



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>



Université de Lorraine

École doctorale RP2E (Ressources, Produits, Procédés et Environnement)

Laboratoire Georessources UMR 7359

ENSG, 2 rue du Doyen Marcel Roubault, TSA 70605, 54518 Vandoeuvre-lès-Nancy

THÈSE

Présentée et soutenue publiquement le 4 avril 2013

pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lorraine (UL)
en Géosciences

par

Mathilde GRANDJEAN

Étude de la réactivité et de l'hydratation des particules obtenues par carbonatation de saumures alcalines

Rapporteurs :

Patrick SHARROCK
Zoubeir LAFHAJ

Professeur, Université Paul Sabatier, IUT - Dep chimie, Toulouse
Professeur, Ecole centrale, Laboratoire de Mécanique, Lille

Examineurs :

Patrice BOURSON
Isabelle MARTINEZ
Patrice PIANTONE
Manuel PELLETIER
Lev FILIPPOV

Président du jury , professeur, UL, LMOPS, Metz
Maître de conférences, Diderot-Paris 7, IPGP, Paris
Responsable de projets, BRGM, France
Co-encadrant, ingénieur de recherche, CNRS, LIEC, Nancy
Directeur de thèse, professeur UL, GeoRessources, Nancy

Membre invité :

Christine TAHON

RDT General Manager, BU Essential Chemicals, Solvay SA, Bruxelles

Résumé : Étude de la réactivité et de l'hydratation des particules obtenues par carbonatation de saumures alcalines

Cette thèse porte sur l'étude de la caractérisation et le traitement de saumures alcalines. La carbonatation directe de saumures résiduelles (SR), par introduction d'une partie du CO_2 issu d'unités de production de carbonate de sodium, est réalisée dans un souhait de réduction des émissions de CO_2 et en vue d'une valorisation potentielle des produits obtenus. Le traitement des SR présente également l'avantage d'abaisser leur alcalinité et de stabiliser les phases solides afin d'être en conformité avec les contraintes environnementales. Cette recherche se concentre sur l'étude des composés carbonatés et sur le rôle des paramètres physico-chimiques de la carbonatation sur les mécanismes de précipitation. L'objectif général est d'établir le lien entre la réactivité des carbonates et leur valorisation (ici, désulfuration de fumées acides).

Les SR sont complexes et composées de chlorures, de sulfates, de carbonates, de silicates de calcium hydratés et d'hydroxydes de calcium et de magnésium. L'étude de la composition chimique et minéralogique des SR a été réalisée en partie par spectroscopie Raman afin de mettre en évidence les interactions OH-Cl dans les échantillons humides. La transformation des hydroxydes ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaClOH et $\text{Mg}(\text{OH})_2$) en carbonates de calcium (calcite, aragonite) a été étudiée en batch à l'échelle laboratoire et en continu à l'échelle pilote (projet DECALCO - DEChets ALcalins par passivation au CO_2). La composition chimique (titre alcalin, concentration en magnésium et en chlorure) détermine les réactions de carbonatation alors que les paramètres physiques (temps, composition du gaz, température) influencent la vitesse des réactions ainsi que la morphologie et la pureté des carbonates. L'évolution des phases au cours de la carbonatation des SR peut être suivie en ligne par spectroscopie infrarouge et Raman. Un premier modèle de prédiction des phases majeures a été développé en utilisant l'analyse statistique en composantes principales.

La deuxième partie de ce travail porte sur la caractérisation des carbonates obtenus par traitement des SR et des paramètres, tel que l'hydratation, pouvant influencer leur valorisation. La microscopie électronique, la spectroscopie infra-rouge et l'analyse thermique à vitesse contrôlée ont montré une hydratation superficielle associée aux carbonates et aux phases fines des échantillons issus de DECALCO. Il en résulte une réactivité plus importante que pour des calcites naturelles ou des carbonates issus de la maturation lente des SR. Les produits DECALCO sont donc potentiellement valorisables. Les essais de désulfuration de fumées industrielles ont été menés avec des taux de conversion du SO_2 atteignant 65 à 70 %. L'importance de l'hydratation dans la réactivité des produits DECALCO a été observée de l'échelle microscopique au pilote semi-industriel.

Mots clés : saumure, carbonatation, hydratation, réactivité, désulfuration, hydroxychlorure de calcium, CO_2 , gaz acide, carbonate de calcium, polymorphisme, surface, spectroscopie Raman

Étude de la réactivité et de l'hydratation des particules obtenues par carbonatation de saumures alcalines

Cette thèse porte sur l'étude de la caractérisation et le traitement de saumures alcalines. La carbonatation directe de saumures résiduelles (SR), par introduction d'une partie du CO₂ issu de fumées industrielles, est réalisée dans un souhait de réduction des émissions de CO₂ et en vue d'une valorisation potentielle des produits obtenus. Cette recherche se concentre sur l'étude des composés carbonatés, l'objectif général est d'établir le lien entre la réactivité des carbonates et leur valorisation (ici, désulfuration de fumées acides).

Les SR sont complexes, l'étude de leur composition chimique et minéralogique a été réalisée en partie par spectroscopie Raman afin de mettre en évidence les interactions OH-Cl dans les échantillons humides. Les différents hydroxydes sont consommés au cours de la carbonatation pour précipiter des carbonates de calcium (calcite, aragonite). La composition chimique détermine les réactions de carbonatation alors que les paramètres physiques influencent la vitesse des réactions ainsi que la morphologie et la pureté des carbonates. L'évolution des phases au cours de la carbonatation des SR a été suivie par spectroscopie et un premier modèle statistique de prédiction des concentrations en carbonates a été développé.

La deuxième partie de ce travail porte sur la caractérisation des carbonates obtenus et des paramètres, tel que l'hydratation, pouvant influencer leur valorisation. L'importance de l'hydratation dans la réactivité des produits DECALCO a été observée de l'échelle microscopique au pilote semi-industriel. Les essais de désulfuration de fumées acides ont été menés avec des taux de conversion du SO₂ atteignant 65 à 70 %.

Mots clés : saumure, carbonatation, hydratation, réactivité, désulfuration, hydroxychlorure de calcium, CO₂, gaz acide, carbonate de calcium, polymorphisme, surface, spectroscopie Raman

Study of reactivity and hydration of particles obtained by carbonation of alkaline brines

This study is a contribution to the characterization and the treatment of alkaline industrial wastes. The direct carbonation of residual brines (RB) by CO₂ bubbling results in a gas emission reduction and a potentially valorization of resulting products. This research was focused on carbonate products. The main objective is to link reactivity and valorization (here, desulfurization of industrial fumes).

The RB are complex, their chemical and mineralogical composition was studied in particular by Raman spectroscopy to monitor OH-Cl interaction in humid samples. The different hydroxides phases are consumed during carbonation to precipitate calcium carbonates (calcite and aragonite). The chemical composition of RB determines the main part of the reaction of carbonation whereas physical parameters influence the reaction kinetics, the by-products morphology and purity. The feasibility of on-line monitoring of the phases evolution during carbonation using spectroscopy has been validated and a first statistical model for the prediction of carbonate concentration has been developed.

The second part of this works concerns the characterization of precipitated carbonates and some parameters as hydration which can influence their valorization. The importance of hydration on the carbonates reactivity was observed in microscopy and at pilot scale. Desulfurization tests of industrial fumes in semi-humid way provided a conversion rate of SO₂ ranging between 65 and 70%.

Key-Words : brine, carbonation, hydration, reactivity, desulfurization, calcium hydroxychloride, CO₂, acid gas, calcium carbonate, polymorphism, surface, Raman spectroscopy

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements :

Au professeur **Patrick SHARROCK** de l'Université Paul-Sabatier de Toulouse et au professeur **Zoubeir LAFHAJ** de l'Ecole Centrale de Lille, d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Merci pour vos remarques pertinentes.

A **Isabelle MARTINEZ**, maître de conférences à l'Université Diderot-Paris 7 et **Patrice PIANTONE**, responsable de projets au BRGM, pour avoir accepté d'examiner ce travail. Merci de partager votre point de vue.

A **Christine TAHON**, General Manager chez Solvay (Bruxelles), pour avoir permis la réalisation de cette thèse et pour avoir accepté notre invitation dans le jury de soutenance.

Au professeur **Patrice BOURSON** de l'Université de Lorraine pour avoir présidé ce jury de thèse. Merci de m'avoir initiée aux joies du Raman, à ton humour, à ton soutien.

A **Manuel PELLETIER**, ingénieur de recherche au LIEC (Nancy) pour avoir co-encadré cette thèse. Merci pour ta vision du sujet, ta relecture et surtout pour ta bonne humeur !

Au Professeur **Lev FILIPPOV** de l'Université de Lorraine, pour avoir dirigé ces travaux. A vos idées, à la confiance et à la liberté que vous m'avez accordée, à nos fins de journées studieuses.

A la **société SOLVAY S.A** pour m'avoir permis d'intégrer leur équipe de recherche. Merci de m'avoir fait confiance.

A **Guy DEPELSENAIRE** pour l'intention particulière accordée à mes travaux.

A **Michel HOTTIER** et **Patrick PERRIN** pour m'avoir accompagnée durant ces années, à leur expérience et leur disponibilité. Aux **Gilles** et à **Joel** pour leur indulgence et les bons moments passés. A RTL₂ et aux petites pauses culinaires du jeudi matin, aux semaines passées à Torrelavega, au Jamón ibérico et à la bodega. Merci à tous de m'avoir tant appris.

A **Fabien THOMAS**, directeur du LEM, pour m'avoir accueilli au laboratoire.

A **Jacques PIRONON**, directeur de Georessources, pour le court intermède dans ce nouveau laboratoire.

A *l'équipe du LEM* pour leur accueil. A toutes les bises du LEM d'en bas. Aux barbecues, au badminton....

A *Odile* pour la spectroscopie IR, à *Christophe* pour les manips Raman, à *Delphine* pour les débogages d'ordinateurs, à *Lise* pour la DRX et à *Allan* pour l'ATVC.

A *l'équipe Génie Minéral* pour leur intégration. A l'enclave russe du deuxième étage, au PMU et aux séances de psy d'à côté, et surtout à votre intégrité.

A *Nadège* du LMOPS de Metz, pour l'initiation à la chimiométrie. A ton aide, ta bonne humeur et à notre amitié.

A *Jaafar* et *Sandrine* du SCMEM de Nancy pour avoir ouvert ma vision de l'infiniment petit.

A *Lena*, *Sofia* et *Christian* de l'Université de Luleå pour m'avoir accompagnée dans mes débuts en recherche. A votre rigueur et votre patience.

A l'*équipe de STEVAL* pour leur bonne humeur, leur soutien permanent et leurs valeurs humaines. Au plaisir de plaisanter avec vous!

A *Patrice*, mon compère de bureau. A ton esprit d'observation, à tes remarques croustillantes, à nos coups de gueule, aux pasta boxes.

Aux *copains du LEM* pour avoir contribué aux bons moments de ces quelques années : Camille, Jenny, Rime, Laure, Noémie, Pabla, Jean-Aimé, Agathe, Alexandre...

A *mes stagiaires* pour leur aide. A votre bonne humeur, à vos boulettes, à vos gros bras et à la douche à la saumure...

A *mélodie et mélanite* pour les virées nocturnes !

A *ma famille*, aux *géoliens*, aux *gremlins*, aux *zabours*, aux *spinaliens*, aux *burois*, aux *poincariens*, à mes *flatemates* de Laponie, et à *Olivier* simplement d'être là.

A tous ceux qui ont participé de près ou de loin à rendre la vie et ces travaux plus faciles.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	7
AVANT PROPOS.....	15
1 INTRODUCTION.....	17
2 ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS	21
2.1 La carbonatation.....	22
2.1.1 Définition de la carbonatation	22
2.1.2 Nature des carbonates Ca-Mg formés	23
2.1.2.1 Les carbonates de calcium	24
2.1.2.1.1 La calcite.....	24
2.1.2.1.2 L'aragonite.....	26
2.1.2.1.3 La vatérite	27
2.1.2.1.4 Le carbonate de calcium amorphe (CCA)	27
2.1.2.1.5 Les carbonates de calcium hydratés	27
2.1.2.2 Les carbonates de magnésium et carbonates mixtes Ca-Mg	27
2.1.3 Mécanismes de carbonatation	28
2.1.3.1 Les systèmes purs	29
2.1.3.1.1 Influence du pH sur la nature des phases formées.....	30
2.1.3.1.2 Influence de la concentration en Ca^{2+} sur les phases formées	30
2.1.3.1.3 Influence de la température sur les phases formées	32
2.1.3.1.4 Influence de la disponibilité en CO_3^{2-} : concentration initiale, sursaturation, débit et temps de séjour	32
2.1.3.1.5 Influence de la conductivité et la température sur la morphologie.....	33
2.1.3.1.6 Influence de l'agitation et des ultra-sons.....	33
2.1.3.2 Influence de la composition de la suspension sur les phases formées.....	34
2.1.3.2.1 Influence de la concentration en chlorures	34
2.1.3.2.2 Influence du Mg.....	35
2.1.3.2.3 Influence des sulfates et phosphates	36
2.1.3.2.4 Influence des autres ions.....	37
2.2 La carbonatation des résidus : études de cas de matériaux alcalins	38
2.3 Les saumures issues du procédé Solvay.....	38
2.3.1 Présentation du procédé Solvay	39
2.3.2 Identification des espèces carbonatables dans les saumures résiduelles.....	41
2.3.3 Devenir des saumures résiduelles et intérêt de la carbonatation en colonne	42

2.3.4	Définition de l'ordre de carbonatation des phases	43
2.4	La notion de réactivité et les voies de valorisation possibles des produits carbonatés 46	
2.5	Orientation de l'étude.....	46
3	MATERIAUX ET METHODOLOGIE	49
3.1	Approche méthodologique	49
3.1.1	Choix de l'objet d'étude : saumures résiduelles réelles	49
3.1.2	Protocole expérimental.....	49
3.1.3	Complémentarité des techniques d'analyses.....	50
3.2	Méthodes d'analyse et de caractérisation.....	51
3.2.1	Analyses chimiques.....	51
3.2.1.1	Titre alcalin (TA)	51
3.2.1.2	Analyse des éléments majeurs et mineurs	52
3.2.1.3	Analyses chimiques spécifiques aux solides.....	52
3.2.1.3.1	Analyse des carbonates.....	52
3.2.1.3.2	Analyse des sulfates.....	53
3.2.1.4	Analyses chimiques spécifiques aux liquides	53
3.2.2	Analyse granulométrique des solides	53
3.2.3	Diffraction des rayons X (DRX)	54
3.2.3.1	Principe et méthodologie	54
3.2.3.2	Utilisation de l'appareil Advance D8	55
3.2.3.3	Quantification des phases cristallines	55
3.2.3.3.1	Principe de la quantification	55
3.2.3.3.2	Comparaison de la quantification DRX et des analyses chimiques	55
3.2.4	Méthodes spectroscopiques.....	56
3.2.4.1	Spectroscopie infra-rouge (DRIFT).....	56
3.2.4.2	Spectroscopie Raman.....	57
3.2.4.2.1	Choix de la longueur d'onde du spectromètre.....	58
3.2.4.2.2	Utilisation de l'iHR Jobin-Yvon.....	59
3.2.4.2.3	Essais sur spectromètre Kaiser RXN en suivi de réaction.....	59
3.2.4.3	Analyse statistique à partir des résultats de spectroscopie.....	62
3.2.5	Microscopie électronique	64
3.2.5.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	64
3.2.5.2	Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	65
3.2.5.3	Diffraction électronique : Principe et intérêt	65
3.2.6	Etude texturale par adsorption d'Azote.....	66

3.2.7	Analyses thermiques	67
3.2.7.1	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	67
3.2.7.2	Analyse thermo-gravimétrique à vitesse contrôlée (ATVC)	68
3.2.8	Tests de réactivité.....	69
3.2.9	Récapitulatif des méthodes.....	70
3.3	Matériaux	71
3.3.1	Les produits de référence	71
3.3.1.1	Calcite de synthèse industrielle.....	71
3.3.1.2	Calcaire de référence (Reverte)	71
3.3.1.3	Aragonite de synthèse	71
3.3.1.4	Produits de référence pour la synthèse de CaClOH.....	72
3.3.2	Les produits industriels	72
3.3.2.1	Saumures résiduelles issues du procédé Solvay	72
3.3.2.2	Produits issus de la maturation lente des saumures résiduelles.....	72
3.3.2.3	Les produits de carbonatation accélérée	73
3.3.2.3.1	La carbonatation en batch au laboratoire.....	73
3.3.2.3.1.1	<i>Description du montage expérimental</i>	73
3.3.2.3.1.2	<i>Reproductibilité des carbonatations</i>	75
3.3.2.3.1.3	<i>Echantillonnage dans le réacteur de laboratoire</i>	75
3.3.2.3.2	La carbonatation en colonne sur le pilote DECALCO	76
3.3.2.3.2.1	<i>Description du pilote DECALCO</i>	76
3.3.2.3.2.2	<i>Les échantillons issus du pilote DECALCO</i>	77
3.3.3	Récapitulatif des matériaux.....	79

4 EVOLUTION DES PHASES MINERALES DANS LES SOLUTIONS A FORTE FORCE IONIQUE..... 81

4.1	Mise en évidence des interactions OH-Cl dans les saumures résiduelles.....	81
4.1.1	Caractérisation des hydroxychlorures dans un mélange synthétique.....	82
4.1.1.1	Définition du signal Raman de référence de CaClOH sur un produit synthétique	82
4.1.1.1.1	Synthèse de CaClOH	82
4.1.1.1.2	Reconnaissance du CaClOH par DRX sur le mélange synthétique	83
4.1.1.1.3	Reconnaissance du CaClOH par DRIFT sur le mélange synthétique	84
4.1.1.1.4	Signal Raman de CaClOH sur le mélange synthétique	85
4.1.1.2	Reconnaissance de l'hydroxychlorure de magnésium MgClOH.....	86
4.1.1.3	Discussion concernant la caractérisation des interactions OH-Cl	86
4.1.2	Caractérisation des saumures résiduelles humides et déshydratées.....	88
4.1.2.1	Préparation des échantillons de saumures résiduelles	88

4.1.2.2	Mise en évidence de la coexistence des différents hydroxydes par ATG...	88
4.1.2.3	Caractérisation des saumures résiduares en DRIFT	90
4.1.2.4	Caractérisation des saumures résiduares en spectrométrie Raman.....	91
4.1.2.5	Suivi in situ de la déshydratation de saumures résiduares.....	94
4.1.2.6	Discussion concernant la caractérisation des SR.....	96
4.1.3	Caractérisation du produit DECALCO par spectrométrie Raman	97
4.1.4	Conclusion sur la caractérisation des produits et les interactions OH-Cl	100
4.2	Modes de croissance des carbonates dans les saumures	101
4.2.1	Différentes familles de carbonates observées	101
4.2.1.1	Carbonates hérités du procédé Solvay	101
4.2.1.2	Carbonates formés au cours de la carbonatation accélérée.....	103
4.2.2	Les modes de nucléation et de croissance des carbonates	104
4.2.2.1	Formation à partir d'espèces préexistantes	104
4.2.2.1.1	Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	105
4.2.2.1.2	Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	105
4.2.2.1.3	Silicates.....	107
4.2.2.1.4	Carbonates préexistants	108
4.2.2.1.5	Voiles amorphes	109
4.2.2.2	Nucléation et croissance à partir de Ca libre	109
4.2.2.2.1	Nucléation et croissance de la calcite	109
4.2.2.2.2	Nucléation et croissance de l'aragonite	110
4.2.2.3	Croissance par agrégation	111
4.3	Conclusions sur l'évolution des phases et la caractérisation des saumures	112
5	PARAMETRES INFLUENCANT LA CARBONATATION	113
5.1	Étude des paramètres chimiques de carbonatation.....	113
5.1.1	Enrichissement ionique de la saumure au cours de la carbonatation	113
5.1.2	Influence de l'alcalinité initiale des saumures résiduares	115
5.1.2.1	Étude de l'évolution du pH de la saumure en fonction du titre alcalin.....	115
5.1.2.2	Evolution des carbonates en fonction du TA	117
5.1.2.3	Evolution minéralogique en fonction du TA	118
5.1.3	Rôle du magnésium sur la croissance des carbonates	119
5.1.3.1	Observation du rôle de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur la chute de pH lors d'une carbonatation de SR en continu.....	120
5.1.3.2	Méthodologie d'étude	123
5.1.3.3	Résultats sur la carbonatation de saumures claires avec ajout de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	123
5.1.3.3.1	Rôle de Mg sur la vitesse de carbonatation	123

5.1.3.3.2	Rôle de Mg sur la nature des carbonates formés	125
5.1.3.3.3	Rôle du Mg sur la morphologie et l'état de surface des carbonates	128
5.1.3.4	Discussion sur l'influence du magnésium sur la carbonatation des saumures 130	
5.1.4	Influence de la concentration en chlorures sur la carbonatation	131
5.2	Etude des paramètres physiques de carbonatation	138
5.2.1	Influence du temps de stabilisation	138
5.2.2	Influence de la composition du gaz	143
5.2.3	Influence de la température	144
5.3	Le pilote DECALCO : La carbonatation à l'échelle d'un pilote	147
5.3.1	Prise en compte du changement d'échelle : comparaison réacteur batch et pilote DECALCO	147
5.3.2	Suivi des différentes étapes du pilote DECALCO	148
5.3.2.1	Suivi par spectroscopie des différentes étapes du pilote DECALCO	149
5.3.2.2	Estimation de la concentration en carbonates par analyse statistique en spectroscopie DRIFT	152
5.3.2.3	Suivi en ligne du procédé DECALCO par spectrométrie Raman	156
5.4	Comparaison de la carbonatation accélérée en colonne et de la carbonatation lente 158	
5.5	Conclusion sur les paramètres de carbonatation	160
6	HYDRATATION ET RÉACTIVITÉ DES CARBONATES	161
6.1	Les carbonates et l'eau dans la littérature	161
6.1.1	La structure de l'eau et les saumures	161
6.1.2	La structure de l'eau à l'interface minérale	162
6.1.3	L'interaction eau-carbonate et réactivité	162
6.2	Analyse des carbonates par analyse thermique à cinétique contrôlée	165
6.2.1	Echantillons de référence	165
6.2.2	Lien carbonate-eau dans les saumures carbonatées et non carbonatées	166
6.3	Mise en évidence d'un état d'hydratation par spectroscopie DRIFT	169
6.3.1	L'eau structurée du gypse	170
6.3.2	Structuration de l'eau dans les carbonates	171
6.4	Étude de l'eau de structure	173
6.4.1	Étude de la structure des calcites	173
6.4.1.1	Diffraction des calcites selon l'axe de zone (100)	174
6.4.1.2	Diffraction des calcites selon l'axe de zone (210)	174
6.4.1.3	Étude du gonflement des calcites au niveau des plans (003)	176
6.4.2	Conclusions de l'étude MET	177

6.5	Autres paramètres influençant la réactivité des carbonates.....	178
6.5.1	Rôle fondamental de la granulométrie	178
6.5.2	Influence des impuretés.....	181
6.5.3	Influence des ultra-sons sur le comportement des carbonates agglomérés	181
6.5.4	Conclusion sur la réactivité des carbonates.....	183
7	VALORISATION DES SAUMURES CARBONATEES	185
7.1	Caractérisation chimique et minéralogique des réactifs calciques bruts.....	186
7.1.1	Rappel des matériaux utilisés.....	186
7.1.2	Influence de la nature des carbonates sur leur dissolution	187
7.1.3	Étude de la composition minéralogique avant désulfuration par DRX.....	187
7.1.4	Étude de l'état de surface des carbonates bruts.....	188
7.2	Valorisation des résidus carbonatés pour la désulfuration de fumées acides industrielles	190
7.2.1	Justification du choix du procédé semi-humide	190
7.2.2	Schéma réactionnel dans le cas du procédé de désulfuration semi-humide.....	191
7.2.3	Expérimentation multi-échelle : du laboratoire au pilote.....	192
7.2.3.1	Description des essais sur le pilote	192
7.2.3.2	Analyses des gaz	194
7.2.3.3	Paramètres de suivi de l'efficacité du procédé de désulfuration.....	194
7.2.3.3.1	Détermination expérimentale du taux de conversion global de SO_2 : G	194
7.2.3.3.2	Définition du rapport stœchiométrique : R_s	195
7.3	Caractérisation chimique et minéralogique des réactifs calciques après désulfuration – Comparaison avec les réactifs calciques bruts	195
7.3.1	Étude de la composition minéralogique (DRX) après désulfuration	195
7.3.2	Étude de l'état de surface des carbonates désulfurés par DRIFT.....	197
7.3.3	Morphologie et composition des particules (MEB, MET) après désulfuration .	198
7.4	Les paramètres influençant l'efficacité de la désulfuration	200
7.4.1	Influence du R_s	200
7.4.2	Influence de la température	200
7.4.3	Influence de la vapeur d'eau	202
7.5	Conclusion sur la valorisation des saumures par désulfuration et perspectives.....	206

8 CONCLUSION	209
8.1 Développement d'une méthodologie de caractérisation des saumures au cours de leur traitement	210
8.2 Les paramètres affectant la carbonatation : modèle phénoménologique	211
8.3 Les propriétés du produit DECALCO : un état d'hydratation différent par rapport aux autres produits	212
8.4 Perspectives.....	213
LITTERATURE.....	215
LISTE DES FIGURES.....	231
LISTE DES TABLEAUX.....	239
LISTE DES ABREVIATIONS	240
ANNEXES.....	243

AVANT PROPOS

Cette thèse s'inscrit dans une démarche de collaboration entre recherche privée et publique afin de mieux comprendre et d'optimiser le traitement de résidus industriels. Cette recherche à caractère fondamental et appliqué se concentrera sur l'étude des produits carbonatés, de leur précipitation à partir de saumures résiduelles jusqu'à leur valorisation. Elle se situe dans la continuité de nombreux travaux réalisés par l'Equipe Génie Minéral du Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) puis du laboratoire GeoRessources en collaboration avec différentes équipes de recherche chez Solvay ; un projet ANR DECALCO (DEChets ALcalins par passivation au CO₂) mené avec le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) (2006-2009) et les travaux menés par Benoît Godon au LEM de Nancy (2004-2006).

Cette thèse découle des questionnements qui sont apparus au cours de la réalisation du projet DECALCO et qui sont communs avec les travaux de thèse de Patrice Piriou « Caractérisation et modélisation d'un procédé pilote de captage du CO₂ par carbonatation des saumures alcalines et séparation des phases en colonne de flottation » (2014). Démarrées à un an d'écart, ces deux thèses sont complémentaires, la première est orientée vers le génie des procédés et celle présentée dans ce manuscrit traite des aspects minéralogiques, physico-chimiques et des propriétés de surface des carbonates précipités. Différents aspects qui ont été traités dans les travaux précédents seront considérés comme acquis et présentés si nécessaire afin de rendre cette thèse autonome lors de la lecture.

Les problématiques abordées dans ce travail de thèse ont nécessité une approche multidisciplinaire. Le génie des procédés a été associé à la minéralogie, la physico-chimie, la spectroscopie et la chimie pour essayer de décrire au mieux la complexité du système étudié. Les compétences du LEM et de l'équipe industrielle ont été complétées par la collaboration avec d'autres structures telles que le Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X de l'université à Nancy pour la microscopie, ainsi que le Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Système (LMOPS) de Metz pour la caractérisation in-situ des saumures par spectroscopie Raman.

Cette thèse a été rédigée avec un chapitre État de l'art reprenant la littérature générale liée à la carbonatation et la valorisation de résidus alcalins. Les références spécifiques à chaque chapitre seront ensuite ajoutées au fur et à mesure afin de faciliter la lecture du manuscrit.

1 INTRODUCTION

Le procédé de fabrication du carbonate de sodium par voie chimique (procédé Solvay ou procédé à l'ammoniac) utilise du sel (NaCl) et du calcaire. Le calcaire est calciné pour former de la chaux et du dioxyde de carbone, qui sera introduit avec les saumures dans la tour de carbonatation pour ensuite précipiter du carbonate de soude. Cette technique génère des effluents gazeux (CO_2 , SO_2) et des liquides fortement alcalins (saumures résiduelles appelées SR) qui contiennent des chlorures, des sulfates et des hydroxydes de calcium et magnésium en solution. Des particules de chaux, des silicates et des carbonates sont également présents. La SR est envoyée dans des bassins de décantation pour réaliser la séparation liquide-solide. Ces suspensions ont un pH élevé (10-12) et sont riches en chlorures. Ce mode de gestion des déchets a un impact environnemental non négligeable sur l'environnement car les chlorures sont relâchés en rivière ou en mer. Les solides vont s'accumuler dans les digues et former des dépôts. La présence d'aluminium labile et d'hydroxydes dans les SR favorise la formation d'hydroxydes doubles lamellaires, de type hydrocalumite $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{Cl}_{1-x}(\text{OH})_x] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$, précurseurs de phases gonflantes en milieu hydraté (ettringite). Cela implique une diminution de la durée de vie des digues et, par conséquent, l'augmentation de la surface occupée par les bassins de décantation. Dans certaines conditions, ces composés peuvent également entraîner des fragilités dans la tenue des digues (Godon et al., 2006).

En résumé, les dépôts de SR ne sont plus une solution viable, ce qui implique la nécessité de limiter voire d'éliminer les digues, de traiter les SR et éventuellement de les valoriser.

La société SOLVAY a souhaité identifier les produits existants dans les digues et comprendre les raisons de leur formation. Un modèle d'évolution des phases minérales dans une digue de longue durée de stockage a été développé dans le cadre du programme ANR "DECALCO" (Filippov et al., 2007). L'ambition du projet était de traiter tous les résidus alcalins par une carbonatation. Cela pourrait mener à terme à la stabilisation chimique et mécanique des boues dans les digues, ainsi qu'à la diminution des dépôts en cas de valorisation comme ressource secondaire en carbonate de calcium. Il est également envisagé de valoriser le produit carbonaté obtenu. D'un point de vue minéralogique, les phases minérales alcalines facilitant la formation des phases hydratées voire gonflantes telles que l'hydroxychlorure de calcium CaClOH , la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sont transformées au cours de la carbonatation, évitant ainsi la formation de phases indésirables.

Dans ce contexte, la carbonatation est réalisée afin de gérer les déchets industriels issus du procédé Solvay, de stocker durablement du CO₂ et de précipiter des carbonates de calcium potentiellement valorisables. L'injection de fumées industrielles lors de la carbonatation des résidus alcalins de procédés chimiques permettrait de réduire à l'échelle locale le flux de CO₂ relâché dans l'atmosphère.

La réglementation concerne tous les types de rejets des industries chimiques. L'arrêté du 2 février 1998 (relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement, ICPE) encadre la nature des rejets pouvant perturber l'écosystème voir le dégrader. Ainsi, la concentration de matières en suspension dans les liquides (matières insolubles, fines, minérales ou organiques, biodégradables ou non), qui peut être préjudiciable pour la photosynthèse ou la respiration des poissons par exemple, est limitée à 35 mg/L (directive cadre sur l'eau 2000/60/CE transcrite en droit français par la loi du 21 avril 2004). La décantation des SR permet actuellement de répondre à cette contrainte.

La concentration en chlorures est également réglementée par des arrêtés spécifiques. Afin de ne pas surdoser en chlorures le milieu naturel, les saumures décantées sont évacuées en fonction du débit de la rivière. Ce point ne sera pas modifié par la carbonatation car les chlorures restent en solution dans ce procédé.

Concernant le stockage des produits solides issus de la décantation des saumures SR, des arrêtés spécifiques encadrent cette activité. Les installations de stockage dépendent de la rubrique 2760-2 des ICPE (Installation de stockage de déchets autres que celles mentionnées à la rubrique 2720 et celles relevant des dispositions de l'article L541-30-1 du code de l'environnement, Installation de stockage de déchets non dangereux).

Les émissions gazeuses sont également concernées par le contexte réglementaire. Le protocole de Kyoto (1997) visait à réduire les émissions des gaz à effet de serre de 5 % tous les ans. Sur la période 2008-2012, le quota de dioxyde de carbone (CO₂) affecté à toute installation de combustion est fixé par arrêté préfectoral (Arrêté du 31/05/07, JO n° 148 du 28 juin 2007). La carbonatation des résidus alcalins permettrait d'utiliser une partie des rejets de CO₂ pour la précipitation des carbonates afin de réduire le quota CO₂ d'une unité et ainsi modérer l'empreinte environnementale.

D'autres gaz sont émis dans l'atmosphère lors de la combustion du charbon au cours du procédé Solvay. Le dioxyde de soufre (SO₂), issu d'impuretés du charbon, est également limité à une valeur dépendant de la puissance de l'installation (Directive 2010/75/UE).

Ce cadre réglementaire nécessite donc le développement de recherches spécifiques sur les méthodes de captage du CO₂ et du SO₂ et sur la gestion des résidus.

Les enjeux de ce travail de thèse s'inscrivent dans un projet de réduction des émissions de CO₂, de diminution de la quantité de matières premières consommées et de réduction de la quantité de résidus solides stockés. Ils nécessitent à la fois de comprendre, de modéliser et d'envisager des procédés de valorisation. Les travaux présentés dans ce manuscrit seront complémentaires des travaux de P. Piriou (2013) centrée sur le procédé chimique de carbonatation et de séparation par flottation de DECALCO et la physico-chimie de surface.

L'évolution minéralogique des phases lors de la transformation des SR, en fonction des différents paramètres de carbonatation, sera détaillée afin de mieux appréhender la complexité du système et les propriétés des carbonates obtenus. Les objectifs de cette thèse seront décrits plus précisément après l'état de l'art présenté dans le chapitre suivant (chapitre 2).

2 ETAT DE L'ART ET OBJECTIFS

Afin de compenser l'augmentation des émissions de CO₂ dans l'atmosphère, différentes voies de stockage ont été envisagées. Le stockage géologique du CO₂ est très étudié mais reste délicat à cause du risque de fuite (Maslennikov, 2007) tandis que les études sur la séquestration de CO₂ dans les océans ont été ralenties à cause de l'incertitude liée à l'impact environnemental (baisse du pH) et à la durabilité du procédé (Huesemann, 2006). La carbonatation minérale est une autre voie qui consiste à injecter du CO₂ au contact de roches alcalines pour former des carbonates. La notion de carbonatation est utilisable pour toute séquestration de CO₂ sous forme solide, que ce soit dans les formations géologiques sous-marines ou dans les procédés industriels. Des études récentes suggèrent que la formation de carbonates (calcite, dolomite et magnésite) est le mécanisme le plus stable et durable pour le stockage du CO₂ atmosphérique (Oelkers et al., 2008). Il y aurait 40 000 fois plus de carbone stocké dans les roches carbonatées que dans l'atmosphère (Figure 1). Les carbonates sont donc largement étudiés afin de contrebalancer partiellement les émissions de CO₂ issues de l'activité humaine (Keleman et al., 2009).

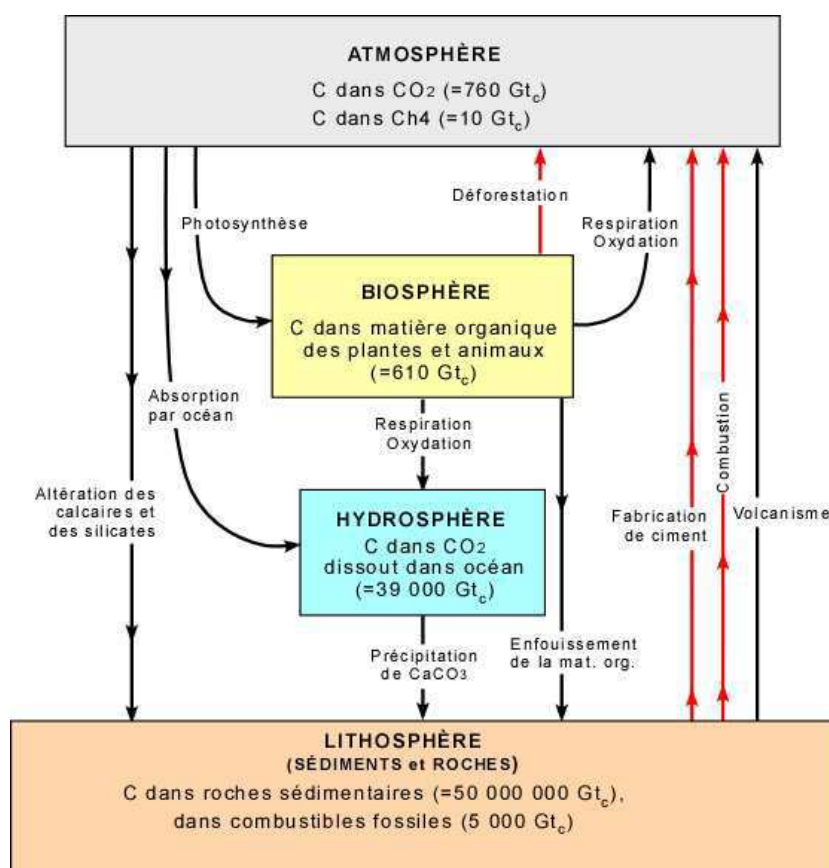


Figure 1 : Cycle du carbone. Valeurs en Gt_c (gigatonnes de carbone) (d'après Berner and Berner, 1996, Kump et al., 1999).

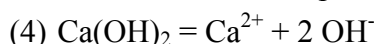
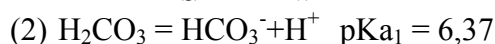
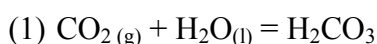
Afin de mieux appréhender les résultats décrits dans les chapitres de ce manuscrit, la notion de carbonatation est détaillée et centrée sur la formation de carbonates à partir des hydroxydes, du point de vue minéralogique, morphologique et cinétique. Dans un premier temps, les notions de carbonates et de carbonatation minérale seront résumées. Ce chapitre traitera ensuite des différents paramètres pouvant influencer la carbonatation depuis les systèmes purs utilisés dans l'industrie chimique jusqu'aux systèmes naturels complexes. L'application de cette technique à des résidus industriels alcalins est ensuite abordée pour mener aux travaux concernant la carbonatation des saumures alcalines. Les objectifs de la thèse seront finalement exposés.

2.1 La carbonatation

2.1.1 Définition de la carbonatation

La carbonatation est définie comme l'action de transformer en carbonate. La carbonatation minérale peut être considérée comme une imitation des procédés naturels où l'érosion de la roche par des eaux enrichies en CO_2 dissous, entraîne une réaction avec les minéraux alcalins naturels (Huijgen and Comans, 2003, 2005). La carbonatation peut avoir lieu à la surface du minéral directement par contact solide-gaz, mais elle est limitée par les conditions cinétiques (vitesse de réaction) et thermodynamiques (stabilité des phases à hautes températures) (Zevenhoven et al., 2006). L'étude sera donc centrée sur la carbonatation aqueuse directe car elle apparaît comme plus efficace et se réalise en une seule étape (Lackner, 2003). Elle a lieu avec ou sans additifs et peut concerner des roches in-situ lorsqu'elles sont perméables et poreuses, des minéraux ou des résidus solides.

Dans un liquide, le procédé de dissolution du CO_2 gazeux peut être vu comme une réaction acide-base dans lequel l'acide ($\text{H}_2\text{CO}_3/\text{CO}_2$) est neutralisé par une base solide minérale (Réaction 1, 2 et 3, Figure 2). Au cours de la carbonatation, la transformation du CO_2 en $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ dans l'eau entraîne une libération de 2 protons et donc une baisse du pH. Elle est partiellement compensée par la dissolution des matériaux alcalins. Par exemple, lors de la carbonatation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), la dissolution de celle-ci entraîne la libération de deux groupements hydroxyles (réaction 4).



La carbonatation est optimale à pH élevé car il favorise la formation de CO_3^{2-} (Figure 2, Manahan, 1999). L'alcalinité nécessaire à la carbonatation peut provenir d'oxydes, d'hydroxydes ou de silicates.

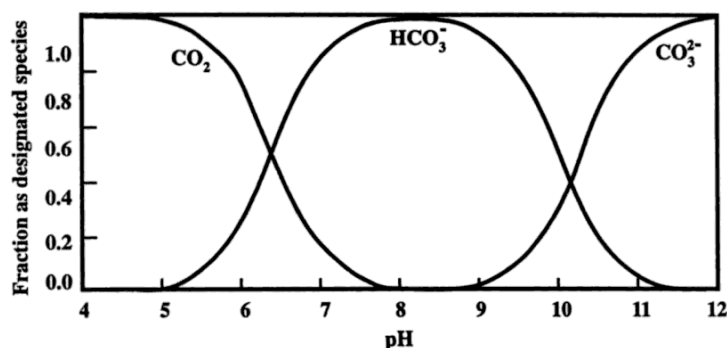
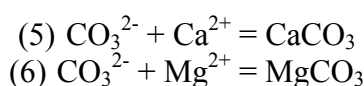


Figure 2 Diagramme de distribution des espèces CO_2 - HCO_3^- - CO_3^{2-} dans l'eau (d'après Manahan, 1999).

Le calcium et le magnésium sont les ions les plus appropriés pour la carbonatation car ils sont abondants et les carbonates de ces métaux sont stables dans la nature. Les métaux de transition sont également facilement carbonatables (Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn), mais leur rareté et leur valeur marchande ne permettent pas d'envisager une carbonatation à grande échelle (Huijgen et al., 2005). Les carbonates alcalins (Na_2CO_3) peuvent piéger du CO_2 dans les lacs alcalins par exemple mais semblent trop solubles pour pouvoir stocker durablement le CO_2 via une carbonatation accélérée (Oelkers et al., 2008). Les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} sont disponibles dans l'eau de mer, les saumures, les solutions artificielles, les cendres volantes, le calcaire ou dans les phases comme la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), l'olivine ($(\text{Mg,Fe})_2(\text{SiO}_4)$) et la serpentinite ($2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Les réactions 5 et 6 correspondent à la carbonatation de Ca^{2+} et Mg^{2+} en phase liquide.



Dans le cas de cette étude, la carbonatation sera effectuée par dispersion de bulles de gaz enrichi en CO_2 dans une suspension alcaline. Ce barbotage de CO_2 gazeux entraîne la dissolution de celui-ci dans la phase liquide ce qui permet la réaction avec les phases carbonatables.

