise entre 9 et 20 % (Çiçek et Cöcen, 2002). Les essais ont permis d'étudier l'influence de l'angle d'inclinaison et de la vitesse de rotation du tambour. Les autres paramètres opérationnels sont maintenus constants : le débit de la pulpe d'alimentation est de 75 kg/h, la concentration en solide est de 25 wt. %, le débit de l'eau de lavage est de 5 L/min, l'amplitude d'agitation est de 15 mm, la fréquence d'agitation est de 4,8 cycles/s soit une capacité de 150 kg/h. D'après les résultats, la vitesse de rotation du tambour est le paramètre prépondérant, influant sur la séparation. Le séparateur multi-gravité Mozley, modèle C-900, se compose essentiellement d'un tambour de 600 mm de long avec un diamètre de 500 mm. L'intérieur du tambour est équipé d'un ensemble de racloirs qui tournent dans la même direction du tambour mais à une vitesse légèrement plus rapide. Le modèle Mozley C-705 développé à des fins de classification, intègre l'utilisation d'un hydrocyclone en début d'expérience qui permet de séparer l'échantillon en fonction de la taille des particules, supérieures et inférieures à 38 μm . Cette opération permet d'optimiser le diamètre de l'apex et du vortex pour une pulpe concentrée de 30 wt. % en solide. Les meilleurs résultats pour une fraction de particules de taille inférieure à 38 μm ont été obtenus pour un angle d'inclinaison de 2° et une vitesse de tambour de 230 tr/min. Les paramètres influants sur la sélectivité et la récupération sont l'inclinaison de l'axe, le nombre et l'amplitude des chocs. Afin de minimiser la solidité de l'ancrage et les fondations du séparateur multi-gravité, les appareils industriels comprennent deux tambours dos à dos. Les secousses transmises à l'un des tambours sont alors exactement équilibrées par celles transmises à l'autre.

Le séparateur multi-gravité Mozley est optimisé en considérant différents paramètres comme l'angle d'inclinaison, la vitesse du tambour, l'amplitude des secousses et le débit d'eau de rinçage (Aslan et Cebeci, 2007). Pour analyser les interactions entre les divers paramètres du procédé et améliorer considérablement la concentration des particules, des méthodes de vérification des expériences sont développées telles que la méthode des surfaces de réponse (RSM), la méthode Taguchi (TM) et la programmation séquentielle quadratique (Box-Behnken). La méthode des surfaces de réponse (RSM) et le modèle quadratique Box-Behnken ont été utilisés pour la modélisation de certains charbons turcs (Aslan et Cebeci, 2007). La programmation séquentielle quadratique Box-Behnken a été employée pour

produire un concentré de célestine (Aslan, 2007) et de chromite (Aslan, 2008a). L'échantillon de chromite étudié est composé de 29,1 wt. % Cr_2O_3 avec une distribution de taille inférieure à 150 μm (Aslan, 2008b). Une pompe péristaltique est utilisée pour alimenter le tambour du séparateur de suspension avec un débit de 2,3 L/min. Deux paramètres maintenus constants sont la concentration en solide et la fréquence des secousses respectivement de 25 wt. % et de 4 Hz. D'après les résultats, la vitesse de rotation du tambour et l'amplitude des secousses affectent de manière significative la séparation. Une concentration maximale est obtenue pour une vitesse de rotation du tambour de 200 tr/min, une amplitude des secousses de 10 mm, un angle d'inclinaison de 1° , et un débit en eau de rinçage de 1 L/min. Le taux de particules collectées et la concentration obtenue sont respectivement de 73,7 % et 47,7 % pour des valeurs initiales, respectivement de 65,3 % et 42,4 %.

D'autres séparateurs multi-gravité sont également développés comme le séparateur Falcon qui comporte un bol cylindro-conique plus haut que large (Figure A2-9), Les minéraux sont centrifugés vers les parois et arrivent au bord du cône. Les particules denses sont évacuées par un système de valves pneumatiques disposées à la périphérie qui tournent avec le bol, alors que les matériaux légers sortent par débordement. Ce séparateur convient pour des minerais contenant de petites quantités de minéraux lourds ou encore une très forte proportion de composants légers. Pour le concentrateur Knelson, l'alimentation en pulpe se fait dans la partie centrale (Figure A2-10). Les particules denses restent piégées par la présence de riffles alors que les fractions légères sont rejetées. Le concentrateur Kelsey est un appareil à extraction continue, formé d'un bol tournant dont les parois sont constituées d'une grille à fissures (Figure A2-11). Le lit est plaqué par la force centrifuge contre la paroi et la zone de récupération des concentrés lourds se situe à l'arrière du bol.

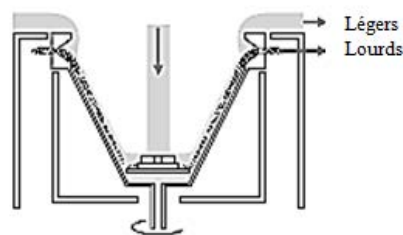


Figure A2-9. Concentrateur multi-gravité Falcon (Blazy et Joussemet, 2005²)

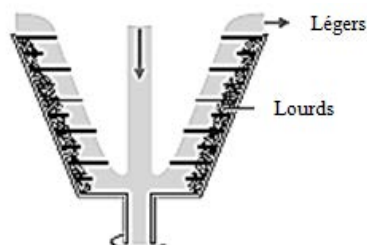


Figure A2-10. Concentrateur multi-gravité Knelson (Blazy et Joussemet, 2005²)

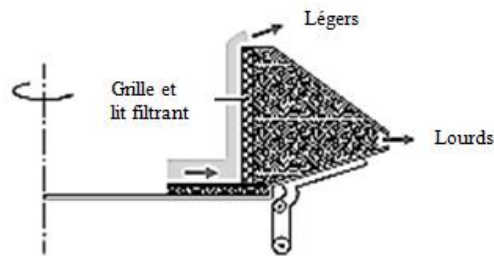


Figure A2-11. Concentrateur multi-gravité Kelsey (Blazy et Joussemet, 2005²)

A.2.3 Séparation électrostatique

Différentes applications existent pour la séparation électrostatique de métaux, de plastiques et de mélanges plastique-métal (Frick, 1994 ; Tilmatine et al., 2009 ; Bada et al., 2010 ; Tilmatine et al, 2004). Généralement, le séparateur électrostatique à rouleaux est utilisé pour trier des mélanges de particules métal/plastique de type cuivre/PVC (Figure A2-12). Le séparateur électrostatique à électrode plate est utilisé pour les mélanges de particules métal/métal de type cuivre/plomb (Figure A2-13). Le séparateur électrostatique à chute libre, également appelé séparateur tribo-électrostatique, est utilisé pour les particules de polymères de type PVC/Polyéthylène (Figure A2-14). Au début de la séparation, les particules pénètrent dans un cylindre en aluminium qui tourne avec une vitesse réglable. A l'intérieur du tube, plusieurs collisions se produisent entre les particules elles-mêmes et contre la paroi du cylindre. En sortie du cylindre, les particules chargées chutent à la verticale dans un champ électrique intense, produit par deux plaques métalliques connectées à deux alimentations haute tension à courant continu. Les particules chargées négativement sont attirées par l'électrode positive et celles chargées positivement sont attirées vers l'électrode négative. Les produits sont récupérés dans un collecteur à trois compartiments qui correspondent aux matériaux chargés négativement, aux produits mixtes, et aux matériaux chargés positivement. De nouveaux dispositifs asymétriques ont également été mis au point pour le traitement de particules de ciment (Kherbouche et al., 2016).

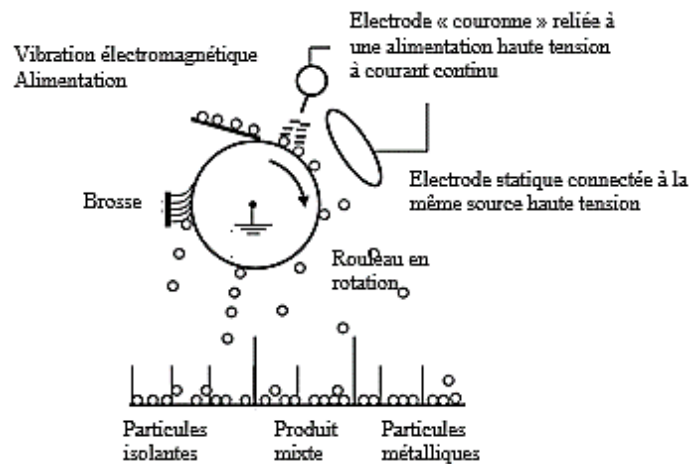


Figure A2-12. Séparateur électrostatique à rouleaux (Tilmatine et al., 2009)

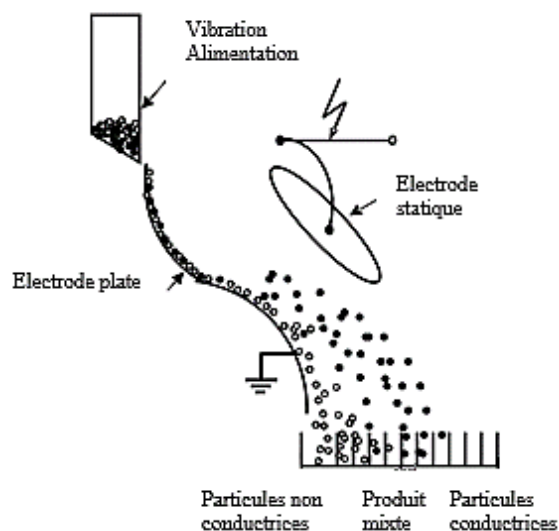


Figure A2-13. Séparateur électrostatique à électrode plate (Tilmatine et al., 2009)

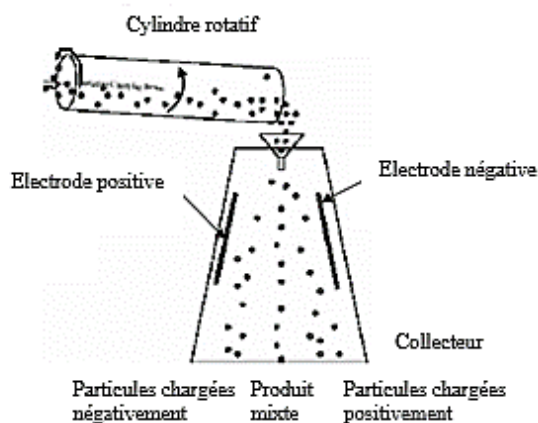


Figure A2-14. Séparateur tribo-électrostatique (Tilmatine et al., 2009)

La préparation de fines particules de charbon inférieures à 300 μm est étudiée en utilisant le séparateur tribo-électrostatique (Dwari et Rao, 2009). Il est la principale technique de traitement pour séparer le charbon des cendres par voie sèche. La tribo-électrification est mise en œuvre en lit fluidisé dans un cylindre en cuivre métallique avec des chicane internes. Les cendres acquièrent une charge négative contre le cylindre de cuivre, tandis que les particules riches en carbone se chargent positivement. Le degré de tribo-électrification dépend du débit de gaz et du temps de séjour dans le lit fluidisé. L'augmentation de la valeur de ces deux paramètres entraîne l'augmentation de la charge acquise par les particules. L'effet de la température, de la position des plaques (espacement et angle d'inclinaison) et de la tension appliquée est également étudié pour le traitement de cendres issues de la cokéfaction du charbon (Dwari et al., 2014). La séparation électrostatique peut aussi être une alternative pour l'extraction à sec de poudres alimentaires. Basé sur la séparation tribo-électrostatique, un procédé horizontal a été conçu sans chute libre (Wang et al., 2014b). Dans les essais, les particules sont soufflées par flux d'azote à travers un tube d'aluminium de 225 mm de long, ce qui leur permet de se charger. Ensuite, les deux fractions sont séparées dans un champ électrostatique à haute intensité, généré à travers deux plaques horizontales. Cet appareil a été utilisé dans le cadre du projet Valorco, pour réaliser des

tests préliminaires afin de séparer les produits de la carbonatation, plus particulièrement le carbonate de magnésium chargé positivement et la silice chargée négativement (Chapitre 4, partie 4.4.1). Plusieurs paramètres affectent le comportement de charge. Lorsque la vitesse du gaz est augmentée, une plus grande différence de pression est créée entre l'entrée et la sortie du tube. Les particules sont soumises à une force plus importante qui conduit à une composante normale de vitesse d'impact supérieure. La charge des particules dépend principalement de la composante normale de la vitesse d'impact qui détermine la zone de contact au cours de la collision (Yamamoto et Scarlett, 1986). De plus, les petites particules sont d'avantage affectées par le débit de gaz que les plus grosses, provoquant une augmentation du nombre de collision contre la paroi du tube. L'augmentation de la longueur du tube de 125 mm à 225 mm fournit une charge tribo-électrique plus importante en raison du nombre de contacts possibles des particules le long du tube. L'humidité relative de l'azote et l'activité des particules dans l'eau influent sur la séparation. En revanche, leurs effets ne sont pas observés dans le cas du polystyrène qui n'absorbe pas l'eau sur sa surface.

A.2.4 Séparation magnétique

A.2.4.1 Séparateurs à tambour de faible intensité

Les séparateurs à tambour de faible intensité sont équipés d'un tambour non-magnétique tournant à l'intérieur duquel se trouve une couronne d'aimants permanents fixes. Les aimants sont généralement disposés selon une structure axiale et sont régulièrement espacés avec une polarité alternée. Le minerai est alimenté sur le tambour au niveau de la couronne aimantée. Les particules ferromagnétiques attirées dans le champ magnétique se fixent sur la surface du tambour et sont transportées vers la zone de collecte pour être évacuées.

En voie humide, le tambour rotatif est partiellement immergé dans un réservoir alimenté en suspension de matériaux ferromagnétiques. L'histoire et la physique des séparateurs à tambour de faible intensité en voie humide sont décrites plus en détail (Parker, 1977). Plusieurs agencements sont proposés et dépendent de la disposition de l'alimentation et de l'évacuation des produits (Figure A2-15). Les séparateurs à courant parallèle sont surtout adaptés au traitement de produits grenus. Les séparateurs à contre-rotation sont plus spécialement appropriés au traitement des produits de granulométrie inférieure à 600 μm . Ils conviennent particulièrement à l'épuration des particules non magnétiques qui parcourent la plus grande partie de la zone active, circulant dans le sens contraire de la rotation du tambour. Les séparateurs à contre-courant sont bien adaptés au traitement des plus fines particules comprises entre 100 μm et 1 mm. Les principaux domaines d'utilisation en minéralurgie sont l'enrichissement de minerais de fer à base de magnétite ou pyrrhotine dont la granulométrie est inférieure à 1 mm, ainsi que la purification de produit et la récupération de la magnétite ou du ferrosilicium utilisés dans les unités de traitement en milieu dense.

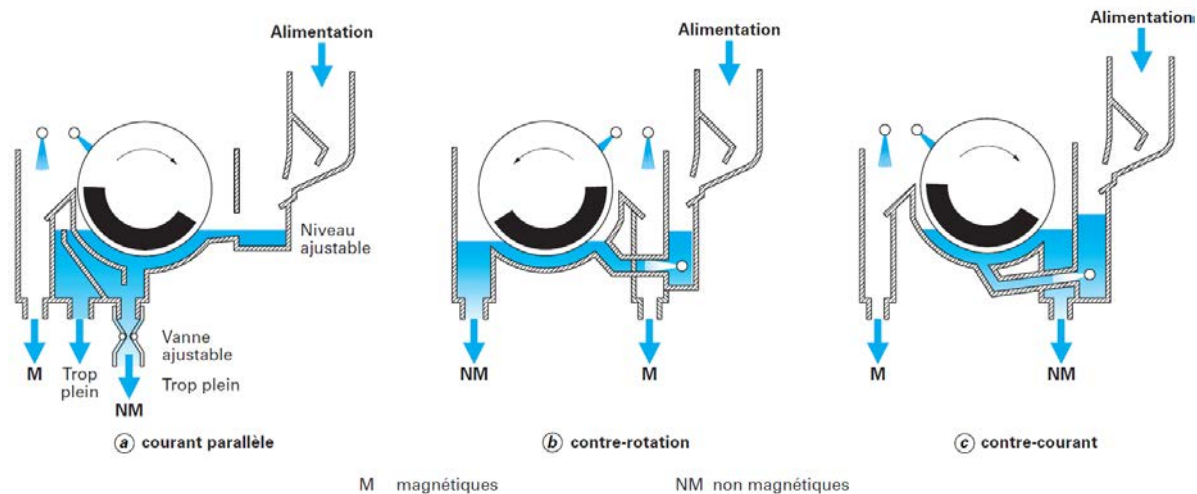


Figure A2-15. Séparateur magnétique à tambour de faible intensité LIMS (Dobbins et al., 2009)

A.2.4.2 Séparateurs à haute intensité

Les séparateurs magnétiques à haute intensité sont utilisés pour le traitement de particules paramagnétiques. Le dispositif qui génère le champ magnétique correspond à un électroaimant ou circuit magnétique conventionnel composé d'une ou de deux bobines en cuivre résistif entourant un noyau de fer doux, et capable de créer un champ magnétique d'environ 1 600 kA/m. L'évolution de la technologie de fabrication des aimants permanents a permis de développer de nouveaux alliages en céramique, à base de terres rares Sm-Co ou de Fe-Nd-B, et présentant des énergies internes élevées. Les aimants céramiques sont donc également utilisés en tant que générateurs de champ magnétique élevé pour des séparateurs magnétiques à haute intensité. Ils se substituent aux appareils traditionnels dans plusieurs applications en raison de leurs coûts d'investissement et de fonctionnement nettement inférieurs.