2.1.2 Nature des carbonates Ca-Mg formés

Les phases formées au cours de la carbonatation sont caractérisées par la présence d'un groupement carbonate CO_3^{2-} . Elles se présentent sous forme amorphe ou cristalline. Le groupe CO_3 est la maille élémentaire des minéraux carbonatés et se structure comme un triangle équilatéral avec un carbone au centre et trois atomes d'oxygène dans les coins. L'angle O-C-O est proche de 120° (Zemann, 1981) et la distance de la liaison covalente C-O est proche de $1,3 \text{ \AA}$ (Figure 3).

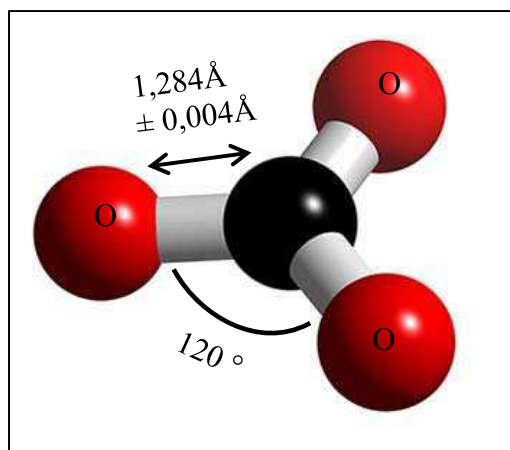


Figure 3 Structure du groupement carbonate (d'après Harrison, 2011).

Les faibles distances entre les atomes C et O déterminent la structure compacte. Cette propriété des carbonates est recherchée lors du stockage de CO_2 car elle permet d'optimiser la quantité de CO_2 stocké. De plus, ce groupement est relativement stable dans le temps.

2.1.2.1 Les carbonates de calcium

Le carbonate de calcium compose environ 5 % de la croûte terrestre sous forme de calcaire (Stearn and Carroll, 1989). Il est très présent dans les organismes vivants (coquillages...) et dans l'industrie (CCA Europe, 2011). Ce composé ionique existe sous six formes différentes classées ici par ordre de stabilité décroissante en solution : la calcite, l'aragonite et la vaterite, le CaCO_3 monohydraté, le CaCO_3 hexahydraté et le CaCO_3 amorphe.

Le CaCO_3 même sous sa forme amorphe est très peu soluble dans l'eau pure (15-20 mg/L à 25°C et pression atmosphérique), mais sa solubilité augmente en présence de CO_2 dissous. La précipitation de CaCO_3 est favorisée quand la température augmente et quand la pression baisse. Les poudres de CaCO_3 sont peu coûteuses et largement utilisées en tant que charge dans le caoutchouc, le plastique, l'industrie du papier, les encres d'impression, les cosmétiques, les dentifrices et l'industrie agro-alimentaire. Par ailleurs, de nombreuses études se sont intéressées aux conditions de précipitation des carbonates de calcium afin de minimiser la formation de calcaire dans les installations industrielles.

Ce paragraphe s'intéresse de manière plus détaillée aux formes de carbonate de calcium impliquées dans les différentes études qui sont présentées dans les chapitres suivants notamment les polymorphes de CaCO_3 : calcite, aragonite et vaterite.

2.1.2.1.1 La calcite

La calcite est le polymorphe thermodynamiquement stable du carbonate de calcium à pression et température ambiante. Elle est largement utilisée dans l'industrie comme matière première pour la fabrication de la chaux et dans les procédés humides de désulfuration des fumées par exemple. On la trouve sous de nombreuses formes dans la nature. Sa structure a été décrite

par Bragg en 1914. La Figure 4 représente la structure cristallographique de l'octaèdre distordu de CaO_6 (Elzinga et al., 2002). Les plans d'ion Ca sont distants les uns des autres de 3,028 Å et les ions Ca^{2+} y sont disposés en triangles équilatéraux à 4,96 Å de distance les uns des autres. Les plans de calcium sont séparés, à équidistance, par un plan d'ions carbonates. De ce fait, les ions calcium sont entourés de six oxygène chacun (Dědek, 1966). Elle cristallise dans le système rhomboédrique (groupe d'espace R3c). La maille élémentaire contient 2 CaCO_3 et ses paramètres sont $a = 6,361$ Å et $\alpha = 46^\circ 6'$. Les cristaux de calcite prennent la forme de rhomboèdres.

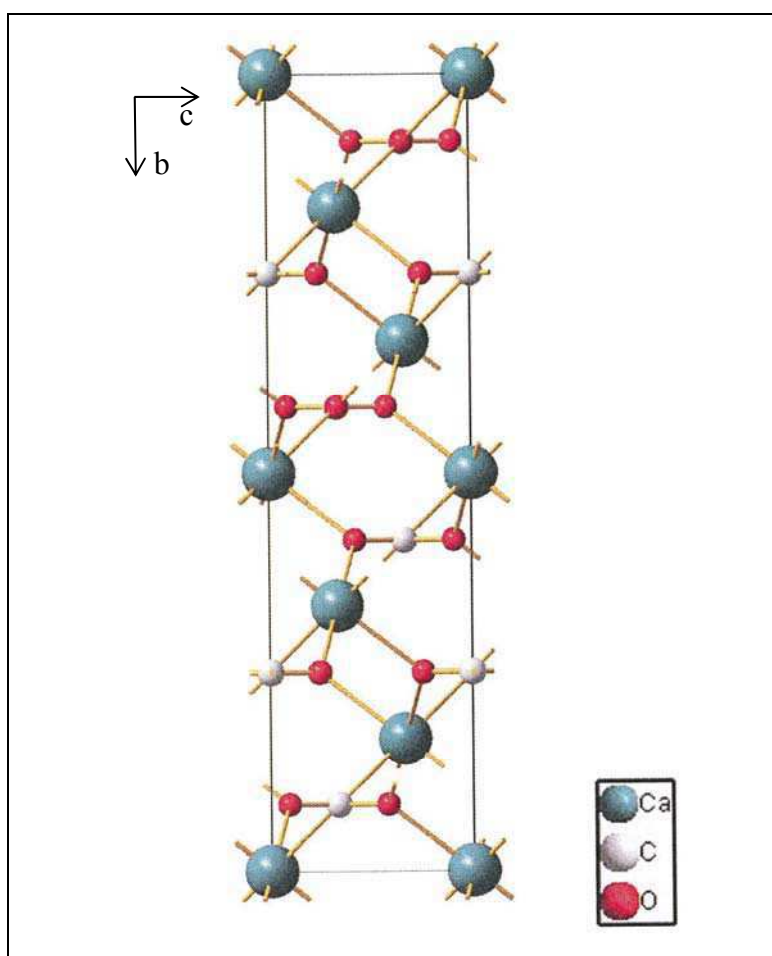


Figure 4 Modèle schématique de la structure de la calcite vue de la direction [100], l'ion calcium est relié aux groupes CO_3 par une coordination octaédrique (d'après Krauss, 2009).

La structure de la calcite se retrouve également pour les carbonates de Mg (magnésite) et de Fe (sidérite) car ces ions sont divalents et leur petite taille permet un nombre de coordination de 6. Les ions plus gros que Ca^{2+} (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} ...) forment des carbonates de structure orthorhombique avec coordination 9 ce qui correspond à la structure de l'aragonite. Le calcium est à la limite de taille entre ces deux structures, ce qui explique le polymorphisme calcite-aragonite. La transition calcite-aragonite est endothermique (Peric et al., 1996), et elle est longuement détaillée dans la littérature (Lippmann, 1973).

2.1.2.1.2 L'aragonite

L'aragonite est présente dans des sédiments carbonatés marins récents et correspond au deuxième polymorphe de CaCO_3 le plus abondant de la Terre. Elle est le composant principal de la perle, du corail et des coquilles de nombreux êtres vivants. La structure de l'aragonite décrite par Bragg en 1924 est atteinte quand le rayon atomique du cation est supérieur à $1\text{\AA}$ et ne permet plus de coordinence 6 stable. Dans ce cas, le CaCO_3 précipite dans une structure orthorhombique (groupe d'espace Pmcn , Behrens et al., 1995) et ses paramètres de maille sont : $a = 4,94\text{\AA}$, $b = 7,94\text{\AA}$ et $c = 5,72\text{\AA}$ (Dědek, 1966). La maille élémentaire contient quatre motifs. Les couches de Ca^{2+} sont empilées le long de l'axe c et séparées par des doubles couches de carbonates. Contrairement à ce qui se produit dans la calcite, le Ca^{2+} de l'aragonite est lié à certains groupements CO_3^{2-} par deux oxygènes. En présence d'une coordination 9 (Figure 5), seuls les gros ions (Ba , Sr , Pb) peuvent entrer dans la structure, il n'y a donc pas d'incorporation de Mg dans la structure de l'aragonite.

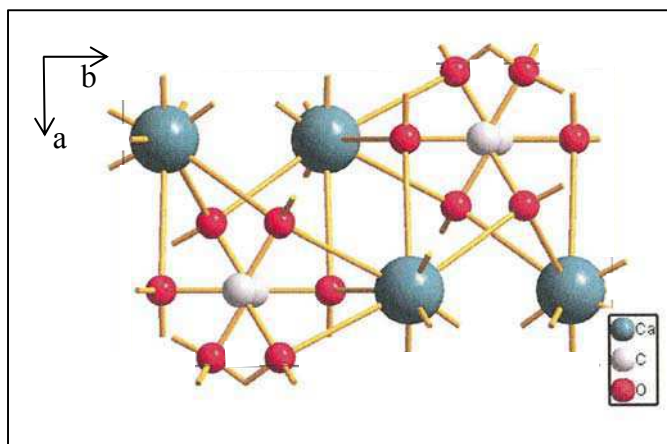


Figure 5 Modèle schématique de la structure de l'aragonite vue de la direction [001]. L'ion calcium relié à 6 groupes CO_3 par une coordination 9 (d'après Krauss, 2009).

L'aragonite est stable à haute température et haute pression et se transforme lentement en calcite à température ambiante (en plusieurs dizaines voire centaines de millions d'années). Ses cristaux ont généralement l'aspect de bouquet d'aiguilles. Dans la structure de l'aragonite, les anions et les cations s'alignent suivant l'axe c . C'est là une origine possible de la structure fibreuse de l'aragonite. A $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 1 atm , la solubilité de la calcite dans l'eau est plus faible que celle de l'aragonite (respectivement $K_s=10^{-8,35}$ et $K_s=10^{-8,22}$) (Lippmann, 1973).

L'aragonite est parfois recherchée plutôt que la calcite pour sa plus grande densité (2,9 au lieu de 2,7 pour la calcite), elle augmente par exemple l'opacité dans l'industrie du papier.

2.1.2.1.3 La vatérite

La vatérite est le plus instable des polymorphes de CaCO_3 . Elle est observée principalement dans les précipitations artificielles de CaCO_3 , comme phase transitoire ou dans la nature dans des conditions très spécifiques (eaux salines en environnement continental, parfois dans des coquilles d'escargot) (Lippmann, 1973, Grasby, 2003, Ma and Lee, 2006). Elle cristallise dans le système hexagonal. Très peu courante, elle ne sera pas détaillée dans cette revue bibliographique.

2.1.2.1.4 Le carbonate de calcium amorphe (CCA)

Le carbonate de calcium amorphe (CCA) correspond à la forme non cristallisée du CaCO_3 . Commun dans la nature mais très soluble, il est difficile à stabiliser en conditions ambiantes. Il est parfois stocké temporairement par les organismes et est souvent précurseur de la formation de phases plus stables (Günther et al., 2005, Faatz et al., 2004, Jacob et al., 2011).

2.1.2.1.5 Les carbonates de calcium hydratés

Lors de la précipitation de carbonates de calcium, deux carbonates hydratés peuvent se former : la monohydrocalcite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et l'hexahydrate $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ces phases sont peu stables thermodynamiquement. Elles précipitent pour des raisons cinétiques lorsque la présence d'additifs inhibe la précipitation des phases stables anhydres. Lorsque les additifs ne sont plus présents, les carbonates de calcium hydratés tendent à se convertir en phases anhydres plus stables (calcite, aragonite) (Lippmann, 1973). Elles peuvent se former lorsque la déshydratation du cation est un obstacle et que l'énergie d'activation ne permet pas de précipiter directement la calcite. La monohydrocalcite se trouve dans les sédiments lacustres, les grottes ou dans les otolithes de certains vertébrés (Kralj et al., 1995).

2.1.2.2 Les carbonates de magnésium et carbonates mixtes Ca-Mg

Le carbonate de magnésium anhydre, magnésite (MgCO_3) est stable en solution aqueuse mais ne se forme que très rarement pour des raisons cinétiques (Chen et al., 2006). L'activité bactérienne peut cependant favoriser ce type de dépôt, comme par exemple la précipitation d'hydromagnésite dans le lac de Salda Golu en Turquie (Braithwaite & Zedef, 1996). En effet, l'ion magnésium est fortement hydraté et nécessite une déshydratation totale pour permettre l'incorporation du cation dans le réseau. L'enthalpie d'hydratation est inversement proportionnelle à la taille du cation. L'ion Ca^{2+} a une enthalpie de 395 kcal/mole et Mg^{2+} de 473 kcal/mole (Lippmann, 1973). Cette barrière d'hydratation explique en partie la difficulté du Mg^{2+} à cristalliser en solution aqueuse à température ambiante comparée à la facilité de précipitation de la calcite. En effet la calcite cristallise 10^{10} fois plus rapidement que la magnésite. Les carbonates de magnésium hydratés sont plus courants que la forme anhydre.

L'hydromagnésite ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), la nesquéhonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et la lansfordite ($\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sont majoritairement issues de l'altération de roches du type serpentinite et peuvent être assimilées à des précurseurs de la dolomite (Lippmann, 1973).

La dolomite correspond au carbonate anhydre mixte (Ca, MgCO_3). Elle a la même structure que la calcite avec une alternance de couches de Ca et de couches de Mg, ce qui permet d'éviter une distorsion du réseau cristallin (Lippmann, 1973). Cette organisation particulière de la dolomite ne permet pas l'existence de solutions solides CaCO_3 - MgCO_3 (Biellman, 1994).

2.1.3 Mécanismes de carbonatation

Les mécanismes de carbonatation prennent en compte toutes les étapes de la disponibilité des groupements CO_3^{2-} et des cations jusqu'à la formation d'un carbonate solide. Il est possible d'envisager des intermédiaires de réaction plus ou moins stables. La vision classique associe une barrière d'activation à la réaction de carbonatation. Un intermédiaire métastable est atteint lorsqu'il y a assez d'énergie dans le système pour ensuite précipiter le carbonate (Figure 6, Gebauer et al., 2008). La littérature décrit également la possibilité de formation d'intermédiaires stables avec une barrière d'activation négligeable, ces phases sont pour le moment mal décrites.

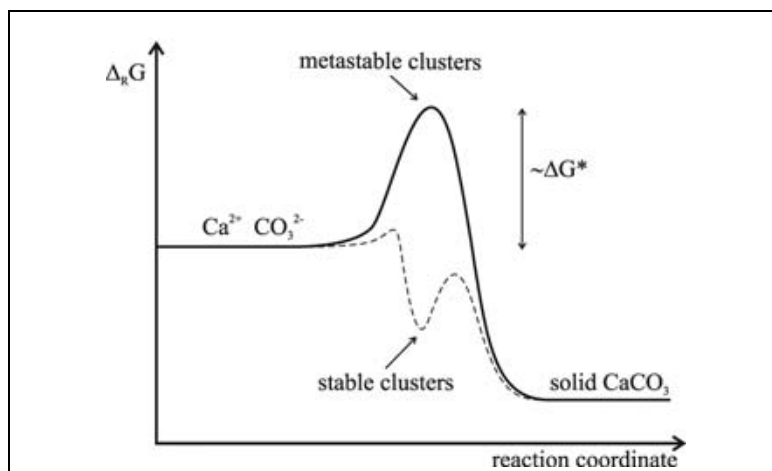


Figure 6 Schéma illustrant les variations d'enthalpie libre (G) en fonction des réactions de coordination.

La courbe en gras représente la vision classique de la carbonatation avec barrière d'activation et les pointillés la possibilité d'un intermédiaire de réaction stable (Gebauer et al., 2008).

Les recherches bibliographiques portant sur la carbonatation montrent que la composition chimique et minéralogique de la suspension influe sur la nature des carbonates formés et sur la cinétique des réactions, que ce soit par la teneur en magnésium (Loste et al., 2003), par le pH de la solution (Shen et al., 2005) ou par d'autres facteurs tels que la disponibilité en calcium et CO_2 ou la température. Afin de se concentrer sur la littérature qui concerne l'étude, cette partie ne traitera que de la carbonatation minérale directe en phase aqueuse dans des systèmes purs et complexes (dopage inorganique..).

2.1.3.1 Les systèmes purs

La carbonatation en système pur est étudiée par un mélange à différents ratios de Na_2CO_3 et CaCl_2 pour un pH fixé entre 8 et 9 pendant une durée de 30 à 240 minutes avec agitation mécanique (Tai et al., 1993). La vitesse de croissance des carbonates (calcite) dépend dans ce cas des coefficients de transferts de masse et d'intégration de la surface, ceux-ci augmentent avec la taille des cristaux. L'effet du pH et de la force ionique ont également un effet significatif sur la croissance de la calcite (Tai and Hsu, 2001). La maturation et le type d'agitation de la suspension sont d'autres facteurs étudiés dans la littérature. A pH 6,8 et sous une agitation magnétique, les carbonates peuvent précipiter sous forme de vaterite de morphologies diverses (sphérique, en chou-fleur, en fuseaux) qui tendent ensuite à se transformer en calcite par dissolution-reprécipitation sans conservation de la morphologie initiale selon le procédé de maturation d'Ostwald (Zhou et al., 2010). La carbonatation peut aussi concerner le mélange Na_2CO_3 et MgCl_2 , dans ce cas il y a formation de magnésite, nesquehonite et hydromagnésite (Hänchen et al., 2008). L'influence du magnésium sur la carbonatation d'une solution mixte Ca-Mg sera étudiée et discutée en détail dans le chapitre 5.

La carbonatation en système pur peut également correspondre au barbotage de CO_2 gazeux dans une suspension de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le pH initial de la suspension chute lorsque le CO_2 passe en suspension : plus il y a de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans la suspension et plus il y aura de temps avant d'atteindre le pH final (Figure 7, Yang et al., 2010). À faible débit de CO_2 , la carbonatation est limitée par deux phénomènes, le transfert de masse du CO_2 et la réaction chimique $\text{CO}_2 - \text{OH}^-$ à l'interface gaz-liquide.

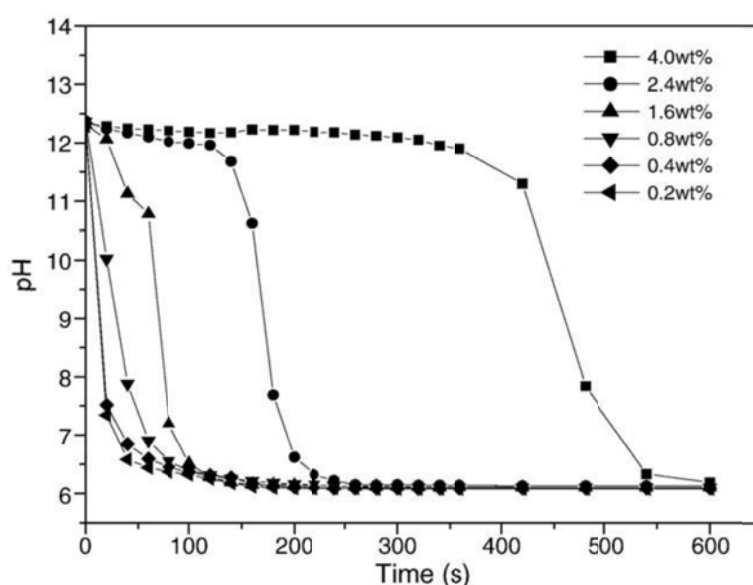


Figure 7 Variations du pH en fonction de la concentration initiale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Débit CO_2 : 2,5 L/mn dans 300 mL de suspension (Yang et al., 2010).

Dans la carbonatation minérale, trois processus doivent être considérés : la nucléation du noyau de CaCO_3 , la croissance des grains de CaCO_3 et l'agglomération des particules (ou coagulation).

La nucléation correspond à l'apparition des premiers germes cristallins après contact des ions Ca^{2+} et des groupements CO_3^{2-} . La croissance cristalline de CaCO_3 correspond à l'ajout d'unités de croissance selon une structure tridimensionnelle bien définie (Myerson, 2002). L'agglomération des particules est finalement définie par la collision puis l'interaction entre les particules jusqu'à former un collage entre les particules. En principe, les forces répulsives dominant couramment entre deux grains de même nature qui ont la même charge électrique de surface. Ces forces peuvent être amoindries par l'augmentation de la force ionique lors de l'ajout d'électrolyte. La compression de la double couche électrique fait suite à l'adsorption des ions déterminants le potentiel ou par la réduction de la charge de surface (Coulson et al., 1978). Des particules de calcite rhomboédriques avec un faible degré d'agglomération peuvent également être précipitées en conditions supercritiques (Domingo et al., 2005).

2.1.3.1.1 Influence du pH sur la nature des phases formées

À 30 °C, l'injection de CO_2 dans un cristalliseur contenant du CaCl_2 entraîne une carbonatation gaz-liquide-solide (Chen et al., 1997). À 30°C, pour un mélange CaCl_2 et CO_2 , la vaterite est formée en dessous de pH 8, la calcite est majoritaire autour de pH 8,6. D'autre part, à température ambiante dans un mélange $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, la vaterite précipite à pH 10,5, les carbonates amorphes apparaissent ensuite quand le pH diminue légèrement (9,8) et finalement la calcite apparaît à pH 8,5 (Hostomsky and Jones, 1991). Le pH joue donc un rôle déterminant lors de la précipitation des différents polymorphes de CaCO_3 . Une fois les carbonates de calcium précipités, il n'est plus déterminant dans la transformation de la vaterite en calcite (Spanos and Koutsoukos, 1998).

2.1.3.1.2 Influence de la concentration en Ca^{2+} sur les phases formées

Les produits de carbonatation sont influencés par l'environnement de la réaction. La compétition entre les ions en présence dans la solution initiale semble jouer un rôle majeur dans le type de carbonates formés. La forte concentration en Ca^{2+} (Chen et al., 1997) favoriserait la formation de calcite : quand du CO_2 pur barbote dans une solution basique de CaCl_2 à concentration faible (0,01 M CaCl_2), il y a formation de particules sphériques de vaterite (Han et al., 2006a, 2006b). Lorsque l'on augmente la concentration de CaCl_2 (0.3 M), il y a uniquement présence de calcite rhomboédrique. Ces observations sont similaires à celles de Yagi et al. (1984) et Wachi and Jones (1991). D'autres études montrent que l'augmentation

de la concentration de réactifs favorise la formation de carbonates amorphes à pH élevé puis de la calcite quand l'alcalinité diminue ($\text{pH} < 8.5$) (Hostomsky and Jones, 1991). Ce phénomène peut s'expliquer par l'augmentation de l'adsorption de Ca^{2+} à la surface de la calcite lorsque le ratio $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}$ diminue lors de la baisse de pH. La taille et la morphologie des grains de carbonate sont impactées par la nature des ions adsorbés. Lorsqu'un réactif est en excès, les grains pseudo-cubiques disparaissent pour laisser apparaître des formes en fuseau. La taille des grains diminue alors car les sites de croissance sont occupés par le produit en excès et empêche l'adsorption des autres groupements (Jung et al., 2000).

Dans une carbonatation par bullage de CO_2 , la concentration initiale de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ de la suspension influence la surface spécifique des carbonates formés (Yang et al., 2010). Cette observation peut être reliée à la morphologie des particules formées. À faible teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1,2 % massique), les carbonates sont supérieurs au micron et de forme cubique alors qu'à teneur élevée (5 % massique), les particules sont plus petites et sphériques. Ainsi, plus il y a de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans la suspension, plus il y aura de nucléation de fines particules et plus la surface spécifique sera élevée. À l'inverse, dans les mêmes conditions (débit CO_2 , produit initial de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, temps de carbonatation de 600 s), de faibles teneurs en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ favorisent la croissance cristalline avec une surface spécifique réduite (Figure 8).

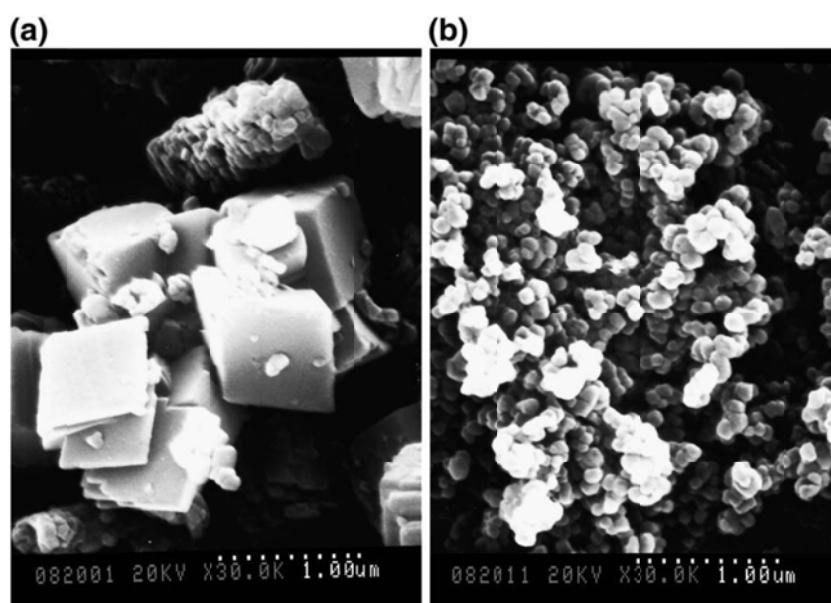


Figure 8 Photos MEB de particules de CaCO_3 formées à (a) 1,2 %massique et (b) 5,0 %massique de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et un débit de CO_2 de 2,5 L/mn (Yang et al., 2010).

D'autres ions en compétition avec le Ca^{2+} influencent également la nature des phases. Leur influence sera traitée dans le paragraphe 2.1.3.2 .

2.1.3.1.3 Influence de la température sur les phases formées

D'autres facteurs tels que la température jouent également un rôle non négligeable lors de la carbonatation. Dans une suspension basique de CaCl_2 (pH 11), le barbotage de CO_2 à température ambiante (25°C) entraîne principalement la formation de particules sphériques (Han et al., 2006b). A 50°C, on se situe dans le domaine d'existence de la calcite (Altay et al., 2007) et au-dessus de 60°C, l'augmentation du rayon effectif des atomes de calcium pourrait expliquer l'augmentation du nombre d'oxygène associés à chaque atome de calcium et donc favoriser la formation d'aragonite (Han et al., 2006a).

2.1.3.1.4 Influence de la disponibilité en CO_3^{2-} : concentration initiale, sursaturation, débit et temps de séjour

La grande disponibilité en CO_2 dans le réacteur de carbonatation favoriserait la précipitation rapide des carbonates, diminuant la sélectivité entre Ca^{2+} et Mg^{2+} (Loste et al., 2003). La sursaturation en CO_2 augmenterait ainsi l'incorporation de magnésium dans les carbonates, favorisant la précipitation spontanée des phases amorphes (Breveric et al., 2007) ou des polymorphes de CaCO_3 peu stables tel que la vaterite (Han et al., 2005 et 2006a). En effet, un débit de gaz plus élevé augmente la quantité de CO_2 dissous, favorisant la nucléation et ralentissant la transition vaterite-calcite. Spanos et al. (1998) présentent un modèle linéaire du taux de transformation de la vaterite en calcite en fonction de la sursaturation. Plus le CO_2 est disponible, moins la transformation est rapide, ce qui favorise la vaterite. A l'opposé, une faible disponibilité en CO_2 favoriserait la dissolution de la vaterite et donc la formation d'une majorité de particules rhomboédriques de calcite (Han et al., 2005 et 2006a). La taille des cristaux est ainsi impactée par la disponibilité de CO_3^{2-} (Chen et al., 1997).

La répartition non homogène du CO_2 dans la suspension serait quant à elle à l'origine d'une différence de produits carbonatés entre la base du réacteur et l'interface air-suspension. La disponibilité du CO_2 dans le temps semble également impacter la morphologie des particules. À température ambiante dans un mélange $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, la vaterite sphérique précipite pour un court temps de séjour (5 minutes) puis évolue en plaquettes hexagonales au bout de 20 minutes (Hostomsky and Jones, 1991).

2.1.3.1.5 Influence de la conductivité et la température sur la morphologie

Selon Brecevic (2007), une faible température associée à une conductivité élevée est à l'origine de cristaux submicrométriques de calcite avec une grande surface spécifique. Au contraire une faible conductivité et forte température favorisent les calcites micrométriques bien cristallisées à faible surface spécifique. L'augmentation de la température de 25 à 45 °C dans une solution à faible conductivité diminue légèrement la surface spécifique (Yang et al., 2010).

2.1.3.1.6 Influence de l'agitation et des ultra-sons

Sans agitation, seulement 50 % massique de Ca(OH)_2 est converti en CaCO_3 en mélangeant du Ca(OH)_2 et du CO_2 liquéfié à 40 °C et 13MPa pendant une heure. L'agitation mécanique permet d'augmenter le taux de conversion à 65 % et l'utilisation d'ultrasons (US) entraîne une augmentation jusqu'à 89 % de conversion (Lopez-Periago et al., 2010). En effet, les vibrations entraîneraient la mobilité de la couche de CaCO_3 présente autour des grains de Ca(OH)_2 permettant une meilleure dissolution de celui-ci. Ce phénomène est rapide car 88 % massique des Ca(OH)_2 sont déjà convertis au bout de 10 minutes sous ultra-sons. La même observation est faite lors de la carbonatation de laitiers (Santos et al., 2012b). Dans ce cas, l'utilisation d'ultra-sons augmente la vitesse de carbonatation, favorise la diminution rapide du pH de la solution et réduit significativement la taille des particules de carbonates formés. Ces observations sont également reliées au détachement de la couche carbonatée qui encercle le cœur de la particule qui n'a pas réagi (Figure 9).

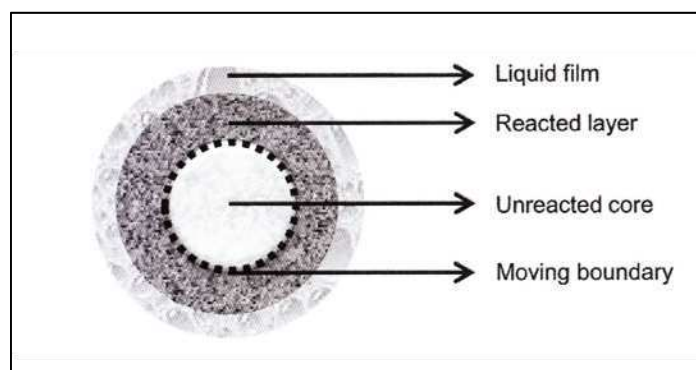


Figure 9 Modèle de structuration d'une particule au cours de la carbonatation dans un milieu humide (d'après Santos et al., 2012b).

Dans le cas de la production d'aragonite, l'ajout des ultra-sons permet de réduire la concentration de Mg ajouté et de diminuer la température (Santos et al., 2012a). Il est ainsi possible de produire de l'aragonite pure à température ambiante (24 °C) avec ultra-sons alors qu'il faut atteindre 60-90 °C sans ultra-sons. La pureté de l'aragonite précipitée est proportionnelle à l'amplitude des ultra-sons, les conditions optimales sont atteintes sous ultra-sons continus.

L'énergie dispersée par les ultra-sons dans la suspension entraîne la formation de microbulles par cavitation qui grandissent puis s'effondrent rapidement. Les forces de cisaillement augmentent et les bulles collapseraient localement à hautes températures et hautes pressions (Gogate et al., 1991), favorisant la formation d'aragonite.

2.1.3.2 Influence de la composition de la suspension sur les phases formées

Cette partie développe l'influence de l'environnement chimique des réactifs ioniques sur la carbonatation. Seule l'influence des anions (chlorures, sulfates) et des cations principaux (Mg, métaux...) sera détaillée.

2.1.3.2.1 Influence de la concentration en chlorures

L'augmentation de CaCl_2 dans la suspension entraîne l'augmentation du ratio Ca/CO_3 et favorise l'adsorption de calcium à la surface des calcites (Han et al., 2006). L'influence des chlorures n'est alors pas directe, elle est associée aux cations. L'influence de la force ionique a été étudiée à température ambiante et haute pression (25 °C, 100 Pa) dans un mélange $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$ (Zuddas and Mucci, 1998). L'augmentation de 50 % de la force ionique à $[\text{Ca}^{2+}] = \text{constante}$, multiplie par deux la vitesse de précipitation des carbonates. Ce phénomène est expliqué par une modification du mécanisme de précipitation de la calcite dû à l'interaction des ions en solution avec la surface du minéral. L'adsorption d'anions chlorure sur la surface va favoriser la suppression du potentiel électrocinétique (déplacement du potentiel vers le point isoélectrique) à la suite de la coordination des cations de calcium au niveau de la double couche électrique. Ce phénomène serait à l'origine de la coagulation des particules. L'adsorption d'anions à la surface des grains de carbonates ralentirait la croissance des grains de carbonate et favoriserait l'agrégation des particules par des complexes types floes (Yang et al., 2010). Ce type de dopage favorise la formation de fines particules avec une surface spécifique et un volume de pore élevé. Ces propriétés sont recherchées dans l'utilisation des carbonates pour la désulfuration de fumées par exemple.

2.1.3.2.2 Influence du Mg

Loste et al. (2003) expliquent qu'en présence de magnésium, les phases carbonatées amorphes sont stabilisées ainsi que les phases hydratées (Brecevic et al., 2007), au détriment des carbonates bien cristallisés. En effet, le magnésium est plus fortement hydraté que le calcium. Son incorporation dans le réseau cristallin des calcites anhydres nécessite la déshydratation complète de l'ion alors qu'une déshydratation partielle suffit pour l'incorporation des Mg dans le réseau des hydrates et dans des phases amorphes (Loste et al., 2003). La forte concentration de magnésium a donc induit la diminution de la proportion de carbonates bien cristallisés.

La cinétique de croissance des phases est très importante dans un processus de carbonatation des saumures du point de vue phénoménologique mais aussi dans la mise en œuvre des procédés. En première ligne, le magnésium est décrit comme un inhibiteur de croissance des carbonates. Avec un petit rayon ionique, il réduirait la vitesse de croissance de la calcite en perturbant les caractéristiques du réseau. L'incorporation de Mg^{2+} à la surface des calcites induirait localement une tension dans le réseau, ce qui aurait pour conséquence immédiate d'augmenter la solubilité du cristal. Cette hypothèse est privilégiée par rapport au blocage physique de la migration des ions calcium par les ions magnésium (Davis et al., 2004).

Concernant la morphologie des carbonates, l'influence du magnésium est encore une fois largement décrite dans la littérature car son incorporation dans le réseau cristallin des carbonates change de façon importante la morphologie. Un rapport Mg^{2+}/Ca^{2+} élevé entraîne l'élongation des cristaux de calcite parallèlement à l'axe c de croissance (Folk, 1974, Lahann, 1978, Loste et al., 2003). Cela s'explique par l'incorporation inégale de Mg sur les différentes faces de la calcite. Le magnésium interagit préférentiellement sur la face {011}, inhibant sa croissance alors que la croissance selon l'axe c est ralentie mais non stoppée. L'incorporation de magnésium dans des calcites rhomboédriques serait donc à l'origine d'un arrondissement des angles et de nouvelles morphologies en fuseaux (Figure 10, Davis et al., 2004).

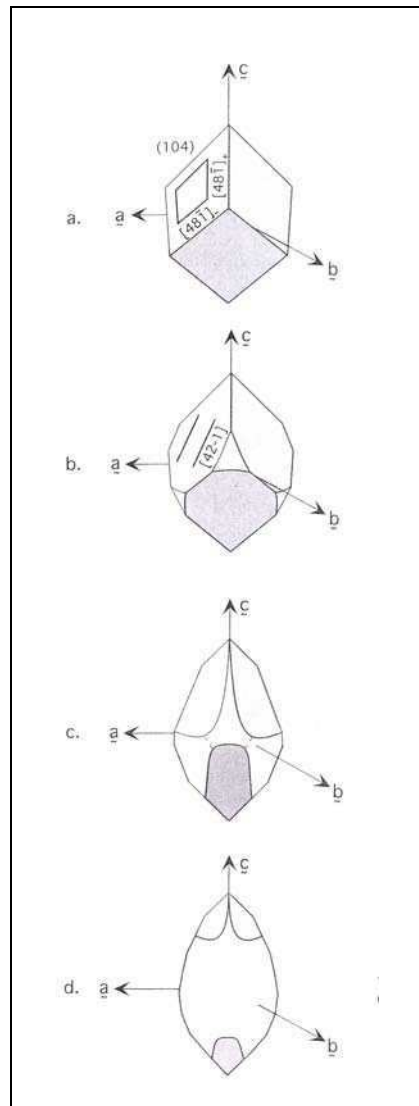


Figure 10 Représentation schématique de l'effet des ions magnésium sur la morphologie de la calcite. (a) Calcite rhomboédrique inchangée. (b) Incorporation des ions magnésium mène au développement de nouvelles faces du cristal. (c) Développement ultérieur des faces du cristal nouvellement nucléé. (d) Le cristal final est de forme ovale, globalement arrondie et allongée (Davis et al., 2004).

2.1.3.2.3 Influence des sulfates et phosphates

L'ajout de Na_2SO_4 à faible concentration n'a pas d'effet sur la croissance de la calcite (Vavouraki et al., 2008). Entre 2 et 3 mM de sulfate, le taux de croissance augmente probablement parce que la concentration de calcium et de carbonates doit augmenter afin de maintenir la saturation constante. De très grandes concentrations (>60 mM) ralentissent la croissance des carbonates et changent la morphologie par incorporation de sulfate à la surface des calcites.

Lors de la carbonatation dans des gels, la présence de sulfates et phosphates de calcium peut également constituer une base de nucléation pour les calcites (Pastero et al., 2003).

2.1.3.2.4 Influence des autres ions

D'autres ions bivalents peuvent également interagir avec les carbonates formés. Quand les ions présents dans le système sont plus larges que Ca^{2+} (Ba^{2+} et Sr^{2+}), la morphologie des cristaux de calcite varie très peu de la structure rhomboédrique initiale. Au contraire, en présence d'ions plus petits que Ca^{2+} (Co^{2+} et Mn^{2+}), les carbonates forment des agrégats sphériques ou oblongs (Fernandez-Diaz et al., 2006, Katsikopoulos et al., 2008). La taille des ions s'incorporant dans le réseau des carbonates est donc déterminante pour la morphologie. La présence de sélénium en faible concentration n'influence pas la morphologie des calcites rhomboédriques à surfaces lisses mais l'augmentation de la concentration (12 mmol/L) peut entraîner la formation de vaterite (Aurelio et al., 2010).

Plusieurs additifs peuvent également se cumuler pour modifier la morphologie des carbonates. La combinaison de Mg^{2+} et SO_4^{2-} entraîne la formation de calcites sphériques en agglomérats (Tracy et al., 1998). La présence d'un cation plus grand Sr^{2+} et plus petit Fe^{2+} avec SO_4^{2-} produit la même morphologie sphérique. Cette observation ne s'applique pas à Al^{3+} . La charge des impuretés cationiques semble donc avoir plus d'influence que la taille du cation sur la morphologie des carbonates formées. Les agglomérats ont tendance à se structurer avec un cœur composé de cristallites de calcite et une couche extérieure avec une topographie en prismes. Il est ainsi possible de contrôler la morphologie des cristaux par l'ajout d'additifs inorganiques.

La littérature détaille d'autres paramètres qui influencent la carbonatation (temps de bullage du CO_2 , agitation dans le réacteur, ajout d'acide) (Brecevic et al., 2007, Han et al., 2006a).

Afin de résumer, les différentes étapes de la carbonatation en fonction des différents paramètres, la Figure 11 indique les mécanismes possibles de la prénucléation jusqu'à la maturation des carbonates (Gebauer et al., 2008).

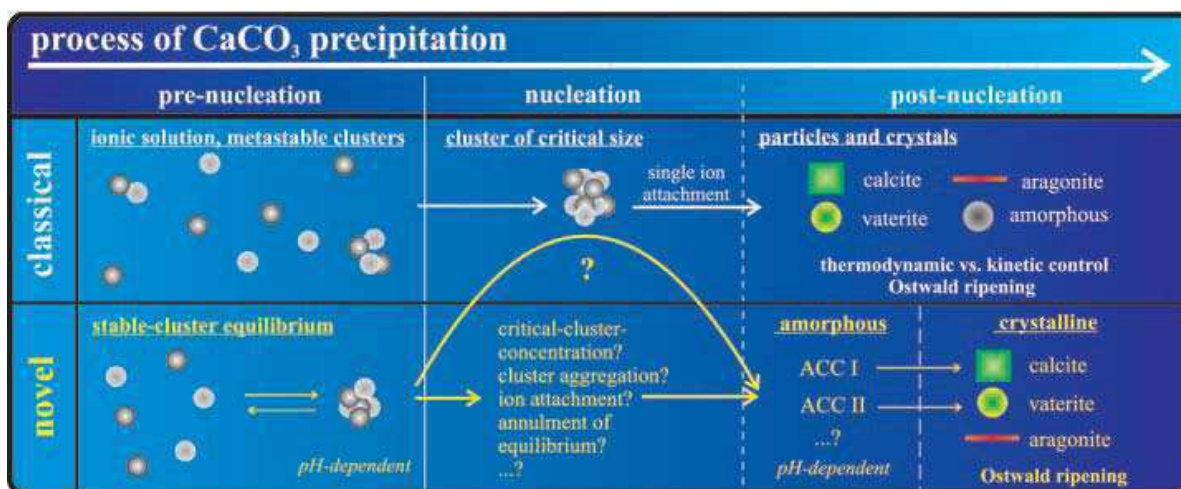


Figure 11 Schéma des différentes étapes de la carbonatation du stade de pré-nucléation jusqu'à la cristallisation (d'après Gebauer et al., 2008).

2.2 La carbonatation des résidus : études de cas de matériaux alcalins

Concernant la carbonatation de produits non-synthétiques, une majorité de la littérature concerne la carbonatation de roches minérales. Les matériaux résiduels alcalins peuvent également être une source d'alcalinité intéressante pour la carbonatation. Ils sont disponibles en grande quantité et généralement riches en calcium. Les matériaux concernés sont les laitiers de hauts fourneaux et d'aciérie, ou les cendres volantes issues de la combustion de charbon par exemple (Fauth et al., 2002). Ils représentent une source peu coûteuse pour la séquestration de CO₂ et la carbonatation permet de neutraliser le pH et stabiliser les résidus (Huijgen and Comans, 2003). Le traitement d'une suspension de cendres riches en chaux par du CO₂ gazeux a permis de précipiter efficacement des carbonates de calcium (Figure 12).

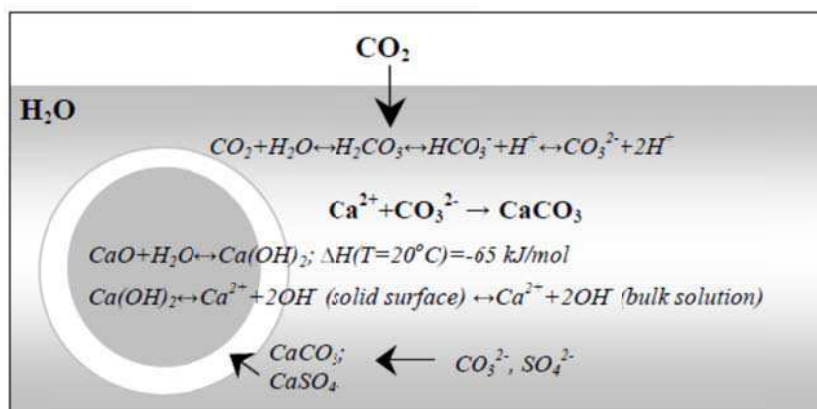


Figure 12 Réactions de la de la chaux lors de la séquestration de CO₂ aqueux dans des centres de schistes bitumineux (Uibu et al., 2009).

Les résidus miniers, les sols contaminés et les saumures alcalines peuvent également être concernées par ce procédé de carbonatation (Sipilä et al., 2008, Mignardi et al., 2011, El-Naas et al., 2010). La combinaison de plusieurs résidus peut également être envisagée pour la carbonatation afin d'améliorer les propriétés de carbonatation (Soong et al., 2006). Une analyse coût-bénéfice devra être menée afin de garantir la viabilité du procédé de carbonatation des résidus.

2.3 Les saumures issues du procédé Solvay

Cette étude se concentrera sur la carbonatation de saumures alcalines. Dans le cas de saumures naturelles, le pH initial des saumures apparaît comme le paramètre le plus important contrôlant la précipitation des carbonates (Druckemiller and Maroto-Valer, 2005). Dans le cas de saumures résiduelles, la littérature est moins abondante. La suite de cette revue bibliographique concernera l'utilisation de saumures issues du procédé Solvay pour la

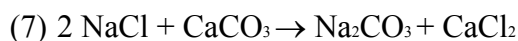
carbonatation. La description du procédé Solvay, la composition des saumures ainsi que les résultats préliminaires à cette thèse seront abordés.

2.3.1 Présentation du procédé Solvay

Le carbonate de sodium est recherché depuis l'antiquité, il est aujourd'hui utilisé dans l'industrie chimique, pharmaceutique, l'industrie du verre et du papier, les détergents, la sidérurgie et la métallurgie. Les différentes applications du carbonate de sodium découlent de la diversité d'utilisations possibles. Il peut être source d'oxyde de sodium (propriété de fondant dans la fabrication des verres et en métallurgie), réactif alcalin (maintien du pH pour la neutralisation des acides, préparation de sels sodiques) et source d'oxyde de sodium et de dioxyde de carbone. C'est un produit chimique de base dont la production mondiale avoisine les 50 millions de tonnes.

La fabrication du carbonate de soude a évolué au cours du temps. L'extraction issue des cendres d'algues (d'où l'appellation « soda ash ») a été remplacée par le procédé Leblanc en 1797 puis par le procédé Solvay en 1863. Ce dernier est toujours utilisé pour la fabrication industrielle et représente environ les 3/4 de la production mondiale de carbonate de sodium. Il utilise des matières premières bon marché et facilement disponibles localement : le calcaire (CaCO_3) et le sel (NaCl). Le procédé Solvay consomme 1,6 t de NaCl et environ 1,2 t de CaCO_3 pour 1 t de carbonate de sodium produite (Breton, 2002).

La réaction globale du procédé Solvay correspond à la réaction 7.



Cette réaction n'est cependant pas possible telle quelle. Le génie de l'inventeur du procédé, Ernest Solvay, a été d'utiliser l'ammoniac comme catalyseur de la réaction et de permettre sa régénération au cours du procédé (Huang et al., 2000).

Le procédé se divise en 7 étapes présentées dans la Figure 13.

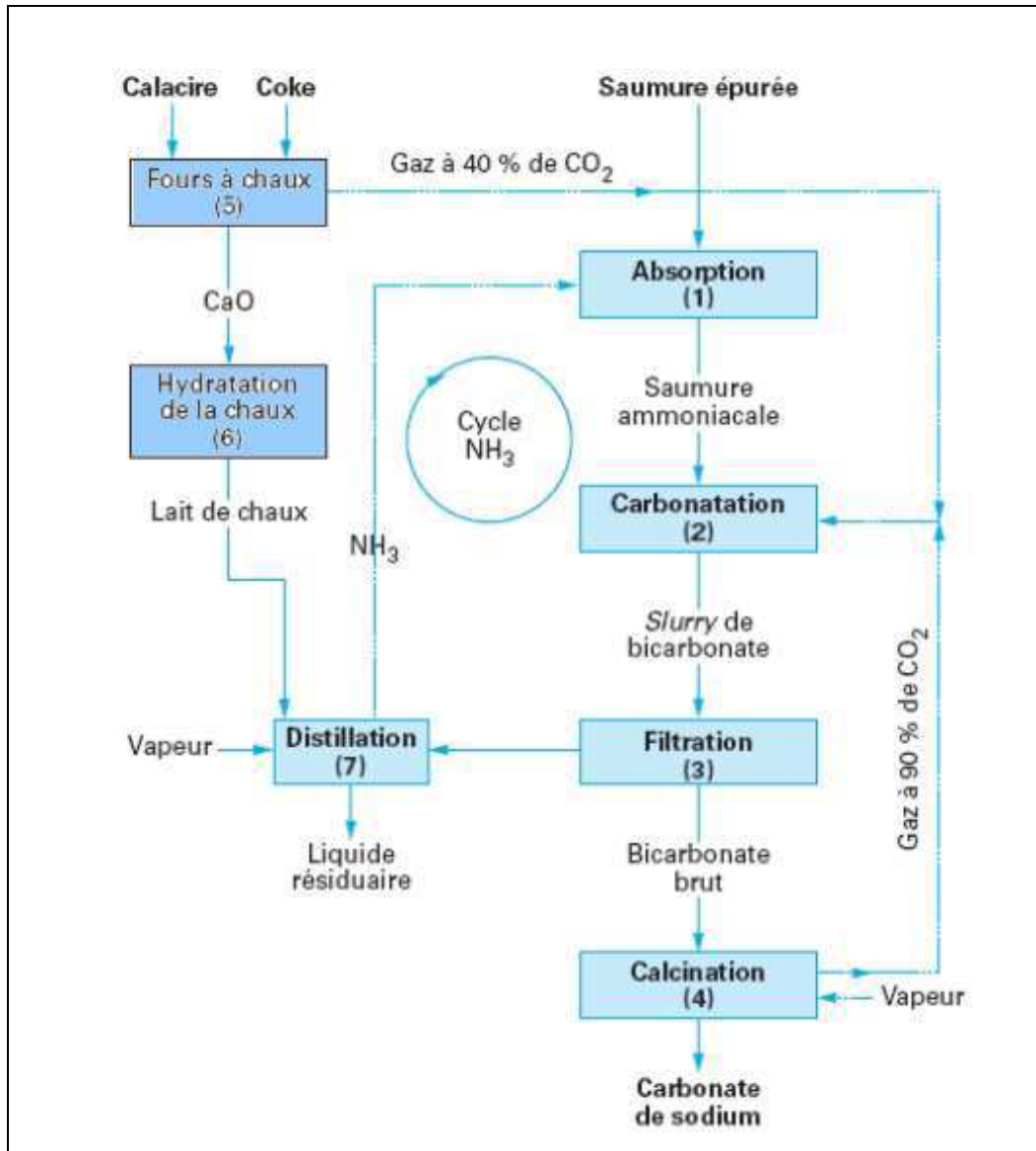
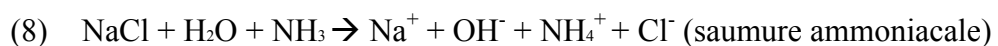
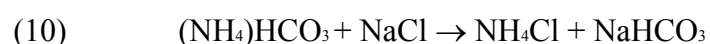
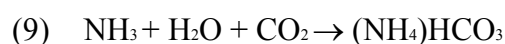


Figure 13 Les étapes du procédé Solvay (d'après Breton, 2002).

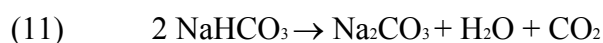
1- L'étape d'absorption permet l'absorption d'ammoniac dans une solution de chlorure de sodium et conduit à la formation d'une saumure ammoniacale (réaction 8).



2- La carbonatation permet l'absorption du CO_2 dans la saumure ammoniacale et conduit à la précipitation de bicarbonate de sodium (réactions 9 et 10).



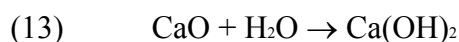
3-4- La filtration permet la séparation des grains de bicarbonate de sodium de la solution saline. La calcination transforme le bicarbonate de sodium en carbonate de sodium sous l'effet de la chaleur (réaction 11).



5- La calcination du calcaire dans les fours à chaux fournit le CO_2 nécessaire à la production de bicarbonate de sodium et de la chaux vive (réaction 12).



6- L'hydratation de la chaux permet la production d'un lait de chaux facilement utilisable en distillation (réaction 13).



7- La distillation permet la libération de l'ammoniac en vue de son recyclage par réaction de la chaux éteinte sur le chlorure d'ammonium (réaction 14).



L'effluent de ce procédé appelé liquide résiduaire ou préférentiellement saumure résiduaire (SR) est une suspension de matières solides issues de coproduit du procédé, d'impuretés ou d'excédents des matières premières (silicates, sulfates, chaux, carbonates, magnésie...) dans une solution riche en chlorure de calcium et en chlorure de sodium n'ayant pas réagi (réaction 7). Jusqu'à présent, ces saumures résiduaire n'ont jamais été valorisées. Différentes techniques d'élimination de ces saumures, toutes réglementées mais différentes selon les pays existent, parmi lesquelles on peut citer les 2 principales : le rejet dans les fleuves ou dans la mer de la totalité de la saumure résiduaire et le rejet dans les rivières de la solution saline après séparation par décantation et mise en dépôt des matières solides.

Les SR sont très alcalines car un excès de chaux est nécessaire pour la bonne régénération de l'ammoniac (réaction 14).

2.3.2 Identification des espèces carbonatables dans les saumures résiduaire

Dans l'étude de saumures, les modèles thermodynamiques de stabilité des phases (Garrels et al., 1967) ne sont pas applicables car non adaptés aux solutions à force ionique élevée. Le formalisme de Pitzer a donc été abordé dans des études précédentes, des coefficients thermodynamiques de Pitzer ont été adaptés aux saumures (Al, Si) mais le modèle reste incomplet car la description du comportement de certains éléments tels que le fer n'a pas été possible (Bodenan et al. 2008). L'étude des phases formées pendant la carbonatation des SR se basera donc principalement sur des observations.

Les phases majeures carbonatables suivantes ont été identifiées dans les saumures par spectroscopie infra-rouge et diffraction des rayons X : Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , (CaClOH) et silicates de calcium hydratés (Filippov et al., 2007, Bodenan et al., 2008).

2.3.3 Devenir des saumures résiduelles et intérêt de la carbonatation en colonne

Des modifications successives du procédé Solvay ont été envisagées pour récupérer des SR riches en magnésium (sous forme $MgCl_2$) pour la production d'acide hydrochlorique ou pour produire du NH_4Cl solide pour la fertilisation des rizières par exemple (Steinhauser, 2008). La fabrication de carbonates de calcium précipités (CCP) à partir des SR a été également envisagée par Kasikowski et al. (2004) pour produire de la craie ainsi que la production de sulfates et d'acide sulfurique. Dans cette étude, la précipitation de carbonates est envisagée avec ajout de CO_2 gazeux dans les SR.

Pour 1 tonne de Na_2CO_3 produite, le procédé Solvay rejette environ 0,35 t de CO_2 et 10 t de saumure résiduaire contenant environ 0,25 t de matières solides. Dans cette saumure, il est possible de stocker 40 kg de CO_2 quand la carbonatation a lieu jusqu'à pH 7. La carbonatation de la saumure résiduaire permettrait donc de diminuer d'environ 10 % les rejets en CO_2 du procédé.

Lorsque la valorisation des saumures a été envisagée, la carbonatation en colonne s'est imposée pour trois raisons majeures :

- elle permet la carbonatation des saumures à l'échelle industrielle avec du CO_2 de récupération (à faible teneur) ;
- elle conduit à la stabilisation du pH à une valeur compatible avec la réglementation ;
- ce procédé a un rendement énergétique très intéressant puisque l'injection des bulles de gaz à la base de la colonne suffit à agiter la saumure. Il n'y a donc pas de nécessité d'ajouter d'autre énergie que celle de la compression du gaz dans le système.

L'efficacité énergétique du procédé (η_{CO2}) peut s'exprimer en équivalents CO_2 selon les calculs suivants.

$$\eta_{CO2} = \frac{CO2_{excédent}}{CO2_{séquestré}} * 100$$

$$\eta_{CO2} = 100 - \frac{CO2_{fumées} + E_{énergie} \cdot \varepsilon_{énergie} + E_{chaleur} \cdot \varepsilon_{chaleur}}{CO2_{séquestré}} * 100$$

Avec:

$E_{énergie}$ = l'énergie consommée dans le procédé de séquestration (kWh) (agitation, pompes)

$E_{chaleur}$ = la chaleur nécessaire dans le procédé de séquestration (kWh)

$\varepsilon_{énergie}$ = le degré de conversion de l'énergie consommée en équivalent CO_2 (kg CO_2 /kWh)

$\varepsilon_{chaleur}$ = le degré de conversion de la chaleur consommée en équivalent CO_2 (kg CO_2 /kWh)

Dans le cas de la carbonatation par bullage de CO₂, la saumure n'est pas chauffée car elle arrive déjà à 55 °C, ni agitée car l'injection des bulles de CO₂ agite déjà la suspension. Le CO₂ est capturé par la saumure, le rejet de CO₂ dans les gaz est très faible (< 0,5 %). Seule l'énergie correspondant à l'injection des bulles de CO₂ et au fonctionnement des pompes est prise en compte.

On obtient donc :

$$\eta_{CO2} = 100 - \frac{E_{\text{energie}} \cdot \varepsilon_{\text{energie}}}{CO2 \text{ séquestré}} * 100$$

Une colonne de carbonatation semi-industrielle a été installée sur le pilote DECALCO (1,20 m de diamètre et 10 m de hauteur) permettant de traiter jusqu'à 10 m³/h de saumures. À l'échelle du laboratoire, la carbonatation sera modélisée dans un réacteur de 20 L avec des débits variables d'alimentation en gaz et d'agitation.

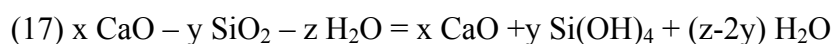
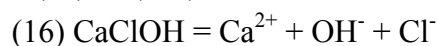
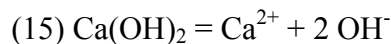
2.3.4 Définition de l'ordre de carbonatation des phases

Dans l'unité de laboratoire, l'injection continue de CO₂ à faible débit (250 L/h avec un ratio air : CO₂ de 80 : 20) permet de visualiser les différentes étapes de carbonatation d'une saumure (Figure 14a). Par comparaison, la colonne du pilote DECALCO injecte 70 m³/h de gaz à 15 ou 20 % de CO₂ en régime permanent (10 m³/h de saumure).

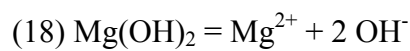
Dans les études précédentes, les phases présentes dans les saumures résiduelles ont été identifiées et leur ordre de carbonatation a été défini en utilisant la spectroscopie infra-rouge et la diffraction des rayons X (Filippova et al., 2013). La première phase à disparaître au cours de la carbonatation semble être le CaClOH situé à la surface des grains de chaux suivi par la disparition des anomalies liées à Ca(OH)₂ à pH 10, les silicates de calcium hydratés (CSH) à pH 8,5 et finalement Mg(OH)₂ à pH 7,5.

En détaillant l'évolution des phases de carbonatation, la carbonatation peut se décomposer en cinq étapes pour une injection de gaz de 250 L/h :

- Dans les 10 premières minutes de carbonatation, le pH est stable (entre 11 et 10,7). Cette phase est associée à la dissolution et carbonatation de Ca(OH)₂, CaClOH et CSH (réaction 15 à 17). Avec ce débit de CO₂, il est impossible de différencier le pH de carbonatation de ces 3 phases, on considèrera que la carbonatation est simultanée avec par ordre de préférence Ca(OH)₂-CaClOH puis les CSH (Bodenan et al., 2008).



- Le pH commence ensuite à chuter de plus en plus rapidement pour atteindre une pente maximale à pH 8,7 et ce jusqu'à pH 7,9. Cette diminution du pH est interprétée comme l'épuisement progressif de la saumure en espèces carbonatables tels que $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaClOH et les CSH. Pour cette étape, plus le débit de gaz augmente, plus le pH de rupture de pente (indiqué Figure 14b) diminue. Ce phénomène est associé à la cinétique de dissolution des grains de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaClOH et CSH. Le système n'est plus en équilibre, le pH diminue avant que les grains aient le temps de se dissoudre, la rupture de pente a donc lieu à un pH plus faible pour les débits élevés.
- De pH 8,7 à pH 7,53, un petit plateau est visible et lié à la dissolution et la carbonatation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (réaction 18). Théoriquement, la solution est saturée en hydroxydes de magnésium à pH 8,67 dans l'eau, leur cinétique lente de dissolution et de carbonatation explique pourquoi le pH effectif est plus bas que la théorie.



- La chute du pH reprend ensuite jusqu'à un plateau à pH 5,8. On considère alors qu'il n'y a plus d'espèces à carbonater et que l'on a atteint l'équilibre entre les ions hydrogénocarbonates et le CO_2 dissous dans la saumure.
- Lors de l'arrêt de l'injection de CO_2 , le pH remonte légèrement, sûrement à cause de la libération d'une petite quantité de CO_2 , et à la dissolution des gros grains de chaux. En effet, à pH bas, la décarbonatation peut commencer. La carbonatation très lente des silicates présents dans les SR est considérée comme négligeable dans un procédé rapide de carbonatation. Ce phénomène peut toutefois expliquer partiellement la remontée de pH une fois l'injection de gaz stoppée.

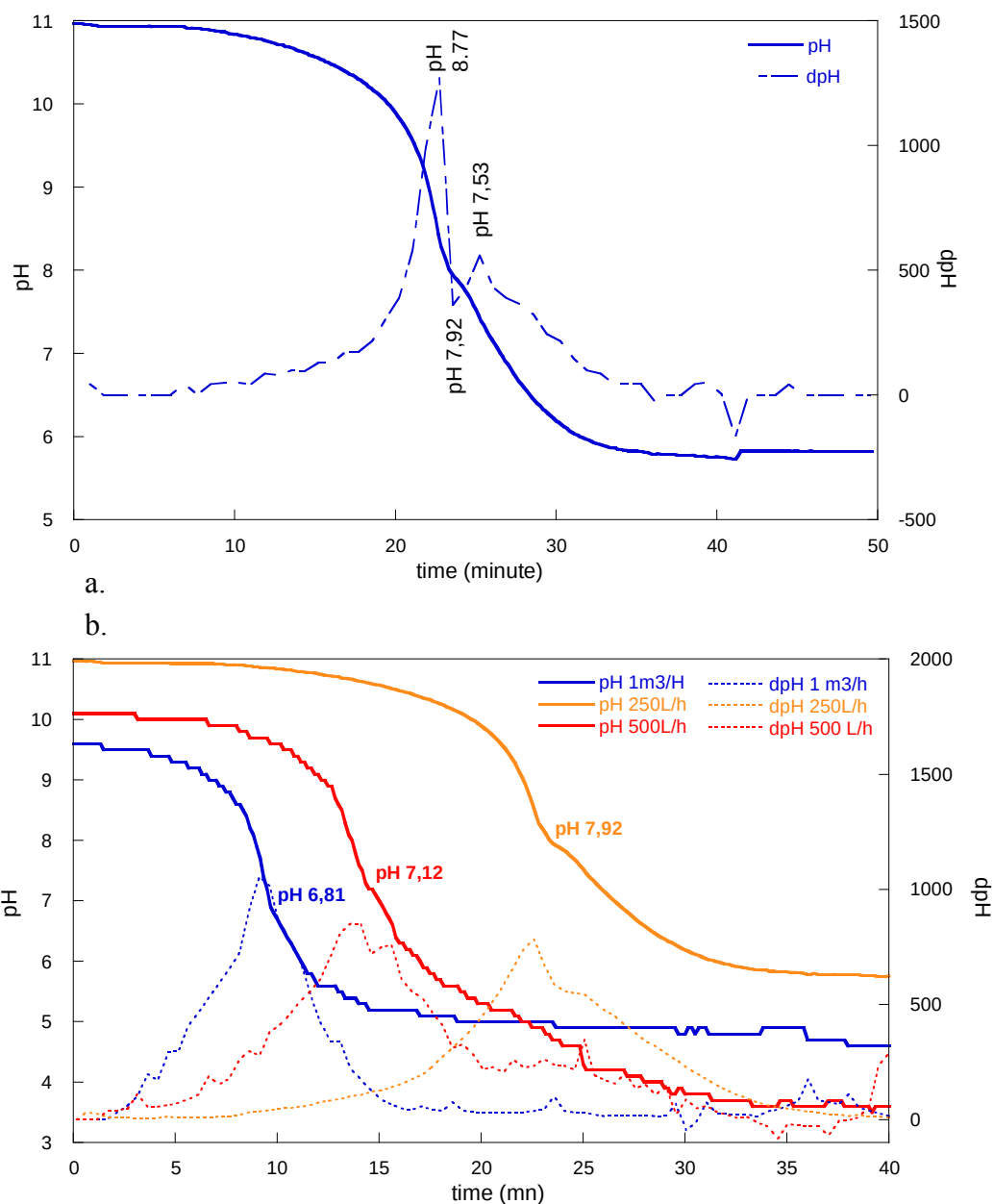


Figure 14 Evolution du pH en fonction du temps de carbonatation avec injection continue de gaz (réacteur 20 L, mélange air-CO₂ ratio 80 : 20) (a) détail pour un débit de 250 L/h (b) évolution du pH en fonction du débit de gaz (250 L/h, 500 L/h, 1 m³/h).

La carbonatation permet principalement la précipitation de carbonates de calcium en entraînant une modification significative de l'équilibre global du système. La chute du pH permet, par exemple, de diminuer la mobilité d'éléments tels que l'aluminium qui est responsable de l'apparition de phases indésirables lors du stockage des saumures dans les bassins de décantation. Cependant, une carbonatation jusqu'à des pH acides (pH < 6,5) a deux points négatifs : la solubilisation des carbonates liée à l'équilibre CO_3^{2-} et HCO_3^- (inversion de la réaction 1) et la solubilisation de métaux lourds tels que le cadmium ou le chrome.

2.4 La notion de réactivité et les voies de valorisation possibles des produits carbonatés

Les produits carbonatés issus de la carbonatation accélérée ou de la maturation lente dans les digues peuvent potentiellement être réutilisés. Pour cela, ils doivent posséder la réactivité et/ou les propriétés d'usage nécessaires à leur valorisation dans les différentes voies possibles. Dans ces travaux, la réactivité des carbonates est associée à leur capacité à réagir avec leur environnement. La réactivité sera donc associée à leur vitesse de dissolution.

Différentes voies de valorisation du produit DECALCO sont actuellement envisagées parmi lesquelles on peut citer :

- la purification des fumées industrielles. Cette thèse se centrera sur cette voie de valorisation. Les carbonates sont utilisés comme réactifs pour capter le SO_2 présent dans les gaz et précipiter des sulfates ;
- la fabrication de la chaux qui pourrait être réutilisée dans le procédé Solvay ;
- l'utilisation comme matière première dans la précipitation de gels phosphocalciques destinés à des applications environnementales, pour le piégeage des métaux lourds dans les eaux notamment (Chkir, 2011, Nzihou and Sharrock 1999) ;
- l'utilisation comme additif dans les liants hydrauliques (Thèse démarrée en 2012 au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de l'université de Toulouse par R. Delinière).

2.5 Orientation de l'étude

La carbonatation dans les systèmes purs montre le lien entre les paramètres du procédé et la morphologie (transition vaterite-aragonite-calcite) des carbonates formés mais ne fait pas de références à leur niveau de réactivité. Les travaux antérieurs permettent de conclure sur la complexité chimique, minéralogique et texturale des carbonates obtenus à partir des résidus industriels alcalins indépendamment de leurs états (saumures, cendres, fines minérales) sans donner une quantification sur la réactivité éventuelle. *L'objectif général de la thèse est d'évaluer et quantifier la réactivité des phases formées en fonction des conditions de carbonatation (pH, concentration en chlorure, sulfates, temps...).*

La réactivité de la calcite en fonction de son taux d'hydratation sera particulièrement détaillée afin d'envisager leur valorisation comme agents de traitement des gaz acides. Les méthodes et matériaux utilisés dans ces travaux sont présentés dans le chapitre 3. Afin de mieux appréhender la complexité des saumures résiduelles (SR), le chapitre 4 propose une caractérisation des SR en milieu humide et sec par spectroscopie Raman et notamment une étude des interactions OH-Cl.

Les différentes familles de carbonates ainsi que les modes de croissance des carbonates dans les SR au cours de la carbonatation seront également abordés dans ce chapitre. Les paramètres influençant la carbonatation seront traités dans le chapitre 5. L'expérimentation concernant les conditions de carbonatation sera menée dans le cadre des valeurs envisageables dans le contexte industriel de l'étude. Par exemple, les concentrations en CO_2 des gaz utilisés lors de la carbonatation seront testées à 15, 20 et 40 % ce qui correspond aux concentrations de flux gazeux disponibles à proximité du procédé Solvay (Figure 15). De même, les concentrations en chlorures, en magnésium et les températures seront étudiées pour les valeurs probables rencontrées lors de l'application industrielle.

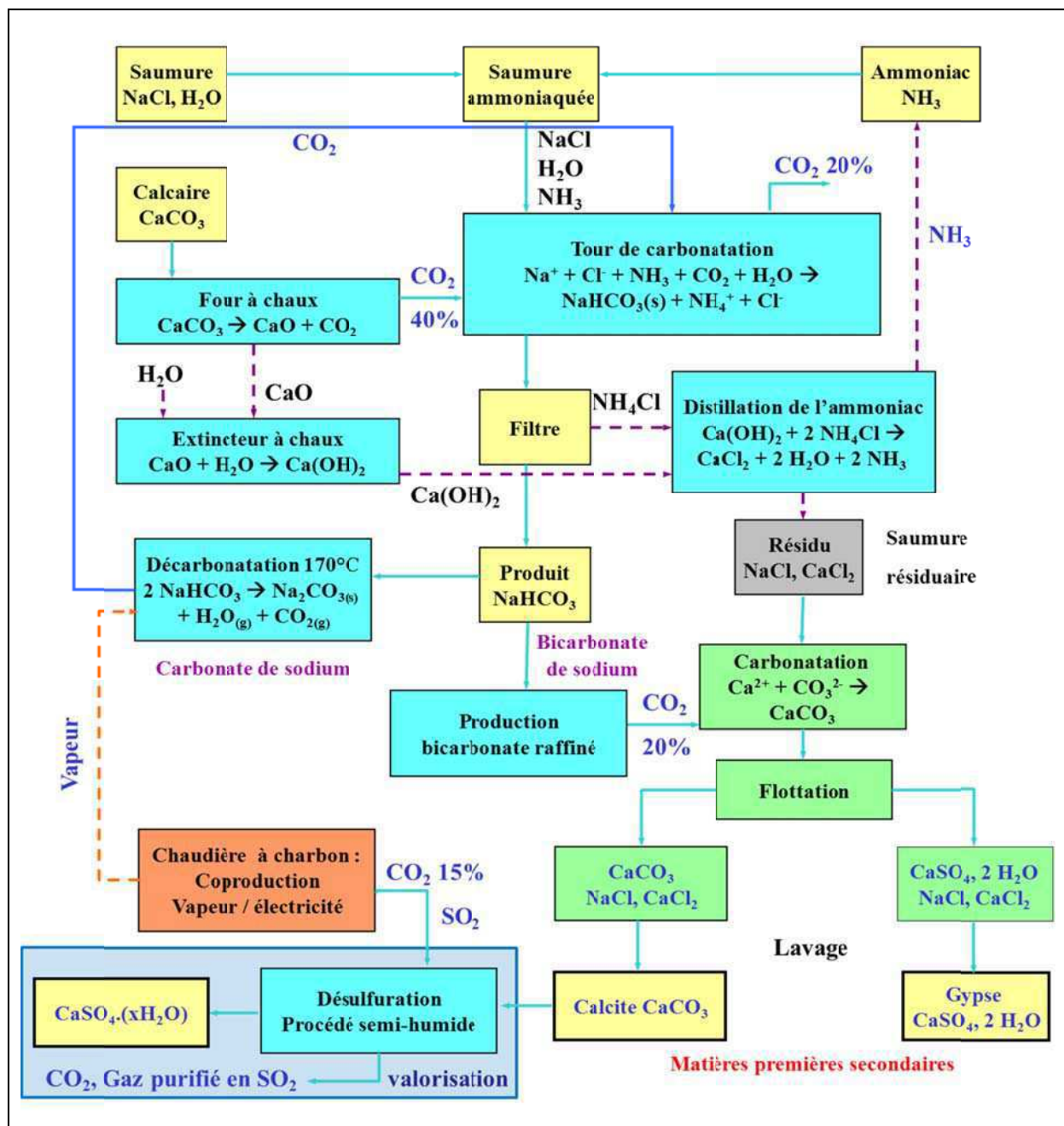


Figure 15 Schéma général du procédé Solvay et du traitement des saumures résiduelles.

L'ambition de cette première partie de la thèse, au travers des chapitres 4 et 5, est de réussir à comprendre les mécanismes de carbonatation d'une saumure et d'approcher la faisabilité d'une mesure spectroscopique pour le contrôle de la carbonatation de cette même saumure (degré d'avancement de la carbonatation, caractérisation de la saumure avant carbonatation). Les chapitres 6 et 7 concernent les propriétés des produits DECALCO et leur réactivité vis-à-vis de la purification de gaz industriels. L'objectif est ici d'appréhender les facteurs qui influencent la réactivité des phases carbonatées obtenues, et de vérifier leur potentiel de valorisation.

Pour résumer, cette thèse a pour but développer une méthodologie de caractérisation et de traitement des saumures résiduelles dans leur globalité à différentes échelles et de mettre en évidence les possibilités futures liées à leur valorisation.

3 MATERIAUX ET METHODOLOGIE

3.1 Approche méthodologique

L'étude de produits résiduaux complexes nécessite la mise en place d'un protocole d'analyse adapté en utilisant différentes méthodes.

3.1.1 Choix de l'objet d'étude : saumures résiduelles réelles

Lors de l'étude de la carbonatation dans les saumures résiduelles (SR), deux possibilités d'expérimentation pouvaient être envisagées :

- Faire une reconstitution artificielle de la saumure afin de parfaitement maîtriser sa composition et la variation des paramètres.
- Utiliser une saumure réelle en modulant la composition et les paramètres à étudier.

Les premières caractérisations de saumures résiduelles SR ont révélé une grande complexité de composition, la présence de phases amorphes, de complexes ioniques et d'éléments solubles. Des études antérieures internes chez Solvay ont montré la difficulté de recréer des solutions modèles avec un comportement proche de celui des saumures réelles. La complexité des étapes du procédé Solvay, les variations de température et de matières premières tendent à former des effluents à composition variable avec des associations ioniques et minéralogiques difficilement reproductibles. Afin de travailler au plus proche des caractéristiques de ces SR réelles, le choix de l'expérimentation s'est porté sur l'utilisation de saumures réelles avec ajout d'additifs.

La saumure résiduelle étudiée, SR, se présente sous la forme d'une suspension d'environ 3 % massique de solide. Son pH initial se situe entre pH 10,5 et 12. Ce matériau est sensible au vieillissement et nécessite un protocole de caractérisation adapté.

3.1.2 Protocole expérimental

Les échantillons de solide ont été traités de façon systématique selon le protocole présenté Figure 16. Après filtration, le gâteau humide est divisé en 4 lots :

- un lot séché pour permettre les analyses chimiques ;
- un lot lyophilisé afin d'être étudié en spectroscopie infra-rouge (DRIFT) ;
- un lot mis au congélateur (-18°C) pour la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET), la diffraction aux rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC) ;
- un lot stocké intact pour la spectrométrie Raman et de possibles études complémentaires.

Ce protocole permet une caractérisation très précise des échantillons. Une partie des échantillons est conservée à -18°C, afin de limiter les transformations minéralogiques post-filtration des échantillons, notamment la transformation des polymorphes de CaCO_3 .

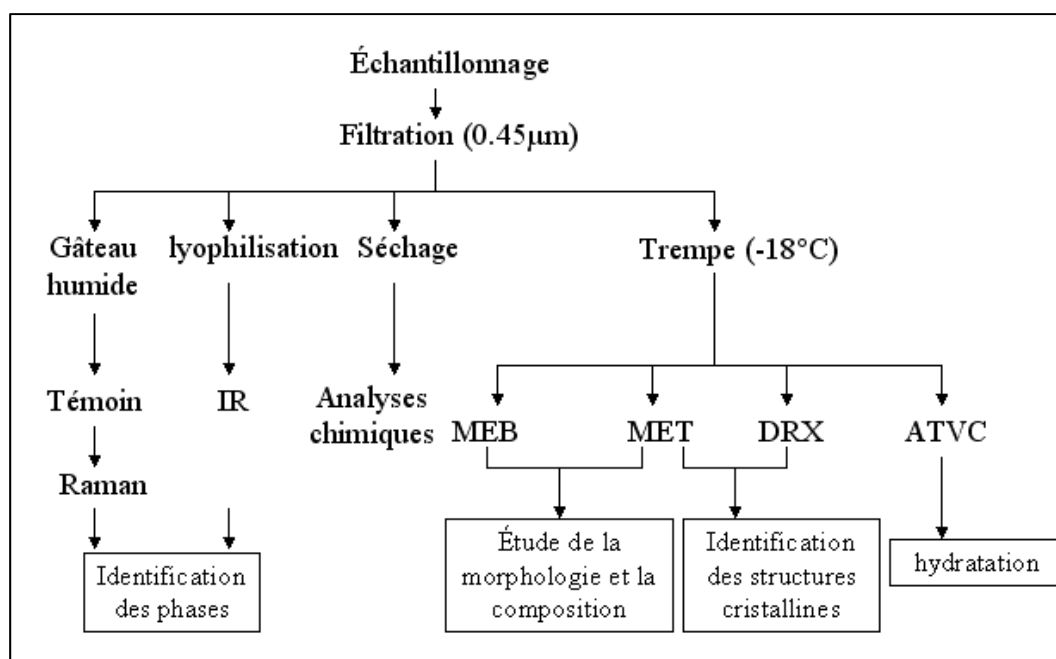


Figure 16 Protocole de caractérisation des échantillons.

Le traitement des échantillons par filtration, lyophilisation ou séchage peut entraîner des modifications des phases et de l'état d'hydratation des particules. Des méthodes de mesure et de caractérisation in-situ ont donc été envisagées afin d'étudier les saumures en milieu humide, sans traitement préalable. La spectroscopie Raman semble être un outil approprié pour obtenir un modèle d'évolution des phases minérales dans la saumure lors de la carbonatation. Cette technique permet des mesures en phase humide, rapides, fiables, sensibles et résolues spatialement et présente un fort potentiel pour une adaptation au contexte industriel.

3.1.3 Complémentarité des techniques d'analyses

Cette thèse traite de l'apport de la minéralogie et de l'étude des surfaces à la compréhension des propriétés macroscopiques des produits résiduels de l'industrie chimique. La composition chimique globale des échantillons a été associée à l'étude microscopique afin de mieux appréhender les particularités liées aux milieux à forte force ionique ainsi qu'aux carbonates précipités dans cet environnement.

Les analyses choisies pour cette étude ont été sélectionnées en fonction de leurs capacités à contribuer à la connaissance de notre système. Les phases solides sont abordées de façon globale par analyses chimiques pour pouvoir comparer tous les échantillons et donner rapidement une vision de l'évolution des éléments dans le système. La diffraction des rayons X (DRX) permet de compléter ce premier point de vue par le détail des phases minérales cristallisées. La spectroscopie infra-rouge est ensuite utilisée pour confirmer la minéralogie et donner des détails de structure et d'hydratation. L'analyse thermogravimétrique (ATG) complète ces données et permet avec la DRX d'avoir un aperçu quantitatif des différentes familles de phases. La spectrométrie Raman a une position particulière dans cette étude car cette méthode est utilisable dans les échantillons in-situ solides et liquides. Elle est donc utilisée pour étudier le vieillissement des échantillons et l'évolution des saumures au cours de leur traitement. L'étude des minéraux à l'échelle particulière a été réalisée par microscopie électronique (MEB et MET) pour affiner la corrélation entre composition, morphologie et structure.

D'autres techniques d'étude telles que la spectroscopie photo-électronique X (XPS), le microscope environnemental électronique à balayage (ESEM) ou la résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été testées mais l'analyse des résultats nécessitait une plus grande quantité d'expérimentations et les conclusions étaient discutables notamment à cause de la présence de chlorures qui se placent à la surface des grains de carbonate. Ces méthodes ne seront donc pas présentées dans ce manuscrit.

3.2 Méthodes d'analyse et de caractérisation

3.2.1 Analyses chimiques

3.2.1.1 Titre alcalin (TA)

Le Titre Alcalin (TA) permet d'évaluer la capacité d'un matériau à neutraliser un acide et donc d'évaluer de manière non sélective les espèces basiques présentes. Les analyses de TA ont été réalisées sur échantillon humide à l'aide d'acide chlorhydrique, HCl (2 mol/L) en excès et de soude NaOH (1 mol/L) en retour de l'excès d'acide. L'indicateur coloré permettant de détecter l'équilibre acido-basique est la phénolphtaléine, le virage est visible à pH 8,2. À ce pH, les espèces dosées sont les ions hydroxyles OH⁻ liés principalement à la portlandite (Ca(OH)₂). Les résultats sont exprimés en gramme de OH par litre de suspension. Les TA de cette étude sont situés entre 1 et 10 g_{OH}/L.

3.2.1.2 Analyse des éléments majeurs et mineurs

La composition chimique des phases solides et liquides a été mesurée par spectroscopie de masse (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS) ou par spectrométrie d'émission optique (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) sauf pour les concentrations en CO_3^{2-} obtenues par calcimétrie et SO_4^{2-} par gravimétrie. Elles ont été réalisées dans le laboratoire d'analyses chimiques de l'usine Solvay de Dombasle-sur-Meurthe.

L'appareil ICP-MS utilisé est un Varian 820-MS. Il permet d'analyser les éléments Sr, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V et Zn dans les phases liquides et solides. L'appareil ICP-OES est un Ultima Jobin Yvon radial et permet de mesurer les concentrations en Ca, Na, Al, V, Mn, K, Mg, Si et Ti.

Il faut au minimum 5 mL pour l'analyse des solutions. L'aliquote est filtrée à 0,2 μm et acidifiée à 2 % de HNO_3 . Pour les solides, 1 g d'échantillon subit une fusion au LiBO_2 et est mis en solution acide. Les incertitudes de mesures représentent au maximum 10-15 % pour les éléments présents en très faible teneur (de l'ordre d'1 ppm) et seront présentées à côté des résultats d'analyse.

3.2.1.3 Analyses chimiques spécifiques aux solides

Les solides issus de la filtration des saumures sont séchés à 105 °C puis analysés dans le laboratoire Solvay. Les solides après séchage se présentent sous la forme d'agglomérats dus à la présence des chlorures, ils doivent être broyés de façon à obtenir une poudre homogène.

3.2.1.3.1 Analyse des carbonates

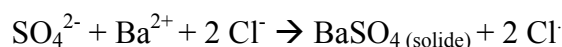
La calcimétrie est une technique permettant de déterminer la quantité de carbonates dans un solide par attaque en milieu acide et par dégagement de CO_2 . En présence d'acide chlorhydrique à forte concentration, les carbonates réagissent et libèrent du CO_2 . La mesure de pression (capteur AGS 4200-Althon) dans la cellule à volume constant permet de suivre l'évolution de l'attaque. Lorsque tous les carbonates ont disparu, la pression en CO_2 se stabilise. Cette pression finale permet d'estimer la quantité de carbonates présents en la comparant à la référence d'étalonnage. La relation entre la concentration en carbonate, les pressions mesurées dans la cellule et la température est la suivante :

$$\% \text{ Carbonate} = \frac{\frac{(P1 - P0)}{273 + T1} * 298 * a + b}{M0} * 100$$

Avec $M0$ la masse d'échantillon introduit (g), $P1-P0$ la différence entre la pression après dégagement de CO_2 et la pression initiale (mbar), $T1$ la température à l'équilibre (en °C), a et b les constantes d'étalonnage. La précision sur l'analyse des carbonates est estimée à 3 %.