➤ En voie sèche

Les séparateurs à haute intensité à tambour (RED) et à rouleau de terre rare (RER) sont développés en voie sèche avec un aimant permanent en céramique. Le séparateur RER est largement utilisé pour traiter des résidus après séparation des minéraux paramagnétiques comme l'ilménite ou la chromite. Cependant, il fonctionne généralement avec une capacité unitaire inférieure à un séparateur RED. Le RER est également employé pour améliorer la collecte et le nettoyage final des produits à haute valeur ajoutée comme le rutile et le zircon, qui nécessitent des intensités de champ élevées. En particulier, le RER (HE) Outotec utilisé dans les applications riches en zircon a montré une augmentation de la concentration de 3 % par rapport au RER classique (Elder, 2006). Le système d'alimentation est optimisé pour gérer la position des particules sur la bande et permettre à la fois de traiter les particules de taille standard et les particules plus fines, de taille inférieure à 74 μm (Arvidson et Zhu, 2007). En alimentant directement les particules sur le rouleau magnétique plutôt qu'en arrière sur la ceinture, le temps de séjour des solides sur la bande est réduit ce qui permet de limiter l'accumulation statique de matériaux non magnétiques (Figure A2-16).

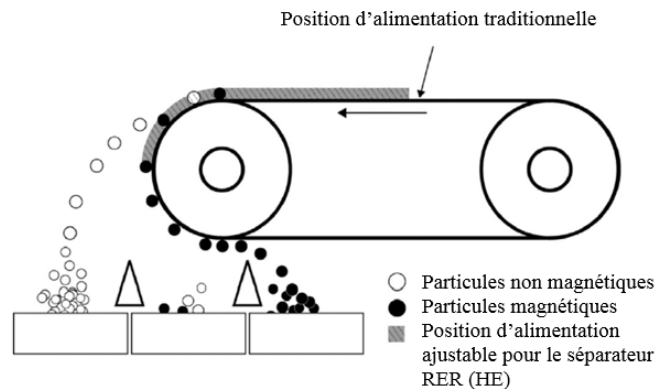


Figure A2-16. Séparateur magnétique à rouleau de terres rares RER (HE) (Dobbins et al., 2009)

Les séparateurs à rouleaux induits IRMS sont conçus suivant le même principe que les séparateurs RED. Ils placent tous les matériaux en contact avec le champ magnétique de forte intensité et utilisent la force magnétique et la gravité pour capturer les particules faiblement magnétiques. Les rouleaux magnétiques tournants sont utilisés pour transporter des matériaux à travers la zone active et ils fournissent une force centrifuge opposée pour la séparation de matériaux magnétiques et non magnétiques (Figure A2-17). Cette technique est utilisée pour la purification de matériaux non magnétiques avec l'élimination de contaminants faiblement magnétiques.

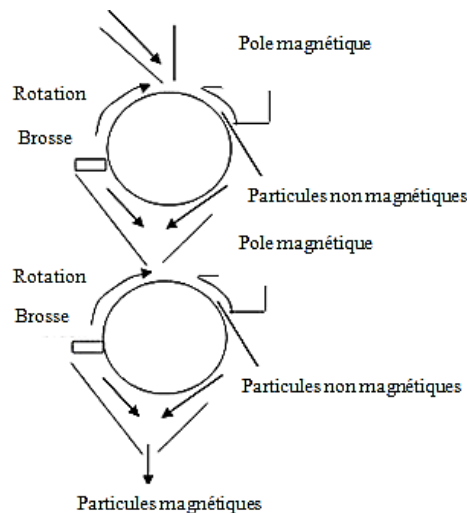


Figure A2-17. Séparateur magnétique à rouleaux induits HIRMS (Dobbins et al., 2009)

➤ En voie humide

Les techniques actuelles de séparation magnétique à haute intensité en voie humide WHIMS sont souvent préférées pour la collecte de particules inférieures à 1 mm. Dans ces conditions, la consommation d'énergie pour le traitement ou l'enrichissement des matières solides est comprise entre 0,5 et 2 kWh/t. Le séparateur WHIMS se présente comme un carrousel dont la paroi extérieure est composée de plaques verticalement inclinées qui constituent des compartiments à travers lesquels circule la pulpe d'alimentation (Figure A2-18). En raison de la rotation du carrousel et de la présence d'électroaimants environnants, la pulpe traverse initialement des champs magnétiques suivis de champs non magnétiques. Sous l'action des champs, les particules magnétiques sont retenues tandis que les

autres sont entraînées par le courant de la pulpe. Les particules restées piégées sont transportées par la rotation du carrousel vers une zone de champ magnétique faible et sont éliminées par lavage. Les séparateurs WHIMS peuvent être aussi bien utilisés pour le traitement de sols pollués que pour la concentration des minerais faiblement magnétiques. A l'échelle laboratoire, la séparation de la chromite provenant de la serpentine a été rapportée en présence de particules de magnétite et de surfactant dodécylamine (Ucbas et al., 2014). La séparation magnétique à haute intensité humide a spécifiquement été étudiée pour augmenter le ratio Cr/Fe dans la concentration de chromite, cependant très peu d'informations techniques sont communiquées (Singh et al., 2014). Les dispositifs WHIMS peuvent également être associés à d'autres procédés pour la concentration des particules de chromite. La séparation est alors préliminairement menée par hydrocyclones puis avec des tables Wilfley et des séparateur IRMS (Tripathy et al., 2013). Un procédé incluant un séparateur WHIMS de type Jones avec une capacité 6000 t/an et un champ magnétique de 1,4 T, est développé pour améliorer la pré-concentration des particules de chromite de taille inférieure à 100 μm (Güney et al., 2001).

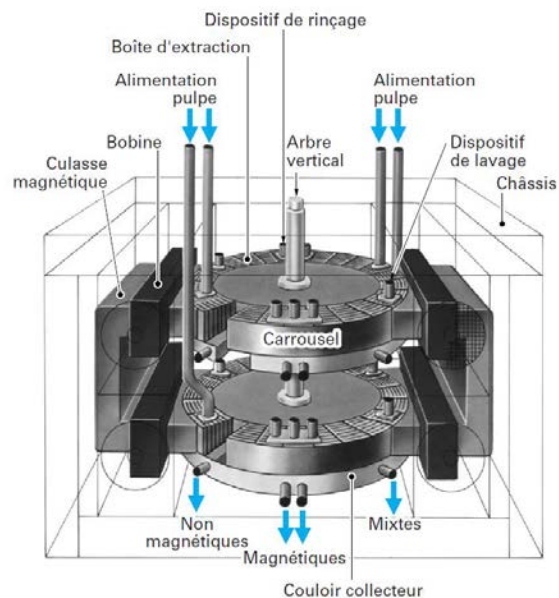


Figure A2-18. Séparateur Type Jones 317 double rotor (KHD Humboldt Wedag) (Gillet, 2003)

A.2.4.3 Séparateurs à haut gradient à pulsations verticales

Les séparateurs à haut gradient HGMS ont été largement utilisés dans de nombreux domaines industriels et scientifiques comme le traitement des minéraux (Zeng et Xiong, 2003 ; Gao et Chen, 2010 ; Li et al., 2011), l'environnement (Wu et al., 2011), le domaine médical (Chimma et al., 2010 ; Ueda et al., 2014) et la bioingénierie (Inglis, 2004). En minéralurgie, les applications de la séparation à haut gradient concerne principalement la récupération de fines particules faiblement magnétiques avec la purification des substances diverses telles que les kaolins et les talcs (Gillet, 2004). Ils sont également utilisés pour la dépollution et le traitement des effluents, comme la désulfuration des charbons, le traitement des eaux usées domestiques ou des eaux de rejet provenant des industries métallurgique et chimique (Chen et al., 2015 ; Zeng et al., 2015). Dans la séparation HGMS, les matrices à haute susceptibilité magnétique influent sur le champ magnétique et le rendent non uniforme, ce qui induit un gradient élevé. Les particules magnétiques sont capturées sur la surface des matrices en raison d'une grande force magnétique, puis elles y sont piégées (Zheng et al., 2017).

Le séparateur à haut gradient à pulsations verticales VPHGMS utilise la combinaison de la force magnétique, la pulsation du fluide et la gravité pour séparer en continu des minéraux magnétiques et non magnétiques (Figure A2-19). L'appareil a permis d'étendre l'utilisation des séparateurs de haute intensité WHIMS afin de développer des applications plus précises pour la concentration des fines particules inférieures à 75 μm , auparavant non traitées avec des procédés de séparation conventionnels par gravité. L'anneau du séparateur VPHGMS est disposé dans une orientation verticale par opposition à un séparateur WHIMS traditionnel de type Jones, qui utilise un carrousel horizontal. La nature verticale du carrousel permet un balayage magnétique dans le sens opposé de l'alimentation. Le séparateur VPHGMS est développé pour la concentration du minerai de fer, de l'ilménite, de la chromite et d'autres matériaux paramagnétiques (Zeng et Xiong, 2003). Il permet également la purification de minéraux non métalliques tels que les feldspaths et les sables siliceux, pour les fines particules inférieures à 20 μm . Les séparateurs Outotec Slon permettent d'atteindre des champs de l'ordre de 1,3 T. Cette technologie est largement étudiée en Chine depuis 1988 avec aujourd'hui plus de 30 projets développés comme pour le traitement du minerai de fer provenant de la mine de Meishan (Meishan Iron Ore Mine) et des minéraux de l'usine Qi Dashan (Qi Dashan Mineral Processing Plant) (Xiong, 2003).

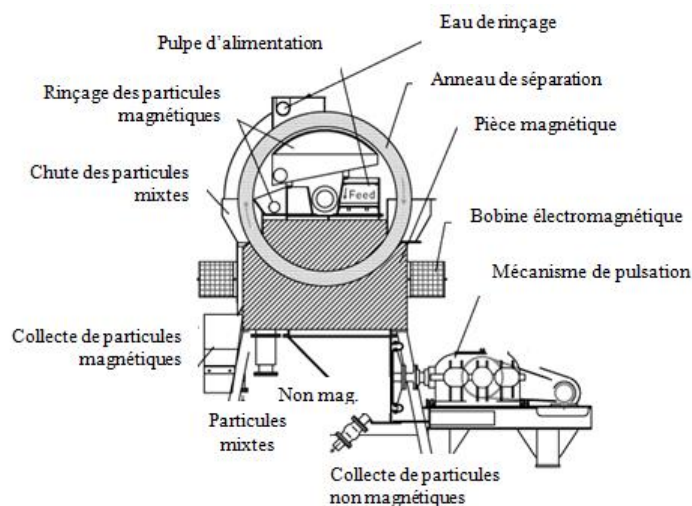


Figure A2-19. Séparateur magnétique à haute intensité à pulsations verticales SLon VPHGMS (Zeng et Xiong, 2003)

A.3 Séparation des particules de chromite par flottation

A.3.1 Conception de la colonne de flottation

Le dispositif de flottation est développé en plusieurs étapes. Tout d'abord avec un fond plat (bouchon), le gaz est introduit à travers une tige plongée dans la colonne et dont l'extrémité correspond à un matériau fritté (Figure A3-1). Le bouchon est ensuite amélioré et dispose d'un disque fritté pour permettre l'injection du gaz (Figure A3-2). Un second système avec agitation couplée au bouchon est développé pour permettre une meilleure homogénéisation de la suspension dans la colonne (Figure A3-3). Le gaz peut alors être injecté dans le fond de la colonne à travers un anneau fritté ou dans l'arbre rotatif dont l'extrémité est munie d'un fritté (Figures A3-4 et A3-5). L'hélice utilisée possède quatre pales inclinées pour assurer une homogénéisation de la suspension (Figure A3-6).

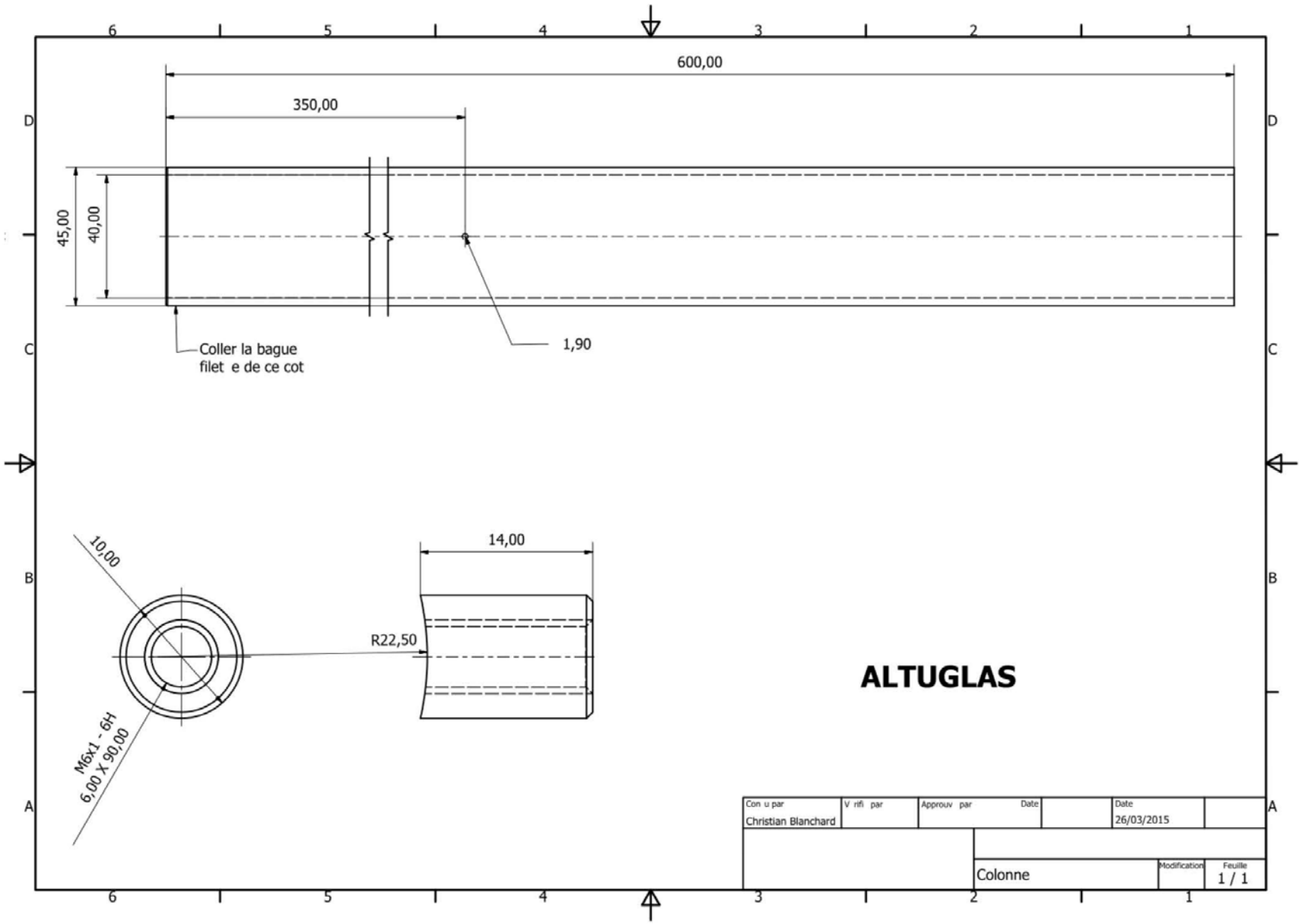
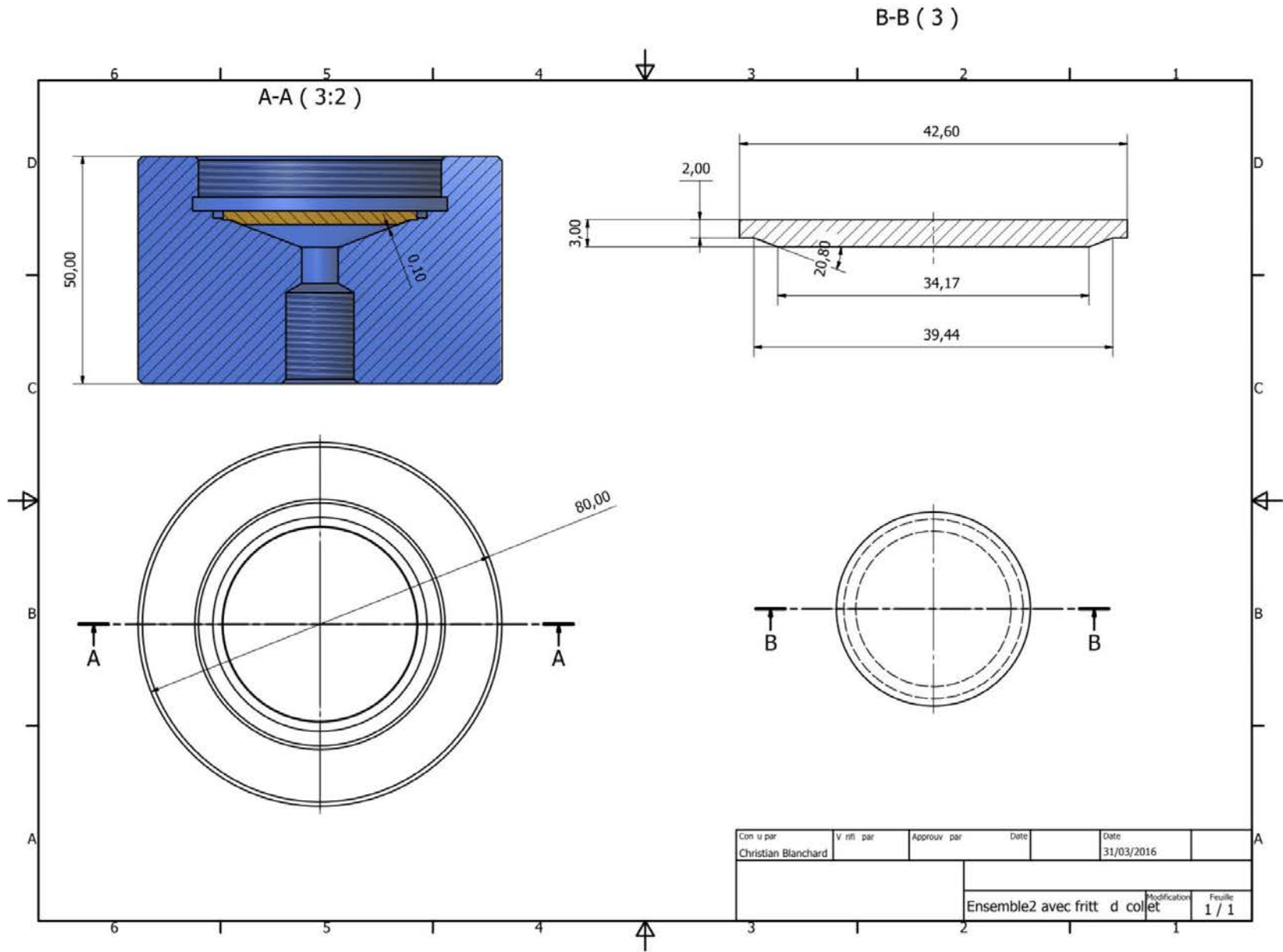