3.2.1.3.2 Analyse des sulfates

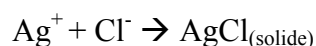
Les sulfates sont analysés par gravimétrie. Cette méthode est basée sur la réprécipitation des sulfates en milieu acide (HCl) par addition de BaCl₂. La réaction souhaitée est :



La différence entre le poids initial et le poids final de la phase solide est révélateur de la concentration de sulfate dans l'échantillon (Charlot, 1974). La précision de l'analyse des sulfates est estimée à 8 %.

3.2.1.4 Analyses chimiques spécifiques aux liquides

L'analyse des chlorures dans la phase liquide est réalisée par précipitation de chlorure d'argent. Lorsqu'on ajoute progressivement une solution d'AgNO₃ à la solution des ions Cl⁻, ceux-ci disparaissent par formation du précipité AgCl. Les ions Cl⁻ réagissent avec des ions Ag⁺ suivant la réaction de précipitation :



Le potentiel de l'électrode d'argent augmente avec un saut brusque au moment où il y a égalité des concentrations des ions de Cl⁻ et Ag⁺ (Charlot, 1974). L'incertitude sur cette mesure est de 5 %.

3.2.2 Analyse granulométrique des solides

La granulométrie laser est utilisée pour estimer la répartition en taille des grains présents dans les échantillons.

Principe : La granulométrie laser est basée sur la diffraction de la lumière. Les particules sphériques exposées à une lumière monochromatique produisent un spectre de diffraction de Fraunhofer dans le plan focal de la lentille. Il présente une structure symétrique en anneaux concentriques dont l'intensité décroît avec la distance au centre et dont le rayon dépend de la taille de la particule. La lumière est d'autant plus déviée que la particule est petite. La diffraction simultanée de plus d'une particule a pour résultat la superposition des modèles de diffraction des particules individuelles. La distribution en taille des particules peut être dérivée de la distribution des intensités à l'aide d'un système d'équations.

La méthode d'analyse par granulométrie à diffraction laser est indiquée pour des produits fins entre 0,25 et 900 μm. L'appareil utilisé est un granulomètre laser HELOS équipé d'un système de dispersion SUCELL en voie liquide et d'un laser Hélium Néon (632,8 nm) de puissance 5 mW. La précision de l'appareil est de 0,5 μm. Pour chaque échantillon, deux analyses ont été effectuées, l'une sans ultrasons et l'autre avec une dispersion par ultrasons pendant 60 s. Le produit utilisé correspond à la fraction solide des saumures filtrées (< 0,45μm) remise en suspension.

3.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer qualitativement et quantitativement les phases cristallines dans les échantillons étudiés. Les analyses ont été réalisées dans le département commun de diffraction des rayons X de l'Observatoire Terre et Environnement de Lorraine (OTELo).

3.2.3.1 Principe et méthodologie

Un cristal est composé de plans atomiques. Lorsqu'il est éclairé par un faisceau de rayons X (ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0,1 et 10 Å), il diffracte dans des directions différentes selon la structure du réseau cristallin. En faisant varier l'angle d'incidence θ des rayons X et en mesurant l'intensité du faisceau diffracté, il est possible de mesurer les distances inter-réticulaires d des minéraux de l'échantillon et d'en déduire leur nature. Le détail théorique de la diffraction est le même que la diffraction électronique présentée en annexe 1.

Cette méthode permet donc de déterminer précisément les phases cristallisées mais très mal la matière amorphe dans laquelle les rayons X diffusent et ne sont pas réfléchis. Cette méthode d'analyse est donc considérée comme semi-quantitative.

La procédure expérimentale utilise une poudre non lyophilisée placée dans un porte-échantillon rotatif en préservant une surface plane parallèle au bord du support. Le protocole classique consiste à aplanir l'échantillon avec une lame de verre, pour obtenir une surface lisse pour la mesure. Dans le cas de nos échantillons, et afin de préserver l'orientation des particules, ce lissage n'a pas été effectué. Compte tenu de la particularité des échantillons, il a été choisi de conserver l'échantillon dans son état humide pour éviter la modification de la nature des phases au cours de la lyophilisation. Cependant, la surface de mesure a pu varier légèrement au cours de la mesure à cause de la déshydratation de l'échantillon, cela pouvant occasionner un léger décalage des pics dans les diffractogrammes. Les données ont été analysées en prenant compte ce paramètre.

3.2.3.2 Utilisation de l'appareil Advance D8

L'appareil utilisé lors de cette étude est de type Bruker Advance D8 équipé d'un détecteur linéaire Lynxeyes opérant à 40 kV et 40 mA. Les rayonnements émis par la source des rayons X en cobalt, sont caractérisés par une longueur d'onde principale K_{α} ($\lambda_{Co} = 1,789 \text{ \AA}$). Les paramètres de l'analyse, fixés par l'utilisateur sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 Paramètres de mesure sur Discover D8

K_{α} (Co) ($\text{\AA}$)	1,789
Intervalle de mesure (angles en $^{\circ}$)	3 -70
Pas de l'incrément (angle en $^{\circ}$)	0,02
Temps/incrément (s)	3
Ouverture de la fente primaire	0,2
Rotation	Oui

Les phases cristallines ont été identifiées par comparaison avec la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data et COD (Cristallography Open Data base) en utilisant le logiciel EVA (Bruker).

3.2.3.3 Quantification des phases cristallines

3.2.3.3.1 Principe de la quantification

L'analyse semi-quantitative des phases cristallines est réalisée à l'aide du logiciel Topas 4-2 sur la base de la méthode Rietveld (1969), en prenant en compte les paramètres de l'appareil et des différentes phases identifiées sous EVA. Cette analyse repose sur une recombinaison du diffractogramme de l'échantillon à partir des diffractogrammes de référence selon la méthode des moindres carrés. Cette méthode est pertinente pour différencier les polymorphes et estimer leurs quantités.

3.2.3.3.2 Comparaison de la quantification DRX et des analyses chimiques

Avant de s'engager dans la quantification des échantillons, les teneurs en CO_3 et SO_4 obtenues par analyses chimiques ont été comparées avec les résultats de quantification DRX sur 10 échantillons de DECALCO. Le but est de valider les résultats de quantification et d'estimer l'erreur induite par cette méthode. Le détail de la comparaison est présenté en annexe 2. Pour les matériaux étudiés, l'étude préliminaire comparative DRX - analyse chimique a permis d'évaluer l'erreur relative est de 7 % maximum. Pour la quantification calcite-aragonite, nous n'avons actuellement pas d'autres méthodes permettant de vérifier les résultats.

3.2.4 Méthodes spectroscopiques

Les spectroscopies sont fondées sur l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière. Lors du contact, il y a modification du faisceau incident, et trois types d'interactions sont possibles : l'absorption, l'émission et la diffusion du faisceau par la matière. La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption suite à un transfert d'énergie entre le champ électrique oscillant incident et les molécules qui emmagasinent l'énergie en vibrant. La spectroscopie Raman concerne la phénomène de diffusion.

3.2.4.1 Spectroscopie infra-rouge (DRIFT)

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie vibrationnelle qui permet l'étude des modes de vibrations de certains groupements présents dans l'échantillon.

Principe : Sous l'effet du rayonnement, une partie du signal est absorbée par les liaisons et les noyaux vibrent selon différents modes, par élongation ou par déformation des angles. Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, le dipôle induit oscillant réémet un champ électrique à la même fréquence que le faisceau incident absorbé.

Les échantillons sont analysés au département DESIRA (Département de Spectroscopie Infra-Rouge Appliquée de l'Observatoire Terre et Environnement de Lorraine, OTELo). Le spectromètre est un Bruker IFS-55 équipé d'un détecteur mercure-cadmium telluride (MCT) refroidi à 77K sur une large bande ($5500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$). Au cours de la préparation, 50 mg de poudre lyophilisée sont mélangés avec 270 mg de KBr (matrice non absorbante). Les spectres sont enregistrés entre les nombres d'onde 600 et 4000 cm^{-1} avec 200 scans collectés pour chaque mesure pendant environ 2 minutes. La résolution est de 2 cm^{-1} . Les spectres sont présentés après soustraction des bandes de la vapeur d'eau et du CO_2 atmosphérique. Les spectres de ce manuscrit sont obtenus en mode réflexion diffuse (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFT) afin de mettre plus en évidence les effets de surface. Le détecteur du spectromètre est associé à un appareil de réflexion diffuse (Harrick Corporation).

Dans les différents chapitres de la thèse, les échantillons présentent régulièrement les mêmes phases. Les attributions des bandes sont effectuées en partie grâce aux ouvrages de référence et récapitulées dans le Tableau 2 (Farmer, 1974, Van der Marel and Beulspacher, 1976).

Tableau 2 Attribution des pics principaux présents dans les spectres des échantillons en spectroscopie infra-rouge. En gras, les pics caractéristiques utilisés pour l'attribution des phases.

Phase	Attribution Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Source principale
carbonate	1380 à 1470	
calcite	713 -848- 875 -1462	Farmer, 1974
aragonite	705- 854 -1082	Farmer, 1974
sulfate	1000 à 1100	
gypse	1134-1162 - 3500-3400 -3588	Anbalagan et al., 2009, Marel and Beulspacher, 1976
OH stretching	3000 à 3700	
brucite	3698	Oliveira and Hase, 2003
portlandite	3645	Dans cette étude, Farmer, 1974
CaClOH	3570	Bodenan and Deniard, 2003

3.2.4.2 Spectroscopie Raman

L'effet de diffusion Raman a été découvert en 1928 indépendamment par les physiciens Chandrashekhara Venkata Raman et Leonid Mandelstam.

Principe : La spectrométrie Raman se distingue de la spectroscopie infrarouge car elle étudie le signal réémit par l'échantillon à une autre fréquence que la fréquence initiale par un effet de diffusion inélastique de la lumière. Ce phénomène résulte d'une modulation du champ électrique incident par la molécule vibrante.

Cette méthode permet l'étude de matériaux hétérogènes présents dans les gaz, les liquides, les poudres, les cristaux ou les couches minces.

Les spectromètres mis en œuvre dans cette thèse ont été prêtés par le Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes (LMOPS, Metz), à l'exception du spectromètre Kaiser RXN4 localisé dans l'équipe Génie minéral du laboratoire Georessources. Un spectromètre Raman comprend un laser, un système de collection des informations, un système de filtrage permettant de sélectionner les longueurs d'ondes et un détecteur. Un schéma simplifié est présenté dans la Figure 17.

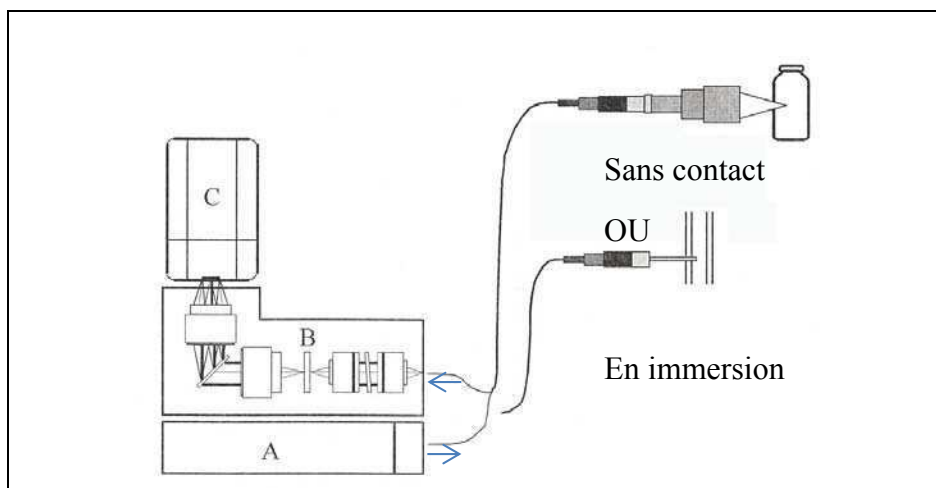


Figure 17 Schéma simplifié des éléments constitutifs d'un spectromètre Raman (A) envoi du signal par le laser (B) retour du signal et passage dans un filtre Notch, une lentille de de focalisation, un collimateur, le réseau de dispersion et une lentille (C) Détecteur CCD.

3.2.4.2.1 Choix de la longueur d'onde du spectromètre

Les spectromètres Raman peuvent être équipés de laser émettant à différentes longueurs d'onde. La longueur d'onde 785 nm (rouge) n'a pas été retenue dans l'étude car du fait des détecteurs couramment utilisés, elle ne permet pas d'étudier la vibration des molécules d'eau entre 3000 et 4000 cm^{-1} . Les longueurs d'ondes inférieures (532 et 458 nm, respectivement vert et bleu) ont été envisagées car elles permettent toutes les deux l'étude des hauts nombres d'onde. La Figure 18 présente les spectres bruts obtenus avec les deux longueurs d'onde différentes sur le même échantillon de saumure résiduaire.

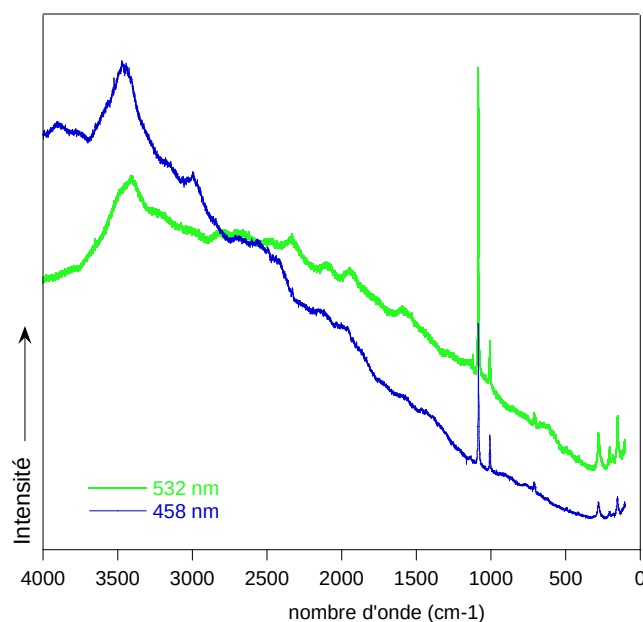


Figure 18 Spectres Raman d'une même saumure résiduaire (SR) en utilisant un laser 532 nm (vert) et 458 nm (bleu).

La fluorescence liée à l'excitation des molécules présente dans l'échantillon se déplace selon la longueur d'onde d'excitation. Dans le bleu (458 nm), les raies du spectre à bas nombres d'onde (200 à 1500 cm^{-1}) sont bien définies mais la fluorescence perturbe le signal de l'eau entre 3000 et 4000 cm^{-1} . A 532 nm, le signal dans les plus bas nombres d'onde est net malgré la présence de plus de bruit de fond. La fluorescence se situe entre 1300 et 2800 cm^{-1} dans l'échantillon de saumure ce qui ne cache pas de signal fondamental dans notre échantillon.

La longueur d'onde 532 nm a donc été choisie pour une majeure partie de l'étude Raman car elle apparaît comme un compromis entre l'étude du signal de l'eau et qualité des spectres dans les bas nombres d'onde.

3.2.4.2.2 Utilisation de l'iHR Jobin-Yvon

Le spectromètre Raman transportable iHR (Horiba Jobin-Yvon) a été utilisé avec un laser de longueur d'onde 532 nm d'une puissance de 300 mW (Laser Quantum Ventus). Le dispositif de mesure à distance est composé de deux fibres optiques de 100 μm de cœur, d'un filtre Notch et d'un objectif 50X longue distance (Olympus) qui focalise la lumière sur l'échantillon à une distance de 8 mm. Le réseau utilisé de 1800 traits/mm est mobile ce qui permet d'accéder à une large gamme spectrale de 100 à 4000 cm^{-1} avec une résolution estimée à 3 cm^{-1} . La fente d'entrée du spectromètre est fixée entre 28 et 98 μm selon les spectres, le temps d'exposition est de 30 s avec 3 itérations de façon à minimiser le rapport signal/bruit. L'acquisition des spectres se fait via à une caméra CCD (Andor technology) de 1024 x 256 pixels refroidie à -70 °C. Les spectres ont ensuite été traités avec le logiciel Labspec.

3.2.4.2.3 Essais sur spectromètre Kaiser RXN en suivi de réaction

Les essais de suivi de réaction ont été réalisés avec un spectromètre KAISER RXN conçu par la société Kaiser Optical Systems. Ce spectromètre compact a été développé avec des éléments fixés sur une plate-forme unique afin d'optimiser les performances de l'appareil lors du déplacement de celui-ci pour permettre différentes mesures.

Deux spectromètres RXN ont été utilisés dans ses travaux, le premier a permis d'étudier la déshydratation des SR (RXN4 532 nm) et le second de suivre l'évolution des saumures au cours de la carbonatation (RXN2 785 nm).

Le spectromètre utilisé pour le suivi de la déshydratation des saumures est un Kaiser RXN4 équipé d'un laser opérant à 532 nm à 100 mW (Invictus™ Frequency Doubled Nd:YAG Laser). Une tête MR-Probe-532 est reliée au spectromètre par une fibre optique de 5 m et un objectif longue focale 50* (Olympus). Les spectres sont enregistrés simultanément entre 200 et 4325 cm^{-1} avec une résolution de 5 cm^{-1} grâce à un système de dispersion particulier (réseau holographique Holoplex). Le temps d'exposition est de 20 s toutes les 30 s. L'acquisition des spectres se fait via à une caméra CCD de 1024 pixels. Les spectres ont ensuite été traités avec le logiciel iC Raman V4.1 (collaboration KAISER et METTLER TOLEDO).

Pour les essais de suivi de réaction de déshydratation des SR, l'échantillon (2 g de produit humide à 50 % d'eau) est placé dans une cellule (THMS Linkam thermal stage) afin de contrôler la montée en température. Cet appareil permet de travailler dans une gamme de température de -197 à 600 °C avec une erreur de $\pm 0,1$ °C. L'échantillon est chauffé à 2 °C/min de 20 à 140 °C avec un plateau de 5 minutes à 80 °C. Le montage expérimental est décrit dans la Figure 19.

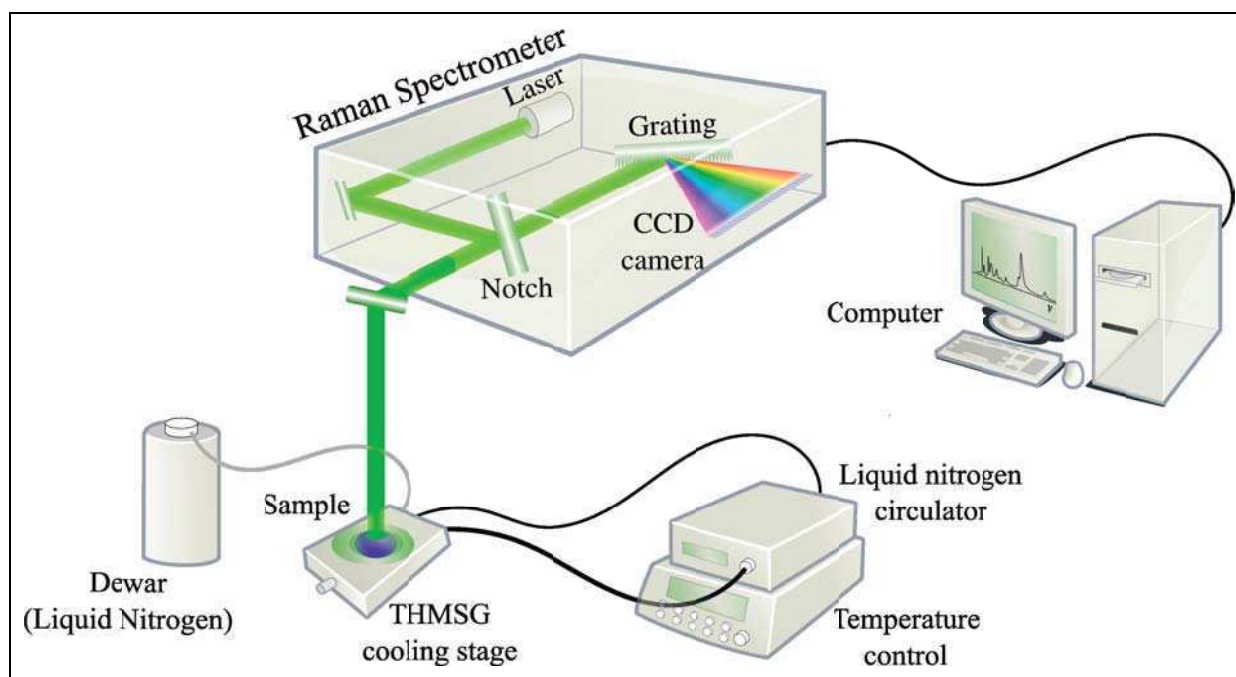


Figure 19 Schéma expérimental pour le suivi de la déshydratation des saumures (d'après Durickovic et al., 2010).

Le suivi en ligne des essais sur le pilote DECALCO est réalisé avec un spectromètre Kaiser RXN2 opérant à 785 nm (résultats présentés à la fin du chapitre 5). La longueur d'onde du laser 785 nm (rouge) a été choisie dans ce cas car il y a moins de perte de signal dans les longues fibres optiques qu'avec un laser émettant à 532 nm. Le but de cette expérimentation est de vérifier la faisabilité du suivi en ligne des phases principales (carbonates, sulfates). À l'exception de la longueur d'onde du laser, le RXN2 785 a les mêmes caractéristiques que le spectromètre RXN4 532 précédemment présenté. Les spectres obtenus sont enregistrés entre 100 et 3450 cm^{-1} .

Lors des essais sur le pilote DECALCO, la sonde Raman est placée dans un échantillonneur dans lequel une partie des saumures carbonatées sont déviées. La sonde est reliée au spectromètre RXN2 via des fibres optiques de 5 m (Figure 20).

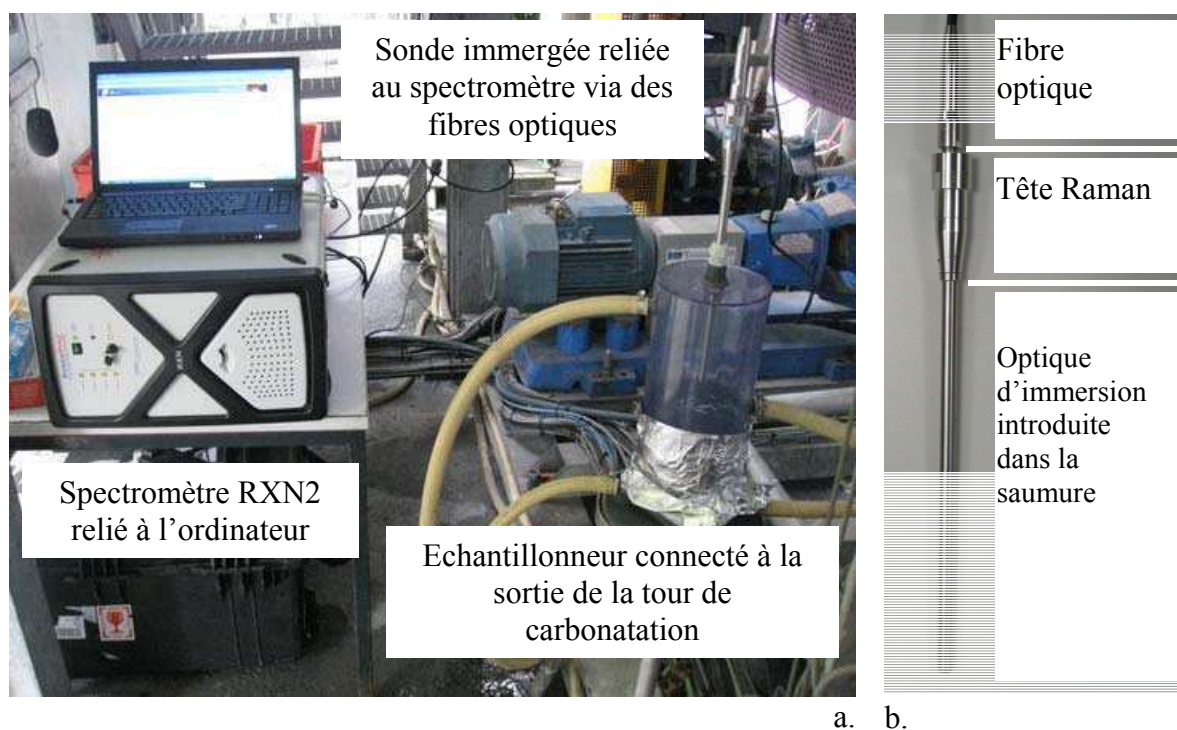


Figure 20 Photographie (a) du montage du spectromètre RXN2 sur le pilote DECALCO avec un échantillonneur et (b) de la sonde weatHead probe utilisée.

Pour résumer, le spectromètre IHR (Jobin-Yvon, 532 nm) a été utilisé pour les mesures de paillasse, notamment pour la caractérisation des produits issus de DECALCO, le RXN4 (Kaiser, 532 nm) a été utilisé en suivi de réaction de déshydratation des saumures. Le spectromètre RXN2 (Kaiser, 785 nm) a été placé in situ sur le pilote DECALCO avec deux sondes placées à l'entrée et à la sortie de la carbonatation et fonctionnant en séquentiel.

3.2.4.3 Analyse statistique à partir des résultats de spectroscopie

Principe : L'analyse statistique des spectres infrarouges ou Raman permet de traiter les données dans leur globalité. Cette méthode a été choisie pour l'analyse des données spectrales des produits afin d'envisager le suivi en ligne de l'évolution de la carbonatation et de la séparation dans les saumures du pilote DECALCO.

La chimiométrie est un terme introduit en 1972 par Wold (1978), qui regroupe l'ensemble des méthodes mathématiques et statistiques pour mettre au point et sélectionner les procédures optimales afin de réaliser des expériences et des mesures, et d'obtenir le maximum d'informations chimiques à partir de l'analyse des données. La chimiométrie utilise des méthodes telles que l'analyse en composante principale (ACP), l'analyse en composante indépendante (ACI) ainsi que la méthode des moindres carrés (Partial Least Square PLS). L'ACP considère le modèle comme linéaire et permet une approche descriptive alors que la PLS permet de travailler de manière quantitative, par l'utilisation de la régression des moindres carrés. Ce sont des méthodes statistiques multivariées qui consistent à transformer des variables "corrélées" en nouvelles variables décorrélées les unes des autres. Ces nouvelles variables sont nommées « composantes principales ». Elles permettent à l'utilisateur de réduire l'information en un nombre de composantes plus limité que le nombre initial de variables.

Nous avons restreint la méthode chimiométrique à l'analyse en composante principale (ACP) et à la régression des moindres carrés (PLS). L'analyse en composante indépendante (ACI) n'est pas utilisable dans notre système car on ne sait pas si la précipitation des sulfates et la précipitation des carbonates sont indépendantes. Les objectifs de l'ACP sont de réduire le nombre de variables et de détecter les relations les régissant, ce qui revient à les ranger. Lorsque l'on considère un ensemble de spectres, l'association des « points » caractérisant chaque spectre donne naissance à un nuage de points dans un espace hyper-dimensionnel. L'algorithme utilisé recherche alors un nouveau jeu de coordonnées plus adapté à la forme du nuage et qui correspond à un nouveau repère spatial (Figure 21). L'ACP réduit les nombreuses variables des spectres en 2 ou 3 composantes principales.

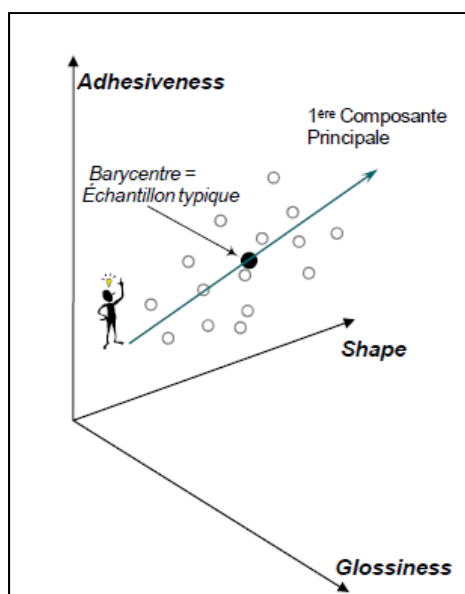


Figure 21 Principe de l'Analyse en Composante Principale (ACP). Décomposition d'une matrice en composante principale (d'après Ondalys, 2012).

L'origine du nouveau repère est alors le centre du nuage de points, son premier axe est celui qui regroupe la plus grande variabilité, c'est la première composante principale. Le second axe est perpendiculaire au premier et correspond à la seconde plus grande variabilité du système. Il est possible d'extraire autant de composantes principales que d'axes et donc de fréquences dans le spectre.

L'algorithme NIPALS proposé par Wold (1966) est à l'origine du développement de la régression PLS. Son utilisation remonte aux années 80 avec les travaux de Lindberg et Sjostrom (Lindberg et al., 1983, Sjostrom et al., 1983). La méthode PLS est depuis largement utilisée, principalement dans le domaine des industries chimiques, pétrolières et agroalimentaires (Martens et al., 1983). La régression PLS est une variante de l'ACP. Le principe est de relier deux matrices de variables X (les données spectrales) et Y (la composition chimique en carbonates et sulfates). La matrice X dépend donc de Y, les données X et Y sont connues. Le modèle statistique est déterminé à partir de ce premier ensemble de données X et Y. Ensuite, il va être possible de prédire les compositions chimiques Y2 à partir d'un ensemble de données spectrales X2 en utilisant le modèle défini à partir de X et Y (Lee et al., 2000).

Cette méthode prédictive est construite spécifiquement pour l'étude de la compréhension et de la description des relations souvent très complexes entre X (matrice des variables explicatives) et Y (matrice des variables à expliquer) en l'absence d'un modèle théorique. Elle prend en compte la multicolinéarité, ce que ne fait pas la régression multiple classique. Cette méthode reprend la philosophie de base de la régression en composantes principales mais, dans la méthode PLS, la décomposition en composantes principales est réalisée simultanément et de manière interdépendante entre les deux tableaux X et Y : la matrice Y sert de "guide" à la décomposition de X

Dans cette étude, l'objectif est de différencier les spectres des différents échantillons et corréler l'analyse statistique avec des méthodes d'analyses quantitatives courantes, dans le cas présents avec l'analyse chimique de la concentration en carbonates et en sulfates. Dans un premier temps, les analyses sont réalisées sur des échantillons de manière off-line. Le logiciel The Unscrambler® X (Camo software) spécialisé dans l'analyse statistique spectrale été utilisé.

3.2.5 Microscopie électronique

3.2.5.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour établir une relation entre la morphologie des particules de CaCO_3 et leur réactivité.

Principe : Le MEB produit un faisceau d'électrons qui excite l'échantillon. Le signal retour de l'échantillon est retransmis à un système vidéo dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau. La détection des électrons secondaires met en évidence la topographie de l'échantillon et les électrons rétrodiffusés révèlent les contrastes chimiques. Si le courant utilisé est assez fort, le couplage du MEB avec un spectromètre à dispersion d'énergie permet d'analyser les photons X émis par l'échantillon et d'obtenir une analyse semi-quantitative d'un volume d'échantillon de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$.

Les images à fort grandissement seront exploitées pour mieux comprendre l'organisation du système. Le grandissement sera indiqué sur chaque micrographie. La micro-analyse ne sera pas utilisée dans cette étude car l'observation de la surface des grains a nécessité de faibles courants (5-10 kV). La poudre solide a été dispersée sur un scotch double face en carbone sans métallisation. L'étude a été réalisée sur un appareil Hitachi S-4800 du Service Commun de Microscopie Electronique et de microanalyses X (SCMEM) de l'Université de Lorraine.

3.2.5.2 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission (MET) permet l'étude structurale locale des matériaux à l'échelle de quelques dixièmes de nanomètres. C'est un appareil de très haute résolution (grandissement jusqu'à un million). Il fournit en particulier des informations sur les défauts, les déformations et la morphologie des grains. L'analyse structurale et morphologique est corrélée avec une analyse chimique quantitative.

Principe : Le MET possède un canon à électrons qui envoie un faisceau à travers un échantillon très fin (infra-micrométrique). Les électrons sont plus ou moins adsorbés selon l'épaisseur et la nature de l'échantillon. Il est possible d'obtenir une image de l'échantillon grâce à un système de projection. L'imagerie peut être complétée par une analyse quantitative avec un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) par analyse des photons X émis par l'échantillon. Le mode diffraction permet d'acquérir un cliché de diffraction électronique d'un grain ce qui permet de remonter à la structure cristalline des particules étudiées à l'échelle microscopique.

Le microscope électronique à transmission CM 20 Philips du SCMEM a été utilisé avec une tension d'accélération de 200 kV. Pour cette technique, la poudre solide a été dispersée à l'alcool et déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un dépôt de carbone amorphe. La résolution théorique est de 3 Å. L'analyse quantitative est obtenue par détection des photons X réémis collectés par un détecteur Si dopé Li avec un temps de comptage de 40 s. Le signal est traité par le logiciel Spirit fourni par Princeton Gamma Tech.

3.2.5.3 Diffraction électronique : Principe et intérêt

Les solides sont dits cristallisés lorsque les atomes ou les groupements d'atomes sont organisés de façon périodique dans les trois dimensions. En diffractant ces cristaux, il est donc possible d'obtenir des informations sur la structure du cristal. Etant donnée la finesse du réseau cristallin, il est impossible de diffracter un cristal avec la lumière visible, les rayons X sont donc classiquement utilisés. La diffraction aux rayons X est une méthode très puissante qui permet de définir les phases cristallines présentes dans un échantillon mais à une échelle macroscopique. La diffraction électronique est complémentaire car elle permet de définir la structure cristalline pratiquement à l'échelle de la maille dans une particule et d'y associer une image microscopique. Il est alors possible de lier granulométrie, morphologie et structure cristalline par cette méthode.

Lorsque les électrons sont accélérés, une onde leur est associée et sa longueur dépend de leur vitesse. Accélérés sous 200 kV, les électrons ont une onde associée à la longueur $\lambda = 0,0025$ nm. Ils sont donc susceptibles d'être diffractés par les réseaux cristallins. La diffraction

électronique ne s'applique que sur des échantillons de faible épaisseur car les interactions électrons - matière sont très fortes et une grande épaisseur entraîne la perte du signal.

Le détail de la théorie et du calcul d'erreur en diffraction électronique est détaillé en annexe 1.

3.2.6 Etude texturale par adsorption d'Azote

L'adsorption d'azote permet l'étude des propriétés texturales des systèmes divisés. Il est possible par cette méthode de déterminer la surface spécifique de l'échantillon et la porosité accessible à l'azote, c'est à dire pour des pores dont l'ouverture est comprise entre 8 et 800 Å.

Principe : L'adsorption d'azote consiste à mesurer la quantité d'azote adsorbé à la surface des particules de l'échantillon en fonction de la pression relative du gaz en équilibre avec les molécules de gaz adsorbées P/P_0 , où P_0 est la pression de saturation du gaz dans une enceinte sous vide à température constante.

Quelques grammes de la fraction solide lyophilisée ont été dégazés à 110°C puis placés dans une ampoule à -196 °C. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées sur un montage de laboratoire automatisé conçu et développé au LEM. La Figure 22 présente les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour un échantillon carbonaté.

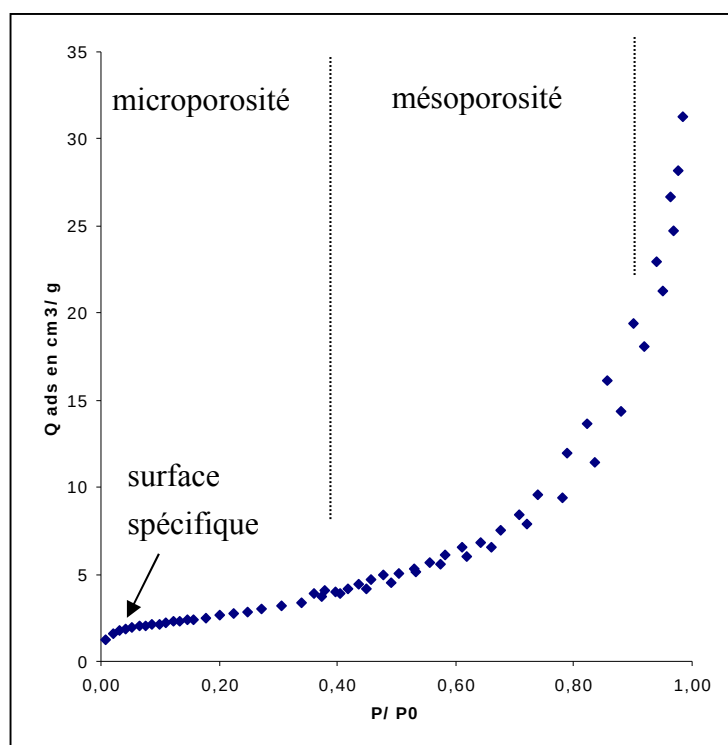


Figure 22 Isothermes d'adsorption et désorption (Quantité adsorbée en fonction de P/P_0) d'une saumure complète carbonatée (SRC) à pH 7.

La surface spécifique a été déterminée par la méthode BET (Brunauer-Emmet-Teller, Brunauer et al., 1938) et la présence de micropores par la méthode du t-plot (de Boer et al., 1966). La distribution de la taille des mésopores (20 - 800 Å) est calculée en suivant la méthode BJH (Barett-Joyner-Halenda, Barett et al., 1951).

3.2.7 Analyses thermiques

Les analyses thermiques permettent de réaliser des courbes cinétiques de perte de masse en fonction du temps et de la température de traitement.

3.2.7.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode répandue dans l'étude des résidus industriels ou des ciments car elle permet une identification quantitative rapide (quelques heures) des types de phases présentes.

Principe : L'ATG permet l'étude de la décomposition d'un échantillon lors d'une montée en température en suivant l'évolution de la masse de l'échantillon et du flux de chaleur. Elle permet de mesurer simultanément les variations de masse de l'échantillon testé et le flux thermique entre ce dernier et un creuset référence. Nous allons utiliser une méthode dite « dynamique », c'est-à-dire que l'on va suivre en continu l'évolution de la masse de l'échantillon pendant son chauffage entre deux températures fixées et à une vitesse de température constante entre ces températures. La représentation de la perte de masse sous la forme de sa dérivée en fonction du temps (DTG) permet de mieux calculer les divers gains ou pertes de masse.

L'appareil est un Setsys-Evolution 16/189 (Setaram instrumentation) utilisé avec des creusets en alumine, le gaz de balayage est l'argon. L'échantillon a été soumis à une montée en température entre 25 et 1000 °C avec une vitesse de 10 °C/minute. Un palier de 1800 s a été fixé à 50 °C afin d'homogénéiser l'hydratation des échantillons. En effet, l'incorporation d'échantillons très humides dans l'appareil fausserait les mesures car la perte de masse permanente de l'échantillon ne pourrait plus être attribuée à une phase précise. Les analyses ATG ont été réalisées au laboratoire de l'usine Solvay de Dombasle-sur-Meurthe.

3.2.7.2 Analyse thermo-gravimétrique à vitesse contrôlée (ATVC)

Les techniques d'analyse thermique conventionnelles permettant d'étudier la décomposition thermique d'un solide et donnant naissance à une ou plusieurs espèces gazeuses, présentent toutes le même inconvénient. La variation de la température, imposée indépendamment de l'évolution de l'échantillon, engendre des gradients de température et de pression incontrôlés au sein de ce dernier pouvant conduire à une détérioration de l'échantillon ou un changement de phase.

D'autre part, les pressions partielles des gaz intervenants lors de ces réactions hétérogènes ont une grande influence sur le comportement cinétique. Il est donc intéressant, même si on ne connaît pas exactement la valeur de la pression au sein de l'échantillon, de la maintenir constante en tout point tout au long de la thermolyse. C'est ce que permet de réaliser l'analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC). Cette méthodologie permet aussi de mieux discriminer les différentes étapes de dégazage, par exemple de différencier des types d'eau différents en fonction de leur température de dégazage même si elles sont relativement proches.

Cette méthode qui a été développée par J. Rouquerol et ses collaborateurs au centre thermodynamique et de microcalorimétrie de Marseille (Rouquerol, 1989, 1992), a fait l'objet d'un montage expérimental au LEM.

Principe : Le principe général d'un appareillage ATVC consiste à asservir le chauffage de l'échantillon à l'évolution d'une grandeur physique et non pas à un programme de température préétabli. Dans notre cas, la consigne de pression au-dessus de l'échantillon est fixée en début d'analyse. Les gaz sont évacués par l'intermédiaire d'une micro-fuite calibrée permettant une détermination quantitative des gaz libérés.

L'appareil a été construit au laboratoire et est couplé avec un spectromètre de masse ce qui permet une analyse en ligne des différents gaz libérés (Michot et al., 1994). La pression résiduelle au-dessus de l'échantillon est fixée à 2.5 Pa, la pression de consigne a toujours été atteinte ce qui permet de valider les résultats obtenus car l'équilibre est constamment atteint, indépendamment de la masse. Environ 40 mg de produit est introduit dans l'ampoule. Le spectromètre de masse est un QMS 200 Prisma (Pfeiffer Vacuum). La gamme de masse va de 1 à 200, avec un détecteur de type Channeltron/Faraday, une cathode iridium yttrée, le tout géré par le programme Quadstar. La limite de détection est de $10^{-14}/10^{-11}$ mbar et la sensibilité de $3,10^{-4}$ A/mbar pour l'argon.