Figure A3-1. Colonne de flottation

Figure A3-2. Bouchon de la colonne de flottation avec disque fritté



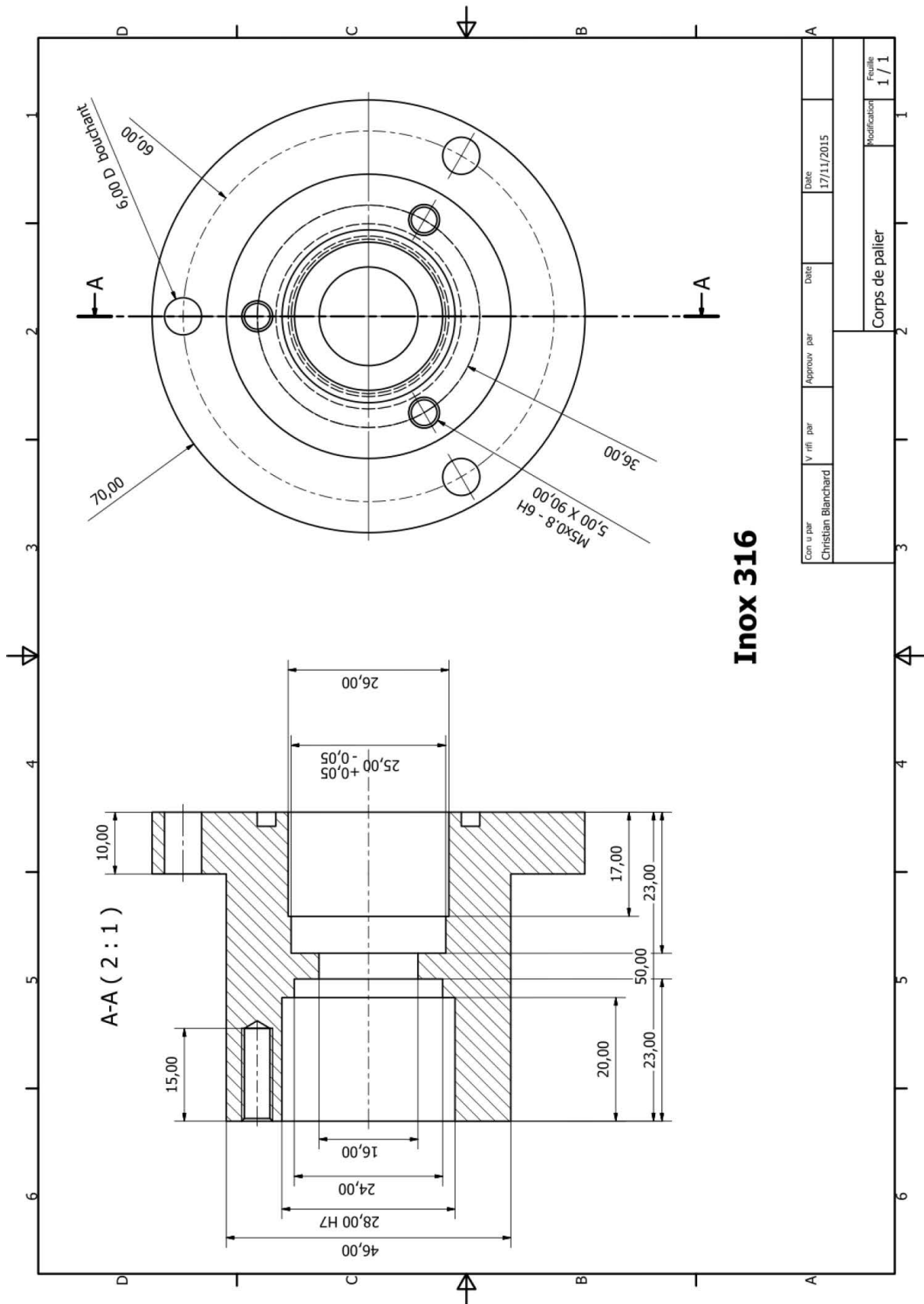


Figure A3-3. Système d'agitation

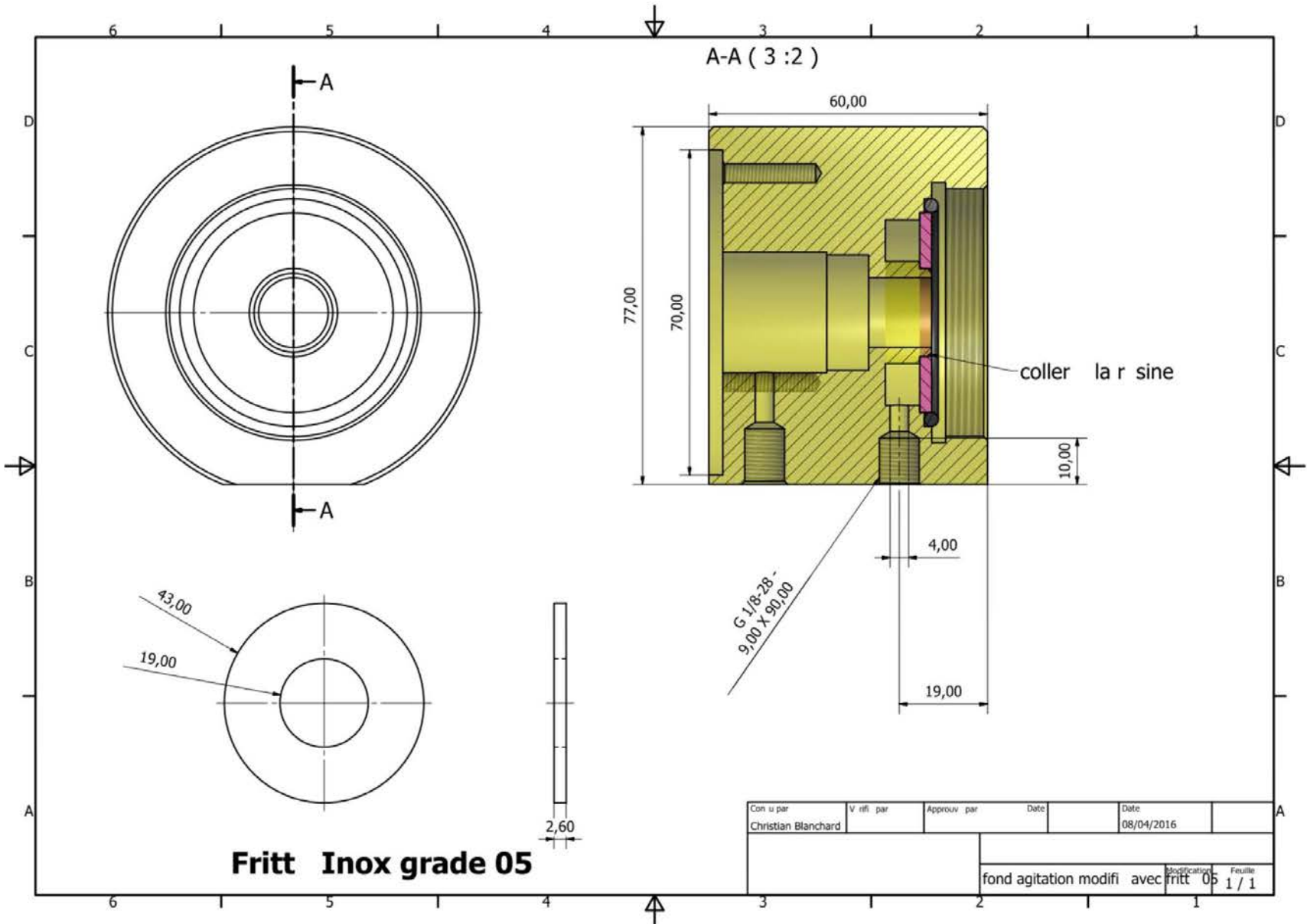


Figure A3-5. Bouchon de la colonne de flottation avec système d'agitation et anneau fritté

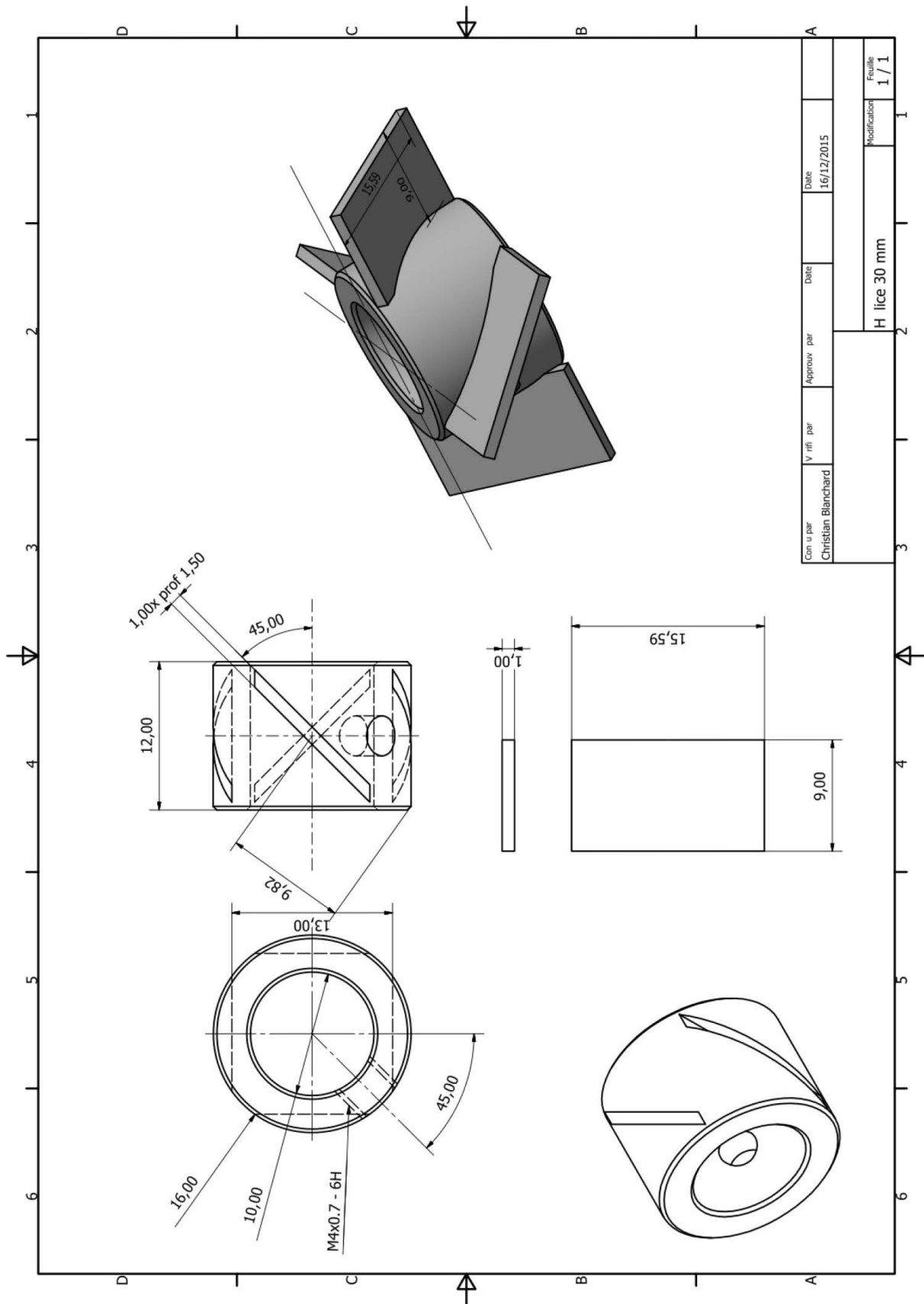


Figure A3-6. Hélice à quatre pales inclinées pour agitation mécanique

A.3.2 Tests de flottation avec le minerai de chromite

Compte tenu de la faible concentration en chromite dans l'olivine Sibelco GL30, les tests de flottation sont développés pour des mélanges de particules composés d'olivine et de chromite additionnelle.

La flottation de chromite M4 (pure) est préliminairement testée pour observer le comportement des particules. La fraction de particules collectées est sensiblement constante au cours de l'expérience (Figure A3-7). Pour 15 g de solide initialement introduit dans la colonne, 95 wt. % des particules sont collectées après une heure de flottation (Figure A3-8).