3.2.8 Tests de réactivité

Les tests de dissolution en laboratoire ont été réalisés afin de comparer différents produits carbonates. En environnement humide, la réactivité des carbonates est souvent associée à la vitesse de dissolution. Le test Bischoff ou EG-Method consiste à estimer la capacité de neutralisation des réactifs par addition d'acide afin de maintenir la suspension à un pH donné (Makinejad 1991, Hosten and Gülsün 2004). Le test est réalisé avec un échantillon contenant 0,5 g de CaCO_3 . La poudre est mélangée à 200 mL d'eau déminéralisée à 25°C puis agitée pendant au moins 20 minutes. La vitesse de dissolution de la suspension est mesurée avec une solution de HCl à 1 mol/l. Le pH est fixé à 4, l'ajout d'acide compense automatiquement l'augmentation du pH due à la dissolution des carbonates par une pompe péristaltique réglée par le pH-mètre. La suspension est agitée par un barreau magnétique tout au long de la réaction (70 tr/minutes). Le volume de HCl nécessaire à maintenir le pH à 4 est proportionnel au pourcentage de CaCO_3 qui a réagi. Les graphiques présentent le pourcentage de CaCO_3 qui a réagi en fonction du temps.

3.2.9 Récapitulatif des méthodes

Pour résumer toutes les méthodes utilisées, le Tableau 3 présente le type d'analyses, les informations recherchées et l'aspect qualitatif /quantitatif des mesures.

Tableau 3 Résumé des méthodes utilisées

Famille de méthodes	Méthode	Nature des échantillons	Informations données	Nature des données
Analyses chimiques	ICP-MS	Solide ou	Concentration des éléments	Quantitative
	ICP-OES	liquide		
	Calcimétrie	Solide		
	Gravimétrie	Solide		
Granulométrie		Solides	Répartition en taille	Quantitative
Analyses thermiques	ATG	Solide séché	Familles de phases présentes	Qualitative/quantitative
	ATVC	Solide lyophilisé	Nature des phases décomposées et lien entre carbonate et hydratation	Qualitative
Diffraction	DRX	Solide humide	Phases cristallisée	Qualitative/semi-quantitative
Microscopie électronique	MET	Solide humide	Lien structure cristalline – morphologie-composition	Qualitative/quantitative
	MEB	Solide humide	Morphologie - composition	Qualitative
Spectroscopie	DRIFT	Solide lyophilisé	Détermination des phases, hydratation	Qualitative(/quantitative)
	Raman	Solide-liquide	Détermination des phases dans tous les échantillons	Qualitative(/quantitative)

3.3 Matériaux

Différents matériaux ont été utilisés dans cette étude. Les produits de référence tels que le calcaire naturel (Reverte) ou le carbonate de calcium précipité sont comparés aux produits issus du procédé Solvay (saumure résiduaire, SR). Trois types de produits issus du traitement des SR sont étudiés :

- les produits carbonatés en réacteur de laboratoire ;
- les produits carbonatés dans le pilote DECALCO ;
- les produits maturés pendant des dizaines d'années dans des bassins de décantation.

Les pourcentages exprimés dans ce manuscrit expriment par défaut le pourcentage massique. Lorsque le pourcentage molaire est utilisé, cela sera indiqué dans le texte

3.3.1 Les produits de référence

3.3.1.1 Calcite de synthèse industrielle

L'échantillon de référence est un CaCO_3 pur à 96 % (Merk) issu d'une précipitation industrielle. Il ne présente que des pics de calcite sur les diffractogrammes (DRX). L'observation microscopique indique des grains de calcite rhomboédrique d'environ 10 μm très ramifiés à angles et surfaces nets (Figure 23).

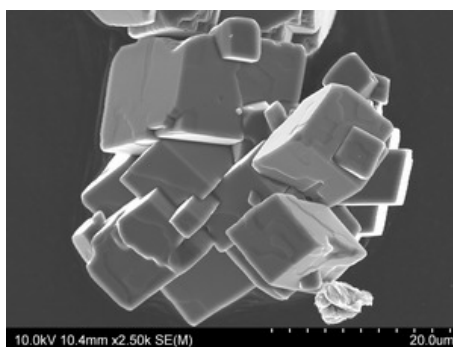


Figure 23 Micrographie MEB d'un échantillon de calcite précipitée industriellement.

3.3.1.2 Calcaire de référence (Reverte)

Le calcaire naturel utilisé comme référence dans le chapitre 7 est noté Reverte et est issu de carrières espagnoles (Castellet i La Gornal, Barcelona). Il est composé de 99 % de CaCO_3 sous forme de calcite. Ce produit est noté R0 dans le chapitre 7.

3.3.1.3 Aragonite de synthèse

L'échantillon de référence d'aragonite correspond à de l'aragonite naturelle avec une pureté de 99 % fournie par Afla Aesar.

3.3.1.4 Produits de référence pour la synthèse de CaClOH

Dans les chapitre 2, la synthèse de CaClOH est réalisée à partir de Ca(OH)_2 et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fournis par Merck avec une pureté supérieure à 96 % ($M_{\text{Ca(OH)}_2} = 147,02 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 147,01 \text{ g/mol}$).

3.3.2 Les produits industriels

3.3.2.1 Saumures résiduelles issues du procédé Solvay

Les saumures résiduelles du procédé Solvay sans traitement sont notées SR dans ce manuscrit. Leur composition chimique est variable dans le temps. Le Tableau 4 présente une moyenne des valeurs des différents éléments dans la fraction liquide et la fraction solide. Les SR ont un pH entre 10 et 11 et environ 3 % de phase solide. Elles contiennent jusqu'à 110 g/kg de chlorures ($2/3 \text{ CaCl}_2$ et $1/3 \text{ NaCl}$), des hydroxydes de calcium et de magnésium, des sulfates et des carbonates de calcium. L'échantillon de SR filtré et non lavé est composé globalement de 50 % de calcite, 35 % de gypse, 5 % de portlandite et 10 % d'halite. Ces moyennes s'appuient sur les analyses chimiques.

Tableau 4 Composition chimique moyenne des saumures résiduelles (valeurs moyennes)

	Eléments majeurs						Eléments mineurs				
	g/kg	Ca	CO_3	SO_4	Cl	Na	Mg	K	Si	Al	Fe
Fraction liquide		35	-	-	90	19	$0,3 \cdot 10^{-3}$	1	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Fraction solide		340	231	213	71	10	10	0.5	3	3	2.4

Le calcium dans les saumures provient du calcaire naturel introduit dans le procédé Solvay et partiellement décarbonaté dans les SR. Les sulfates et silicates sont issus des impuretés des matières premières utilisées dans le procédé Solvay: calcaire, saumure initiale (NaCl) et charbon.

3.3.2.2 Produits issus de la maturation lente des saumures résiduelles

Les produits présents dans l'appendice de la digue de la Crayère sont issus des SR produites par l'usine Solvay de Dombasle-sur-Meurthe. Ils ont été déposés il y a des dizaines d'années (plus de 50 ans) et ont été lixiviés par les pluies successives. La fraction solide qui persiste dans les digues est purifiée en chlorures et sulfates et enrichie en CaCO_3 par un procédé lent de maturation. Selon le niveau d'échantillonnage, il peut y avoir des variations de composition. Les principaux échantillons étudiés sont notés R1 dans le chapitre 7, ils

présentent majoritairement des cristaux de calcites rhomboédriques sans incorporation de Mg (Figure 24).

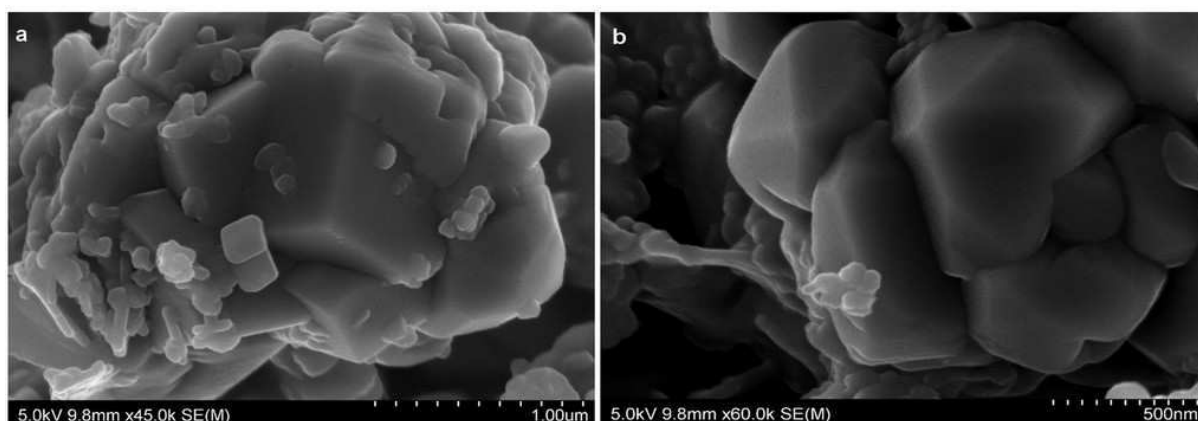


Figure 24 Micrographies MET de carbonates présents dans les digues de la Crayère après lixiviation et maturation lente : (a) calcite pseudo-cubique et (b) calcite rhomboédrique.

Des impuretés sont également présentes comme les silicates aluminocalciques hydratés (CASH) ou silicates de calcium (CaSiO_2). Le magnésium se présente sous forme d'hydroxydes ou de carbonates (brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, hydrotalcite $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}$).

3.3.2.3 Les produits de carbonatation accélérée

La carbonatation des SR a été réalisée à deux échelles. La majorité de l'expérimentation présentée dans cette thèse concerne les essais effectués en laboratoire dans un réacteur batch. En parallèle, des essais de carbonatation-séparation ont été réalisés sur le pilote DECALCO. Lors de la carbonatation, les échantillons sont globalement enrichis en carbonates et sulfates par rapport à la saumure entrante (SR).

3.3.2.3.1 La carbonatation en batch au laboratoire

3.3.2.3.1.1 Description du montage expérimental

Plusieurs séries de carbonatation ont été effectuées dans un réacteur de 25 L thermostaté (Figure 25, Figure 26). Une carbonatation consiste à introduire 20 L de saumure dans le réacteur puis à injecter du CO_2 gazeux par dispersion de bulles. La lecture de la chute de pH permet un suivi de la carbonatation. Une série de carbonatation s'effectue avec la même saumure et peut comporter entre 3 et 5 carbonatations. Pour prendre en compte la variabilité de la composition des saumures initiales, la saumure nécessaire à une même série de carbonatation est prélevée à l'usine au même moment et conservée à 55°C dans l'étuve. Afin de minimiser la transformation de la saumure a posteriori, elle est conservée au maximum 24 h dans les étuves avant utilisation.

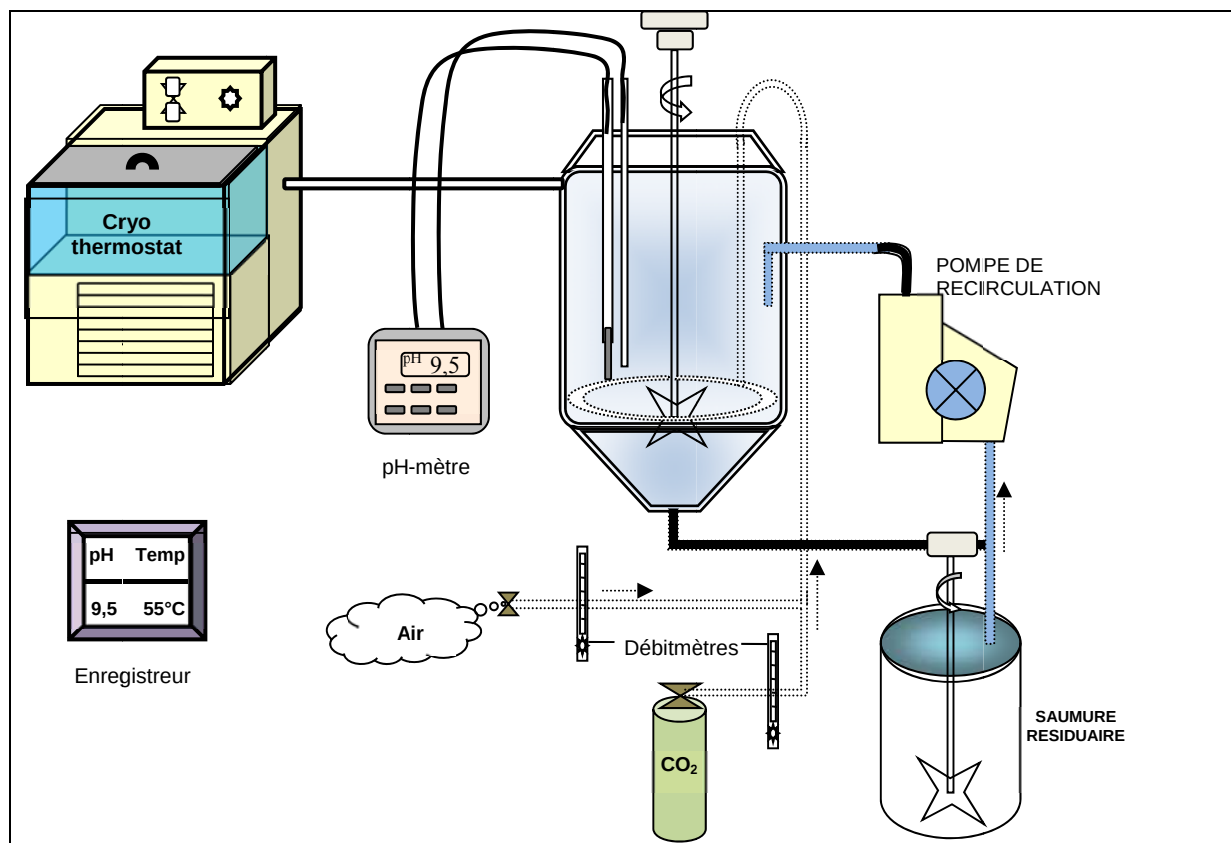


Figure 25 Schéma du montage de carbonatation au laboratoire.

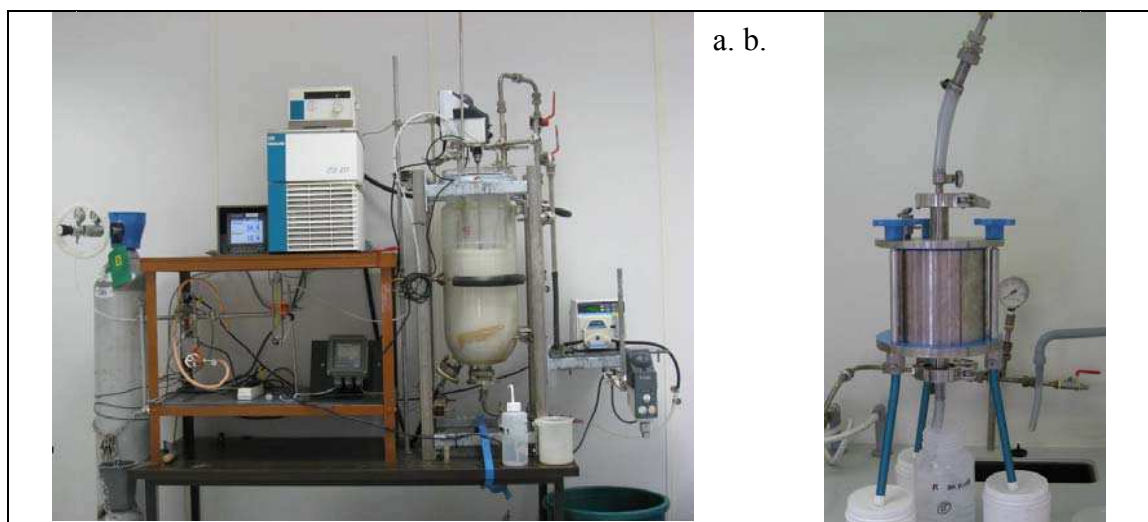


Figure 26 Photo du montage expérimental de carbonatation, Laboratoire Environnement SOLVAY.
 (a) réacteur avec injection mélange gazeux (CO_2 + air), pH-mètre et sonde de température, régulation de température du réacteur (55°C), enregistreur T° et pH, pompe d'homogénéisation à boulet, agitateur. (b) filtre à air comprimé recouvert intégralement de Téflon permettant la séparation entre fraction solide et liquide.

Lors des essais de carbonatation en batch, la SR sous agitation est injectée dans le réacteur via la pompe de recirculation. Une fois présente dans le réacteur, elle est maintenue 1 h à la température souhaitée par régulation avec la double enveloppe, et agitée via une hélice à 3 pales (289 tr/min). L'objectif est de démarrer l'expérience dans des conditions stables. Les débitmètres d'air et de CO₂ sont réglés à partir de courbes d'étalonnages afin d'obtenir les débits et concentrations souhaités.

Le début de l'expérience est marqué par l'injection du gaz dans le réacteur. La sonde de température et la sonde de pH sont reliées à un enregistreur. Le détail de l'appareillage est décrit dans le Tableau 5. Les échantillons de 1 L sont prélevés via la pompe de recirculation en cours de carbonatation.

Tableau 5 Caractéristiques du montage expérimental de carbonatation de laboratoire

Appareil	type	Réglages/ contenance
Réacteur	double enveloppe, maintient température	25 litres
pH-mètre	EXA PH 402	
Enregistreur Température et pH	YOKAGAWA	
Pompe de recirculation à boulet	Easy-load Masterflex L/S cole farmer digital standard drive	1400 mL/mn, 600tr/mn
Tuyau de recirculation	Masterflex 06404-18 Norprène	
Agitateur	Heidolph R2R 2021	289 tr/mn
Bain d'huile	Lauda K6K5 edition 2000	
Filtre à air comprimé	Millipore, capacité d'1,5 L, recouvert intégralement de Téflon pour la mesure des métaux lourds	Max 7 bar Filtre à 0.45 µm activé à l'alcool.

3.3.2.3.1.2 Reproductibilité des carbonatations

La reproductibilité des expériences est nécessaire pour interpréter les paramètres pouvant influencer la carbonatation. Trois séries de 3 carbonatations ont donc été réalisées avec les mêmes paramètres (55 °C et 20 % CO₂ à 250 L/h). Les échantillons sont prélevés au pH initial, pH 9,5, pH 8,5, pH 7,5, pH 6,5 et après 30 minutes à pH 6,5 stabilisé. L'analyse des carbonates sera utilisée pour faire le calcul d'incertitude. Il était difficile de faire le calcul sur plus de carbonatation car la composition des saumures d'entrée variait chaque jour. Sur ces 3 séries, l'incertitude relative se situait entre 1 et 4 % pour les analyses en carbonates (Annexe 6). Afin d'éviter de surcharger les graphiques, les barres d'erreurs ne seront pas affichées mais on considèrera toujours une incertitude de 4 %.

3.3.2.3.1.3 Echantillonnage dans le réacteur de laboratoire

Les échantillons de carbonatation en batch peuvent être prélevés avec ou sans stabilisation du pH (Annexe 5). Un échantillon peut être prélevé immédiatement lorsque la saumure atteint le pH souhaité ou après stabilisation du pH à la valeur voulue. En cas de stabilisation, l'injection de gaz est réduite lorsque la suspension atteint le pH souhaité. Le débit de gaz est ensuite modulé afin de rajouter juste la quantité de CO₂ afin de maintenir le pH stable. A l'équilibre,

le pH est stable sans ajout de CO_2 . La saumure est considérée comme stabilisée au pH souhaité lorsque le pH est inchangé au dixième près pendant 3 minutes sans ajout de gaz. Le système est alors considéré en équilibre et l'échantillon peut être prélevé. L'échantillonnage via la pompe de recirculation permet d'obtenir des échantillons représentatifs. Les SR peuvent être carbonatées dans leur totalité, elles sont alors appelées **saumure résiduaire carbonatée (SRC)**. Elles peuvent également être filtrées avant carbonatation et seule la partie liquide dite saumure claire (SC) est carbonatée. On désignera ces échantillons sous le terme de **saumure claire carbonatée SCC**.

3.3.2.3.2 La carbonatation en colonne sur le pilote DECALCO

3.3.2.3.2.1 Description du pilote DECALCO

Le pilote DECALCO (DEChets ALcalins par passivation au CO_2) découle du projet ANR du même nom qui a eu lieu entre 2006 et 2008. Il a été complété par d'autres équipements de manière à pouvoir réaliser la séparation des sulfates présents en grande quantité des carbonates (Figure 27). Il est composé :

- d'une colonne de carbonatation capable de traiter $10 \text{ m}^3/\text{h}$ de SR ;
- d'une colonne de flottation d'une capacité de $3 \text{ m}^3/\text{h}$ capable de séparer les carbonates des sulfates ;
- d'un décanteur lamellaire et d'un filtre presse.

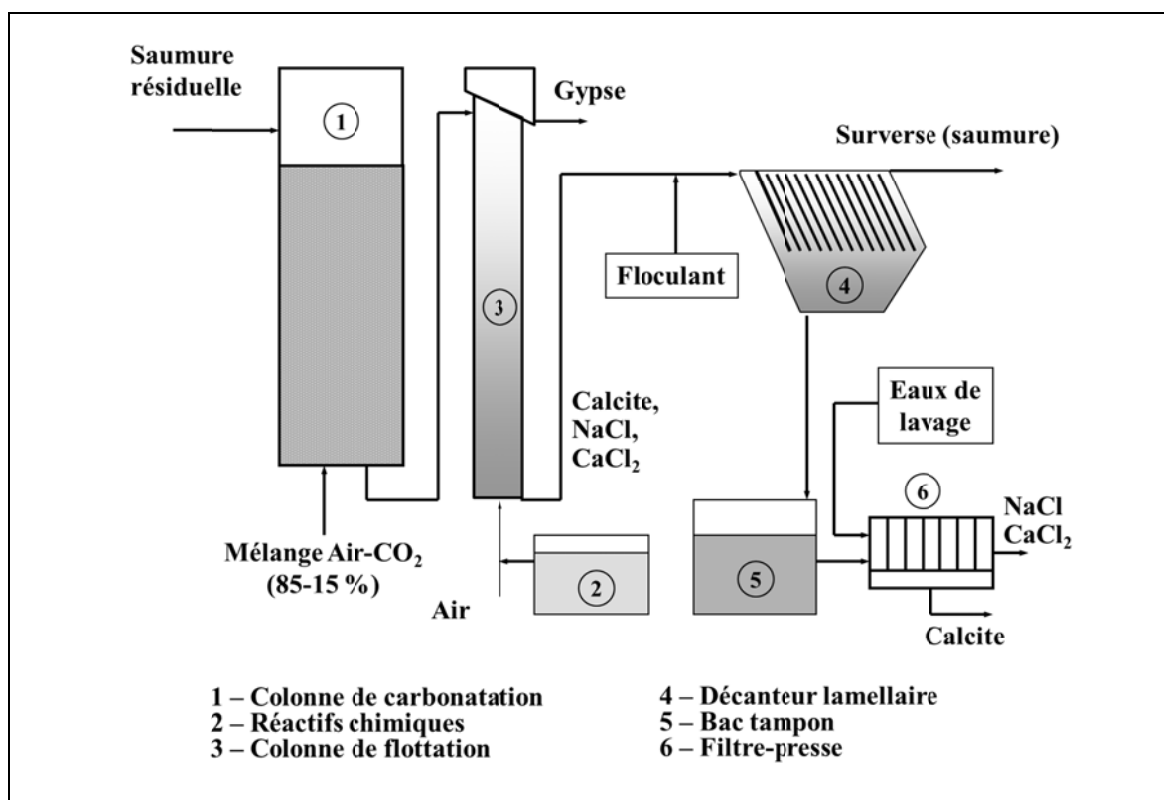


Figure 27 Schéma du pilote DECALCO (d'après Piriou et al., 2011).

La carbonatation dans le pilote a lieu en continu avec un pH de commande de 6,5 et un temps de séjour situé entre 30 et 60 minutes. Le débit de gaz est variable dans la colonne (de l'ordre de 80-100 m³/h à 20 % CO₂) car il est régulé par le pH.

Une fois la SR carbonatée, elle est ensuite dirigée dans la colonne de flottation. La flottation est une technique de séparation basée sur des différences d'affinités pour l'eau des matériaux à séparer. Elle est utilisée en minéralurgie pour séparer des minéraux entre eux et dans le traitement des eaux usées pour éliminer les graisses et les matières en suspension. Cette séparation est basée sur les propriétés d'hydrophobie et d'hydrophilie des phases minérales. Différents réactifs chimiques peuvent être utilisés pour ce procédé : les collecteurs activent les surfaces des minéraux à valoriser pour les rendre hydrophobes ; les moussants permettent de stabiliser les bulles et de créer des mousses compactes ; les déprimants sont utilisés pour rendre hydrophiles les phases minérales que l'on ne veut pas flotter et les dispersants ont pour but de lutter contre l'agglomération des particules minérales.

Dans le pilote DECALCO, la colonne de flottation permet de séparer les sulfates et les carbonates calciques. Ce procédé, breveté en 2012, utilise de l'oléate de sodium comme réactif afin d'obtenir une sélectivité entre les différents minéraux calciques. L'oléate peut s'adsorber sur la surface du gypse favorisant un bilan plus hydrophobe car elle est moins hydratée que la surface des calcites. Le complexe gypse-oléate s'accroche ensuite à la surface des bulles grâce à son hydrophobicité puis est entraîné dans les mousses et évacué en haut de colonne. Deux produits résultent de la colonne de flottation. La mousse enrichie en sulfate est obtenue en haut de colonne, elle est pour le moment inexploitée. Le stérile concentré en carbonate correspond au flux récupéré en bas de colonne de flottation. L'ajout éventuel d'un flocculant permet de concentrer les stériles et d'évacuer la saumure appauvrie en matière en suspension. Cette étape est souvent outrepassée. Les stériles sont généralement introduits dans le filtre presse, lavés puis filtrés. Le produit final contient environ 30 % d'eau.

3.3.2.3.2 Les échantillons issus du pilote DECALCO

Les échantillons DECALCO sont issus du pilote. La SR est carbonatée dans la colonne de carbonatation. Les produits entrant dans la colonne de carbonatation sont notés **Entrée**. Les échantillons collectés en sortie de la colonne de carbonatation sont notés **Sortie**.

Les produits carbonatés sont ensuite séparés dans la colonne de flottation. Les produits qui sont récupérés en bas de colonne sont appelés **stériles** (Figure 28). Ils sont majoritairement composés de carbonates et d'impuretés de sulfates, et de silicates. Ces stériles sont ensuite lavés pour enlever les chlorures et filtrés sur filtre presse. Le terme « stérile » est un terme usuel dans le procédé de flottation, il correspond, le cas présent, à un concentré de carbonates épuré en sulfates.

Le **produit dit DECALCO** est le produit final enrichi en carbonate avec une faible concentration en sulfates (30 g/kg) et en chlorures (3 g/kg). Il est noté R2 dans le chapitre 7. La carbonatation précipite de la calcite par croissance sur des minéraux calciques préexistants ou par nucléation. Les calcites formées lors de la carbonatation accélérée ont des formes en fuseaux avec incorporation de magnésium (Filippov et al., 2013). L'aragonite, un autre polymorphe de CaCO_3 est détecté dans les produits issus du pilote DECALCO. Les impuretés (Cl, Al, Si, Mg...) sont observées dans les phases amorphes et les sulfates présents sous forme de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

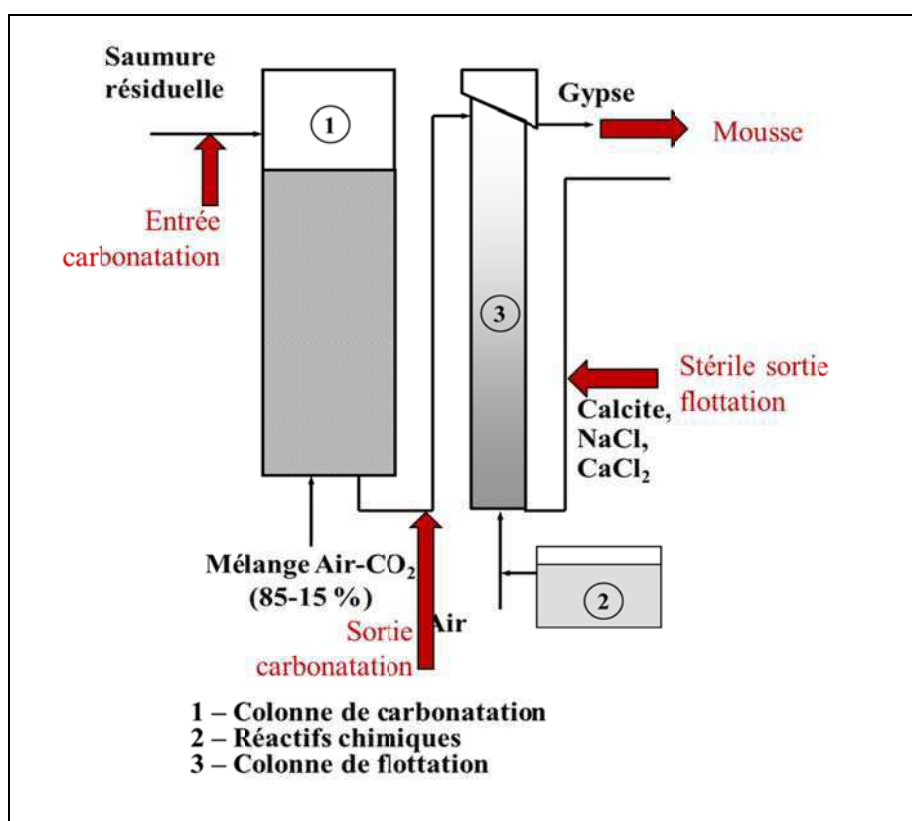


Figure 28 Schéma du pilote DECALCO avec les différents points d'échantillonnage (d'après Piriou, 2011).

Les produits récupérés en haut de colonne de flottation sont appelés **mousse** et concentrent une majorité de sulfates sous forme de gypse et d'un peu de carbonate. Lors de la décantation de cette mousse, une partie des particules solides restent en surface, on appellera ce solide **surageant**.

3.3.3 Récapitulatif des matériaux

Le Tableau 6 présente un récapitulatif des matériaux utilisés et étudiés dans cette thèse.

Tableau 6 Résumé des matériaux utilisés

Famille de matériaux	Matériaux	Appellation dans le texte	Nature des matériaux
Références	Calcite précipitée	Référence calcite	
	Aragonite	Aragonite	naturelle
	Calcaire naturel	Calcaire, R0	Espagne
	$\text{Ca(OH)}_2 - \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Synthèse du CaClOH
Produits industriels	Saumure résiduaire	SR, Entrée	Entrée carbonatation
	Saumure claire	SC	Fraction liquide de SR ($< 0,45 \mu\text{m}$)
	Produit de maturation lente	R1	Digue de la Crayère
	Produit de carbonatation accélérée		
	En batch (laboratoire)	SRC (complète)	Saumure Résiduaire Carbonatée
		SCC (filtrée)	Saumure Claire Carbonatée
	Issu du pilote DECALCO (pilote)	Sortie	Sortie carbonatation
		Mousse	Haut de colonne flottation
		Stérile	Bas de colonne flottation
		DECALCO, R2	Stérile lavé et filtré

4 ÉVOLUTION DES PHASES MINÉRALES DANS LES SOLUTIONS CHLORURÉES À FORTE FORCE IONIQUE

Les saumures résiduelles (SR) sont des effluents du procédé Solvay, elles ont subi de nombreuses étapes de transformation. Elles sont caractérisées par la présence de phases hydroxylées potentiellement carbonatables et d'une forte concentration en chlorures (80 à 110 g/L de Cl). Ce chapitre a pour but d'appréhender leur complexité et leur spécificité par la compréhension des différentes phases présentes et des interactions qui peuvent apparaître entre les groupements hydroxyles et les chlorures (interactions OH-Cl). L'évolution des SR au cours de la déshydratation est également abordée afin de mieux comprendre l'influence des traitements sur ce matériau. En vue de la carbonatation et de la valorisation des carbonates issus des SR, les différents carbonates et leurs modes de croissance seront également abordés à la fin de ce chapitre.

4.1 Mise en évidence des interactions OH-Cl dans les saumures résiduelles

En milieu fortement chloruré, la formation de CaClOH au dépend de Ca(OH)_2 peut entraîner la formation d'une phase carbonatable supplémentaire (réaction 15, chapitre 2) et ainsi déplacer l'équilibre initial en faveur de la carbonatation. Ce paragraphe se concentrera sur le comportement des chlorures dans un milieu alcalin riche en calcium, en particulier sur la formation de l'hydroxychlorure de calcium (CaClOH).

Identifiées en diffraction des rayons X (Westman, 1981), les caractéristiques thermodynamiques de CaClOH ont été décrites dans une étude concernant le traitement de HCl par Ca(OH)_2 dans les fumées d'incinérateurs (Allal et al. 1997, 1998). Le signal vibrationnel en spectroscopie infra-rouge de l'hydroxychlorure de calcium (3570 et 670 cm^{-1}) a été déterminé par Bodenan et al. (2003, 2008b). D'après ces auteurs, la formation de cette phase est favorisée par l'interaction solide-gaz plutôt que par des interactions avec le liquide et il semblerait qu'il n'y ait pas formation de solution solide $\text{CaOH}_x\text{Cl}_{2-x}$. Dans le domaine de l'adsorption de HCl gazeux par chloration de la chaux, la phase CaClOH est un intermédiaire entre Ca(OH)_2 et CaCl_2 présent entre 400 et 800 °C (Partanen et al., 2005). Les auteurs précisent également que la phase CaClOH pourrait se former assez facilement sans restructuration importante du réactif Ca(OH)_2 . Le signal Raman de la phase CaClOH n'apparaît pas dans la bibliographie.

Dans ce contexte, les structurations OH-Cl sont étudiées dans des échantillons solides et liquides pour mieux appréhender leur comportement. Pour ce faire, on a besoin d'une technique permettant à la fois une identification des composés à l'état solide et dans le liquide. Une grande efficacité vis-à-vis de la discrimination des phases hydroxylées et chlorurées est également recherchée ainsi que la possibilité d'un suivi in-situ. Dans ce cadre, la spectrométrie Raman semble répondre aux différentes contraintes. En effet, elle permet d'étudier les propriétés vibratoires d'un même échantillon dans différents états : suspension liquide, produits filtrés humides et poudre sèche. Mais, il est nécessaire dans un premier temps de reconnaître la signature des phases présentes dans le produit étudié et la transformation de celles-ci.

La corrélation entre la spectrométrie Raman et d'autres techniques (diffraction des rayons X, spectroscopie DRIFT) va permettre de valider l'indexation des raies Raman de référence sur un échantillon synthétique. Ce paragraphe se concentre sur l'étude des interactions entre groupements chlorures et hydroxyles dans un mélange de référence puis lors de la déshydratation d'un résidu industriel fortement chloruré. Ces saumures résiduelles riches en hydroxydes de calcium tendent à interagir avec les chlorures lors de la déshydratation du produit et à former de nouvelles phases chlorurées comme l'hydroxychlorure de calcium (CaClOH). Cette démarche devrait amener, à terme, à renforcer la maîtrise des mesures in-situ en spectroscopie Raman et ainsi à s'affranchir des prétraitements d'échantillons lors des diverses analyses.

4.1.1 Caractérisation des hydroxychlorures dans un mélange synthétique

4.1.1.1 Définition du signal Raman de référence de CaClOH sur un produit synthétique

4.1.1.1.1 Synthèse de CaClOH

Le mélange de référence de la phase CaClOH est issu du protocole de Allal et al. (1998). Un mélange solide de 20 à 60 % de Ca(OH)₂ et 40 à 80 % de CaCl₂·2H₂O a été réalisé par simple contact à température ambiante (25°C). Pour chaque mélange, 10 g de produit sont préparés dans les proportions souhaitées en Ca(OH)₂ et CaCl₂·2H₂O. Les poudres sont ensuite mélangées manuellement afin d'obtenir un mélange relativement homogène. Le mélange de ces deux produits entraîne la réaction 1.



Après 24h à température ambiante, le CaClOH est le composé majeur dans le mélange.

4.1.1.1.2 Reconnaissance du CaClOH par DRX sur le mélange synthétique

Le mélange solide de 20 % Ca(OH)_2 et 80 % $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainsi que les phases pures ont été analysées en DRX (Figure 29). Les diffractogrammes des phases pures Ca(OH)_2 et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont conformes aux fiches de référence des produits (respectivement JCPDS 44-1481 et JCPDS 251035). Lors du mélange de ces deux phases, certains pics sont liés aux phases initiales. D'autres pics sont nouveaux et associés à la précipitation d'une nouvelle phase ($d = 3,35 \text{ \AA}$, $d = 3,17 \text{ \AA}$, $d = 2,77 \text{ \AA}$, $d = 2,47 \text{ \AA}$, $d = 2,35 \text{ \AA}$). La phase qui apparaît dans ce mélange correspond à la fiche connue de CaClOH (JCPDS 36-0983) mais sa structure précise n'est pas décrite. Il n'est donc pas possible d'attribuer une distance réticulaire (d) à une famille de plans dans le réseau cristallin de CaClOH.

Selon la Figure 29, il apparaît que certaines distances réticulaires sont identiques entre Ca(OH)_2 et CaClOH. Les plans 001 ($d = 4,94 \text{ \AA}$), 10-2 ($d = 1,93 \text{ \AA}$) et 110 ($d = 1,80 \text{ \AA}$) sont conservés. La transition $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaClOH}$ ne semble transformer qu'une partie de la structure initiale de l'hydroxyde de calcium, ce qui confirme que des plans de diffraction sont préservés au cours de la transformation (Partanen et al., 2005). D'autres plans de diffraction sont décalés ou créés. Par exemple, les plans 100 ($d = 3,11 \text{ \AA}$) et 101 ($d = 2,63 \text{ \AA}$) de la portlandite sont décalés à $d = 3,17 \text{ \AA}$ et $d = 2,77 \text{ \AA}$ respectivement. Des plans de diffraction supplémentaires sont observés dans CaClOH ($d = 3,335 \text{ \AA}$, $d = 2,47 \text{ \AA}$, $d = 2,35 \text{ \AA}$).

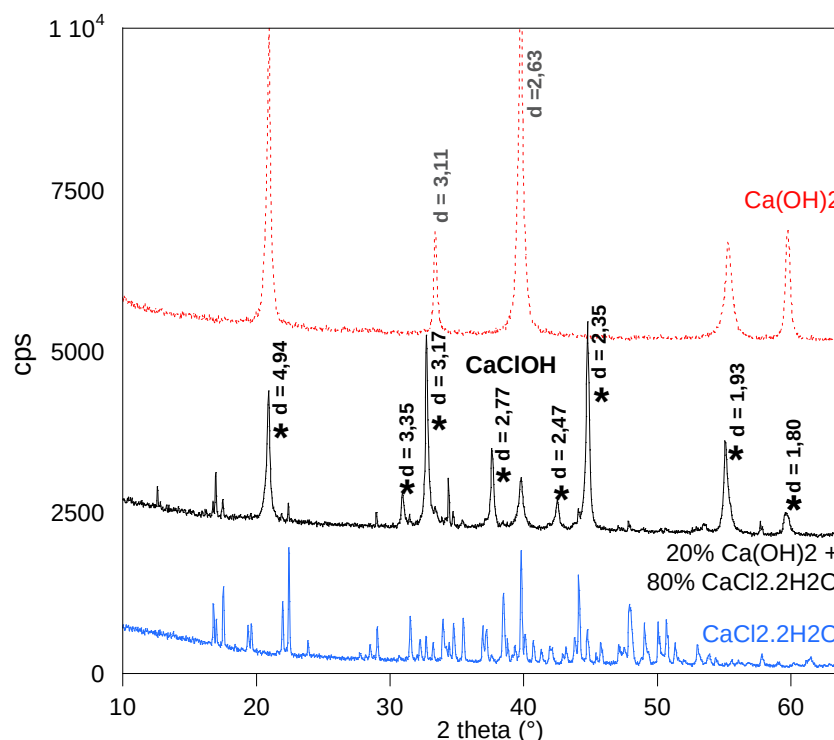


Figure 29 Diffractogrammes des phases de référence Ca(OH)_2 et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainsi qu'un mélange 20 % Ca(OH)_2 et 80 % $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les pics de diffraction notés * correspondent à la formation de la nouvelle phase CaClOH.

La procédure de synthèse appliquée ainsi que l'analyse des diffractogrammes permettent clairement de conclure sur la formation et l'identification de la phase CaClOH .

4.1.1.1.3 Reconnaissance du CaClOH par DRIFT sur le mélange synthétique

Les mêmes échantillons de référence sont analysés par spectroscopie DRIFT (Figure 30). Entre 3000 et 3800 cm^{-1} , une large bande est observée dans l'échantillon de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et dans le mélange. Elle est liée à la forte sensibilité de la méthode vis à vis de la présence d'eau dans les échantillons. L'épaule à 3220 cm^{-1} est liée à la vibration d'eau structurée dans $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le pic associé à la vibration du groupe hydroxyle de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se situe à 3645 cm^{-1} dans la phase pure et se décale à 3641 cm^{-1} dans le mélange. L'apparition d'un pic d'absorbance à 3570 cm^{-1} inexistant dans l'une ou l'autre des phases initiales indique la formation d'une nouvelle phase dans le mélange. Cette composante est liée à la phase CaClOH , cette hypothèse étant renforcée par la présence du petit pic secondaire à 679 cm^{-1} déjà identifié par Bodenan et al. (2003).

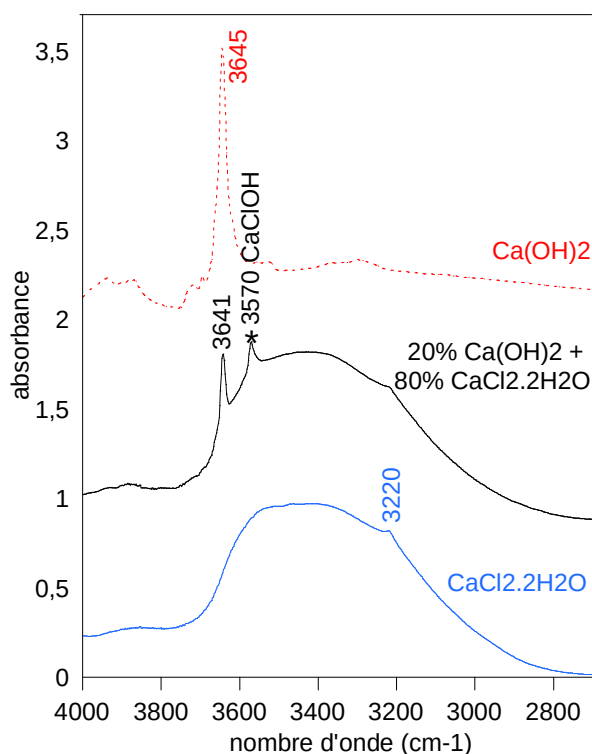


Figure 30 Spectre DRIFT en réflexion diffuse des phases de référence $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ainsi qu'un mélange 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et 80% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le pic noté * correspond à la nouvelle phase CaClOH .

À ce stade de l'étude, la phase de référence de CaClOH est connue et caractérisée en DRX et en spectroscopie DRIFT. Il reste donc à déterminer le signal de CaClOH en spectrométrie Raman.

4.1.1.1.4 Signal Raman de CaClOH sur le mélange synthétique

La Figure 31 présente les spectres Raman des phases pures et du mélange Ca(OH)_2 - $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entre 3300 et 3600 cm^{-1} . Le spectre de la phase Ca(OH)_2 est caractérisé par un pic à 3618 cm^{-1} et la phase $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par une bande centrée à 3455 cm^{-1} et deux épaulements à 3395 cm^{-1} et 3480 cm^{-1} . Le spectre Raman du mélange Ca(OH)_2 et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ laisse apparaître la formation d'un pic à 3570 cm^{-1} . Ce pic était absent dans les phases pures et peut être associé à la formation de la nouvelle phase CaClOH caractérisée en DRX et spectroscopie DRIFT. La transformation des phases Ca(OH)_2 et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est visible en suivant l'évolution de la taille des pics. En effet, l'intensité du pic à 3618 cm^{-1} caractéristique de Ca(OH)_2 est réduit d'un tiers dans le mélange. De même, les bandes associées à $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont considérablement réduites dans le mélange après formation de CaClOH . On observe une évolution linéaire des pics dans les mélanges intermédiaires. Il est donc possible de suivre l'évolution de la transformation.

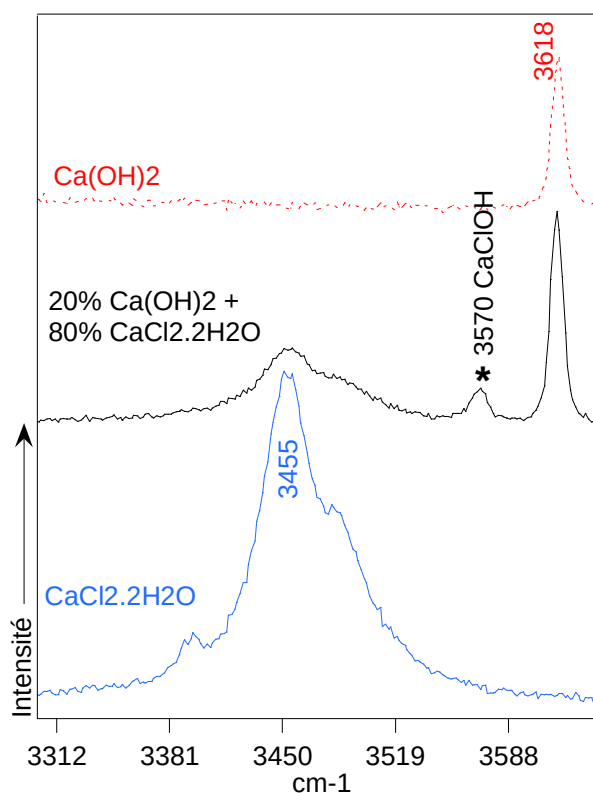


Figure 31 Spectre Raman entre 3300 et 3700 cm^{-1} de mélange connu de Ca(OH)_2 et $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Le pic noté* correspond à la nouvelle phase CaClOH .

Les différentes analyses effectuées sur la phase CaClOH de référence permet désormais son indexation en DRX, et l'attribution de composantes spécifiques en spectroscopie DRIFT et spectroscopie Raman.

4.1.1.2 Reconnaissance de l'hydroxychlorure de magnésium MgClOH

Le protocole de Allal et al. (1998) a été appliqué avec du $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pour essayer de précipiter du MgClOH . Aucun pic n'est apparu au cours du temps dans les spectres Raman du mélange. Ce phénomène peut être associé à la forte électronégativité de l'ion Mg^{2+} qui le rendrait difficilement deshydratable, empêchant ainsi la réaction de se faire.

Cependant, la microscopie MET permet de compléter les connaissances sur les interactions entre les chlorures et les autres cations. En effet, il est fréquent d'observer des voiles ou des structures en chevelures constitués de Ca, Cl, Mg, O, Al et Si dans les échantillons. Ces phases amorphes présentent parfois des pseudo-structures cristallines formées pendant le traitement de l'échantillon (lyophilisation, séchage). En diffraction électronique au microscope à transmission, le réseau cristallin de MgClOH apparaît parfois (Figure 32), ici présent dans un échantillon carbonaté à pH 9,5 (non lyophilisé).

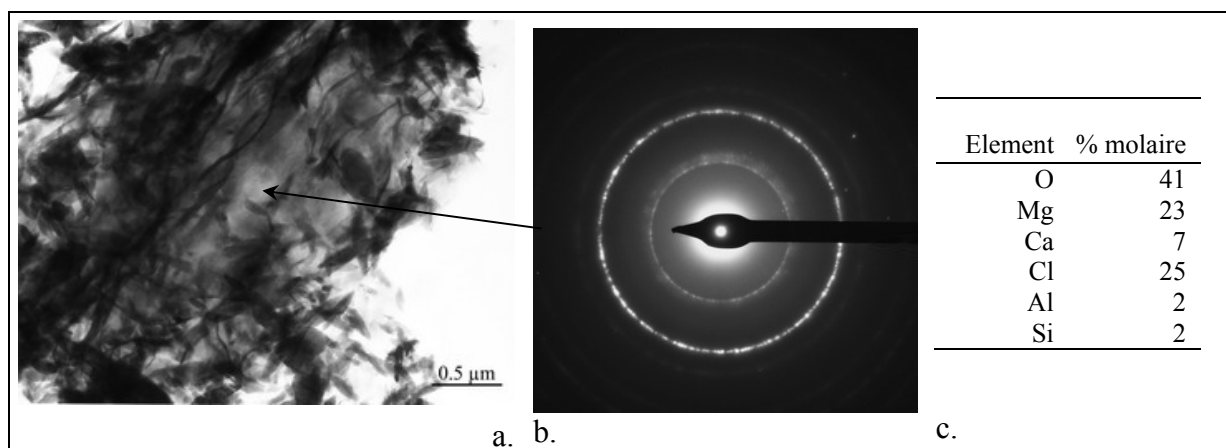


Figure 32 Micrographie MET (a) d'une zone en chevelure d'une saumure carbonatée à pH 9,5 (). (b) cliché de diffraction : les deux cercles principaux à $d_{hkl} = 1,64$ et $2,76$ Å sont caractéristiques du MgClOH (c) analyse EDS de la zone : composition variable Mg, Cl, O, Ca, Al et Si.

Ce cliché de diffraction indique bien la présence de Mg-OH-Cl dans les voiles. On considérera donc que ces structures en chevelure sont formées à partir de coordination $\text{Ca-Mg-OH-Cl(-Al-Si)}$. Le traitement de l'échantillon, par filtration et séchage sous vide dans le MET, peut être à l'origine de la forme cristallisée du MgClOH .

4.1.1.3 Discussion concernant la caractérisation des interactions OH-Cl

La structure complète de CaClOH n'est pas répertoriée mais les résultats DRX permettent de mieux comprendre la transition $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaClOH}$. L'absence de décalage de certains pics ($d = 4,94$ Å, $d = 1,93$ Å, $d = 1,80$ Å, Figure 29) lors de cette transition semble indiquer que les liaisons Ca-Ca de la structure de la portlandite sont conservées. Trois plans de diffraction

apparaissent dans la phase CaClOH et sont peut-être reliés aux nouveaux plans engendrés par l'intercalation des chlorures dans la structure de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'adsorption des chlorures à la surface de la portlandite pourrait entraîner une substitution des OH^- par Cl^- sans restructurer complètement le réseau cristallin initial de la portlandite.

La spectroscopie vibrationnelle apporte d'autres informations sur la structure de CaClOH. La vibration à 3570 cm^{-1} du groupement hydroxyle de CaClOH est active simultanément en spectroscopie infrarouge et spectroscopie Raman. On peut en déduire que la molécule de CaClOH n'a pas de centre de symétrie (règles d'exclusions mutuelles, Banwell, 1966). Cette observation des modes de vibration indique que la transformation $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaClOH}$ est à l'origine d'une perte du caractère de symétrie des molécules.

L'étude des mélanges de référence est également une introduction à l'étude des structurations OH-Cl dans les saumures résiduelles. Lors de l'ajout de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans la phase pure $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le signal en spectroscopie DRIFT indique un décalage de 4 cm^{-1} du pic de la portlandite de 3645 cm^{-1} initialement à 3641 cm^{-1} dans le mélange (Figure 30). Ce décalage significatif vers les plus basses fréquences semble indiquer que la présence de chlorures dans l'environnement des portlandites perturbe leur mode de vibration et tend à déstructurer les groupements hydroxyles. Ceci traduit une élongation des liaisons due au désordre introduit dans le système ou à une contrainte exercée. Ce décalage du pic à 3645 cm^{-1} est également un argument supplémentaire en faveur d'un modèle d'adsorption des ions chlorures sur les groupements OH de la portlandite provoquant un changement de l'environnement proche des hydroxyles.

Dans les produits industriels étudiés, la diffraction des rayons X ne permet pas d'observer CaClOH. Dans ce cas, les mesures spectroscopiques sont nettement plus sensibles, elles sont donc bien appropriées à l'étude des interactions OH-Cl. La spectroscopie infra-rouge en mode réflexion diffuse met en évidence le CaClOH à la surface des grains de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

L'apport de la spectroscopie Raman par rapport à la spectroscopie DRIFT sur ce type d'échantillons humides est clairement d'éviter les traitements de l'échantillon tout en ayant des informations fiables sur les interactions des groupements OH avec leur environnement.

La phase CaClOH est reconnue simultanément en DRX, en spectroscopie DRIFT et en Raman. Elle a été indexée sur les spectres Raman, son pic caractéristique a été déterminé à 3570 cm^{-1} . Le CaClOH se formerait par adsorption des ions chlorures sur les groupements OH de la portlandite. Cette phase ne présente pas de caractère de symétrie.

4.1.2 Caractérisation des saumures résiduaire humides et déshydratées

4.1.2.1 Préparation des échantillons de saumures résiduaire

Les saumures résiduaire (SR, environ 3 % massique de solide) sont filtrées sur un système Büchner avec un filtre $<12\text{ }\mu\text{m}$. La fraction solide contient entre 40 et 50 % massique d'humidité, elle est immédiatement analysée en spectrométrie Raman. Une fraction de ce même échantillon est conservée 15h à température ambiante (25°C) et analysée dans les mêmes conditions afin d'observer la transformation des phases. Une deuxième fraction est lyophilisée 12h afin d'éliminer l'eau libre qui pourrait perturber les analyses en spectroscopie infra-rouge.

4.1.2.2 Mise en évidence de la coexistence des différents hydroxydes par ATG

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) permet d'avoir une idée d'ensemble de la composition des saumures. Au cours de la montée en température, l'échantillon se décompose, il perd alors de la masse et émet un flux de chaleur. En comparant la variation de la masse d'un échantillon de saumure résiduaire (SR) avec des échantillons de référence en phase pure, il est possible de relier les différentes chutes de masse à des phases de référence (Figure 33). En dessous de 200°C , la perte de masse est associée à la déshydratation de l'échantillon, la perte d'eau comprenant notamment la déshydratation du gypse présent dans l'échantillon.

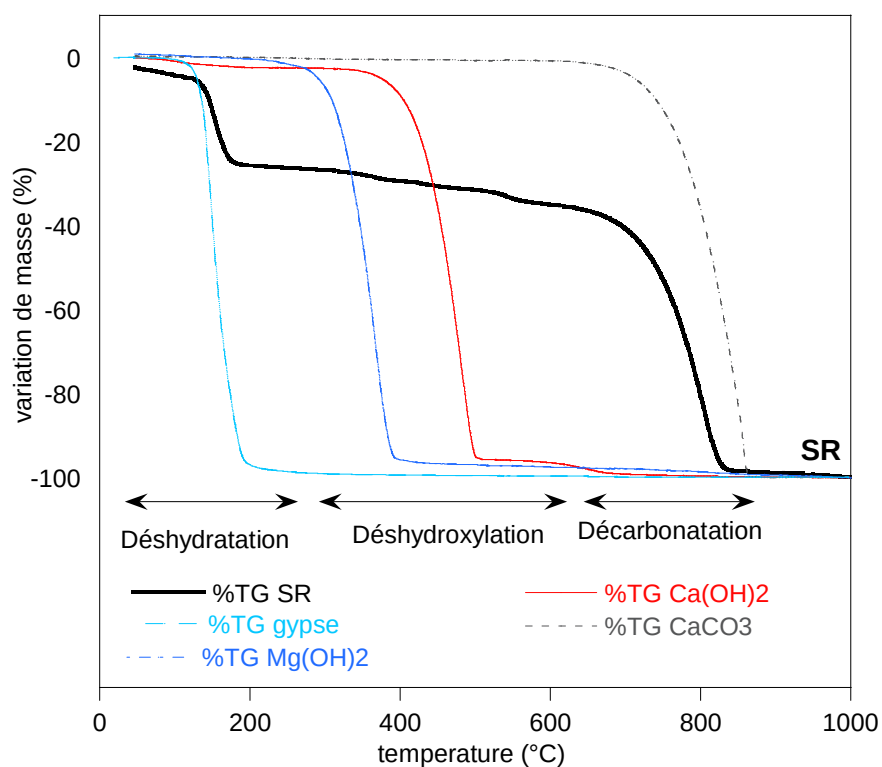


Figure 33 Comparaison entre la variation de masse d'une saumure résiduaire (SR) et d'échantillons de référence en fonction de la montée en température par ATG.

Entre 200 et 700 °C, la deshydroxylation domine avec notamment la décomposition de Ca(OH)_2 et Mg(OH)_2 . La perte de masse entre 550 et 600 °C est associée à CaClOH , comme l'indique l'évolution des flux de chaleurs (Figure 34). A partir de 650 °C, les carbonates commencent à se décomposer.

Les flux de chaleur associés aux pertes de masse permettent de distinguer plus précisément le type d'hydroxydes présents dans l'échantillon. Le flux de chaleur à 368 °C de SR correspond exactement au pic de Mg(OH)_2 de l'échantillon de référence alors que le Ca(OH)_2 est décalé à 441 °C au lieu de 484 °C pour l'échantillon de référence. Ce décalage de température pour la deshydroxylation de Ca(OH)_2 indique que la structure des hydroxydes calciques dans l'échantillon SR est modifiée et corrobore bien avec les résultats DRIFT. Sur l'échantillon SR séché à 50 °C, le CaClOH est bien présent avec un pic endothermique à 545 °C, ce qui correspond à l'échantillon CaClOH de synthèse.

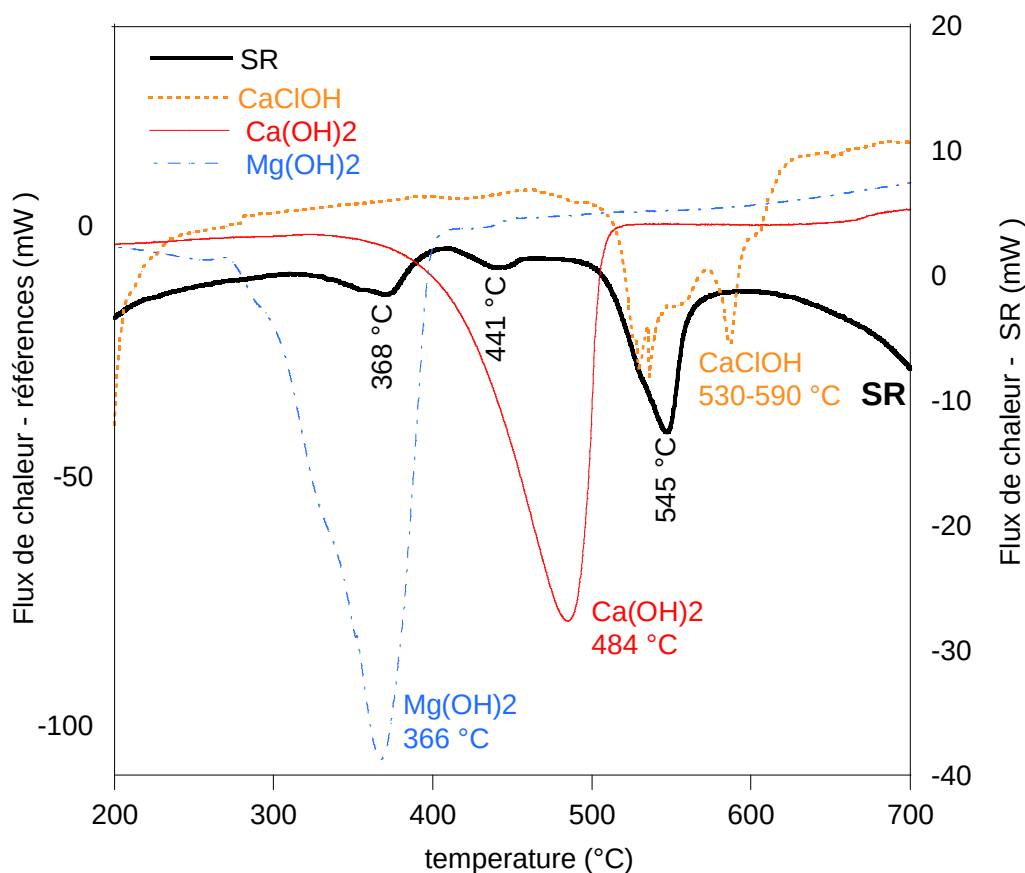


Figure 34 Evolution du flux de chaleur lors de l'analyse thermo-gravimétrique d'une SR, comparaison avec les produits de référence Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 et CaClOH .

L'ATG, souvent utilisé comme méthode quantitative pour la caractérisation des échantillons permet également de détailler la nature des phases comme c'est le cas dans la caractérisation des SR. Il est possible de distinguer clairement les différents hydroxydes de calcium et de magnésium, notamment le CaClOH dans un échantillon de SR partiellement déshydraté.

4.1.2.3 Caractérisation des saumures résiduaire en DRIFT

L'échantillon lyophilisé de SR est analysé par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse. La Figure 35 présente le spectre global DRIFT entre 600 et 4000 cm^{-1} . Les composantes d'absorbance majeures correspondent à la présence de carbonates, sulfates et hydroxydes (Farmer, 1974, Filippova et al., 2013, Anbalagan et al., 2009).

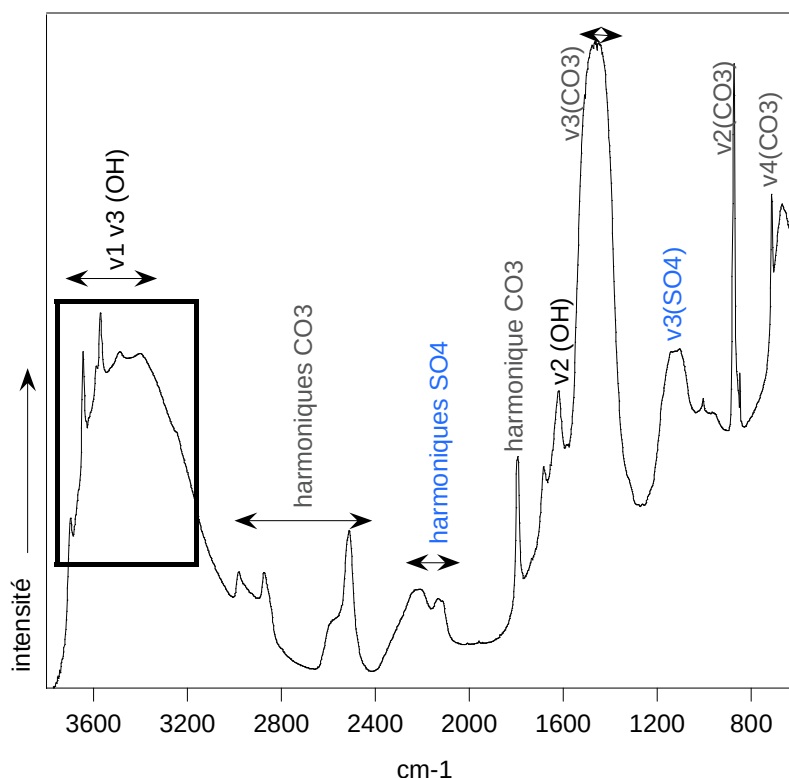


Figure 35 Spectre DRIFT entre 700 et 3700 cm^{-1} d'une saumure résiduaire lyophilisée.

L'analyse va désormais se concentrer sur les vibrations des groupements OH entre 3200 et 4000 cm^{-1} (Figure 36) afin de détecter des interactions OH-Cl dans ce produit industriel. Les sels n'absorbent pas dans le moyen infra-rouge, il n'y a donc pas de bandes liées aux sels (type NaCl ou CaCl_2) dans les spectres DRIFT présentés.

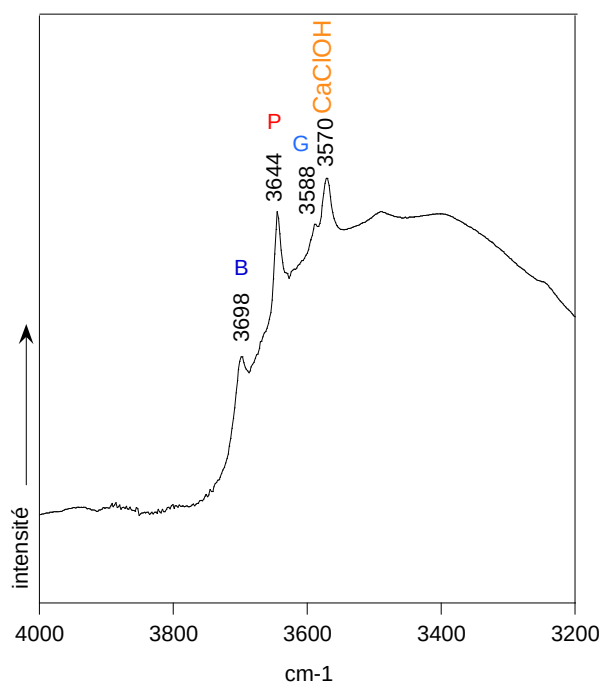


Figure 36 Spectre DRIFT détaillé entre 3000 et 4000 cm^{-1} d'une saumure résiduaire lyophilisée. B= brucite, P= portlandite, G=gypse.

Le détail des modes de vibration du groupement hydroxyle indique une large bande d'absorbance due à la présence d'eau peu structurée dans l'échantillon et quatre pics bien distincts (Figure 36). A 3698 cm^{-1} , il est possible d'identifier la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), à 3644 cm^{-1} la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et à 3570 cm^{-1} la phase CaClOH . La petite bande à 3588 cm^{-1} est attribuée à la quatrième bande de l'eau du gypse (Van der Marel and Beutelspacher, 1976). Le CaClOH est donc facilement identifiable en spectroscopie DRIFT sur un échantillon industriel lyophilisé. On notera l'absence du pic à 3550 cm^{-1} caractéristique de la phase MgClOH (Kashani-Nejad et al., 2004a), cela peut être avec une faible concentration.

4.1.2.4 Caractérisation des saumures résiduaire en spectrométrie Raman

Le même échantillon sans lyophilisation avec environ 50 % d'humidité a ensuite été analysé en spectrométrie Raman. Il devrait donc être possible de déterminer la présence d'une structuration sur la surface de la portlandite en fonction de l'activité de l'eau. Une comparaison est faite entre un échantillon humide (50 % humidité), c'est à dire une boue SR filtrée humide, et ce même échantillon déshydraté 15 h à température ambiante. Sur ce type de matériau, deux domaines de nombres d'onde sont intéressants : entre 100 et 1200 cm^{-1} et entre 2800 et 4000 cm^{-1} . Dans le reste du spectre, les petits pics sont trop peu intenses pour être visibles par rapport au niveau de la fluorescence.

Dans la première zone étudiée (Figure 37), les deux spectres ont été normalisés par rapport à l'aire du pic majeur des carbonates (1080 cm^{-1}). Ils présentent une augmentation du bruit de fond dans le domaine des bas nombres d'onde en se rapprochant de la bande de Rayleigh. La largeur à mi-hauteur de la bande de Rayleigh est un indicateur de désordre structural dans l'échantillon humide. Dans ces produits humides, le désordre est en partie induit par la présence d'eau, il devrait donc être envisageable de corréler la pente de la bande de Rayleigh à l'humidité présente dans l'échantillon.

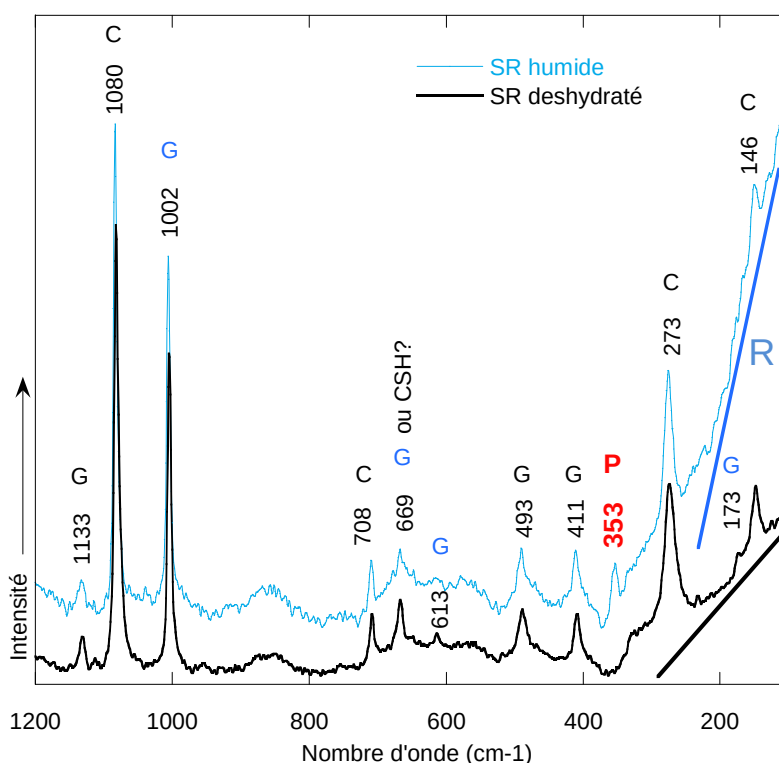


Figure 37 Spectre Raman d'une SR analysée sous forme de gâteau de filtration humide (environ 50% humidité) et après 15h de déshydratation à température ambiante (25°C) entre 100 et 1200 cm^{-1} . Normalisation par rapport à l'aire sous le pic à 1080 cm^{-1} . C= calcite, G= gypse, P= portlandite.

Entre 100 et 1200 cm^{-1} , les pics principaux sont associés aux carbonates et sulfates. Les pics à 146 , 273 , 708 et 1080 cm^{-1} correspondent aux carbonates proches de la calcite (Farmer, 1974, Jehlicka et al., 2008). Les pics à 411 , 493 , 613 , 1002 et 1133 cm^{-1} sont reliés au groupement SO_4 (Chang et al., 1999, Potgieter-Vermaak et al., 2006). Les pics à 173 cm^{-1} et 669 cm^{-1} sont également associés au groupement SO_4 . Ces attributions de pics permettent de reconnaître les phases principales présentes dans l'échantillon humide : sulfates et carbonates. Les pics secondaires de gypse sont mieux visibles dans l'échantillon déshydraté (613 cm^{-1} et 173 cm^{-1}). Le pic à 353 cm^{-1} est le seul pic qui disparaît lors de la déshydratation. Il est présent uniquement dans l'échantillon humide et est attribué à la vibration A_{1g} de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Ekbundit et al., 1996).

Entre 2800 et 4000 cm^{-1} (Figure 38), les pics observés sont associés à la vibration des groupements OH. Le pic le plus intense sur l'échantillon humide à 3615 cm^{-1} est lié à $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Son intensité baisse énormément après la déshydratation. Cette observation est confirmée par le comportement similaire du pic de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ observé à 353 cm^{-1} (Figure 37). Sur l'échantillon déshydraté, le pic à 3570 cm^{-1} domine. Cette bande fine non visible sur l'échantillon humide montre très clairement la formation de CaClOH au dépend du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ au cours de la phase de déshydratation du produit. Concernant les sulfates, le séchage a tendance à mettre en évidence la structuration des OH liés au gypse. Les pics à 3400 et 3490 cm^{-1} sont attribués à l'eau du gypse (Anbalagan et al., 2009). Les petits pics en phase déshydratée situés à 3432 et 3527 cm^{-1} semblent correspondre à l'eau liée aux sels de type hydrohalite ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Baumgartner and Bakker, 2010). Deux autres petits pics à 3638 et 3676 cm^{-1} apparaissent au séchage. Ils pourraient être associés à $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Duffy et al., 1995) mais l'analyse fine préalable des références est nécessaire afin de définitivement les attribuer. La bande d'eau à 3220 cm^{-1} disparaît à la déshydratation et peut être corrélée avec le changement de pente de la bande de Rayleigh entre 100 et 200 cm^{-1} (Figure 37) comme un indicateur d'humidité.

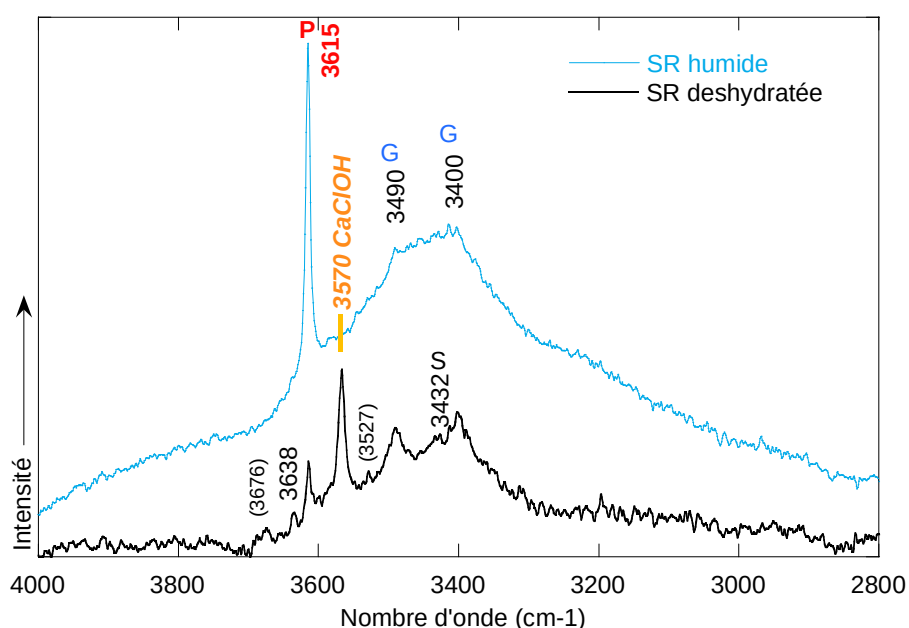


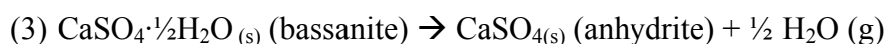
Figure 38 Spectre Raman d'une SR analysée sous forme de gâteau de filtration humide (environ 50 % d'humidité) et après 15 h de déshydratation à température ambiante (25 °C) entre 2800 et 4000 cm^{-1} .

Normalisation par rapport à l'aire sous le pic à 1080 cm^{-1} . G= gypse, P= portlandite, S= sels.

Outre la possibilité d'identifier la nature des phases majoritaires dans un échantillon présentant 50 % d'humidité sans traitement préalable, la spectrométrie Raman permet également d'étudier l'évolution de ces phases, en particulier des phases hydroxylées au cours de la déshydratation. Ainsi, l'évolution des spectres entre 3000 et 4000 cm^{-1} montre nettement la transition $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaClOH}$ lors de la baisse de l'activité de l'eau.

4.1.2.5 Suivi in situ de la déshydratation de saumures résiduares

Le spectromètre Raman RXN4 de Kaiser® a été utilisé pour suivre en continu les modifications des échantillons de saumures résiduares (SR) au cours de la déshydratation. L'échantillon humide de SR est placé dans une cellule Linkam avec une montée en température de 2°C/minute jusqu'à 140 °C. La Figure 39 présente le spectre en 3D de l'évolution en température de SR entre 3000 et 4000 cm⁻¹. Les spectres sont normalisés par rapport au pic principal des carbonates (1085 cm⁻¹) car ils sont considérés comme stables au cours de la déshydratation de SR. Au début de l'expérience, le pic de Ca(OH)₂ est visible à 3615 cm⁻¹ ainsi que l'eau associée au gypse et aux sels entre 3400 et 3500 cm⁻¹. Au cours de la montée en température, les pics de l'eau associée au gypse diminuent à partir de 80 °C et disparaissent complètement à 135 °C selon les réactions (2) et (3) :



Le sulfate de calcium présent en fin d'expérience est anhydre (anhydrite), ce qui explique la disparition des pics entre 3400 et 3500 cm⁻¹.

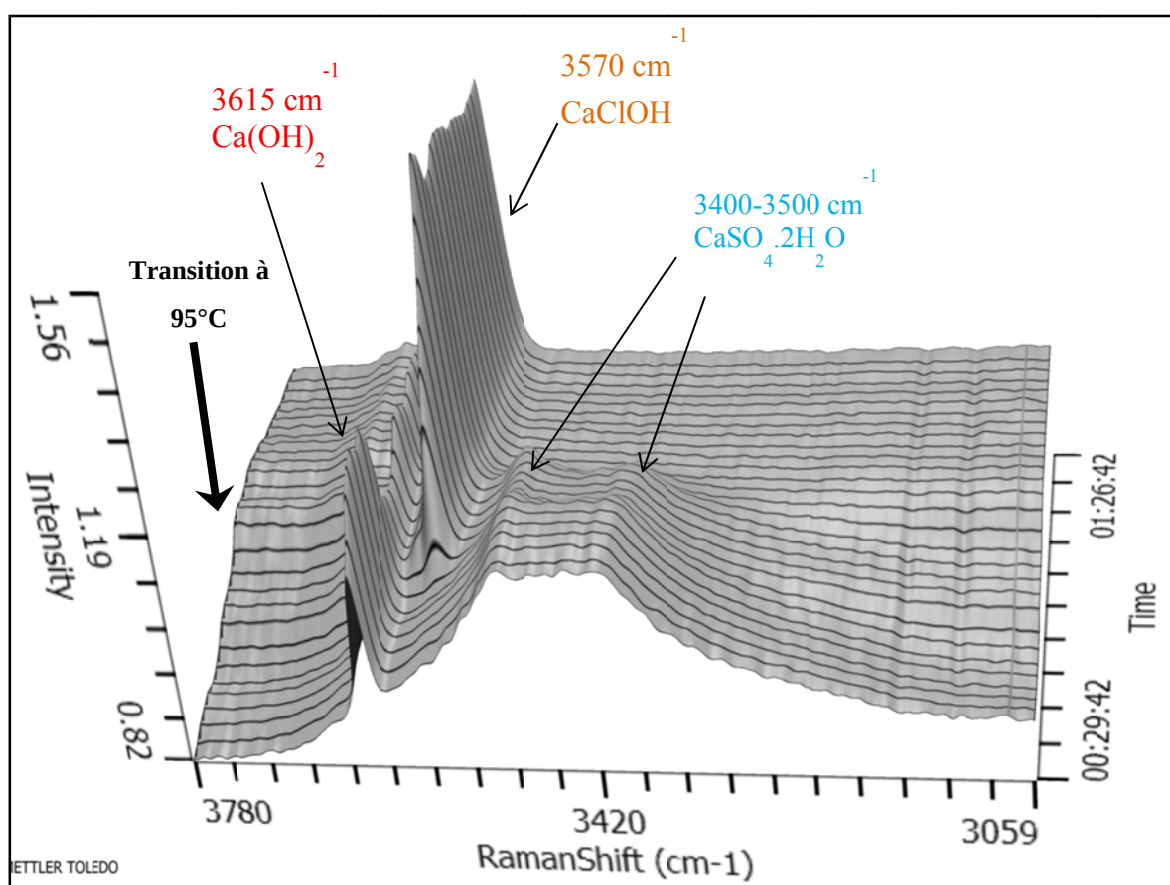


Figure 39 Diagramme 3D des spectres Raman entre 3000 et 4000 cm⁻¹ au cours de la déshydratation des SR par montée contrôlée en température.

La transformation de la portlandite est très nette et visible à 95°C. Il y a alors chute de l'intensité du pic à 3615 cm^{-1} et la formation simultanée du pic à 3570 cm^{-1} correspondant à la phase CaClOH selon la réaction (1).

Les deux pics sont bien distincts et il est possible de noter qu'il n'y a pas de déviation (déplacement en nombre d'onde) des pics au cours de la déshydratation. Cette expérimentation a été réalisée trois fois sur les produits humides de la même SR et donne à chaque fois les mêmes résultats. D'autres essais ont montré que si les produits issus de différentes SR étaient plus humides au début de l'expérience, la température de transition était augmentée et vice-versa. Cette remarque indiquerait que le système est essentiellement contrôlé par la pression d'eau et non uniquement par la température. L'évolution de l'aire sous les pics permet de mettre en évidence les transitions de phases (Figure 40). L'aire sous le pic de Ca(OH)_2 est calculée entre 3600 et 3630 cm^{-1} à partir d'une ligne de base tracée entre 3600 et 3680 cm^{-1} . L'aire sous le pic de CaClOH correspond à l'aire sous la courbe entre 3550 et 3580 cm^{-1} et au-dessus de la ligne de base tracée entre ces deux valeurs. L'aire sous le dernier pic $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est calculée entre 3320 et 3530 cm^{-1} avec une ligne de base entre 3300 et 3500 cm^{-1} .

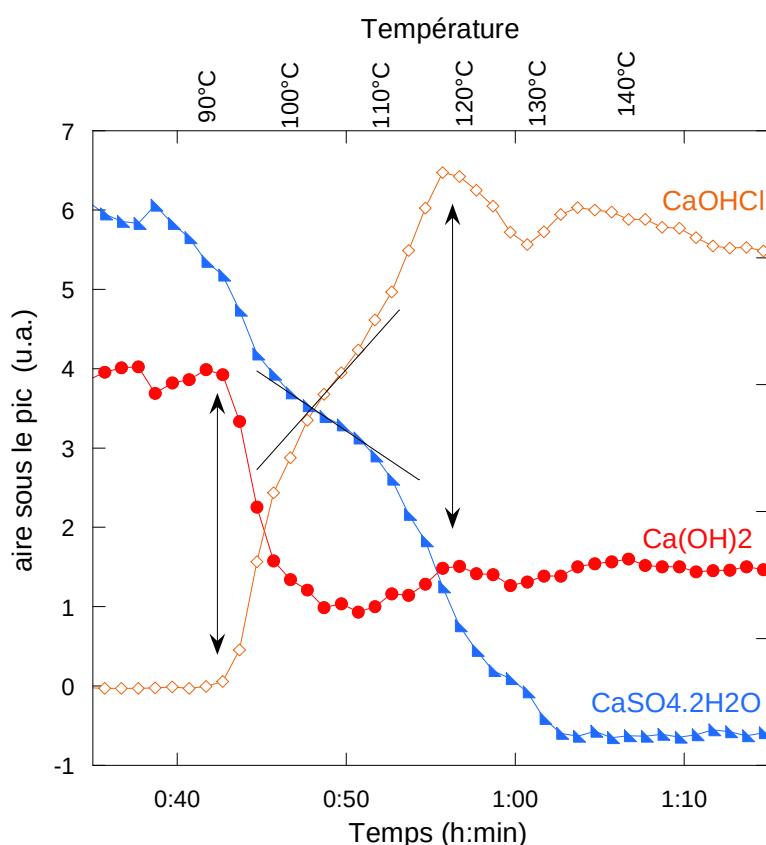


Figure 40 Evolution de l'aire des pics de vibration OH correspondant à Ca(OH)_2 , CaClOH et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La déshydratation du gypse semble être indépendante des hydroxydes. L'aire liée à la présence d'eau du gypse commence à diminuer en dessous de 90°C et ce pic disparaît complètement à 135°C. Au contraire, les courbes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaClOH sont bien corrélées. Le début de transformation a lieu vers 90°C et les phases sont globalement stabilisées vers 130 °C. La formation de CaClOH n'est pas instantanée car le pic de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est à son minimum dès 107°C alors que le maximum du pic de CaClOH est atteint à 120°C. Le décalage dans le temps de la transformation $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaClOH}$ pourrait être associé à l'adsorption progressive des chlorures à la surface de la portlandite et au temps nécessaire à la structuration de CaClOH .

Les courbes de CaClOH et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présentent une rupture de pente à 100°C avec ralentissement de la formation de CaClOH et de la déshydratation du gypse. Cette modification de la courbe peut être liée à une augmentation de la pression d'eau à cause de la libération de vapeur. Même si le système est composé de deux réactions bien distinctes, la déshydratation du gypse et la transformation de la portlandite sont toutes les deux affectées par le changement de la pression d'eau.

L'observation par spectrométrie Raman des vibrations des groupements OH donne un aperçu précis de l'évolution en température de l'hydratation des sulfates et des transitions de phases des groupements hydroxyles. Avec la pression du système, la construction du diagramme de phase serait possible. Les mesures originales in-situ au cours de la déshydratation d'une saumure montrent que la phase CaClOH se forme au cours de la déshydratation à une température particulière qui dépend de la pression partielle en eau du système. Il serait intéressant dans le futur d'étudier la réversibilité du phénomène et de maîtriser parfaitement la pression d'eau dans la cellule de déshydratation. Plus la pression d'eau dans le système augmente, plus la température de transition $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaClOH}$ va être élevée.