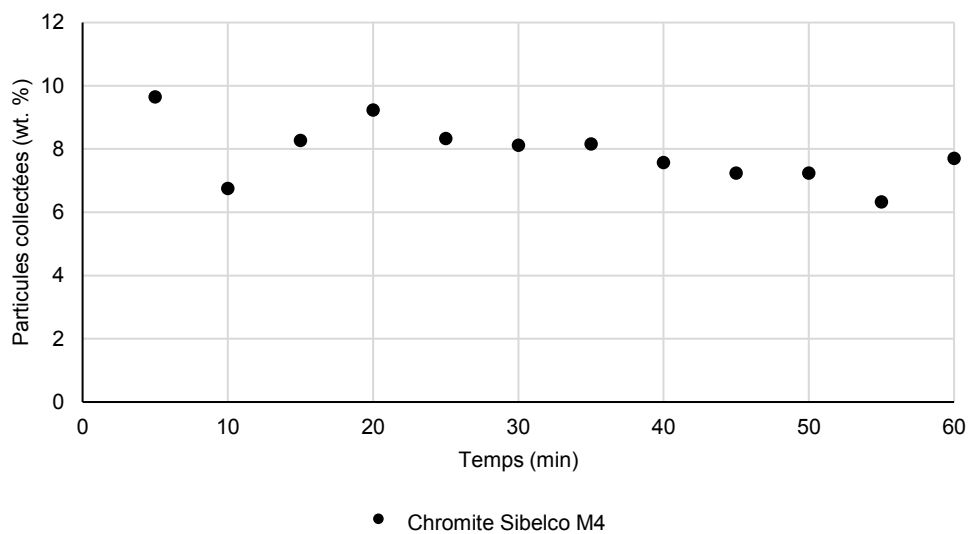


Figure A3-7. Fraction de particules de chromite collectée pour chaque intervalle de temps $t = 5$ min, pour la flottation de chromite

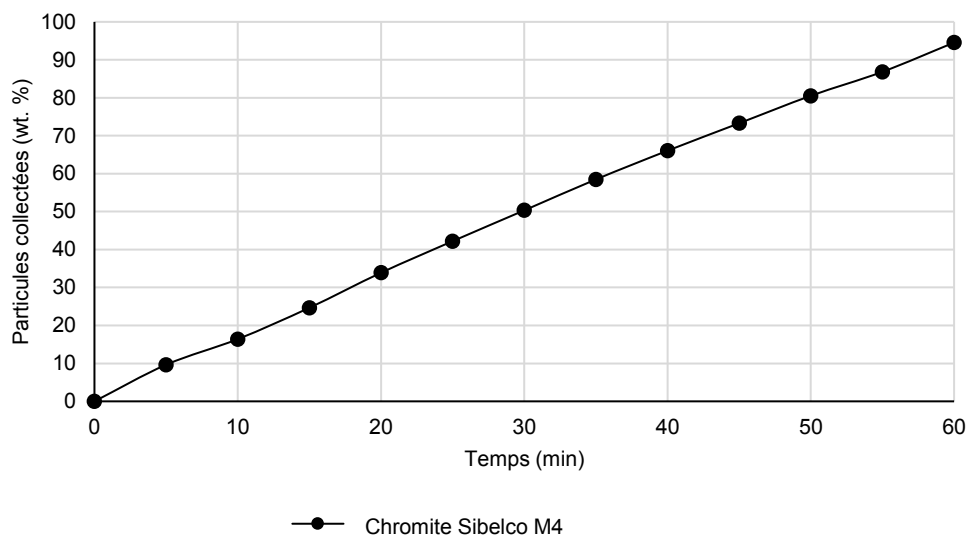


Figure A3-8. Masse cumulée de particules de chromite collectée en fonction du temps, pour la flottation de chromite

A.3.3 Tests de flottation des produits de la carbonatation enrichis en chromite additionnelle

Les produits de la carbonatation dans les conditions standard de réaction, obtenus après séparation de l'olivine résiduelle, ont une taille moyenne de 20 μm tandis que la chromite M4 est centrée sur une taille de 70 μm (Figure A3-9). L'observation MEB des particules collectées au cours de la flottation, est réalisée pour un mélange enrichi à 50 wt. % en chromite additionnelle M4 (Figure A3-10). Les résultats montrent que la concentration en particules de chromite diminue en fonction du temps. Au cours des 30 premières minutes d'expérience, les particules de chromite dont la taille est supérieure à 50 μm semblent abondamment présentes, puis leur concentration décroît. Les particules résiduelle, contenues dans la colonne en fin d'expérience ne semble pas inclure de particules chromite.

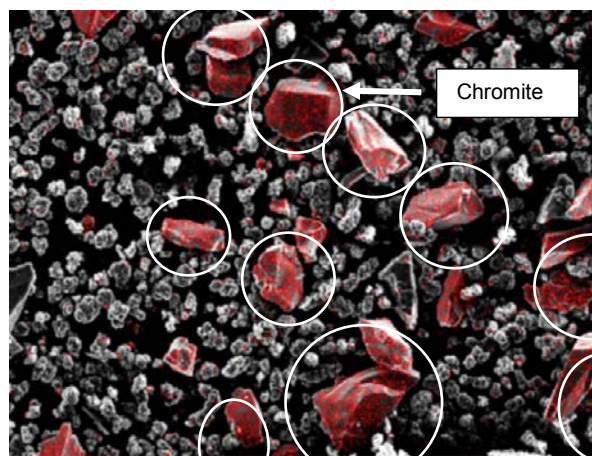


Figure A3-9. Cartographie du chrome par analyse EDX, du mélange 50 wt. % produits de la carbonatation – 50 wt. % chromite additionnelle

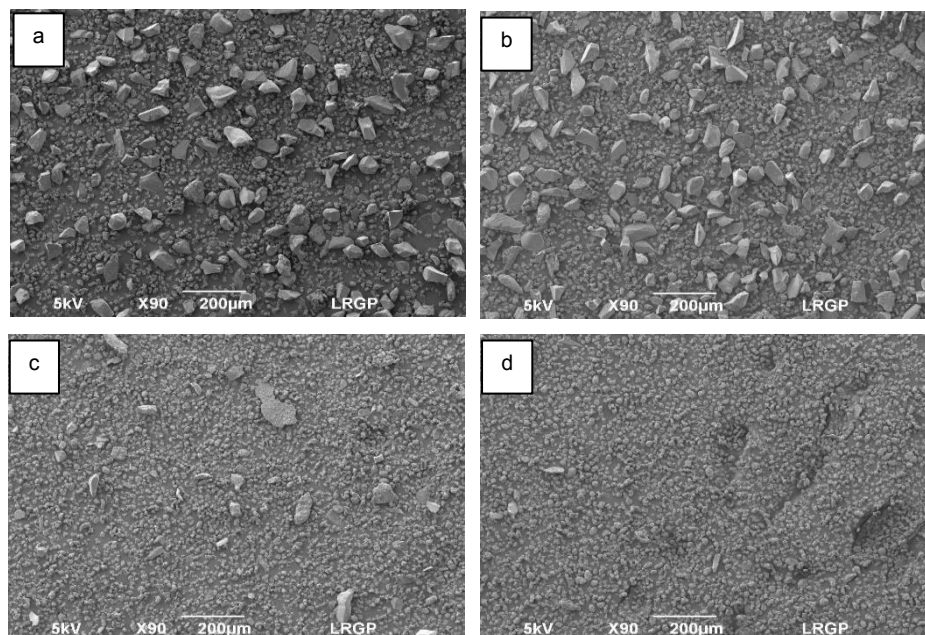


Figure A3-10. Observations MEB des particules collectées en fonction du temps, pour la flottation du mélange 50 wt. % produits de la carbonatation – 50 wt. % chromite additionnelle ; a : 10 min ; b : 30 min ; c : 60 min ; d : Colonne

L'analyse de distribution de taille des particules compare le mélange initial aux fractions collectées après 10 minutes de flottation et dans la colonne en fin de test (Figure A3-11). Les résultats montrent qu'en début d'expérience, les particules collectées dont la taille est centrée sur 70 μm sont supérieures au mélange initial, ce qui correspond à un enrichissement en chromite additionnelle. En revanche en fin d'expérience, les particules collectées ont une taille centrée sur 20 μm et inférieure à 60 μm , ce qui correspond aux produits de la carbonatation.

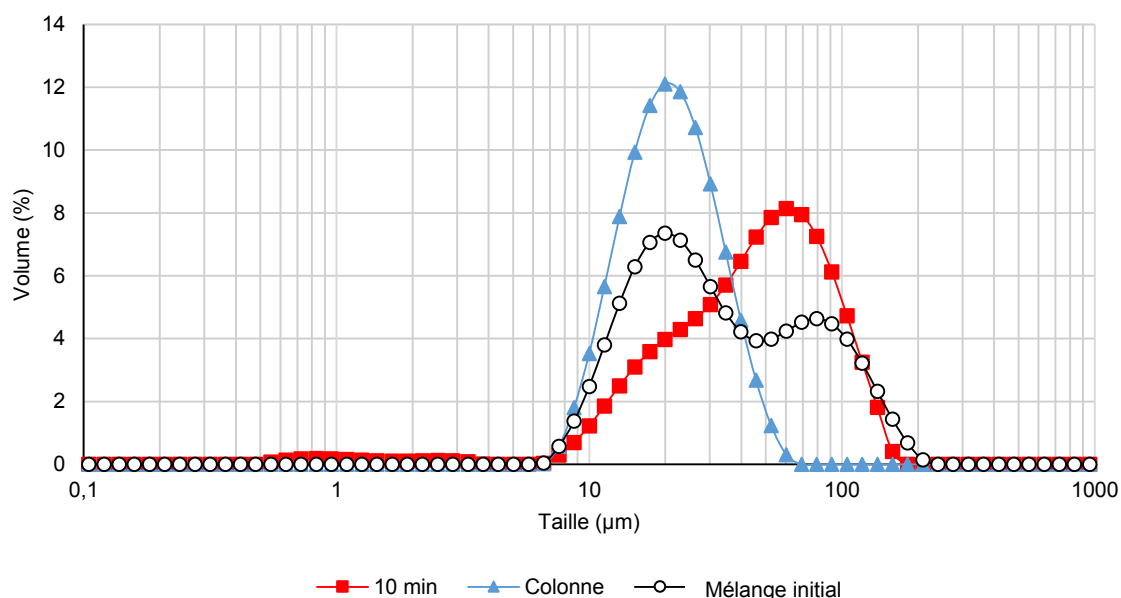


Figure A3-11. Distribution de taille des particules en début et fin d'expérience, pour la flottation du mélange 50 wt. % produits de la carbonatation – 50 wt. % chromite additionnelle

Les résultats obtenus montrent que la séparation par flottation de la chromite contenue dans les produits de la carbonatation est envisageable. Malgré que la taille des particules de chromite additionnelle soit supérieure à celle des produits de la carbonatation dans le mélange considéré, la séparation est prometteuse.

A.3.4 Tests de flottation avec la serpentine

Le minerai de serpentine qui est une forme hydratée de silicate de fer et de magnésium, peut être envisagé pour la réaction de carbonatation. Non retenue dans le cadre du projet Valorco, la serpentine est cependant testée pour l'extraction des particules de chromite par flottation (Tripathy et al., 2013). La serpentine est calibrée par tamisage à partir du minerai fourni, pour une granulométrie moyenne proche de 80 μm (Figure A3-12). Les particules se composent principalement de lizardite, de forstérite et de fayalite (Tableau A3-1) avec une teneur en chrome de 0,19 wt. % (Tableau A3-2), comparable à celle de l'olivine Sibelco. Les résultats obtenus pour la flottation des particules de chromite contenues dans la serpentine originale sont comparés à ceux obtenus pour l'olivine Sibelco GL30 défini comme minerai standard (Figures A3-13 à A3-18).

Contrairement à la flottation pour l'olivine Sibelco GL30, la serpentine montre un facteur d'enrichissement de seulement 1,25 à 1,5 dans la première moitié du test (Figures A3-15, A3-17 et A3-18), de manière similaire à l'olivine broyée Sibelco GL30M (Chapitre 5, partie 5.4.2). La densité de la

serpentine de l'ordre de 2,5-3,0 g/cm³ est légèrement inférieure à celle de l'olivine, ce qui peut favoriser le transport des particules dans la zone de rinçage et affecter la sélectivité de manière comparable aux fines particules (Figures A3-13 et A3-14). De plus, en raison de sa structure chimique, la serpentine peut présenter une affinité différente pour le collecteur par rapport à l'olivine, affectant ainsi la sélectivité de la séparation par flottation.

Les résultats obtenus montrent que la séparation par flottation de la chromite contenue dans la serpentine n'est pas sélective. Malgré que le minerai de serpentine puisse être envisagé dans le processus de carbonatation, la séparation de la chromite en amont de la réaction n'est pas satisfaisante.

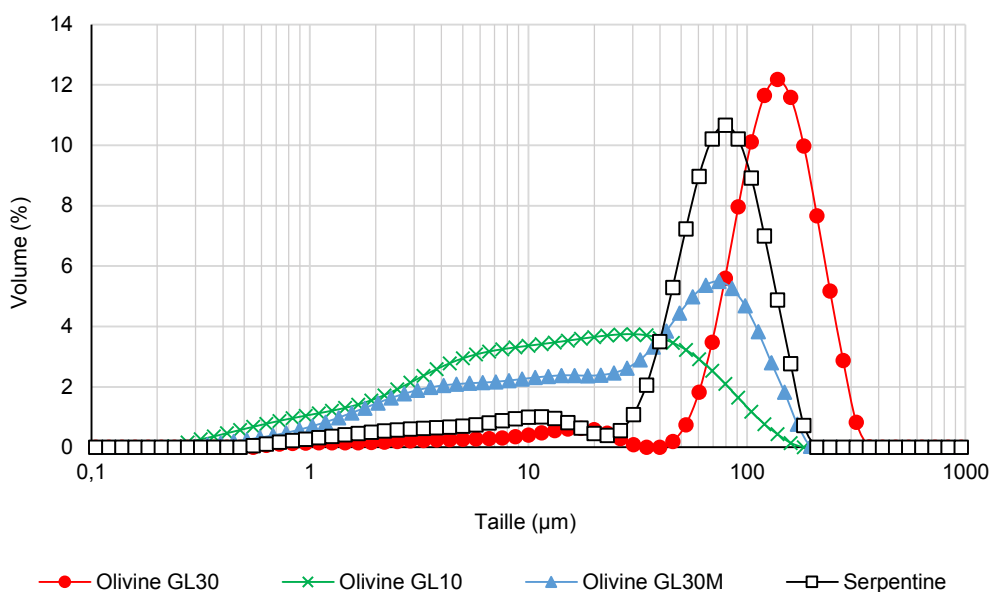


Figure A3-12. Distribution de taille des particules d'olivine et de serpentine

Minerai	Composition	Formule chimique
Serpentine	Lizardite	Mg ₃ (Si ₂ O ₅) (OH) ₄
	Forstérite, Fayalite	(Mg _{1.785} Fe _{0.216}) (SiO ₄)

Tableau A3-1. Composition chimique de la serpentine par analyse DRX

Eléments	Serpentine
O	49,3
Mg	24,6
Al	0,89
Si	20,0
Cr	0,19
Fe	4,16
Ni	0,41
Autres	0,34

Tableau A3-2. Composition chimique de la serpentine par analyses ED

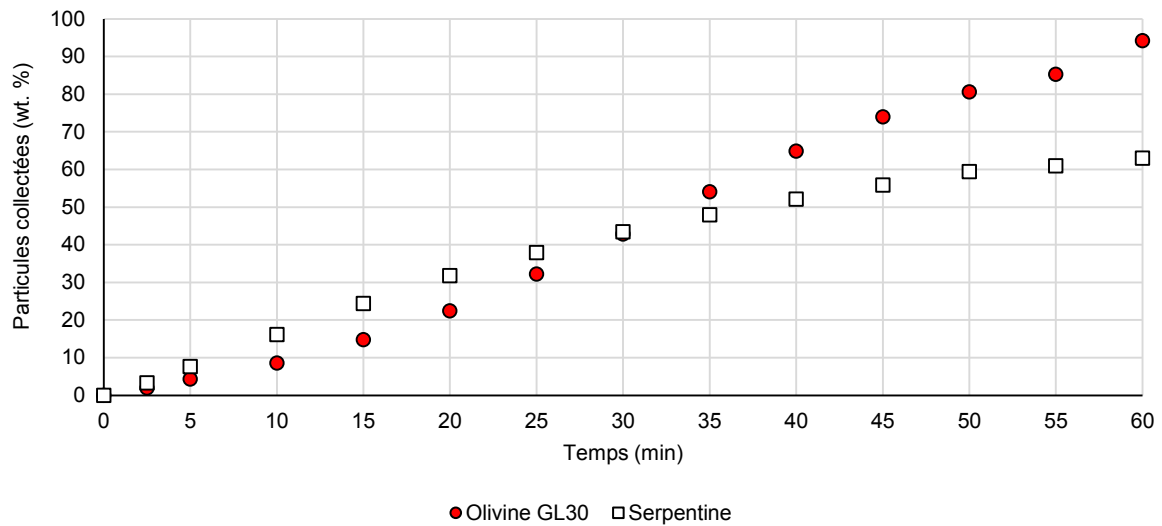


Figure A3-13. Influence du minerais sur la fraction de particules collectées par flottation en fonction du temps

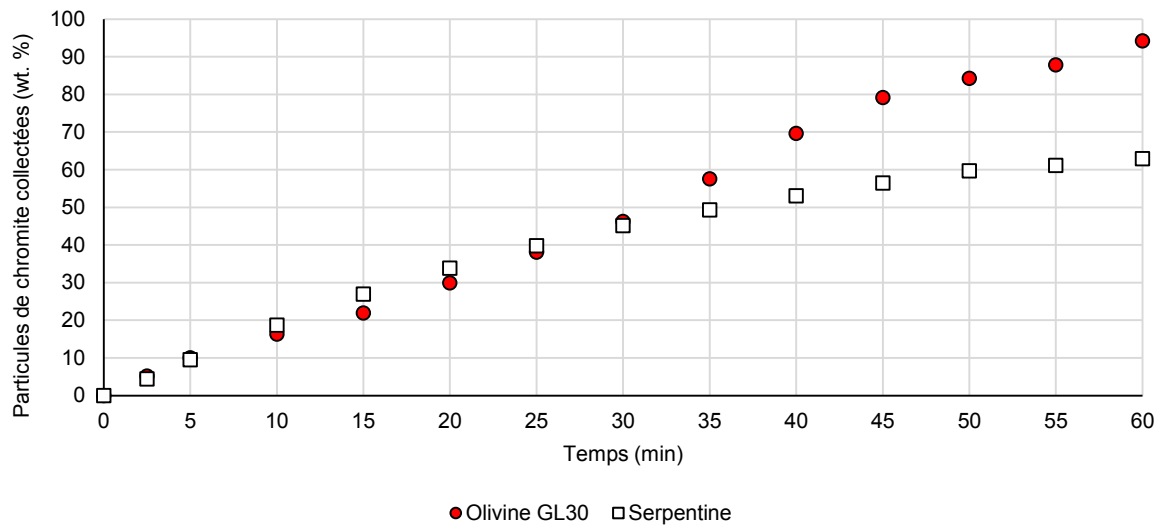


Figure A3-14. Influence du minerais sur la fraction de particules de chromite collectées par flottation en fonction du temps