4.1.2.6 Discussion concernant la caractérisation des SR

Au cours de la déshydratation d'un échantillon de saumure filtrée, les raies entre 3400 et 3700 cm^{-1} s'affinent indiquant une étape de déshydratation des sels non anhydres (Figure 38). Les bandes visibles et la largeur du spectre Raman situées entre 3400 et 3490 cm^{-1} sur échantillon humide seraient ainsi liées à la diversité de liaisons OH-Cl présentes dans le milieu. En présence de portlandite dans la saumure initiale, la déshydratation de l'échantillon s'associe à une transformation de phase $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaClOH}$. Ce résultat est très important car il apporte la preuve que les liaisons OH-Cl se structurent lors de la déshydratation des SR en dessous de 50 % d'humidité. Dans les saumures industrielles étudiées, les traitements de l'échantillon (séchage et/ou lyophilisation) sont à l'origine de la structuration de CaClOH visible en spectroscopie infra-rouge.

La spectrométrie Raman a donc mis en évidence une transition de phase sur les hydroxydes dans un environnement humide. Cette méthode apporte également des informations sur l'organisation générale du produit analysé. La pente de la bande de Rayleigh dans le domaine des bas nombres d'onde est un indicateur de l'organisation du système. Dans les résultats, cette bande est beaucoup plus prononcée dans l'échantillon humide que dans l'échantillon déshydraté. Il semble donc que le produit SR se structure lors de la déshydratation. D'un point de vue minéralogique, ce phénomène se traduit par une cristallisation des sels et du gypse et une modification des phases hydroxylées.

Les mêmes expériences ont été menées sur les interactions entre les chlorures et les hydroxydes de magnésium. Les transformations observées sur des hydroxydes de calcium ne sont pas reproductibles sur les hydroxydes de magnésium. La forte hydratation des ions Mg^{2+} pour une petite taille serait une explication. Les structurations OH-Cl semblent donc limitées en présence de magnésium.

En conclusion, les mesures in-situ complètent les études précédentes. Elles mettent en évidence les deux réactions simultanées de déshydratation des sulfates et de transformation de $Ca(OH)_2$ en $CaClOH$. L'évolution de l'aire sous les pics donne des informations sur la cinétique. Les réactions sont perturbées vers 100 °C lors de l'évaporation d'eau à cause de l'augmentation de la pression partielle en eau.

4.1.3 Caractérisation du produit DECALCO par spectrométrie Raman

Dans la même démarche que pour les SR, la spectrométrie Raman a été utilisée pour préciser la composition des produits carbonatés issus du pilote DECALCO. Les spectres présentés sur la Figure 41 ont été obtenus à partir d'un échantillon de saumure carbonatée sur le pilote DECALCO (pH de commande de 6,5, 50 minute de temps de séjour).

Entre 100 et 1200 cm^{-1} , on retrouve les pics décrits précédemment dans la SR avant carbonatation. Les pics à 149, 273, 705 et 1083 cm^{-1} sont associés aux carbonates de calcium et ceux à 173, 411, 490, 617, 1004 et 1131 cm^{-1} sont associés au gypse. Au cours de la déshydratation, le pic lié aux sulfates (1004 cm^{-1}) a considérablement gagné en intensité, mettant en évidence la cristallisation de sulfate au cours de la déshydratation. Le pic à 353 cm^{-1} lié à $Ca(OH)_2$ a complètement disparu dans l'échantillon humide au cours de la carbonatation. De même, les pics liés à l'ettringite ont largement diminué d'intensité (1110, 998 cm^{-1} , Raupp et al., 2008). Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que la carbonatation a stabilisé le système, diminuant ainsi la formation de phases nouvelles liées au vieillissement telles que l'ettringite.

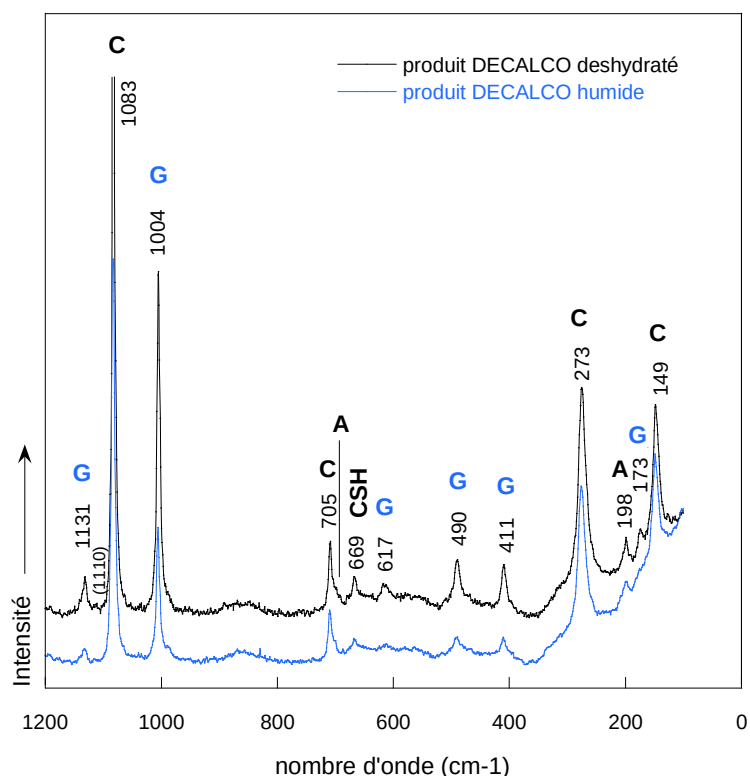


Figure 41 Spectre Raman entre 150 et 1200 cm^{-1} d'un échantillon issu du pilote DECALCO sous forme de gâteau humide de filtration et après séchage à température ambiante pendant 2h. Spectres normalisés par rapport à l'aire sous le pic à 1083 cm^{-1} . G=gypse, C=calcite, A=aragonite.

Le pic à 669 cm^{-1} est encore présent, bien que son intensité soit très diminuée. Si il est lié à la présence de silicates de calcium hydratés (CSH) (Kirkpatrick et al., 1997), on peut en conclure que la carbonatation telle qu'elle a été réalisée pendant cet essai n'a pas été complète pour les CSH. Un pic est apparu au cours de la carbonatation à 198 cm^{-1} ainsi qu'un épaulement à 700 cm^{-1} , ils pourraient être attribués à la formation d'aragonite au cours de la carbonatation (Potgieter-Vermaak et al., 2006). Entre l'échantillon sec et humide, les pics de carbonates et sulfates sont visibles mais à des intensités différentes. La pente du bruit de fond entre 100 et 300 cm^{-1} est également modifiée entre produit humide et déshydraté, mettant en évidence encore une fois une tendance visant à la structuration du système au cours de la déshydratation.

Le suivi des phases majeures est donc envisageable sur les produits séchés mais la description des échantillons et des phases sera nettement plus précise et proche des conditions réelles sur échantillon humide.

Entre 2800 et 4000 cm^{-1} (Figure 42), l'échantillon humide ne montre plus les pics liés aux hydroxydes, ils ont été consommés pendant la carbonatation. Outre les anomalies à 3400 et 3490 cm^{-1} liés à l'eau du gypse, on observe deux épaulements à 3454 et 3415 cm^{-1} . Ces vibrations pourraient être liées à l'eau associée aux sels du type $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Baumgartner and Bakker, 2009).

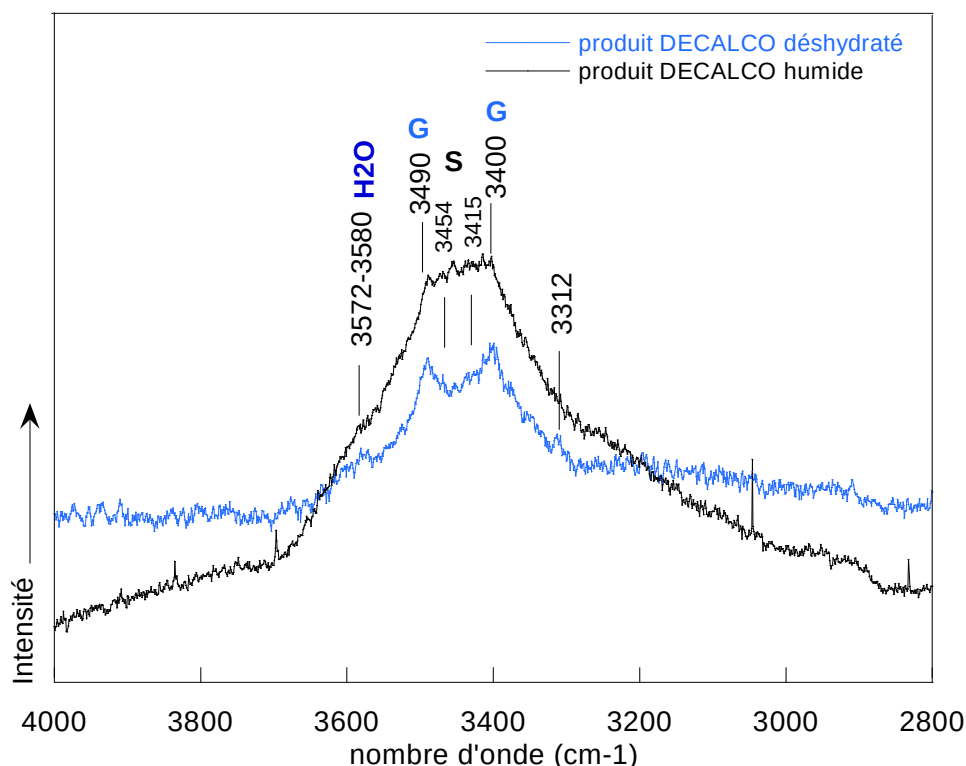


Figure 42 Spectre Raman entre 2800 et 4000 cm^{-1} d'un échantillon issu du pilote DECALCO sous forme de gâteau humide de filtration et après séchage à température ambiante pendant 2h. Spectres normalisés par rapport à l'air sous le pic à 1083 cm^{-1} . G= gypse, S= sels.

Au cours du séchage, leur intensité diminue, ce qui est assez cohérent avec le fait que les sels deviennent anhydres. Durant cette phase de séchage, deux épaulements apparaissent vers 3312 et 3575 cm^{-1} . L'épaulement vers 3580 cm^{-1} est associé aux OH de l'eau mais celui à 3312 cm^{-1} n'est pas encore associé à la présence d'une phase ou d'une autre. Il sera nécessaire d'utiliser un spectromètre Raman d'une meilleure résolution pour faire mieux ressortir ces pics et atténuer le bruit.

4.1.4 Conclusion sur la caractérisation des produits et les interactions OH-Cl

La spectroscopie Raman a permis d'observer la transition $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaClOH}$ lors de la déshydratation de saumures industrielles humides. Elle est donc adaptée à l'étude de l'évolution des interactions OH-Cl sur un échantillon humide in-situ. Cette phase est importante à suivre car elle peut influencer la carbonatation et les propriétés des grains de carbonates formés.

L'étude préliminaire d'identification des signatures Raman a été indispensable afin de compléter la littérature préexistante. La signature Raman spécifique de la phase CaClOH dans les hauts nombres d'onde (3570 cm^{-1}) a été validée sur un échantillon de référence par comparaison et corrélation avec la diffraction de rayons X et la spectroscopie infrarouge. La corrélation de ces trois méthodes a mis en évidence une structure proche de la phase Ca(OH)_2 avec absence du centre de symétrie.

Les mesures de suivi in-situ par spectroscopie Raman de la déshydratation permettent donc de suivre les interactions des chlorures avec un environnement fortement hydraté, sous forme de sels hydratés et d'hydroxychlorures. Cette méthodologie est un premier pas dans la compréhension de l'adsorption des ions chlorures par reconnaissance de leurs interactions avec les autres phases in-situ.

La déshydratation d'une saumure résiduaire montre que la phase CaClOH se forme au cours de la déshydratation à une température dépendante de la pression partielle en eau du système.

La spectroscopie Raman permet de suivre les interactions des chlorures avec un environnement fortement hydraté, sous forme de sels hydratés et d'hydroxychlorures.

La largeur à mi hauteur de la bande de Rayleigh est un indicateur de l'organisation du système et pourrait être corrélée à l'humidité de l'échantillon.

4.2 Modes de croissance des carbonates dans les saumures

Le produit DECALCO résulte de toutes les étapes du procédé Solvay puis du traitement par carbonatation et séparation. Différents types de carbonates sont formés à chaque étape et doivent être pris en compte pour comprendre la réactivité totale du produit. Ce paragraphe se propose donc de détailler les différents types de carbonates pouvant être présents dans le produit DECALCO. Pour cela, des produits issus des fours à chaux du procédé Solvay ainsi que des carbonates formés par carbonatation accélérée des SR et des saumures filtrées (SC) sont comparés afin de décomposer les différentes familles de carbonates pouvant coexister dans le produit DECALCO.

4.2.1 Différentes familles de carbonates observées

4.2.1.1 Carbonates hérités du procédé Solvay

La première famille de carbonates peut provenir du calcaire incuit dans les fours à chaux du procédé Solvay, ces carbonates sont dits carbonates primaires. La surface des grains de chaux, issus des fours et observés en contact avec l'air, est quasiment instantanément carbonatée. La diffraction aux électrons a révélé la présence de grains de vaterite lors de la carbonatation spontanée de la chaux (Figure 43).

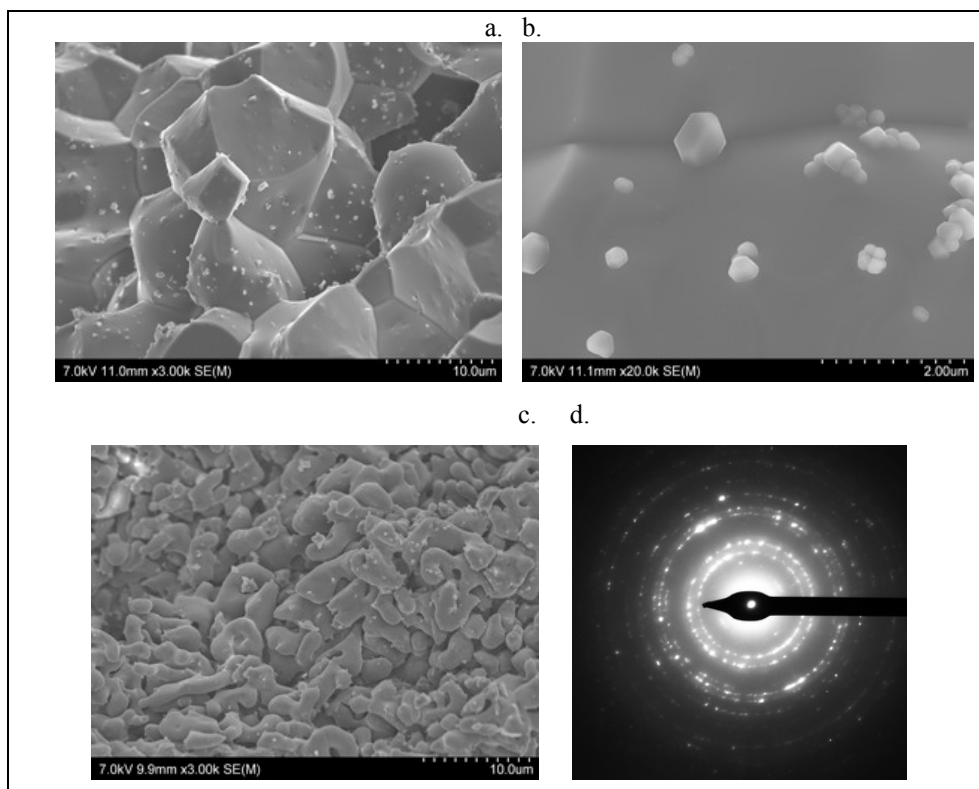


Figure 43 Micrographie MEB d'un grain de chaux (a) la surface d'un grain de chaux ; (b) détail de la germination sur le grain ; (c) surface de la chaux complètement recouverte par des carbonates ; (d) cliché de diffraction électronique par MET de la surface d'un grain à partir de l'intérieur, hkl: 112, 114, 118, 311, 308, 418 avec $ZA=[1-10]$ correspondant au réseau cristallin de la vaterite.

La vatérite a été observée uniquement dans cet échantillon. La calcination du calcaire dans les fours à chaux est une première étape en amont du procédé Solvay. La vatérite a donc pu être remaniée au cours du procédé, expliquant pourquoi elle n'est pas observée dans les SR ni dans le produit final DECALCO.

Les observations microscopiques n'ont pas montré explicitement la présence de ces carbonates primaires ayant résisté au four à chaux.

Dans les SR non carbonatées, les observations microscopiques montrent que deux grandes familles de carbonates sont présentes : des grains à arêtes et faces très marquées d'une taille moyenne de 8-10 μm (ballon de football, Figure 44a) et des tous petits agglomérats de taille infra-micrométrique à la surface des grosses particules (Figure 44b).

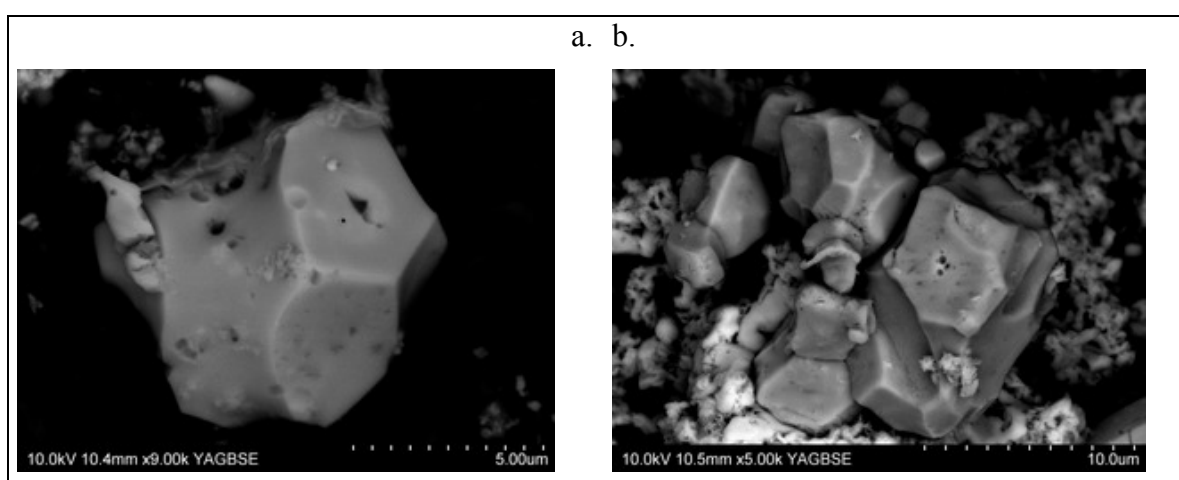


Figure 44 Micrographie MEB aux électrons rétrodiffusés. A pH 10,3 (a) Carbonate en forme de ballon de football présent avant carbonatation. A pH 7 (b) carbonates à faces très marquées.

La première famille de grosses particules était présente en sortie du procédé Solvay, elle peut être issue du calcaire résiduel persistant après le four à chaux ou de la régénération de l'ammoniac. Très caractéristiques par leur taille et leur morphologie, ces carbonates, dits de procédés, sont encore observables dans le produit DECALCO.

Les SR sont également composées de petits carbonates agglomérés, parfois à surface corrodée, sans forme particulière, pouvant atteindre 7-8 μm . L'origine de ces petits grains peut correspondre à des carbonates précipités dans la tour de carbonatation du bicarbonate de sodium ou pendant la distillation liée à la régénération de l'ammoniac. Le contact entre le calcium présent en phase liquide issu de la saumure épurée et le CO_2 injecté dans la colonne de carbonatation semble être une hypothèse valide de précipitation de ces grains de CaCO_3 . En parallèle, ils peuvent être formés au cours de la distillation où le calcium est excédentaire. Il suffit alors que du CO_2 dissous sous forme de CO_3^{2-} ou HCO_3^- en sortie de carbonatation soit mis en contact de Ca pour précipiter du CaCO_3 . Ces origines des carbonates n'ont pas pu être différenciées en microscopie, on considèrera donc un groupe de carbonates réunissant ces deux possibilités.

4.2.1.2 Carbonates formés au cours de la carbonatation accélérée

Les carbonates formés au cours de la carbonatation accélérée en réacteur de laboratoire ont une forme en fuseau très allongé (Figure 45). Leur diffraction aux électrons indique qu'il s'agit de la calcite, ce qui est confirmé par la diffraction aux rayons X. La taille des fuseaux varie de 0,2 à 2 μm .

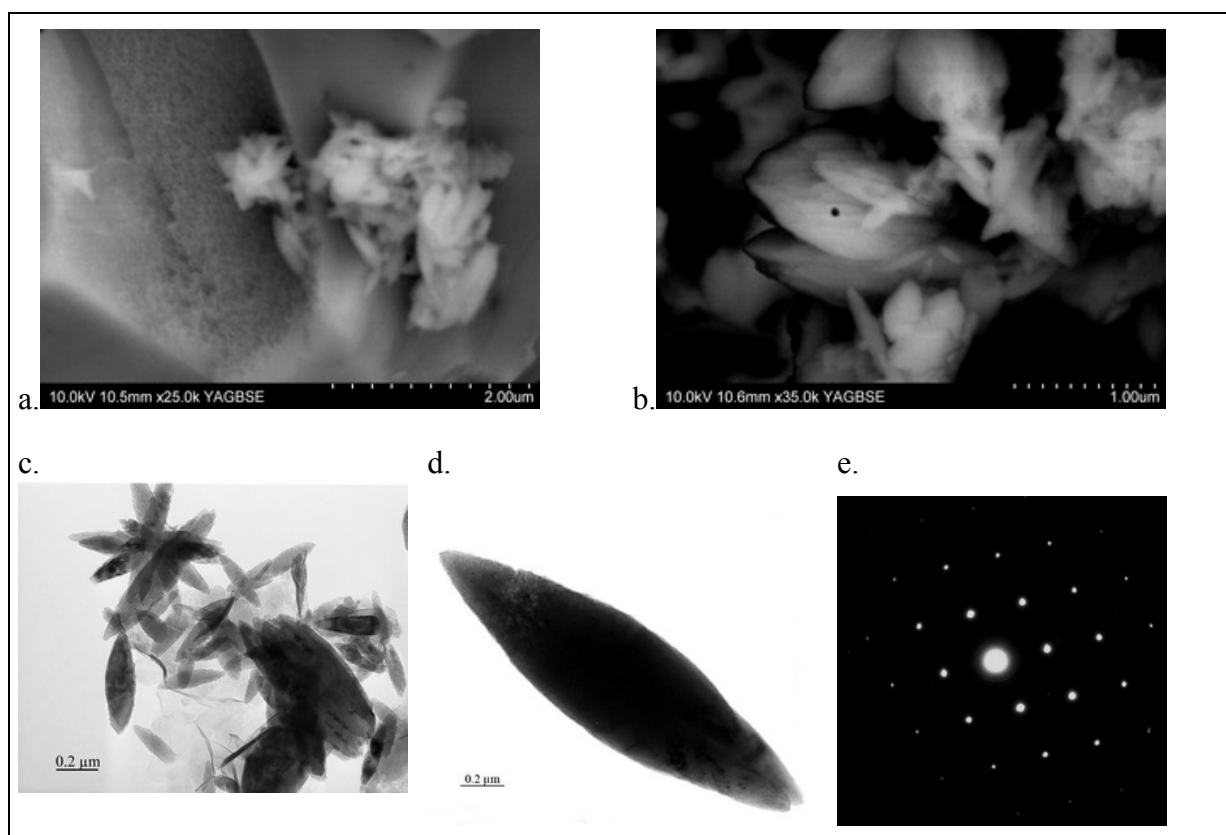


Figure 45 Micrographie MEB. A pH 7 (a) Carbonates formés après carbonatation des SR (b) détail des carbonates formés ; Micrographie MET après carbonatation des SC à pH 9.5 (c) carbonates de carbonatation en forme de fuseaux (d) carbonate isolé et (e) cliché de diffraction électronique de la calcite (hkl : 204, 104 avec $ZA=[0-10]$).

Par observation, plus le temps de carbonatation augmente, plus la proportion de petits fuseaux augmente. Après carbonatation jusqu'à pH 7, l'étude de la granulométrie indique la formation d'environ 6 % de particules d'une taille inférieure à 1 μm alors qu'elles étaient inexistantes avant carbonatation (Figure 46, Tableau 7).

Tableau 7 Répartition en taille des particules présentes avant (SR) et après carbonatation (SRC).

μm	d_{10}	d_{50}	d_{90}
SR	4,1	13,0	58,0
SRC	2,4	9,2	49,2

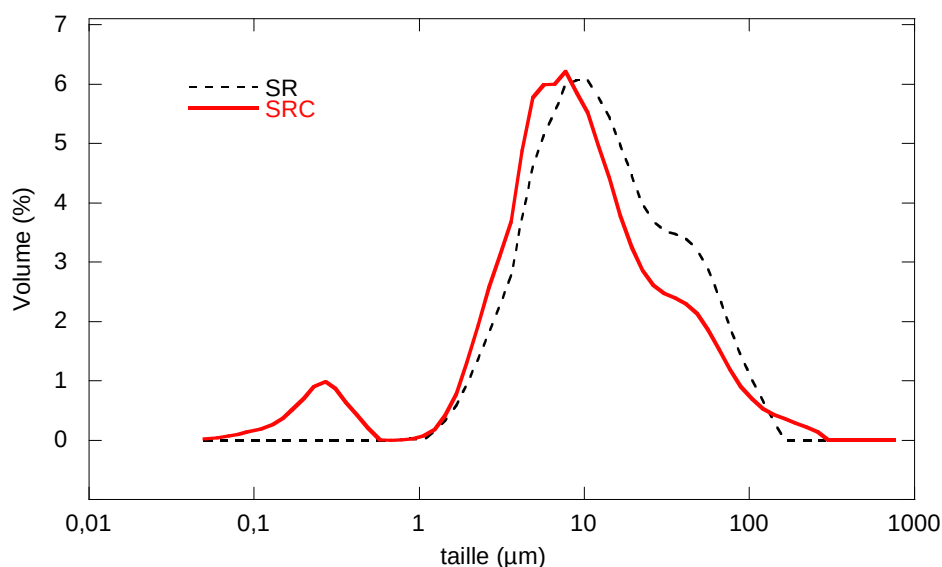


Figure 46 Répartition en taille des saumures avant carbonatation (SR) et après carbonatation (SRC).

Au cours de la carbonatation, la moyenne de taille des particules se décale vers les particules fines de 4 μm et la quantité de particules plus grossière diminue (d_{90} de 58 à 49 μm). Les particules de plus de 100 μm dans les SRC correspondent aux baguettes de gypse qui coprécipitent au cours de la carbonatation (Annexe 7).

4.2.2 Les modes de nucléation et de croissance des carbonates

Afin de mieux comprendre les mécanismes impliqués au cours de la carbonatation, il est nécessaire d'observer et de décrire les carbonates préexistants et ceux précipités dans le pilote DECALCO. Il est également important de décrire les modes de croissance et de nucléation à l'origine de ces carbonates. Les échantillons étudiés dans cette partie ont été lyophilisés.

4.2.2.1 Formation à partir d'espèces préexistantes

Au cours de la carbonatation, les carbonates peuvent précipiter sur d'autres minéraux calcaïques préexistants (carbonates, gypses, hydroxydes, silicates...). En effet, le contact entre le calcium superficiel de ces espèces et le CO_2 dissout peut être une base de croissance des CaCO_3 .

4.2.2.1.1 Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$

En solution, la chaux est majoritairement éteinte et donc se présente sous forme de paillettes de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). A pH 10,2, la portlandite se présente comme une superposition de paillettes hexagonales (Figure 47a). Par endroits, sa surface est composée de petits agglomérats de carbonates issus de carbonatations spontanées. L'analyse EDS à la surface d'une paillette indique une pollution de 13 % en chlore, sûrement liée à la formation de CaClOH à la surface.

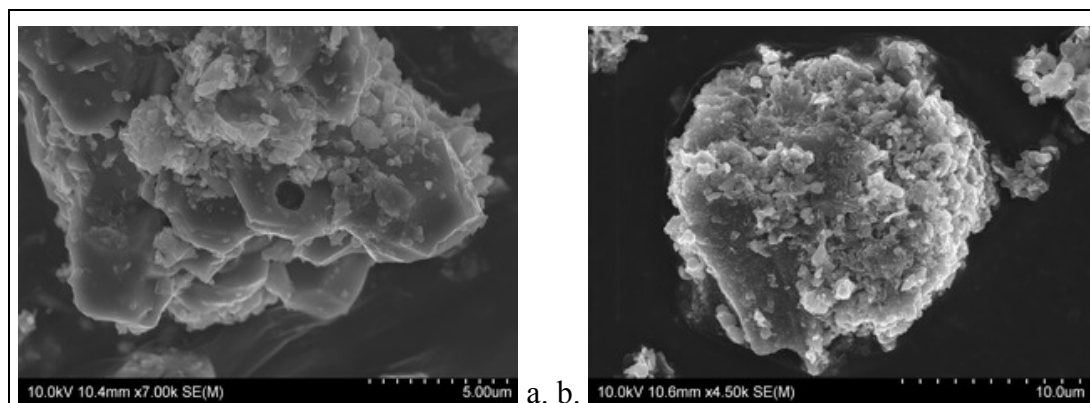


Figure 47 Micrographie MEB (a) d'un groupement de petites paillettes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à proximité de petits agglomérats de carbonates ou de phases amorphes à pH 10,3 et (b) Paillette de portlandite pseudo-hexagonale à surface altérée dans une SR à pH 10.

Dès le début de la carbonatation, la portlandite est complètement recouverte par des carbonates (Figure 47b) pour devenir invisible car complètement carbonatée et transformée en CaCO_3 . La portlandite est donc une base très importante de croissance des carbonates par altération de surface puis par remplacement total.

4.2.2.1.2 Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Les sulfates de calcium sont très fréquents dans les SR (entre 120 et 170 g/kg dans les solides). En effet, la saumure exploitée à l'usine de Dombasle-sur-Meurthe est issue d'un gisement datant du Trias supérieur, alternant sel gemme et marnes grises parfois gypsifères. La saumure est donc obtenue par dissolution de ces couches entraînant des sulfates avec le NaCl .

Au cours de la carbonatation, il y a croissance du gypse due à la saturation en SO_4^{2-} dans la saumure. A pH 7, les baguettes de gypse sont bien formées et leurs surfaces ne semblent pas être altérées malgré le dépôt d'agglomérats de carbonates (Figure 48).

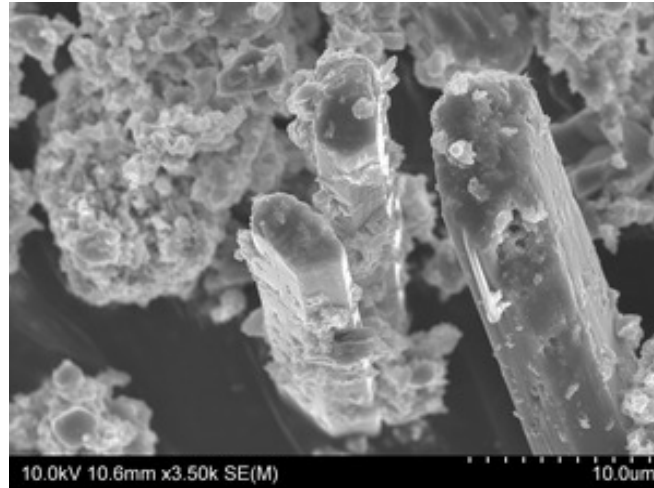
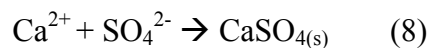
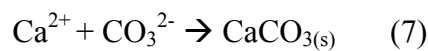


Figure 48 Micrographie MEB de baguettes de gypse peu altérées par la carbonatation d'une saumure à pH 7.

Les saumures en début de carbonatation sont saturées en SO_4^{2-} et en CO_3^{2-} , ce qui favorise la stabilité voire la cristallisation des carbonates et des sulfates. Deux réactions de précipitation sont possibles :



Il y a compétition entre les deux réactions car l'ion Ca^{2+} est consommé simultanément par l'une et par l'autre. Au début de la carbonatation (entre pH 11 et 8), la concentration en CO_3^{2-} est très importante et constamment renouvelée par l'injection de bulle de CO_2 dans la saumure. La réaction (7) est donc constamment hors équilibre, la précipitation de carbonates est donc fortement favorisée. Au contraire, la réaction (8) est en équilibre car le calcium et l'ion sulfate ont une concentration dans le liquide relativement constante (environ 35 g/kg pour Ca^{2+} et 0,6 g/kg pour SO_4^{2-}). Lors d'une carbonatation avancée (pH < 8), l'ion CO_3^{2-} sera moins présent dans la saumure (réaction 1), la carbonatation sera alors moins rapide et le calcium pourra alors être consommé selon la réaction (8). Théoriquement, les sulfates auront donc tendance à précipiter au cours d'une carbonatation avancée. Dans les analyses chimiques, la concentration de SO_4^{2-} chute en moyenne de 50 mg/kg dans la fraction liquide et augmente de 40 g/kg dans la fraction solide lorsque la carbonatation est poussée jusqu'à pH 7.

La précipitation de CaCO_3 au dépend du calcium provenant du gypse serait donc quasi absente. Cette hypothèse semble cohérente avec les observations. Le gypse n'est donc pas considéré comme une base majeure de croissance de CaCO_3 au cours de la carbonatation des saumures.

4.2.2.1.3 Silicates

Les silicates présents dans les SR peuvent provenir d'impuretés présentes dans le calcaire, dans le coke ou la saumure de NaCl injectée en entrée de procédé Solvay.

A pH 7, de nombreux petits carbonates se sont formés au dépens d'un aluminosilicate proche de l'anorthite de par sa composition (Figure 49).

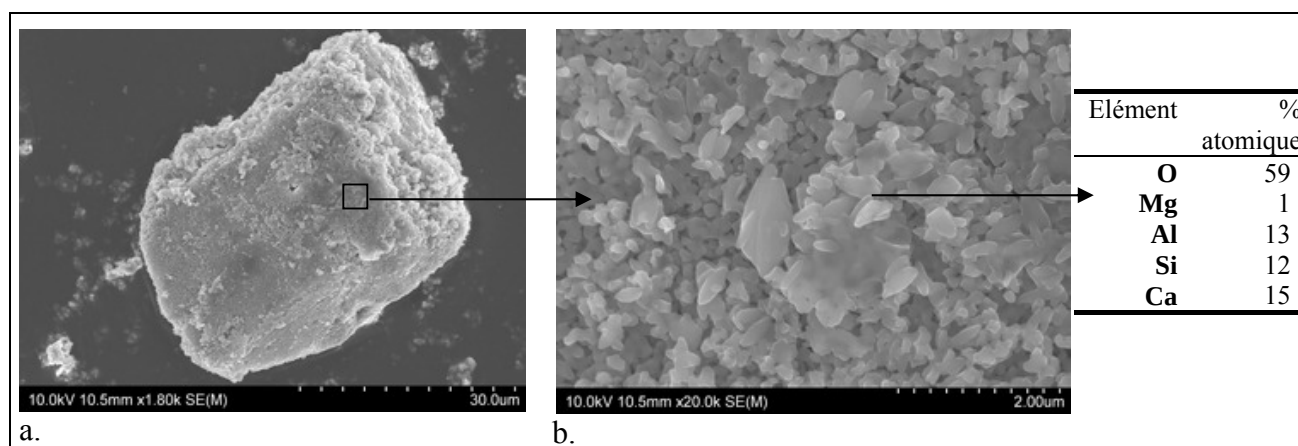


Figure 49 Micrographie MEB (a) d'un grain d'aluminosilicate type anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) recouvert de carbonates et (b) détail de la surface : formation de carbonates inframicroscopiques dans une saumure carbonatée jusqu'à pH 7.

La silice étant en sous saturation dans le milieu, les silicates calciques sont potentiellement carbonatables. Malgré une cinétique de dissolution et de carbonatation plus lente que la portlandite, les silicates doivent être pris en compte dans le processus de carbonatation. Leur surface est complètement carbonatée en fin de carbonatation.

4.2.2.1.4 Carbonates préexistants

La surface des carbonates préexistants pourrait être propice à la germination et à la croissance des carbonates précipités au cours de la carbonatation. A pH 7, la Figure 50a montre une calcite « primaire » à tête rhomboédrique entourée par de nombreux petits cristaux de carbonates pollués par environ 5 % de soufre. D'autres carbonates préexistants ont majoritairement des surfaces lisses, peu réactives vis-à-vis de la carbonatation comme celles observées dans la Figure 50b.

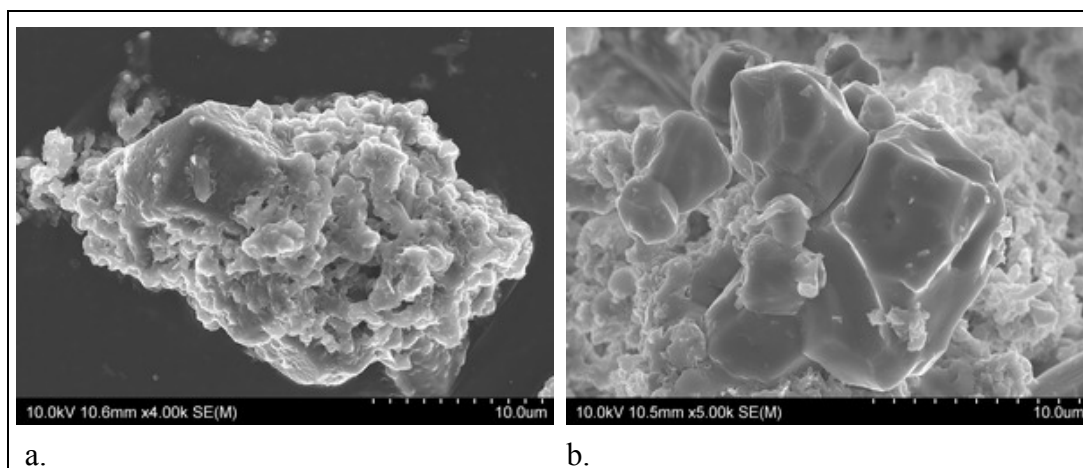


Figure 50 Micrographie MEB. A pH 7 (a) calcite primaire à tête rhomboédrique entourée par de nombreux petits cristaux de carbonates (b) carbonates préexistants à surfaces lisses peu réactives vis-à-vis de la carbonatation.

La réactivité de surface des carbonates supérieurs à 7 μm semble donc être un frein à la croissance de nouveaux carbonates. Outre la disponibilité du calcium à la surface des minéraux, il est également nécessaire que ces surfaces soient réactives pour permettre une réelle croissance de nouveaux carbonates à leur surface. La sursaturation des carbonates et des sulfates stabiliserait la surface des minéraux associés alors que la sous-saturation en silice tend à dissoudre les silicates et donc à activer leur surface vis-à-vis de la carbonatation.

4.2.2.1.5 Voiles amorphes

Dans une SR, une part non négligeable de phases est présente sous forme amorphe. A pH 6, de petits carbonates en fuseaux apparaissent dans les voiles amorphes composés majoritairement de Ca-Mg-Cl-O-H (Figure 51). Ils ont pu se créer à partir du calcium peu cristallisé disponible pour former des petits cristaux bien isolés les uns des autres.

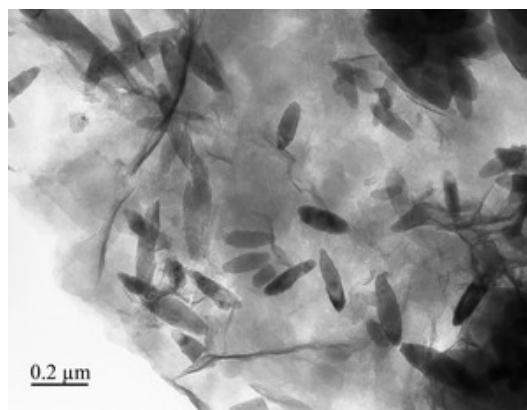


Figure 51 Micrographie MET, SCC à pH 6, carbonates en fuseaux formés dans les phases amorphes de Ca-Mg-Cl-O-H.

Ainsi, la présence de calcium disponible dans les voiles amorphes peut potentiellement favoriser la croissance de carbonates.

4.2.2.2 Nucléation et croissance à partir de Ca libre

La carbonatation de saumures claires (SC) met en évidence la nucléation et la croissance des carbonates en l'absence de minéraux calciques préexistants.

4.2.2.2.1 Nucléation et croissance de la calcite

A partir de pH 9,5 jusqu'à pH 6, de petites calcites apparaissent de façon isolées dans la saumure en voie de carbonatation. En équilibre dans la solution, le Ca^{2+} libre peut être un point de départ de la nucléation lorsqu'il est en interaction avec du CO_3^{2-} dissous dans la saumure. Cela expliquerait en partie la formation des grains infra-micrométriques mesurés en granulométrie laser.

Il y a ensuite croissance des carbonates fraîchement précipités pour former de petites calcites en fuseau ou en forme de scalénoèdre. La Figure 52a montre une croissance du cristal à l'extrémité du fuseau à pH 6,2, la pointe rhomboédrique se dessine assez clairement. En second plan, un deuxième fuseau s'est formé sur une face du premier cristal.