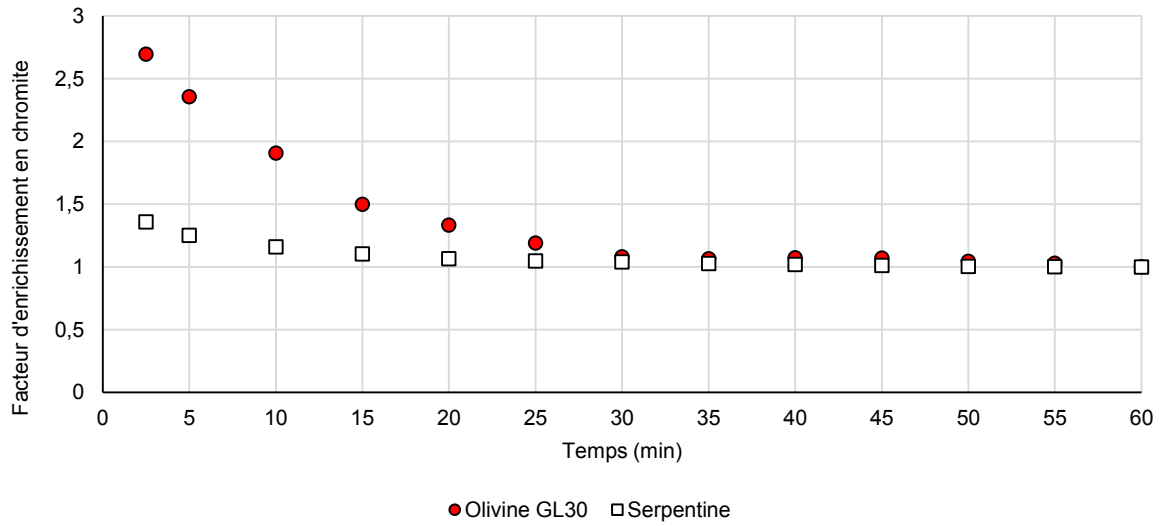


Figure A3-15. Influence du minerai sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction du temps

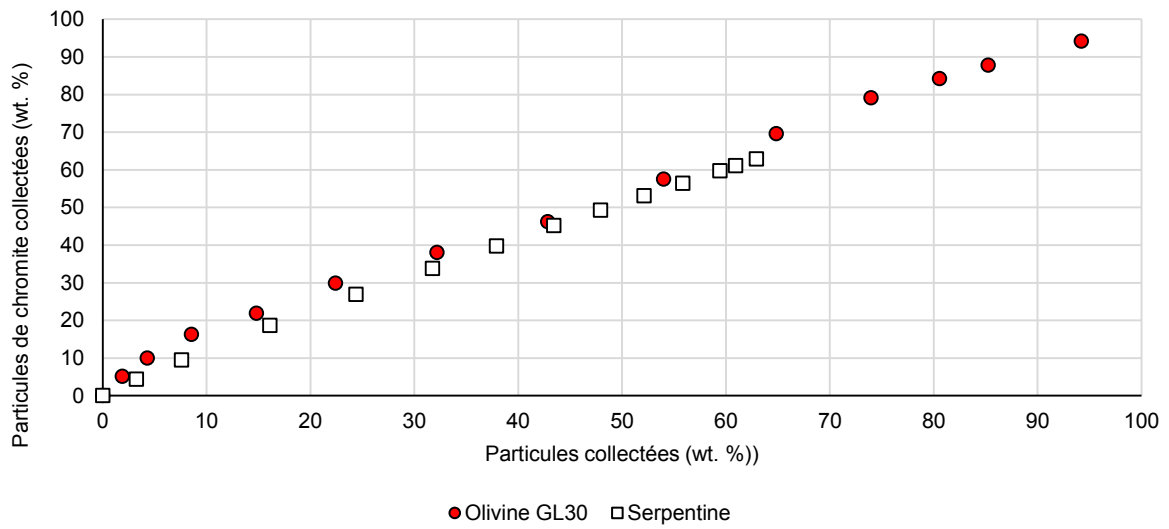


Figure A3-16. Influence du minerai sur les particules de chromite collectées par flottation en fonction de la fraction de particules collectées

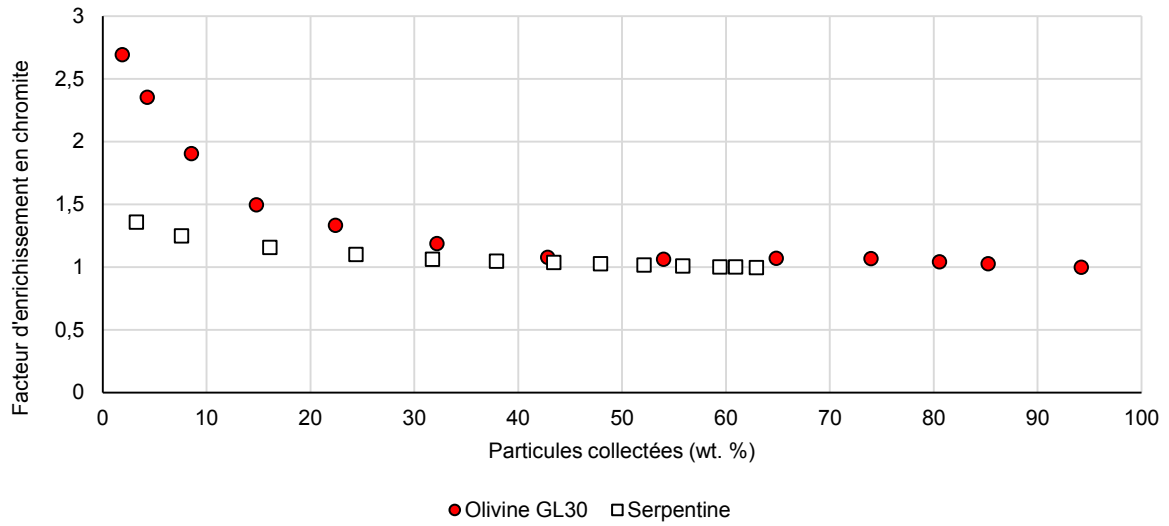


Figure A3-17. Influence du minéral sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules collectées

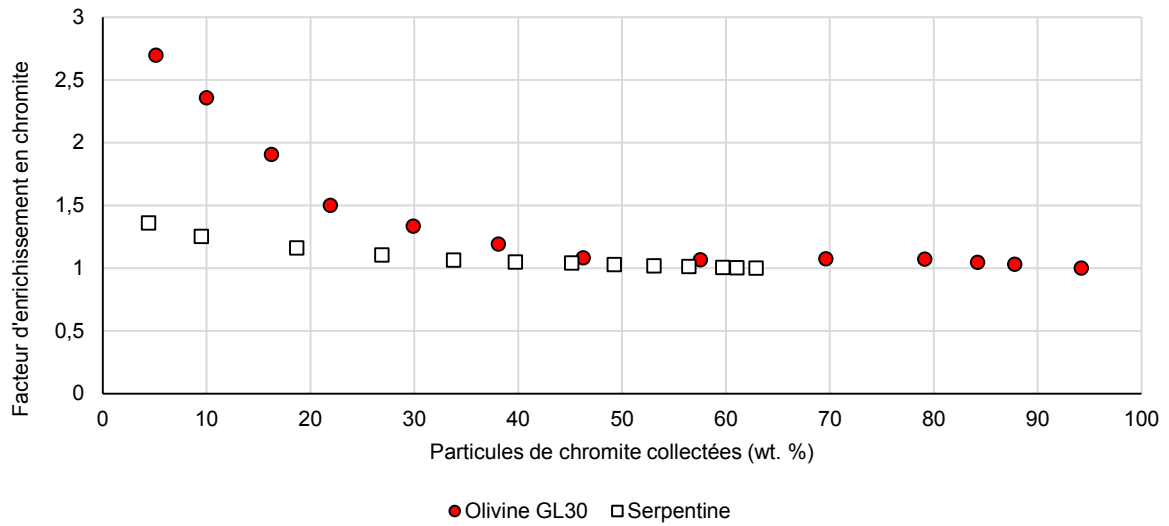


Figure A3-18. Influence du minéral sur le facteur d'enrichissement en chromite en fonction de la fraction de particules de chromite collectées

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

- Aaron, D., Tsouris, C., 2006. CO₂ capture in energy production. Waste gas treatment for resource recovery. Lens (P.N.L.), Kennes (C.), Le Cloirec (P.), Deshusses (M.A) Editors, IWA Publishing, London, UK, 320-335.
- Aaron, D., Tsouris, C., 2005. Separation of CO₂ from flue gas: a review. *Separ. Sci.Technol.* 40, 321-348.
- ADEME (Agence de l'environnement et de la maitrise de l'énergie), 2014. Valorisation chimique du CO₂: état des lieux quantification des bénéfices énergétiques et environnementaux et évaluation économique de trois voies chimiques.
- Ahmad, W., Nickel laterites – Fundamentals of chemistry, mineralogy, weathering, processes, formation, and exploration. VALE Inco-VITSI. Available online: <http://www.scribd.com/doc/83755762> Nickel laterites-Vale-Inco-Octt-2008.
- Akdemir, Ü., Hiçyilmaz, C., 1998. Selective shear flocculation of chromite from chromite-serpentine mixtures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 132 (1), 75-79.
- Akdemir, Ü., Hiçyilmaz, C., 1996. Shear flocculation of chromite fines in sodium oleate solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 110 (1), 87-93.
- Alvarez-Silva M., Wiese J., O'Connor C.T., 2014. An investigation onto the role of froth height and depressant dosage in the recovery of chromite in the flotation of UG2 ore using a laboratory column. *Minerals Engineering* 55, 125-131.
- Andrews, J.A., Schlesinger, W.H., 2001. Soil CO₂ dynamics in a temperate forest with experimental CO₂ enrichment. *Global Biogeochemical Cycles* 15, 149–162.
- Andreani, M., Luquot, L., Gouze, P., Godard, M., Hoise, E., Gibert, B., 2009. Experimental Study of Carbon Sequestration Reactions Controlled by the Percolation of CO₂ Rich Brine through Peridotites. *Environmental Science & Technology* 43 (4), 1226-1231.
- Anjum, F., Bhatti, H.N., Ghauri, M.A., 2010. Enhanced bioleaching of metals from black shale using ultrasonics. *Hydrometallurgy* 100, 122–128.
- Anthony, K.R.N., Kline D., Diaz-Pulido, G., Dove, S., Hoegh-Guldberg, O., 2008. Ocean acidification causes bleaching and productivity loss in coral reef builders. *Proceedings of the National Academy of Science* 105, 17442–17446.
- Antonsen, R., 2008. Production of Silica from Olivine. WO2008004888 (A1). 10 janvier 2008. WO2007NO00254 20070703.
- Aresta, M., 2010. Carbon Dioxide Reduction and Uses as a Chemical Feedstock. In *Activation of Small Molecules*. William B. Tolman.
- Aresta, M., 2007. Carbon Dioxide Utilization: Chemical, Biological and Technological Applications. Canada Ed. Kingston, Greenhouse gases: Mitigation and utilization, 123-149.
- Arts, R., Chadwick, A., Eiken, O., Thibeau, S., Nooner, S., 2008. Ten years' experience of monitoring CO₂ injection in the Utsira Sand at Sleipner, offshore Norway. *First break* 26, 65-72.

- Arvidson, B., Zhu, D., 2007. Methods of separating feed materials using a magnetic roll separator. Outotec Oyj, US Patent 7296687.
- Aslan, N., Kaya, H., 2009. Beneficiation of chromite concentration waste by multi-gravity separator high-intensity induced-roll magnetic separator. *The Arabian Journal of Science and Engineering* 34, 2B.
- Aslan, N., 2008a. Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling and optimization of a multi-gravity separator for chromite concentration. *Powder Technology* 185 (1), 80-86.
- Aslan, N., 2008b. Multi-objective optimization of some process parameters of a multi-gravity separator for chromite concentration. *Separation and Purification Technology* 64 (2), 237-241.
- Aslan, N., 2007. Modeling and optimization of Multi-Gravity Separator to produce celestite concentrate. *Powder Technology* 174 (3), 127-133.
- Aslan, N., Cebeci, Y., 2007. Application of Box–Behnken design and response surface methodology for modeling of some Turkish coals. *Fuel* 86 (1-2), 90-97.
- Bachu, S., 2016. Identification of oil reservoirs suitable for CO₂-EOR and CO₂ storage (CCUS) using reserves databases, with application to Alberta, Canada. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 44, 152-165.
- Bachu, S., 2000. Sequestration of CO₂ in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy conversion and management*, 41 (9), 953-957.
- Bacocchi, R., Costa, G., Di Bartolomeo, E., Poletti, A., Pomi, R., 2010. Comparison of different process routes for stainless steel slag carbonation. *Proceedings of Third International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental Engineering ACEME10*, Åbo Akademi University, Åbo/Turku, 193–202.
- Bacocchi, R., Costa, G., Poletti, A., Pomi, R., 2009. Influence of particle size on the carbonation of stainless steel slag for CO₂ storage. *Energy Procedia* 1 (1), 4859–4866.
- Bada, S., Tao, D., Honaker, R., Falcon, L., Falcon, R., 2010. Parametric study of electrostatic separation of South African fine coal. *Mining Science and Technology* 20, 535–541.
- Bangoy, N. et Meyer, D., 2014. Rapport confidentiel : Caractérisation des particules d'olivine et des produits de la réaction de carbonatation (ICSM).
- Barbian N., Hadler K., Ventura-Medina E., Cilliers J.J., 2005. The froth stability column: linking froth stability and flotation performance. *Minerals Engineering* 18, 317-324.
- Béarat, H., McKelvy, M.J., Chizmeshya, 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. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4802-4808.
- Beaufort, L., Probert, I., De Garidel-Thoron, T., Bendif, E.M., et al., 2011. Sensitivity of coccolithophores to carbonate chemistry and ocean acidification. *Nature* 476, 80–83.
- Beckwith, R., 2011. Carbon capture and storage: a mixed review. *J. Pet. Technol (JPT)* 63 (5), 42–45.
- Bednaršek, N., Tarling, G.A., Bakker, D.C.E., Fielding, S., Feely, R.A., 2014, Dissolution dominating calcification process in polar pteropods close to the point of aragonite undersaturation. *P. Ross, PLoS One* 9 (10), e109183.

Références bibliographiques

- Beklioglu, B., Arol, A., 2004. Selective flocculation behavior of chromite and serpentine. *Phy-Chem, Problems of Miner, Process* 38, 103-112.
- Bhuntumkomol, K., Han, K.N., Lawson, F., 1982. The leaching behaviour of nickel oxides in acid and in ammoniacal solutions. *Hydrometallurgy* 8, 47-160.
- Blazy, P., Joussemet, R., 2011a. Classification hydraulique en dimensions – Classification par sédimentation. *Techniques de l'ingénieur*, j 3131.
- Blazy, P., Joussemet, R., 2011b. Classification hydraulique en dimensions – Classification par centrifugation. *Techniques de l'ingénieur*, j 3132.
- Blazy, P., Jdid, E.A., 2010. Classification pneumatique. *Techniques de l'ingénieur*, j 3160.
- Blazy, P., Joussemet, R., 2009. Criblage – Surfaces criblantes et appareillage. *Techniques de l'ingénieur*, j 3101.
- Blazy P., Joussemet, R., 2005a. Concentration par gravité – Principes. *Techniques de l'ingénieur*, j 3190.
- Blazy, P., Joussemet, R., 2005b. Concentration par gravité - Différentes technologies. *Techniques de l'ingénieur*, j 3191.
- Blazy, P., Joussemet, R., 2005c. Concentration par gravité - Modélisation et critères de choix. *Techniques de l'ingénieur*, j 3192.
- Blazy, P., Jdid, E.A., 2000a. Flottation - Aspects pratiques. *Techniques de l'ingénieur*.
- Blazy, P., Jdid E.A., 2000b. Flottation - Mécanismes et réactifs. *Techniques de l'ingénieur*, j 3350.
- Blazy, P., Jdid, E.A., Bresillon J.L., 1999. Décantation – Aspects théoriques. *Techniques de l'ingénieur*, j 3160.
- Bobicki, E.R., Liu, Q., Xu, Z., 2014. Microwave heating of ultramafic nickel ores and mineralogical effects. *Minerals Engineering*. 58, 22-25.
- Bobicki, E.R., Liu, Q., Xu, Z., Zeng, H., 2012. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Prog. Energy Combust. Sci.* 38 (2), 302–320.
- Bodéan, F., Bourgeois, F., Petiot, C., Augé, T., Bonfils, B., Julcour, C., Guyot, F., Boukary, A., Tremosa, J., Lassin, A., Gaucher, E.C., Chiquet, P., 2014. Ex situ mineral carbonation for CO₂ mitigation: Evaluation of mining waste resources, aqueous carbonation processability and life cycle assessment (Carmex project). *Minerals Engineering* 59, 52–63.
- Bonfils, B., 2012. Mécanismes et verrous de la carbonatation minérale du CO₂ en voie aqueuse. Thèse (université de Toulouse).
- Bonfils, B., Julcour, C., Guyot, F., Bodéan, F., Chiquet, P., Bourgeois, F., 2012. Comprehensive analysis of direct aqueous mineral carbonation using dissolution enhancing organic additives. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 9, 334-346.
- Bonfils, B., Bourgeois, F., Julcour, C., Guyot, F., Chiquet, P., 2011. Understanding the chemistry of direct aqueous carbonation with additives through geochemical modelling. *Energy Procedia* 4, 3809-3816.
- Burford, E.P., Fomina, M., Gadd, G.M., 2003. Fungal involvement in bioweathering and biotransformation of rocks and minerals. *Mineral. Mag.* 67, 1127–1155.
- Burt, R.O., 1975. Development of the Bartles crossbelt concentrator for the gravity concentration of fines. *International Journal of Mineral Processing* 2 (3), 219-233.

- Burt, R.O., Ottley, D.J., 1974. Fine gravity concentration using the Bartles-Mozley concentrator. *International Journal of Mineral Processing* 1, 347-366.
- Carroll, S.A., Knauss, K.G., 2005. Dependence of labradorite dissolution kinetics on CO₂(aq), Al(aq), and temperature. *Chem. Geol.* 217, 213–225.
- CCS Global Institute, 2011. Accelerating the uptake of CCS : Industrial use of captured carbon dioxide.
- Chan, B.S.K., Mozley, R.H., Childs, G.J.C., 1991. Extended trials with the high tonnage multi-gravity separator. *Minerals Engineering* 4 (3-4).
- Chen, L., Zeng, J., Guan, C., Zhang, H., Yang, R., 2015. High gradient magnetic separation in centrifugal field. *Minerals Engineering* 78, 122-127.
- 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* 25, 161-166.
- Chiang, Y.W., Santos, R., Van Audenaerde, A., Monballiu, A., Van Gerven, T., Meesschaert, B., 2014. Chemoorganotrophic Bioleaching of Olivine for Nickel Recovery. *Minerals* 4, 553-564.
- Chiang, Y.W., Santos, R., Monballiu, A., Ghyselbrecht, K., Martens, J.A., Mattos, M.L.T., Van Gerven, T., Meesschaert, B., 2013. Effects of bioleaching on the chemical, mineralogical and morphological properties of natural and waste-derived alkaline materials. *Minerals Engineering* 48, 116–125.
- Chimma, P., Pannadaporn, P., Sratongno, P., 2010. Optimized high gradient magnetic separation for isolation of Plasmodium-infected red blood cells. *Malaria Journal* 9 (1), 38.
- Çiçek, T., Cöcen, I., 2002. Applicability of Mozley multigravity separator (MGS) to fine chromite tailings of Turkish chromite concentrating plants. *Minerals Engineering* 15 (1-2), 91-93.
- Cilliers, J.J., 2000. Hydrocyclones for particles size separation. UMIST, Manchester, UK.
- Cloteaux, A., Gerard, A., Lapique, F., Muhr, H., Turri, L., 2016. Rapport confidentiel N°16POL599 : Etude de la viabilité technico-économique d'un procédé de carbonatation par dissolution acide de l'olivine.
- Constanz, 2011. Methods for sequestering CO₂. US Patent 7887694.
- Daval, D., Sissmann, O., Menguy, N., Saldi, G.D., Guyot, F., Martinez, I., Corvisier, J., Garcia, B., Machouk, I., Knauss, K.G., Hellmann, R., 2011. Influence of amorphous silica layer formation on the dissolution rate of olivine at 90°C and elevated p CO₂. *Chemical Geology* 284, 193-209.
- Dessert, C., Dupré, B., Gaillardet, J., François, L.M., Allègre, C.J., 2003. Basalt weathering laws and the impact of basalt weathering on the global carbon cycle. *Chemical Geology* 202, 257-273.
- Dobbins, M., Dunn, P., Sherrell, I., 2009. Recent advances in magnetic separator designs and applications. 7th International Heavy Minerals Conference - What next. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 63-70.
- Dobbins, M., Domenico, J., Dunn, P., 2007. A discussion of magnetic separation techniques for concentrating ilmenite and chromite ores. 6th International Heavy Minerals Conference - Back to Basics. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 197-204.
- Doney, S.C., Balch, W.M., Fabry, V.J., Feely, R.A., 2009a. Ocean acidification: A critical emerging problem for the ocean sciences. *Oceanography* 22(4), 16–25.

- Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas J.A., 2009b. Ocean acidification: The other CO₂ problem, *Ann. Rev. Mar. Sci.*(1), 169–192.
- Doucet, F., 2011. Scoping study on CO₂ mineralization technologies. Council for geoscience, Report N CGS- 2011-007.
- Dueck, J., Farghaly, M., Neesse, T., 2014. The theoretical partition curve of the hydrocyclone. *Minerals Engineering* 62, 25-30.
- Dufaud, F., 2006. Etude expérimentale des réactions de carbonatation minérale du CO₂ dans les roches basiques et ultrabasiques. PhD Thesis, Institut de Physique du Globe de Paris, Paris, 261 p.
- Dumergues, L., 2016. Valorisation du CO₂ - Partie 2 : voies par transformations chimiques. *Techniques de l'ingénieur*, Référence G1814 V1.
- Dutrizac, J.E., 1999. The effectiveness of jarosite species for precipitating sodium jarosite. *Jom* 51, (12), 30–32.
- Dwari, R.K., Mohanta, S.K., Rout, B., Soni, R.K., Reddy, P.S.R., Mishra, B.K., 2014. Studies on the effect of electrode plate position and feed temperature on the tribo-electrostatic separation of high ash Indian coking coal. *Advanced Powder Technology* 26, 31-41.
- Dwari, R.K., Rao, K., 2009. Fine coal preparation using novel tribo-electrostatic separator. *Minerals Engineering* 22 (2), 119-127.
- Eikeland, E., Blichfeld, A.B., Tyrsted, C., Jensen, A., Iversen, B.B., 2015. Optimized carbonation of magnesium silicate mineral for CO₂ storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 5258–5264.
- European Commission, Joint Research Center, 2010. Global Emissions EDGAR v4.2 FT2010.
- Ekmekçi Z., Bradshaw D.J., Allison S.A., Harris P.J., 2003. Effects of frother type and froth height on the flotation behavior of chromite in UG2 ore. *Minerals Engineering* 16, 941-949.
- Elder, J., 2006. Physical Separation of minerals: Developments and trends, 18th Industrial Minerals International Congress and Exhibition, San Francisco.
- Entat, M., 1983. Classification hydraulique en dimensions. *Techniques de l'ingénieur*, a 5150.
- Evans, W.C., Kling, G.W., Tuttle, M.L., Tanyileke, G., White, L.D., 1993. Gas buildup in Lake Nyos, Cameroon: The recharge process and its consequences. *Applied Geochemistry* 8 (3), 207-221.
- Fabry, V.J., Seibel, B.A., Feely, R.A., Orr, J.C., 2008. Impacts of ocean acidification on marine fauna and ecosystem processes. *ICES Journal of Marine Science* 65, 414-32.
- Fagerlund, J., Nduagu E., Zevenhoven, R., 2011. Recent developments in the carbonation of serpentinite derived Mg(OH)₂ using a pressurized fluidized bed. *Energy Procedia* 4, 4993-5000.
- Falconer, A., 2003. Gravity separation: old technique/new methods. *Physical Separation in Science and Engineering* 12 (1), 31–48.
- Fan, X., Waters, K.E., Rowson, N.A., Parker, D.J., 2009. Modification of ilmenite surface chemistry for enhancing surfactants adsorption and bubble attachment. *Journal of Colloid and Interface Science* 329, 167-172.
- Feely, R.A., Sabine, C.L., Lee, K., Berelson, W., Kleypas, J., Fabry, V.J., et al., 2004. Impact of anthropogenic CO₂ on the CaCO₃ system in the oceans. *Science* 05, 362–366.
- Feng, D., Aldrich, C., 2004. Recovery of chromite fines from wastewater streams by column flotation. *Hydrometallurgy* 72 (3–4), 319-325.

- Frick, G., 1994. Machines électrostatiques. *Techniques de l'ingénieur*, d 3710.
- Fuerstenau, D.W., Paradi, 2005. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in colloid and interface science* 114-115, 9-26.
- Gadikota, G., Matter, J., Kelemen, P., Park, A.H.A., 2014. Chemical and morphological changes during olivine carbonation for CO₂ storage in the presence of NaCl and NaHCO₃. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (10), 4679-4693.
- Gallios, G.P., Deliyanni, E.A., Peleka, E.N., Matis, K.A., 2007. Flotation of chromite and serpentine. *Separation and Purification Technology* 55 (2), 232-237.
- Gao, L., Chen, Y., 2010. A study on the rare earth ore containing scandium by high gradient magnetic separation. *Journal of Rare Earth* 28 (4), 622-626.
- Gattuso, J.P., et al., 2011. Ocean acidification: knowns, unknowns and perspectives. *Ocean acidification*, Oxford University Press, 291-312.
- Gattuso, J.P., Hansson, L., 2011. Ocean acidification: background and history. *Ocean acidification*, Oxford University Press, 1-20.
- Gazda, D.B., Fritz, J.S., Porter, M.D., 2004. Determination of nickel (II) as the nickel dimethylglyoxime complex using colorimetric solid phase extraction, *Analytica Chimica Acta* 508, 53-59.
- Gerardin, 2017. Rapport confidentiel (LRGP).
- Gerdemann, S.J., O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Panner, L.R., Rush, H., 2007. Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2587-2593.
- Giammar, D.E., Bruant, R.G., Peters, C.A., 2005. Forsterite dissolution and magnesite precipitation at conditions relevant for deep saline aquifer storage and sequestration of carbon dioxide. *Chemical Geology* 217, 257-276.
- GIEC, 2005. Piégeage et stockage du dioxyde de carbone. Résumé à l'intention des décideurs, Rapport du Groupe de travail III du GIEC et Résumé technique.
- GIEC, 2014. Changements climatiques 2014 : Incidences, adaptation et vulnérabilité. Résumé à l'intention des décideurs. Contribution du Groupe de travail II au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (sous la direction de Field, C.B., et al.). Organisation météorologique mondiale, Genève (Suisse), 34 p.
- Gill, C.B. 1976. *Materials Beneficiation*, Springer, New York, 176-177.
- Gillet, G., 2004. Séparation magnétique haut gradient (SMHG) et haut champ. *Techniques de l'ingénieur*, j 3222.
- Gillet, G., 2003a. Séparation magnétique – Théorie et modélisation. *Techniques de l'ingénieur*, j 3220.
- Gillet, G., 2003b. Séparation magnétique à basse et haute intensité. *Techniques de l'ingénieur*, j 3221.
- Gislason, S.R., Wolff-Boenish, D., Stefansson, A., Oelkers, E.H., Gunnlaugsson, E., Sigurdardottir, H., Sigfusson, B., Broecker, W.S., Matter, J.M., Stute, M., Axelsson, G., Fridriksson, T., 2010. Mineral sequestration of carbon dioxide in basalt: a pre-injection overview of the CarbFix project. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 4, 537-545.
- Godec, M., Koperna, G., Gale, J., 2014. CO₂-ECBM: A Review of its Status and Global Potential. *Energy Procedia* 63, 5858-5869.

- Goff, F., Lackner, K.S., 1998. Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks. *Environ.Geosci.*5, 89–101.
- Goli, A., Shamiri, A, Talaiekhosani, A., Eshtiaghi, N., Aghamohammadi, N., Aroua, M.K., 2016. An overview of biological processes and their potential for CO₂ capture. *Journal of Environmental Management* 183 (1), 41-58.
- Golubev, S.V., Pokrovsky, O.S., 2006. Experimental study of the effect of organic ligands on diopside dissolution kinetics. *Chemical Geology* 235, 377-389.
- Gosselin, A., Blackburn, D., Bergeron, M., 1999. Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques. Section Eco-innovation technologique, Programme de développement et de démonstration technologiques, Direction de la Protection de l'Environnement Canada.
- Göveli, A., 2006. Nickel extraction from gördes laterites by hydrochloric acid leaching, thesis submitted to the graduate school of natural and applied sciences of Middle East technical university.
- Grewal, I., 2010. Introduction to Mineral Processing. *Mineral Processing Introduction*.
- Güney, A., Önal, G., Atmaca, T., 2001. New aspect of chromite gravity tailings re-processing. *Minerals Engineering* 14 (11), 1527-1530.
- Güney, A., Önal, G., Çelik, M.S., 1999. A new flowsheet for processing chromite fines by column flotation and the collector adsorption mechanism. *Minerals Engineering* 12 (9), 1041-1049.
- Güney, A., Önal, G., Atmaca, T., 1991. *Eng.* 14.
- Gupta C.K., 2006. *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, J. Wiley & Sons, New York, 193-194.
- Guyot, F., Daval, D., Dupraz, S., Martinez, I., Ménez, B., Sissmann, O., 2011. CO₂ geological storage: the environmental mineralogy perspective. *Comptes Rendus Geoscience* 343 (2–3), 246–259.
- Hänchen, M., Prigiobbe, V., Baciocchi, R., Mazzoti, M., 2008. Precipitation in the Mg-carbonate system - effects of temperature and CO₂ pressure. *Chem. Eng. Sci.* 63, 1012–1028.
- Hänchen, M., Prigiobbe, V., Storti, G., Seward, T.M., Mazotti, M., 2006. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90-150°C including effect of the presence of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4403-4416.
- Hansen, T., Zander, B., 2011. Extraction of silica and magnesium compounds from olivine. European patent specification, EP 1 373 139 B1.
- Haug, T.A., Johansen, H., Brandvoll, O., 2010. The way forward for mineral carbonation: importance of collaboration experiments and modelling. *Proceedings of the 3rd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering*, 113–119.
- Haynes, W.M., 2014. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th Edition.
- Hidaka, J., Miwa, S., 1979. Fractionation and particle size analysis of fine powders by micro sieve. *Powder Technology* 24 (2), 159-166.
- Holland-Batt, A.B., 2009. A method for the prediction of the primary flow on large diameter spiral troughs. *Minerals Engineering* 22 (4), 352-356.
- Holland-Batt, A.B., 1995. Some design considerations for spiral separators. *Minerals Engineering* 8 (11), 1381-1395.

- Holloway, S., 2001. Storage of fossil fuel-derived carbon dioxide beneath the surface of the earth. *Annual Review of Energy and the Environment* 26, 145-166.
- Honaker, R.Q., Jain, M., Parekh, B.K., Saracoglu, M., 2007. Ultrafine coal cleaning using spiral concentrators. *Minerals Engineering* 20 (14), 1315-1319.
- Hounslow, M.W., Maher, B.A., 1996. Quantitative extraction and analysis of carriers of magnetization. *Geophys. J. International* 124 (1), 57-74.
- Houot, R., Joussemet, R., 1996. Classification hydraulique en dimensions. *Techniques de l'ingénieur*, j 3130.
- Hövelmann, J., Austrheim, H., Beinlich, A., Munz, I.A., 2011. Experimental study of the carbonation of partially serpentinized and weathered peridotites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75 (22), 6760–6779.
- Hsieh, K.T., Rajamani, K., 1988. Phenomenological model of the hydrocyclone: Model development and verification for single-phase flow. *International Journal of Mineral Processing, Recent Advances in Comminution* 22 (1-4).
- Hu, J., Chen, O., Hu, H., Qiu, B., Xie, A., Yin, Z., 2012. Extraction behavior of nickel(II) in ammoniacal sulfate solution with sterically hindered b-diketone. *Separation and Purification Technology* 95, 136–143.
- Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J., Witkamp, G.J., 2007. Cost evaluation of CO₂ sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Conversion and Management* 48 (7), 1923–1935.
- Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.J., Comans, R.N.J., 2006. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO₂ sequestration process. *Chem. Eng. Sci.* 1, 4242–4251.
- Huijgen, W.J.J., Comans, R.N.J., 2005. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, Literature review update 2003–2004. Energy Research Centre of the Netherlands, ECN-C-03-016, Petten, The Netherlands.
- Huijgen, W.J.J., Witkamp, G.J., Comans, R.N.J., 2005. Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9676-9682.
- IEA (International Energy Agency), 2010. Report to the Muskoka 2010 G8 Summit - Carbon Capture and Storage. IEA/CSLF.
- IEA (International Energy Agency), 2009. Carbon capture and storage: full-scale demonstration progress update. IEA/OECD, Paris.
- Inglis, D.W., 2004. Continuous microfluidic immunomagnetic cell separation. *Applied Physics Letters* 85 (21), 5093-5095.
- Innovation Concepts B.V.. CO₂ Carbonation Reactor©. Patent NL 2004851.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2013. Fifth Assessment Report – Climate Change 2013 : The Physical Science Basis. Cambridge University Press.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), Eggleston, H.S., Miwa, K. Ngara, T., Kanagawa, K.T., 2006. Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. Agriculture, Forestry and Other Land Use 4.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), Metz, B., Davidson, O., de Coninck, H., Loos, M., Meyer, L., 2005. Carbon Dioxide Capture and Storage: Special Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press.

- Irwin, W.P., 1997. Review of Paleozoic rocks of the Klamath Mountains. *Society of Economic paleontologists and mineralogists*, 441-454.
- Jandová, J., Pedlík, M., 1994. Leaching behaviour of iron-nickel alloys in ammoniacal solution. *Hydrometallurgy* 35 (1), 123-128.
- Jasemiak M., Smart R.St.C., 2010. Surface chemical mechanisms of inadvertent recovery of chromite in UG2 ore flotation: residual layer identification using statistical ToF-SIMS analysis. *International Journal of Mineral Processing* 94, 72-82.
- Jenkins, C., Cook, P., Ennis-King, J., Underschlutz, J., et al., 2012. Safe storage and effective monitoring of CO₂ in depleted gas fields. *PNAS*, 109(2), 353-354.
- Jensen, Gavin K.S., 2016. Weyburn oilfield core assessment investigating cores from pre and post CO₂ injection: Determining the impact of CO₂ on the reservoir. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 54, 490-498.
- Julcour, C., Bourgeois, F., Bonfils, B., Benhamed, I., Guyot, F., Bodéan, F., Petiot, C., Gaucher, E.C., 2015. Development of an attrition-leaching hybrid process for direct aqueous mineral carbonation. *Chemical Engineering Journal* 262, 716-726.
- Kashiwaya, K., Noumachi, T., Hiroyoshi, N., Ito, M., Tsunekawa, M., 2012. Effect of particle shape on hydrocyclone classification. *Powder Technology* 226, 147-156.
- Kelemen, P.B., Matter, J.R., 2008. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105, 17295-17300.
- Kelly, E.G., Spottishwood, D.J., 1982. *Introduction To Mineral Processing*. Wiley- Interscience, New York.
- Kemache, N., Pasquier, L.C., Cecchi, E., Mouedhen, I., 2017. Aqueous mineral carbonation for CO₂ sequestration: From laboratory to pilot scale. *Fuel processing technology* 166, 209-216.
- Kerisit S., Bylaska E.J., Felmy A.R., 2013. Water and carbon dioxide adsorption at olivine surfaces. *Chemical Geology* 359, 81-89.
- Kerisit, S., Weare, J.H., Felmy, A.R., 2012. Structure and dynamics of forsterite-scCO₂/H₂O interfaces as a function of water content. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 137-151.
- Kherbouche, F., Benmimoun, Y., Tilmatine, A., Zouaghi, A., Zouzou, N., 2016. Study of a new electrostatic precipitator with asymmetrical wire-to-cylinder configuration for cement particles collection. *Journal of Electrostatics* 83, 7-15.
- Kim, S.H., Kim, K.H., Hong, S.H., 2013. Carbon Dioxide Capture and Use : Organic Synthesis Using Carbon Dioxide from Exhaust Gas. *Angewandte Chemie International* 53 (3), 771-774.
- King, H.E., Plumper, O. and Putnis, A., 2010. Effect of Secondary Phase Formation on the Carbonation of Olivine. *Environmental Science & Technology*, 44 (16), 6503-6509.
- Kleiv, R.A., Thornhill, M., 2011. Dry magnetic separation of olivine sand. *Physicochemical problems of Mineral Processing* 47, 213-228.
- Kling, G. W., Tuttle, M.L., Evans, W.C., 1989. The evolution of thermal structure and water chemistry in Lake Nyos. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 39, (2-3), 151-165.
- Korbøl, R., Kaddour, A., 1995. Sleipner vest CO₂ disposal - injection of removed CO₂ into the Utsira formation. *Energy Conversion and Management* 36 (6), 509-512.

- Krevor, S.C., Lackner, K.S., 2011. Enhancing serpentine dissolution kinetics for mineral carbon dioxide sequestration. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 5, 1073-1080.
- Krevor, S.C., 2009. Thesis: Mineral Carbon Dioxide Sequestration: Enhancing Process Kinetics and a Resource Base Assessment for Minerals Suitable for Use in Enhanced Carbonation Processes. Columbia University.
- Krevor, S.C., Lackner, K.S., 2009. Enhancing process kinetics for mineral carbon sequestration. *Energy Procedia* 4, 867-4871.
- Krevor, S., Lackner, K.S., 2008. Enhancing the reaction kinetics of the dissolution of serpentine for mineral carbon sequestration. 2nd Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Roma, Italy.
- Krisantus, R., Nenu, T., Yoshida, H., 2009. Comparison of separation performance between single and two inlets hydrocyclones. *Advanced Powder Technology* 20, 195-202.
- Kwak, J.H., Hu, J.Z., Hoyt, D.W., Sears, J.A., Wang, C., Rosso, K.M., Felmy, A.R., 2010. Metal carbonation of forsterite in supercritical CO₂ and H₂O using solid state ²⁹Si, ¹³C NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem.* 114, 4126-4134.
- Kwon, S., Fan, M., DaCosta, H.F.M., Russell, A.G., 2011. Factors affecting the direct mineralization of CO₂ with olivine. *Journal of Environmental Sciences* 23 (8), 1233-1239.
- Lackner, K.S., 2003. A guide to CO₂ sequestration. *Science* 300, 1677-1678.
- Lackner, K.S., Ziock, H., 2000. From low to no emissions. *Mod. Power Syst* 20 (3), 31-32.
- Lackner, K.S., Wendt, C.H., Butt, D.P., Joyce, E.L., 1995. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy* 20, 1153-1170.
- Lantto, H., 1977. Factors affecting low-intensity wet magnetic separation. *Acta Polytechnica Scandinavica. Chemistry Including Metallurgy Series* 135.
- Larachi, F., Gravel, J.P., Grandjean, B.P.A., Beaudoin, G., 2012. Role of steam, hydrogen and pretreatment in chrysotile gas-solid carbonation: opportunities for pre-combustion CO₂ capture. *Int. J. Greenhouse Gas Control* 6, 69-76.
- Lasaga, A.C., Berner, R.A., 1998. Fundamental aspects of quantitative models for geochemical cycles. *Chemical Geology* 145 (3), 161-175.
- Laumb, J.D., Glazewski, K.A., Hamling, J.A., Azenkeng, A., Watson, T.L., 2016. Wellbore corrosion and failure assessment for CO₂ EOR and storage: Two case studies in the Weyburn field. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 54, 479-489.
- Lazaro, A., Quercia G, Brouwers, H.J.H., 2013. Tailoring the properties of olivine nano-silica and its application in concrete. *GDCh (Division of Chemistry of Construction Chemicals)* 46, 285-288 (Conference Paper: Proceedings of the 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials, 7-9 October 2013, Berlin, Germany).
- Le Cloirec, P., 2008. CO₂ (Dioxyde de carbone). *Techniques de l'ingénieur, Référence* G1815.
- Li Y., Wang, J., Wang, X., Wang, B., Luan, Z., 2011. Feasibility study of iron minerals separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation. *Physica C.* 471 (3-4), 91-96.
- Lough, J.M., 2016. Coral reefs: Turning back time. *Nature* 531, 314-315.
- Malliaris, D., Mavros, P., Matis, K.A., 1992. *Innovations in Flotation Technology*. Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands.

- Manser, R.M., 1975. Handbook of Silicate Flotation. Warren Spring Laboratory, Stevenage, UK.
- Maroto-Valer, M.M., Fauth, D.J., Kuchta, M.E., Zhang, Y., Andresen, J.M., 2005. Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. *Fuel Process. Technol.* 86, 1627–1645.
- Matter, J.M., Takahashi, T., Goldberg, D., McGrail, B.P., 2007. Experimental evaluation of in situ CO₂ water rock reactions during CO₂ injection in basaltic rocks. Implications for geological CO₂ sequestration. *Geochem. Geophys. Geosyst* 8 (2), Q02001.
- Mazzotti, M., Pini, R., Storti, S., Burlini, L., 2010. Carbon dioxide (CO₂) sequestration in unmineable coal seams and use for enhanced coalbed methane recovery (ECBM). *Developments and Innovation in Carbon Dioxide (CO₂) Capture and Storage Technology*, 127-165.
- McGrew, J.L., 1981. Method and apparatus for effecting subsurface, controlled, accelerated chemical reactions. US Patent 1981;4,272,383.
- McKelvy, M.J., Sharma, R., Chizmeshya, A.V.G., Carpenter, R.W., Streib, K., 2001. Magnesium Hydroxide Dehydroxylation: In Situ Nanoscale Observations of Lamellar Nucleation and Growth. *Chem. Mater* 13, 921-926.
- Mendes, F.D., Martins, A.H., 2005. Recovery of nickel and cobalt from acid leach pulp by ion exchange using chelating resin. *Minerals engineering* 18 (9), 945–954.
- Meyer, N.A., Vögeli, J.U., Becker, M., Broadhurst, J.L., Reid, D.L., Franzidis J.P., 2014. Mineral carbonation of PGM mine tailings for CO₂ storage in South Africa: A case study. *Minerals Engineering* 59, 45–51.
- Milin, L., Hsieh, K.T., Rajamani, R.K., 1992. The leakage mechanisms in the hydrocyclone. *Minerals Engineering* 5 (7), 779-794.
- Miyake, M., Maeda, M., 2006. Dissolution of Nickel Hydroxide in Ammoniacal Aqueous Solutions. *Metallurgical and materials transactions* 37B, 181-188.
- Monredon, T.C., Hsieh, K.T., Rajamani, R.K., 1992. Fluid flow model of the hydrocyclone: an investigation of device dimensions. *International Journal of Mineral Processing* 35 (1-2), 65-83.
- Mouedhen, I., Kemache, N., Pasquier, L.C., Cecchi, E., 2017. Effect of pCO₂ on direct flue gas mineral carbonation at pilot scale. *Journal of environmental management* 198, 1-8.
- Murthy, Y., Tripathy, S., Raghu Kumar, C., 2011. Chrome ore beneficiation challenges and opportunities - A review. *Minerals Engineering* 24 (5), 375-380.
- NASA. <http://climate.nasa.gov/>
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Rush, G.E., Gedermann, S.J., Penner, L.R., Nilsen, D.N., 2005. Aqueous mineral carbonation, Final Report, DOE/ARC-TR-04-002.
- O'Connor, W.K., Rush, G.E., 2005. Applications of mineral carbonation to geological sequestration of CO₂. DOE/ARC, Report No 2005-010.
- O'Connor, W.K., Rush, G.E., Dahlin, D.C., 2003. Laboratory studies on the carbonation potential of basalt; applications to geological sequestration of CO₂ in the Columbia River Basalt Group. AAPG Annual Meeting Expanded Abstracts 12, 129-130.
- O'Connor, W.K., Dahlin, D.C., Nilsen, D.N., Rush, G.E., Walters, R.P. Turner, P.C., 2001. Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: results from recent studies and current status. *Proceedings of the 1st National Conference on Carbon Sequestration*, Alexandria, VA, USA.

- Oelkers, E.H., Gislason, S.R., Matter, J., 2008. Mineral carbonation of CO₂. *Elements* 4, 331–335.
- Oelkers, E.H., 2001. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 3703–3719.
- Olajire, A., 2013. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109, 364–392.
- Olajire, A., 2010. CO₂ capture and separation technologies for end of pipe applications - a review. *Energy* 35, 2610–2628.
- Olsen, A.A., Rimstidt, J.D., 2008. Oxalate-promoted forsterite dissolution at low pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1758-1766.
- O'Neill, H.S.C., 1987. Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy formation of fayalite (Fe₂SiO₄) and magnetite (Fe₃O₄). *American Mineralogist* 72, 67-75.
- Orr, J.C., Fabry, V.J., Aumont, O., Bopp, L., Doney, S.C., et al., 2005. Anthropogenic ocean acidification over the twenty-first century and its impact on calcifying organisms. *Nature* 437, 681-686.
- Özbayoğlu, G., Ümit Atalay, M., 2000. Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator. *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304.
- Özgen, S., Yildiz, A., 2010. Application of box behnken design to modeling the effect of smectite content on swelling to hydrocyclone processing of bentonites with various geologic properties. *The Clay Minerals Society*.
- Özkan, Ş.G., İpekoğlu, B., 2001. Concentration studies on chromite tailings by Multi Gravity Separator. 17th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, Istanbul University.
- Pagnier, H., 2005. Field experiment of ECBM-CO₂ in the Upper Silesian Basin of Poland (RECOPOL). *Greenhouse Gas Control Technologies* 7, 1391-1397.
- Panda, L.N., Banerjee, P.K., Biswal, S.K., Venugopal, R., Mandre, N.R., 2014. Modelling and optimization of process parameters for beneficiation of ultrafine chromite particles by selective flocculation. *Sep. Pur. Technol.* 132, 666-673.
- Park, A.H.A., Fan, L.S., 2004. CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. *Chemical Engineering Science* 59, 5241-5247.
- Park, A.H.A., Jadhav, R., Fan, L.S., 2003. CO₂ mineral sequestration: chemically enhanced aqueous carbonation of serpentine. *Can. J. Chem. Eng.* 81 (3), 885–890.
- Parker, M.R., 1977. The physics of magnetic separation. *Contemporary Physics* 18 (3), 279-306.
- Pascoe, R.D., Power, M.R., Simpson, B., 2007. QEMSCAN analysis as a tool for improved understanding of gravity separator performance. *Minerals Engineering, Selected papers from Automated Mineralogy '06, Brisbane, Australia* (5).
- Pasquier, L.C., Mercier, G., Blais, J.F., Cecchi, E., Kentish, S., 2014. Reaction mechanism for the aqueous phase mineral carbonation of heat activated Serpentine at low temperatures and pressures in flue gas conditions. *Env. Science and technology* 48, 5163-5170.
- Patil, D.P., Govindarajan, B., Rao, T.C., Kohadi, V.P., Gaur, R.K., 1999. Plant trials with the multi gravity separator for the reduction of graphite. *Minerals Engineering* 12 (9).
- Peng, Y., Liang, L., Tan, J., Sha, J., Xie, G., 2015. Effect of flotation reagent adsorption by different ultra-fine coal particles on coal flotation. *International Journal of Mineral Processing* 142, 17-21.

- Perez-Lopez, R., Montes-Hernandez, G., Nieto, J.M., Renard, F., Charlet, L., 2008. Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere. *Appl. Geochem* 23, 2292–2300.
- Pita, F., Castilho, A., 2016. Separation of plastics by froth flotation - The role of size, shape and density of the particles. *Waste Management* 60, 91-99.
- Pourtoy, D., Onaisi, A., Lescanne, M., Thibeau, S., Viaud, C., 2013. Seal Integrity of the Rouse Depleted Gas Field Impacted by CO₂ Injection (Lacq Industrial CCS Reference Project France). *Energy Procedia* 37, 5480-5493.
- Prigiobbe, V., Hanchen, M., Werner, M., Baciocchi, R., Mazzotti, M., 2009. Mineral carbonation process for CO₂ sequestration. *Energy Procedia*, 4885–4890.
- Pundsack, F.L., 1967. Recovery of Silica, Iron Oxide and Magnesium Carbonate from the Treatment of Serpentine with Ammonium Bisulphate. U.S. Patent 3,338,667,1967.
- Qin, W., Zhen, S., Yan, Z., Campbell, M., Wang, J., Liu, K., Zhang, Y., 2009. Heap bioleaching of a low-grade nickel-bearing sulfide ore containing high levels of magnesium as olivine, chlorite and antigorite. *Hydrometallurgy* 98, 58–65.
- Rayner, J.G., Napier-Munn, T.J., 2003. A mathematical model of concentrate solids content for the wet drum magnetic separator. *International Journal of Mineral Processing* 70 (1-4), 53-65.
- Rayner, J.G., Napier-Munn, T.J., 2000. The mechanism of magnetics capture in the wet drum magnetic separator. *Minerals Engineering* 13 (3), 277-285.
- Reddy, K.J., Argyle, M.D., Viswatej, A., 2008. Capture and mineralization of flue gas carbon dioxide (CO₂). *Proceedings of the 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, Rome*, 221–228.
- Reeves, S., 2003. Coal-Seq Project Update: Field Studies of Ecbm Recovery/CO₂ Sequestration in Coalseams. *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*, 557-562.
- Regnault, O., Lagneau, V., Schneider, H., 2009. Experimental measurement of portlandite carbonation kinetics with supercritical CO₂. *Chem. Geol.* 265, 113–121.
- Rhamdhani, M.A., Chen, J., Hidayat, T., Jak, E., Hayes, P., 2009. Advances in research on nickel production through the Caron process. *Proceedings* 3, 899-912.
- Rijnsburger, K.J.L., Knops, P.C.M., 2011. Method for converting metal comprising silicate minerals into silicon compounds and metal compounds. WO Patent 2011;155830.
- Robie, R. A., Hemingway, B. S., Fisher, J. R., 1978. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures. U.S. Geol Surv. Bull. 1452, 1-456.
- Romão, I.S., Gando-ferreira, L.M., Zevenhoven, R., 2015. Separation and Recovery of valuable metals extracted from serpentinite during the production of Mg(OH)₂ for CO₂ sequestration. *Minerals Engineering* 77, 25-33.
- Sabine, C.L., Feely, R.A., Gruber, N., Key, R.M., Lee, K., Bullister, J.L., et al., 2004. The oceanic sink for anthropogenic CO₂. *Science* 305, 367–371.
- Saldi, G., Schott, J., Pokrobsky, O., Gautier, Q., Oelkers, E., 2012. An experimental study of magnesite precipitation rates at neutral to alkaline conditions and 100-200°C as a function of pH, aqueous solution composition and chemical affinity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 93–109.

- Sanna A., Uibu M., Caramanna G., Kuusik R., Maroto-Valer M.M., 2014. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO₂. *Chemical Society Review* 43 (23), 8049–8080.
- Sanna, A., Hall, M.R., Maroto-Valer, M., 2012. Post-processing pathways in carbon capture and storage by mineral carbonation (CCSM) towards the introduction of carbon neutral materials. *Energy Environ. Sci.* 5, 7781–7796.
- Santos, R.M., Knops, P., Keesjan, R., Chiang, Y.W., 2016. CO₂ energy reactor – integrated Mineral carbonation: Perspectives on Lab-scale investigation and Products valorization. *Front. Energy Res.* 4 (5), doi : 10.3389/fenrg.2016.00005.
- Santos, R.M., Van Audenaarde, A., Chiang, Y.W., Iacobescu, R.I., Knops P., Van Gerven, T., 2015. Nickel extraction from olivine: effect of carbonation pre-treatment, *Metals* 5, 1620-1644.
- Santos, R.M., Van Audenaerde, A., Chiang, Y.W., Iacobescu, R.I., Knops, P., Van Gerven, T., 2014. Enhanced Nickel Extraction from Ultrabasic Silicate Ores Using Mineral Carbonation pre-Treatment. In *Proceedings of the 7th International Hydrometallurgy Symposium*, Victoria, BC, Canada, 22–25.
- Santos, R.M., Verbeeck, W., Knops, P., Rijnsburger, K., Pontikes, Y., Van Gerven, T., 2013. Integrated mineral carbonation reactor technology for sustainable carbon dioxide sequestration: CO₂ Energy reactor. *Energy Procedia* 37, 5884 – 5891.
- Schutyser, M., 2016. Université de Wageningen, Pays-Bas, rapport confidentiel.
- Schubert, H., 2010. Which demands should and can meet a separation model for hydrocyclone classification. *International Journal of Mineral Processing* 96, 14–26.
- Seifritz, W., 1990. CO₂ disposal by means of silicates. *Nature* 345, 486.
- Singh, R.K., Dey, S., Mohanta, M., Das, A., 2014. Enhancing the Utilization Potential of a Low Grade Chromite Ore through Extensive Physical Separation. *Separation Science and Technology* 49 (12), 1937-1945.
- Singh, R.K., Bhattacharyya, K.K., Maulik, S.C., 1997. Gravity concentration of fines and ultrafines. *Proceedings*, 40-56.
- Sipilä, J., Teir, S., Zevenhoven, R., 2008. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation, Literature review update 2005–2007. Report No 2008-1, Heat Engineering Laboratory, Faculty of Technology, Åbo Akademi University, 52.
- Sissmann, O., Daval, D., Brunet, F., Guyot, F., Verlaquet, A., Pinquier, Y., Findling, N., Martinez, I., 2013. The deleterious effect of secondary phases on olivine carbonation yield: Insight from time-resolved aqueous-fluid sampling and FIB-TEM characterization. *Chemical Geology* 357, 186–202.
- Smith, S.A., et al., 2011. Zama Acid Gas EOR, CO₂ Sequestration and Monitoring Project. *Energy procedia* 4, 3957-3964.
- Stempien, J., et al., 2012. Energy and exergy analysis of Solid Oxide Electrolyser Cell (SOEC) working as a CO₂ mitigation device. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (19), 14518–14527.
- Stener, F., Carlson, E., Pålsson, I., Sand, A., 2014. Evaluation of the applicability of ultrasonic velocity profiling in conditions related to wet low intensity magnetic separation. *Minerals Engineering* 62, 2-8.
- Stockmann, G.J., Wolff-Boenisch, D., Gislason, S.R., Oelkers, E.H., 2011. Do carbonate precipitates affect dissolution kinetics? 1: Basaltic glass. *Chemical Geology* 284 (3-4), 306-316.

- Svarovsky, L., 2001. Hydrocyclones. *Solid-Liquid Separation (Fourth Edition)*, 191–245.
- Swamy, K.M., Sukla, L.B., Narayana, K.L., Kar, R.N., Panchanadikar, V.V., 1995. Use of ultrasound in microbial leaching of nickel from laterites. *Ultrason. Sonochem.* 2, S5–S9.
- Sysilä, S., Laapas, H., Heiskanen, K., Ruokonen, E., 1996. The effect of surface potential on the flotation of chromite. *Minerals Engineering* 9 (5), 519-525.
- Teir, S., 2008. Thesis: Fixation of Carbon Dioxide by Producing carbonates from minerals and steelmaking slags. Helsinki University of Technology.
- Teir, S., Kuusik, R., Fogelhohn, C. J., Zevenhoven, R., 2007. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. *International Journal of Mineral Processing* 85, 1-15.
- Teir, S., Aatos, S., Kontinen, A., Zevenhoven, R., Isomäki, O.P., 2006. Silicate mineral carbonation as a possible sequestration method of carbon dioxide in Finland. *Materia* 1, 40-46.
- Tilmatine, A., Medles, K., Bendimerad, S.E., Boukholda, F., Dascalescu, L., 2009. Electrostatic separators of particles: Application to plastic/metal, metal/metal and plastic/plastic mixtures. *Waste Management* 29 (1) 228-232.
- Tilmatine, A., Flazi, S., Medles, K., Ramdani, Y., Dascalescu, L., 2004. Séparation électrostatique: complément des procédés mécaniques de recyclage des déchets industriels. *Journal of Electrostatics* 61, 21–30.
- Tisserand, D., Hellmann, R., 2008. Bridging the ‘gap’ between laboratory dissolution and natural chemical weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, A948.
- Torp, T.A., Gale, J., 2004. Demonstrating storage of CO₂ in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects. *Energy* 29, 1361-1369.
- Torróntegui, M.D., 2010. Assessing the mineral carbonation science and technology. MSc thesis, ETH Zurich, Switzerland, 51.
- Traore, A., Conil, P., Houot, R., Save, M., 1995. An evaluation of the mozley MGS for fine particle gravity separation. *Minerals Engineering* 8 (7), 767-778.
- Traore, A., 1994. Contribution au traitement des fines particules. Thèse de doctorat en Terre, océan, espace, sous la direction de Robert Houot. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.
- Tripathy, S.K., Murthy, Y., Singh, V., 2013. Characterisation and separation studies of Indian chromite beneficiation plant tailing. *International Journal of Mineral Processing* 122, 47-53.
- Tripathy, S.K., Murthy, Y., 2012. Modeling and optimization of spiral concentrator for separation of ultrafine chromite. *Powder Technology, Selected papers from 2010 AIChE Annual Meeting* 221, 387-394.
- Turton R., Clark N.N., 1987. An explicit relationship to predict spherical particle terminal velocity, *Powder Technology* 53, 127–129.
- Ucbas, Y., Bozkurt, V., Bilir, K., Ipek, H., 2014. Separation of Chromite from Serpentine in Fine Sizes using Magnetic Carrier. *Separation Science and Technology* 49 (6), 946-956.
- Ueda, H., Agatsuma, K., Furese, M., 2014. Performance of filters in medical protein separation system using superconducting magnet. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 24 (3), 1-5.
- Van Audenaerde, A., 2013. Sustainable Nickel Extraction from Olivine via Carbonation and Bioleaching Treatments. Master’s Thesis, KU Leuven, Leuven, Belgium.

- Van Bergen, F., Pagnier, H.J.M., Van der Meer, L.G.H., Van den Belt, F.J.G., Winthagen, P.L.A., Westerhoff, R.S., 2003. Development of a Field Experiment of CO₂ Storage in Coal Seams in the Upper Silesian Basin of Poland (Recopol). *Greenhouse Gas Control Technologies - 6th International Conference*, 569-574.
- Van der meer, L.G.H., 2013. The K12-B CO₂ injection project in the Netherlands. *Geological Storage of Carbon Dioxide (CO₂)*, 301-327.
- Vandeweyer, V., et al., 2011. Monitoring the CO₂ injection site: K12-B. *Energy Procedia* 4, 5471-5478.
- Velouzos A., 1981. *Miner. Welath* 13, 33 [in Greek].
- Wang, S.K., Wang, J.Z., Wen, X., Zhao, J.B., 2014a. Development of hydraulically driven shaking table for damping experiments on shock absorbers. *Mechatronics* 24 (8), 1132-1143.
- Wang, J., De Wit, M., Schutyser, M.A.I., Boom, M., 2014b. Analysis of electrostatic powder charging for fractionation of foods. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 26, 360-365.
- Wang, X., Maroto-Valer, M.M., 2011. Integration of CO₂ capture and mineral carbonation by using recyclable ammonium salts. *Chem. Sus. Chem.* 4, 1291–1300.
- Wang L.K., Shammass, NK., Selke W.A., Aulenbach D.B., 2010. *Flotation Technology, Handbook of Environmental Engineering Vol. 12*, Springer, New York, 2-3.
- Wang, Y., Forssberg, E., Axelsson, H., Hoel, F., Brehmer, P., 1997. Wet classification of industrial mineral fines using a disc-stack nozzle centrifuge system. *Proc, IMPC, Aachen* 2, 475-487.
- Wesseldijk Q.I., Reuter M.A., Bradshaw D.J., Harris P.J., 1999. The flotation behaviour of chromite with respect to the beneficiation of UG2 ores. *Minerals Engineering* 12, 1177-1184.
- Wills, B.A., Napier-Munn, T., 2005a. Particle Size Analysis. *Mineral Processing Technology, Seventh Edition*, 90-107.
- Wills, B.A., Napier-Munn, T., 2005b. Dense medium separation. *Mineral Processing Technology, Seventh Edition*, 246-266.
- Wu, W.I., Wu, C.H., Hong, P.K., Lin, C.F., 2011. Capture of metallic copper by high gradient magnetic separation system. *Environmental Technology* 32 (13), 1427-1433.
- Wu, J.C.S., Sheen, J.D., Chen, S.Y., Fan, Y.C., 2001. Feasibility of CO₂ fixation via artificial rock weathering. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 3902–3905.
- Xiong, D., 2003. SLon magnetic separator applied to upgrading iron concentrate. *Physical separation in science and engineering* 2, 63-69.
- Xu M., Quinn P., Stratton-Crawley R., 1996. A fee-line aerated flotation column. Part 1: Batch and continuous testwork. *Minerals Engineering* 9, 499-507.
- Yamamoto, H., Scarlett, B., 1986. Triboelectric Charging of Polymer Particles by Impact. *Particle & Particle Systems Characterization* 3 (3), 117-121.
- Yao, J., Yin, W., Gong, E., 2016. Depressing effect of fine hydrophilic particles on magnesite reverse flotation. *International Journal of Mineral Processing* 149, 84-93.
- Yao, M., Lian, B., Teng, H.H., Tian, Y., Yang, X., 2013. Serpentine dissolution in the presence of bacteria *Bacillus mucilaginosus*. *Geomicrobiol. J.* 30, 72–80.

- Zaelke, D., Young, O., Andersen, S.O., 2011. Scientific Synthesis of Calera Carbon Sequestration and Carbonaceous By-Product Applications. Consensus Findings of the Scientific Synthesis Team, Donald Bren School of Environmental Science and Management University of California, Santa Barbara.
- Zeng, S., Zeng, W., Ren, L., An, D., Li, H., 2015. Development of a high gradient permanent magnetic separator (HGPMs). *Minerals Engineering* 71, 21-26.
- Zeng, W., Xiong, D., 2003. The latest application of SLon vertical ring and pulsating high-gradient magnetic separator, *Minerals Engineering* 16 (6), 563-565.
- Zevenhoven, R., Fagerlund, J., 2011. Mineral sequestration for CCS in Finland and abroad, World Renewable Energy Congress, Linköping, Sweden.
- Zevenhoven, R., Teir, S., Eloneva, S., 2008. Heat optimization of a staged gas–solid mineral carbonation process for long term CO₂ storage. *Energy* 33, 362–370.
- Zhai, Y.C., Mu, W.N., Liu, Y., Xu, Q., 2010. A green process for recovering nickel from nickeliferous laterite ores. *Transactions of the Nonferrous Metals Society of China* 20, 65–70.
- Zhang, Q., Sugiyama, K., Saito, F., 1997. Enhancement of acid extraction of magnesium and silicon from serpentine by mechano chemical treatment. *Hydrometallurgy* 97 (45), 323–331.
- Zheng, X., Wang, Y., Lu, D., 2017. Study on buildup of fine weakly magnetic minerals on matrices in high gradient magnetic separation. *Physicochem. Probl. Miner. Process* 53 (1), 94–109.

Stockage du CO₂ par carbonatation minérale de l'olivine : Etude du procédé global pour la valorisation des produits de la réaction et la séparation des particules de chromite par flottation

Résumé : L'objectif de ce travail de thèse porte sur le stockage chimique du CO₂ émis par l'industrie sidérurgique. Le processus de carbonatation directe de l'olivine et l'influence des conditions opératoires est évaluée afin d'optimiser le rendement de la réaction. Cependant, pour une acceptabilité environnementale et une rentabilité économique du projet, la récupération et la valorisation des produits de la carbonatation doivent toutes deux être considérées. La séparation des particules de chromite contenues dans l'olivine et inertes au cours de carbonatation, est tout d'abord étudiée par flottation en amont de la carbonatation. L'expérience de carbonatation montre qu'il est également possible d'extraire la chromite par séparation magnétique. Le rendement de carbonatation étant limité à 40 %, la séparation gravimétrique par sédimentation est alors envisagée pour récupérer les particules d'olivine résiduelle contenues dans les produits de la réaction, afin de les recycler dans le processus de carbonatation. Le tamisage des produits permet ensuite de concentrer les carbonates de métaux dans la fraction de particules de taille inférieure à 40 µm, tandis que la fraction comprise entre 40 et 106 µm contient davantage de silice. Cependant, la coprécipitation de carbonates mixtes liée à la présence de fer et de nickel inclus dans la matrice de magnésium compromet la purification et la valorisation optimale des produits de la carbonatation. De plus, la formation d'une couche de passivation en surface des particules limite la conversion de l'olivine. Un prétraitement de l'olivine est alors envisagé pour la lixiviation sélective du nickel en solution ammoniacale. Enfin, la carbonatation indirecte qui consiste en la dissolution préliminaire de l'olivine et la précipitation sélective des espèces avec un contrôle du pH de la solution se révèle être une alternative intéressante, imaginée pour l'augmentation du rendement de la carbonatation et l'obtention de produits de pureté satisfaisante.

Mots clés : Stockage, CO₂, Carbonatation, Procédé, Séparation, Flottation

Storage of CO₂ by mineral carbonation of olivine: Study of the global process for the recovery of the reaction products and the separation of chromite particles by flotation

Abstract: This work deals with the study of direct carbonation of olivine in solution, for the chemical transformation of CO₂ emitted by the industries. The influence of operating conditions is evaluated in order to optimize the yield of the reaction. However, for environmental acceptability and economic viability of the project, the beneficiation of recoverable metals and products is considered. Chromite particles contained in olivine are unreactive during the carbonation reaction: the separation is developed by flotation upstream of the reaction. According to the results, the extraction of chromite by magnetic separation is also conceivable. Gravimetric separation by sedimentation is considered to recover residual olivine in the reaction products, in order to recycle them in the carbonation process. Products sieving allowed to concentrate carbonates (less than 40 µm) and silica (between 40 and 106 µm). However, the co-precipitation of mixed carbonates due to the presence of iron and nickel included in the magnesium matrix, compromises the purification and the optimal valorization of the solids. Moreover, the formation of a passivation layer on the particles surface limits the conversion of olivine. Pretreatment of olivine is envisaged for the leaching of nickel in ammoniac solution. Besides, preliminary dissolution of olivine and selective precipitation of species with pH control of the solution can be an interesting alternative for higher carbonation extent and more efficient purification of the products.

Keywords: Storage, CO₂, Carbonation, Process, Separation, Flotation