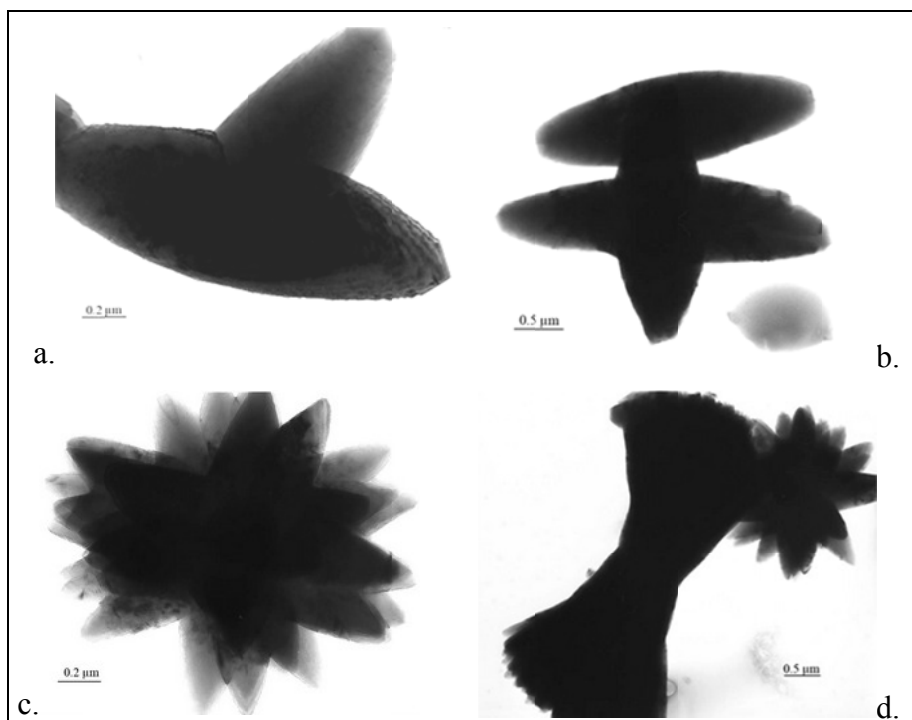


Figure 52 Micrographie MET, SCC pH 6,2 (a) calcite isolée à une ramification (b) calcite à deux ramifications (c) ramifications en forme de fleur ou (d) de bouquet.

La ramification des carbonates au niveau des faces est un mode de cristallisation et de croissance des grains qui entraîne la formation de calcites en forme de fleur, d'avion ou encore en bouquet (Figure 52b, c et d). L'analyse de ces grains de carbonates par spectroscopie Raman avec polarisation pourrait permettre de mettre en évidence les différents axes de croissance des grains de carbonates fortement ramifiés. En l'absence d'autres bases de croissance, ces structures sont récurrentes dans la carbonatation des saumures claires et semblent se développer au cours de la carbonatation.

4.2.2.2.2 Nucléation et croissance de l'aragonite

Dans le pilote DECALCO, les carbonates précipitent également sous forme d'aragonite (CaCO_3). Présente sous forme de baguettes de plus d'un micromètre (Figure 53a), ce polymorphe de CaCO_3 ne précipite visiblement pas à la surface d'autres minéraux calciques mais uniquement par nucléation.

Les micrographies MET (Figure 53b et c) confirment la présence d'aragonite par analyse EDS et par diffraction électronique. Elles montrent également une croissance des baguettes dans la longueur. Plus la carbonatation sera avancée, plus la longueur des baguettes aura tendance à augmenter. Contrairement aux fuseaux de calcites, les baguettes d'aragonite ont peu tendance à se ramifier.

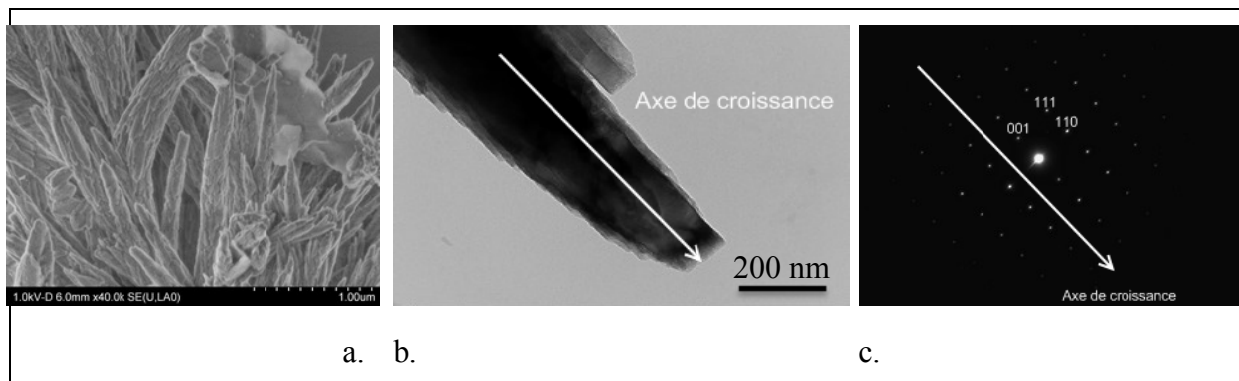


Figure 53 Micrographie MEB (a) Baguettes d'aragonite, (b) micrographie MET de l'extrémité d'une particule d'aragonite et (c) cliché de diffraction électronique associé $ZA=[1-10]$ axe de croissance 001 le long de la baguette.

Ce deuxième polymorphe de CaCO_3 est donc facilement reconnaissable par sa morphologie et est précipité par nucléation au cours de la carbonatation dans le pilote DECALCO.

4.2.2.3 Croissance par agrégation

La croissance par agrégation peut également être envisagée dans le cas de la carbonatation des saumures. Les nombreux agglomérats de carbonates (Figure 54) peuvent, si les conditions sont favorables, s'agréger et se réorganiser pour former des cristaux de taille plus importante. Ce mode de croissance n'a pas encore été démontré dans cette étude.

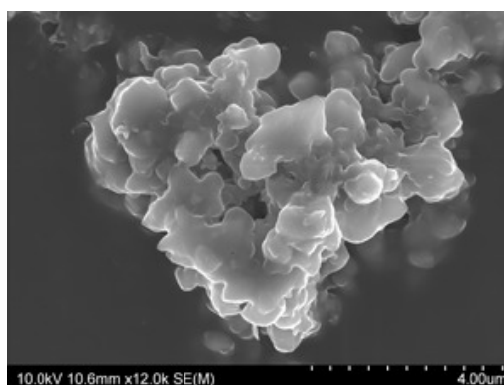


Figure 54 Micrographie MEB d'un agglomérat d'environ 6 μm composé de carbonates ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) dans une SR carbonatée à pH 7.

Différentes familles de carbonates coexistent dans les saumures résiduelles et le produit DECALCO. Les carbonates sont hérités du procédé Solvay ou sont précipités lors de la carbonatation à partir d'espèces préexistantes (portlandite, gypse, silicates, voiles amorphes ou carbonates issus du procédé Solvay) ou sont issus de la nucléation de calcium libre et de la croissance de petits grains (ramification, agrégation). La calcite est observée dans tous les échantillons et l'aragonite uniquement dans les échantillons DECALCO.

4.3 Conclusion sur l'évolution des phases et la caractérisation des saumures

A partir de saumures résiduelles, l'utilisation simultanée de la diffraction aux rayons X et des spectroscopies infra-rouge et Raman a permis de décrire la complexité du système et de mettre en évidence des transformations au cours de la déshydratation des SR. Pour cela, il a été nécessaire de réaliser une étude préliminaire sur mélange connu afin de **déterminer la signature Raman de la phase CaClOH qui n'existait pas dans la littérature**. Les différents produits ont été caractérisés et les interactions OH-Cl ont été mises en évidence. Ce chapitre a mis en évidence des caractéristiques liées à la nature des saumures, la complexité minéralogique, les différents types d'hydroxydes ainsi que la sensibilité des phases à l'état d'hydratation du produit.

Le produit DECALCO est étudié principalement dans la perspective de pouvoir valoriser les carbonates. Les différentes familles de carbonates et leurs modes de croissance ont donc été décrits afin de mieux appréhender la complexité de composition et de réactivité qui donne au produit DECALCO ses propriétés. La carbonatation a lieu principalement à la surface de la portlandite, des phases amorphes, des carbonates préexistants et dans une moindre mesure à la surface des silicates calciques. La nucléation puis croissance des grains de carbonates infra-micrométriques est à l'origine des calcites en fuseaux ainsi que des baguettes d'aragonite.

Les éléments acquis dans ce chapitre vont permettre de comprendre les résultats obtenus dans les chapitres suivants, et en particulier dans le chapitre 5, avec l'étude du mode de carbonatation des SR qui permettra de contrôler la nature des carbonates DECALCO.

5 LES PARAMETRES INFLUENCANT LA CARBONATATION

Devant la complexité chimique des saumures et la diversité des moyens mis en œuvre pour la carbonatation (batch, colonne...), une étude est menée afin d'isoler les principaux paramètres déterminant la carbonatation. Les tests en batch sont réalisés au laboratoire sur des saumures réelles. La réalisation de saumures artificielles de composition connue a été précédemment envisagée mais rapidement abandonnée devant la difficulté à reproduire la complexité minéralogique des saumures réelles. Les paramètres physiques et chimiques sont testés dans la gamme de valeurs envisageables dans les futures applications du pilote DECALCO.

L'influence de l'alcalinité et de la concentration en chlorures est abordée car intrinsèquement liée à la carbonatation de saumures. La disponibilité des ions au cours de la carbonatation permettra de définir les autres éléments chimiques qui doivent être considérés. Les conditions de carbonatation peuvent également être déterminantes dans le développement de ce procédé. Le temps de stabilisation du pH de la saumure dans le réacteur de carbonatation, la composition des gaz entrants et la température seront étudiés. Le débit de gaz entrant est asservi à la valeur de pH de la saumure, il ne sera pas traité car, en l'absence d'analyseur de gaz à la sortie du réacteur, il est difficile d'avoir des données exploitables. L'efficacité de carbonatation est liée à la capacité de la saumure à précipiter des carbonates. Enfin, le changement d'échelle sera abordé avec le passage entre le réacteur de laboratoire et le pilote. Enfin, le temps de carbonatation sera pris en compte lors de la comparaison entre carbonatation accélérée en colonne et maturation lente de saumures dans des digues.

5.1 Étude des paramètres chimiques de carbonatation

5.1.1 Enrichissement ionique de la saumure au cours de la carbonatation

Le suivi de l'enrichissement ionique au cours de la carbonatation a été précédemment étudié entre pH 11 et pH 6 (Filippova et al., 2013). La carbonatation est optimale à pH 7-7,5, un pH plus bas entraînerait la libération de métaux et un risque de décarbonatation. L'évolution ionique des saumures est donc étudiée sur cet intervalle (Tableau 8). Les éléments majeurs (Na, Ca, Cl) sont globalement stables dans la fraction liquide. Le chlorure joue un rôle via la force ionique mais n'intervient pas directement dans les réactions de carbonatation, sa concentration reste donc constante au cours du processus.

Le sodium est présent en moindre quantité, il n'intervient pas directement dans les réactions de carbonatation. Majoritairement présent dans la phase liquide, les analyses EDS par MET ont montré qu'il pouvait composer jusqu'à 1,5 % de certaines phases amorphes observées. Le calcium est l'ion majeur de la réaction de carbonatation. Sa concentration constante au cours de la carbonatation est liée à l'équilibre chimique solide-liquide. Présent en grandes quantités dans les solides (hydroxydes, silicates, phases amorphes...), le calcium est libéré pour être consommé par la carbonatation.

Tableau 8 Analyse chimique des principaux éléments dans la phase liquide au cours de la carbonatation de saumures avec stabilisation du pH. En gris foncé, les éléments qui augmentent dans la phase soluble, en gris clair, ceux qui diminuent puis augmentent et en blanc ceux qui sont constants ou qui diminuent dans la phase liquide.

	pH	10,34	9,5	8	7,2	incertitude
g/kg	Na	18,7	19,5	19,7	19,9	0,005
	Ca	36,1	36,7	35,5	33,6	0,002
	Cl	88	91,7	89,5	91,8	2
mg/kg	K	1580	1340	1390	1130	0,5
	Al	0,420	0,80	1,120	< 0,03	0,2
	Mg	1,40	0,37	6,8	64	0,01
	Sr	29	25	29	27	0,3
	Ba	0,74	0,69	0,82	0,78	0,01
	Cd	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,0015	0,02
	Co	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,01
	Cr	0,045	0,023	0,049	0,065	0,01
	Cu	0,003	0,002	0,003	0,002	0,01
	Mn	0,008	0,002	0,0085	0,062	0,01
	Mo	0,069	0,066	0,063	0,071	0,01
	Ni	0,0050	0,004	0,003	0,011	0,01
	Pb	0,029	0,008	< 0,0005	0,001	0,001
	As	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,3
	Si	1,50	0,70	2,30	10,60	0,2
	V	< 0,01	< 0,01	0,002	0,015	0,03
	Zn	0,036	0,005	0,003	0,012	0,02

Dans les phases mineures, certains éléments sont moins solubles ou remobilisés dans de nouvelles phases au cours de la carbonatation (K, Al), d'autres sont constants ou incertains car présents en concentration trop faible (Sr, Ba, Co, Cu, As, Pb). A partir de pH 7, il est possible d'observer le début de la solubilisation des métaux lourds (Cd, Cr, Mn, Ni, Pb, V, Zn) (Filippova et al., 2013). Seuls deux éléments sont massivement libérés dans la phase liquide au cours de la carbonatation, le magnésium et la silice. La libération de magnésium est liée à la solubilisation de la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) à partir de pH 8. Cet ion augmente dans des proportions non négligeables et doit être étudié car il entre en compétition avec le calcium à cause de ses propriétés électriques et de sa dimension ionique proches.

La silice peut provenir du quartz (SiO_2) présent dans le calcaire, des argiles ou des silicates. La mulite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a été observée dans les études antérieures (Fillipov et al., 2007), il est donc possible d'associer partiellement la silice aux aluminosilicates. Le diagramme de stabilité du silicium n'est pas connu dans ce système.

5.1.2 Influence de l'alcalinité initiale des saumures résiduelles

5.1.2.1 Étude de l'évolution du pH de la saumure en fonction du titre alcalin

La réaction des OH avec le CO_2 permet la solubilisation de celui-ci en CO_3^{2-} qui se combinera ensuite avec le calcium disponible. L'alcalinité a donc un rôle central sur la « carbonatabilité » de la saumure. L'alcalinité, mesurée via le titre alcalin TA, indique la capacité à absorber les protons, elle est en partie influencée par le pH initial de la suspension. L'alcalinité varie considérablement dans les saumures résiduelles (SR) de 0,4 à 10 g d'OH par litre à cause des variations de fonctionnement de la soudeuse (calcination incomplète, chaux excédentaire...).

Des SR ont été prélevées trois jours différents et leur carbonatation a été réalisée dans les mêmes conditions (55°C, avec 250 L/h de gaz à 20 % de CO_2). Les titres alcalins initiaux sont respectivement de 1,2, 1,9 et 9,8 $\text{g}_{\text{OH}}/\text{L}$. Le pH initial se situe entre 10,4 et 10,7. L'évolution du pH est présentée sur la Figure 55.

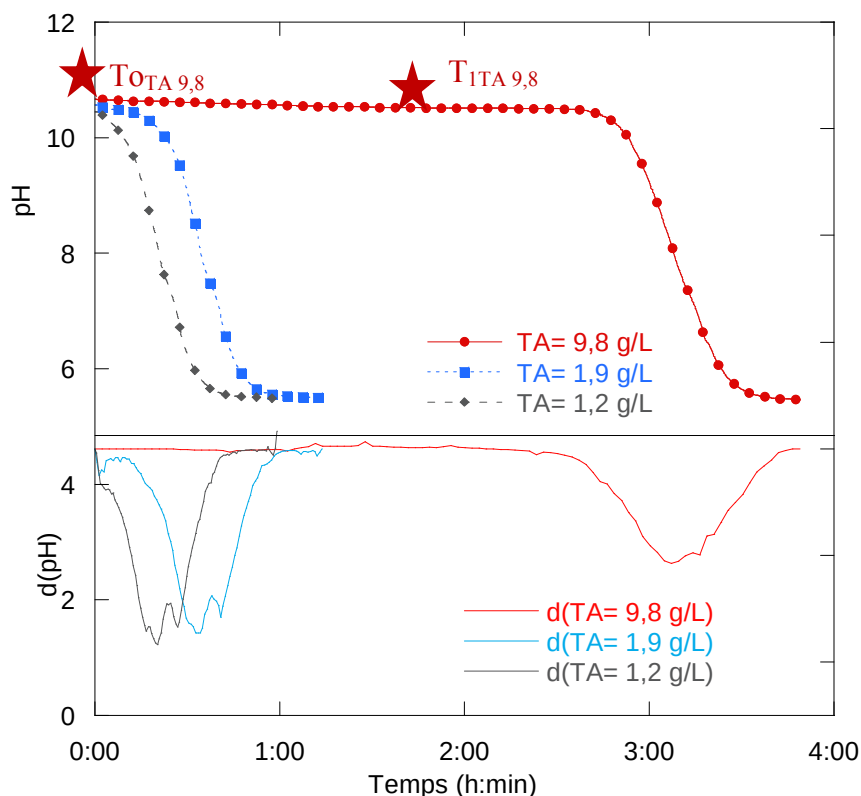


Figure 55 Évolution du pH et de sa dérivée (dpH) en fonction du temps de carbonatation (55 °C, 20 %, 250 L/h) avec un TA de 1,2, 1,9 et 9,8 g/L. Les étoiles rouges correspondent à des points de prélèvement à T_0 et T_1 .

Les TA élevés favorisent la stabilisation du pH au-dessus de 10. Le titre alcalin indique l'alcalinité liée à la présence de portlandite qui est la phase carbonatable majoritaire, la brucite n'étant pas prise en compte dans la mesure du TA. La dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à pH élevé favorise la solubilisation de CO_2 sous forme CO_3^{2-} et donc la carbonatation. Cet équilibre entre dissolution de la portlandite et carbonatation est à l'origine du plateau de pH initial dans les SRC. Plus le TA est élevé, plus il y a de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ disponible pour la carbonatation. Cet équilibre entraîne la stabilisation du pH jusqu'à épuisement du $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La chute de pH qui suit est liée à la diminution des groupes facilement disponibles. La chute de pH a une pente identique pour un TA de 1,2 et 1,9 g/L. Celle-ci est réduite pour un TA = 9,8 g/L à cause de la dissolution progressive et lente des grosses particules de chaux présentes dans les SR. La présence d'une grande quantité de chaux a donc une influence sur la durée du plateau initial de pH mais également sur la cinétique liée à la chute de pH.

5.1.2.2 Evolution des carbonates en fonction du TA

La Figure 56 présente l'évolution de la concentration des carbonates au cours de la carbonatation pour des saumures à différents TA. La majorité de la carbonatation a lieu entre pH initial et pH 9,5 pour les TA plus élevés. Dans les SRC étudiées, l'efficacité de la carbonatation est liée à la quantité de portlandite présente dans la SR. En fin de carbonatation, une saumure avec un TA initial de 9,8 g/L atteindra 700 g/kg de CaCO_3 dans la fraction solide contre seulement 500 mg/kg dans une saumure avec un TA inférieur à 2 g/L.

L'étude de saumures à TA faible (1,2 g/L) ne montre pas cette phase de carbonatation rapide, la réaction est beaucoup plus lente avec un gain de 100 g/kg entre pH 9,5 et pH 6,5. Cette étape de carbonatation ralentie est observable pour toutes les saumures SRC indépendamment de leur TA en dessous de pH 9,5. La pente est comparable entre les différents échantillons étudiés, la phénoménologie de carbonatation est donc comparable pour les 3 échantillons. Le TA influence peu la phase ralentie de carbonatation probablement liée à la dissolution lente des gros grains de chaux (transformation lente $\text{CaO}-\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Ca}^{2+}$) et des autres phases carbonatables telles que $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et CSH.

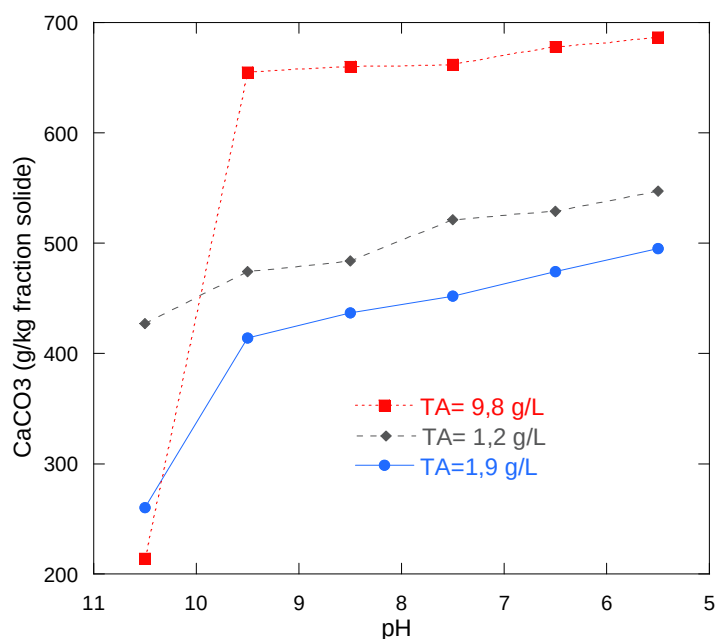


Figure 56 Evolution de la concentration en CaCO_3 en fonction du pH de carbonatation (55 °C, 20 %, 250 L/h) avec un TA de 1,2, 1,9 et 9,8 g/L.

5.1.2.3 Evolution minéralogique en fonction du TA

La spectroscopie DRIFT sur les échantillons de début de carbonatation permet de confirmer certaines hypothèses pour la saumure la plus alcaline (Figure 57, TA = 9,8 g/L).

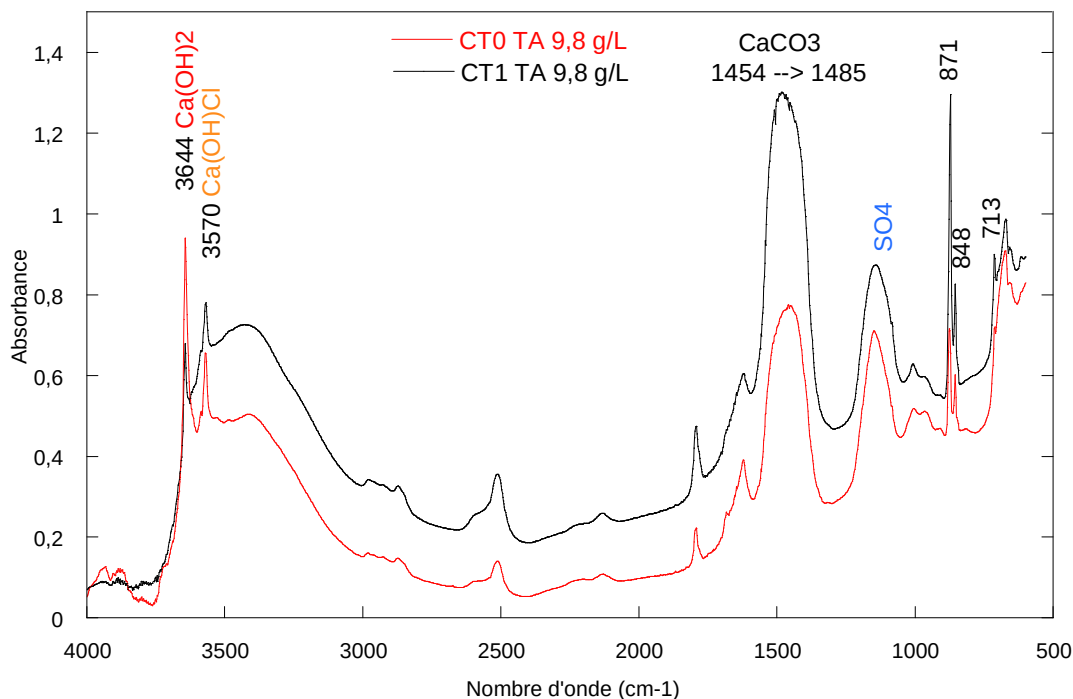


Figure 57 Spectres DRIFT des échantillons SRC de début de carbonatation d'une saumure très alcaline en conditions standard. Les deux spectres correspondent aux échantillons prélevés à T₀ et T₁ de la SR avec un TA = 9,8 g/L.

L'échantillon de SRC noté CT₀ est prélevé en début de carbonatation et l'échantillon CT₁ est prélevé à la fin de la première étape de carbonatation rapide à pH stable comme indiqué dans la Figure 55. En début de carbonatation, la chaux (3644 cm⁻¹) et le CaClOH (3570 cm⁻¹) sont partiellement transformés en carbonates. À la fin du plateau de pH (échantillon CT₁), il reste donc encore de la chaux, surement des gros grains peu solubles. Le pic majeur de la vibration de groupement carbonate est situé entre 1400 et 1500 cm⁻¹. Pendant les deux premières heures de carbonatation, ce pic se décale de 1454 à 1485 cm⁻¹ à cause de la finesse des particules précipitées (Wu et al., 2007). L'aragonite ne peut pas être à l'origine de ce décalage car elle n'est pas détectée dans cet essai batch. Dans le cas présent, les carbonates sont précipités sous forme de calcite (pics secondaires à 871, 848 et 713 cm⁻¹).

5.1.3 Rôle du magnésium sur la croissance des carbonates

Le but de cette étude est de comprendre le rôle d'une faible concentration de Mg sur la nature, la morphologie et la surface des carbonates pendant la carbonatation des SR. L'objectif final est d'établir une relation entre la faible concentration en Mg dans les SR et les propriétés des phases carbonatées. Ce point est particulièrement détaillé car certains effluents des soudières Solvay contiennent une concentration non négligeable de Mg et sont parfois rejetés avec les SR. Il est donc nécessaire de pouvoir envisager l'impact de ces effluents sur la robustesse du procédé DECALCO et de pouvoir l'adapter à tous les effluents à traiter.

La disponibilité en Ca et en Mg (Loste et al., 2003) semble être un des facteurs significatifs influençant la carbonatation avec le pH, la température et la pression partielle en CO_2 (Han et al., 2005). La compétition entre les ions présents dans la solution peut influencer la nature des carbonates précipités, une forte concentration en Ca^{2+} favorise la formation de calcite (Chen et al., 1997). Contrairement aux ions Ca^{2+} , les ions Mg^{2+} stabilisent les phases amorphes, instables et hydratées (Loste et al., 2003, Brecevic et al., 2007), ils diminuent donc la quantité de carbonates bien cristallisés. L'incorporation de Mg est également un inhibiteur de croissance des carbonates et semble changer leur morphologie, d'une forme rhomboédrique à une forme en fuseau (Folk, 1974, Lahann, 1978, Loste et al., 2003).

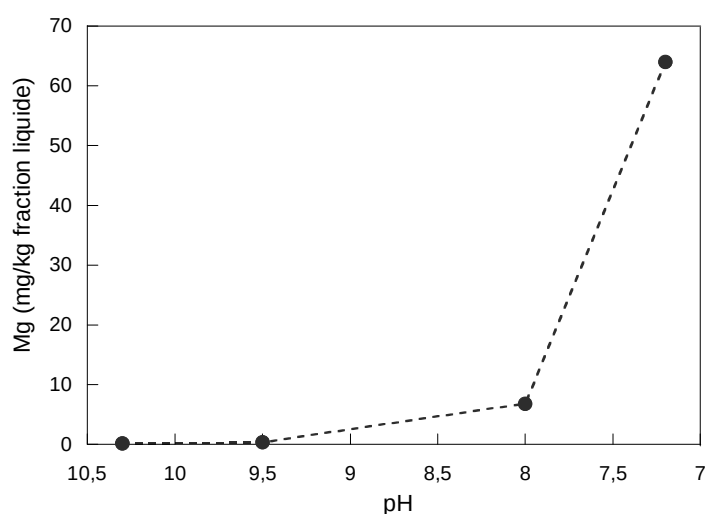


Figure 58 Évolution de la concentration de magnésium dans la fraction liquide de saumures résiduelles au cours de la carbonatation par barbotage (15% CO_2 - 85% air, débit total: 67 L/h)

L'influence de Mg est bien connue dans l'eau de mer et dans les saumures ayant un ratio Ca:Mg inférieur à 1:1. Dans le cas des SR, le ratio Ca:Mg est généralement supérieur ou équivalent à 3000:1 dans la fraction liquide. Au cours de la carbonatation, le ratio Ca:Mg varie en fonction du pH (Figure 58) et peut atteindre 200:1 dans la phase liquide lorsque la carbonatation est poussée jusqu'à pH 6,5.

5.1.3.1 Observation du rôle de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur la chute de pH lors d'une carbonatation de SR en continu

La Figure 59 présente l'évolution du pH lors de la carbonatation d'une saumure avec et sans ajout de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Le début de carbonatation (plateau de pH) est similaire pour une saumure avec plus ou moins de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La pente de la première chute de pH est également identique. A partir de pH 7,5, la chute de pH est tamponnée dans le cas de la saumure avec la solubilisation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ alors que le pH chute jusqu'à pH 5,5 pour l'échantillon témoin sans Mg.

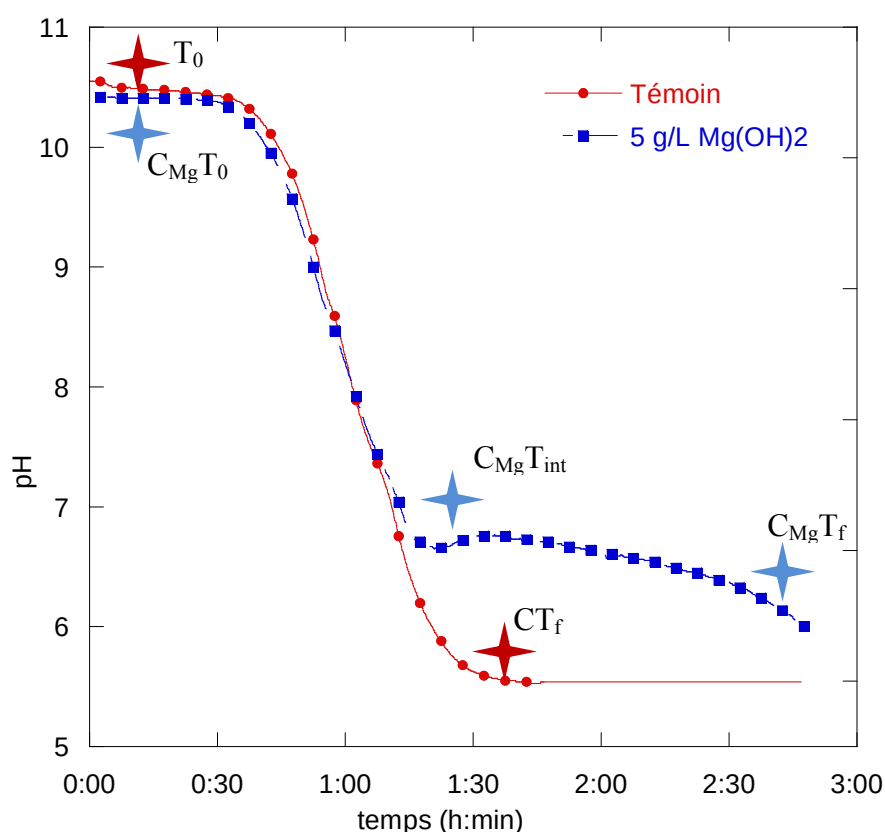


Figure 59 Influence de l'ajout de 5 g/L de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur le temps de carbonatation d'une SRC. Les étoiles correspondent aux points de prélèvement des différents échantillons.

Après presque 3h de carbonatation, la réaction n'est pas encore terminée avec l'ajout de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La vitesse de carbonatation est nettement ralentie dans les pH bas même si l'alcalinité de départ est la même ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ est plus soluble que $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

D'un point de vue minéralogique, la diffraction permet de quantifier la proportion de chaque phase cristallisée dans les échantillons SRC avec une précision d'environ 5 % (Tableau 9). Il apparaît que dans des saumures classiques, la portlandite est cristallisée initialement et il y a formation d'environ 10 % de calcite et de 2-3 % d'aragonite au cours de la carbonatation. Le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans cette saumure correspond à 18 % des phases cristallisées avant réaction. La carbonatation durant presque 3 heures, dans ce cas, forme 6 % de calcite et 16 % d'aragonite. Il y a donc influence de cet hydroxyde sur la nature des minéraux formés. Un échantillon intermédiaire a été prélevé ($\text{C}_{\text{Mg}}\text{T}_{\text{int}}$) à pH 6,7 après 1h30 de carbonatation.

Tableau 9 Quantification par DRX de la concentration massique (%) des échantillons SRC prélevés au cours de la carbonatation de saumure avec et sans ajout de magnésium (5 g/L de $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

%	calcite	aragonite	gypse	brucite	portlandite	autre
CT_0	52	1	43	0	3	2
CT_f	60	3	37	0	0	0
$\text{C}_{\text{Mg}}\text{T}_0$	50	0	31	18	1	1
$\text{C}_{\text{Mg}}\text{T}_{\text{int}}$	52	2	33	13	0	0
$\text{C}_{\text{Mg}}\text{T}_f$	55	17	28	0	0	0

La quantification révèle que la majorité de l'aragonite a été formée en deuxième partie de carbonatation et que la calcite a peu évolué. Le Mg semble donc avoir un effet inhibiteur sur la carbonatation du calcium. Aucune raie attribuable à des carbonates magnésiens n'est présente sur les diffractogrammes (Figure 60). Au cours de la mesure DRX, l'échantillon sèche sous le faisceau ce qui peut entraîner la précipitation de sel, d'où la présence de halite sur la Figure 60. Les spectres DRIFT des échantillons avec et sans ajout de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ confirment les résultats de DRX.

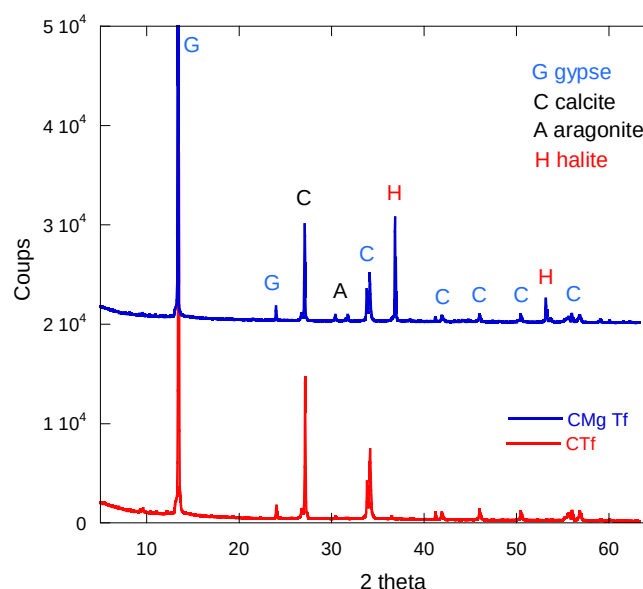


Figure 60 Diffractogrammes des échantillons carbonatés sans et avec ajout de 5 g/L de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivement CT_f et $\text{C}_{\text{Mg}}\text{T}_f$.

Afin de mieux comprendre les effets de Mg sur la carbonatation des saumures, il a été choisi de simplifier le système et d'injecter dans la saumure une forme de Mg soluble. La fraction liquide des SR, dite saumure claire (SC), est utilisée avec ajout de magnésium sous forme de sel ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Figure 61).

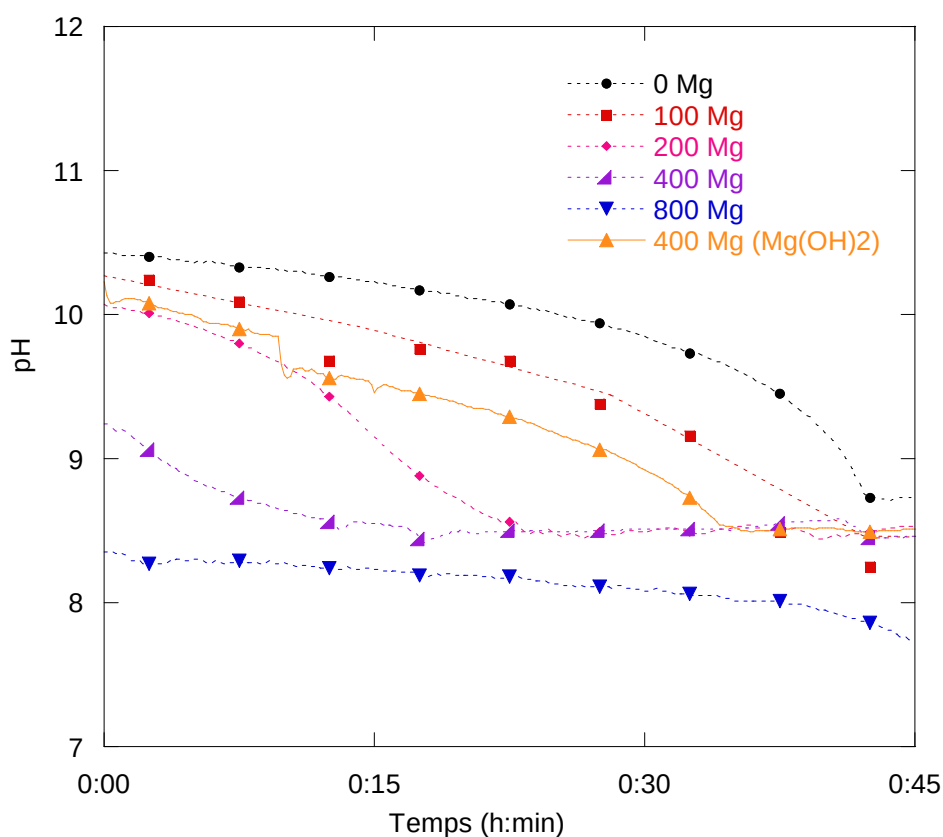


Figure 61 Evolution du pH en début de carbonatation d'une SC en fonction de la concentration en Mg ajouté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0, 100, 200, 400, 800 mg/kg de Mg et Mg(OH)_2 : 400 mg/kg de Mg).

L'ajout de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une SC entraîne des modifications dans l'évolution du pH dès le début de la réaction. En effet, MgCl_2 étant soluble, le Mg va se recombinaison avec les OH présents dans la suspension. Plus il y a de MgCl_2 introduit, plus le pH diminue rapidement dans les premières minutes. Afin de différencier l'effet des chlorures et de la disponibilité du magnésium, l'ajout de MgCl_2 est comparé à un ajout de Mg(OH)_2 pour une quantité de Mg équivalente. A 400 mg/kg de Mg ajouté sous les deux formes, la forme initiale de la courbe est radicalement différente, ce qui prouve que la première partie de la chute de pH est liée à la disponibilité des OH et non à la seule présence de Mg. Le rôle de l'ajout de chlorure est traité dans le paragraphe 5.2.4.

5.1.3.2 Méthodologie d'étude

Pour étudier le rôle de Mg sur la carbonatation, les SR ont été filtrées afin d'éliminer la fraction solide ($>10\mu\text{m}$). En effet, la solubilisation partielle de la phase solide au cours de la carbonatation pourrait libérer de nouveaux ions dans les liquides et donc perturber l'équilibre initial connu. Le liquide résultant, dit saumure claire (SC), est ensuite carbonaté par barbotage (15 % CO_2 – 85 % air, débit total: 67 L/h) dans un réacteur de 30 L maintenu à 55 °C. La même expérience a été réalisée avec ajout de différentes concentrations de Mg soluble ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Quatre concentrations de Mg ont été étudiées : 0, 25, 100 et 200 (mg de Mg par kg de saumure). La concentration en Mg peut atteindre 120 mg/kg dans la phase liquide des SR non filtrées, les valeurs de magnésium étudiées dans cet essai ont été choisies pour encadrer cette teneur. Pendant la carbonatation de SC, le pH chute de 10,3 à 5,7. Il est mesuré en continu pendant les expériences et utilisé pour contrôler l'avancement de la carbonatation. L'échantillonnage se fait à trois valeurs de pH stable : 9,5, 8 et 7,2. Les échantillons sont ensuite filtrés dans un système de filtration sous air comprimé (Teflon Millipore, 2 bar, $0,45\mu\text{m}$). Les liquides sont acidifiés pour les analyses chimiques, les solides sont congelés puis lyophilisés afin d'éliminer l'eau.

5.1.3.3 Résultats sur la carbonatation de saumures claires avec ajout de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

5.1.3.3.1 Rôle de Mg sur la vitesse de carbonatation

La composition chimique de la fraction solide montre une évolution significative de la teneur en carbonates en fonction de la concentration en Mg. La concentration initiale en CO_3^{2-} à pH 10,3 est proche de 0 dans SC. Sans ajout de Mg, la concentration en CO_3 atteint 380 mg/kg et n'évolue plus jusqu'à la fin de l'expérience à pH 7,2 (Figure 62). Cela signifie que la carbonatation a lieu entre le pH initial (10,3) et pH 9,5.

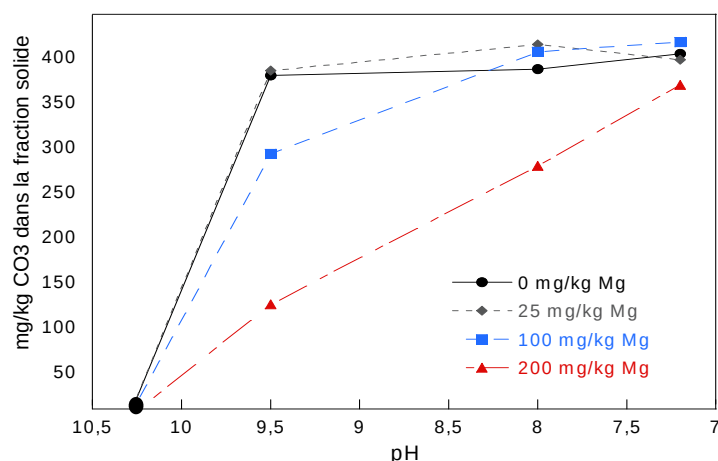


Figure 62 Evolution de la concentration en CO_3 dans la fraction solide pendant la carbonatation de saumures claires (SC) avec ajout de différentes concentrations de Mg.

Quand une petite quantité de Mg est ajoutée (25 mg/kg), le taux de carbonatation n'est pas affecté. Pour des concentrations plus élevées en Mg (200 mg/kg), la concentration en CO_3 augmente de 125 à 350 mg/kg entre pH 10,3 et 7,2. En accord avec la littérature (Folk, 1974, Lahann, 1978, Loste et al., 2003), le Mg adsorbé sur les carbonates inhibe leur croissance et donc ralentit la vitesse de carbonatation.

Des concentrations en Mg de l'ordre de 25 mg/kg n'influencent pas la vitesse de précipitation des carbonates tandis que des quantités légèrement plus importantes (100-200 mg/kg) la diminuent significativement. Comme mentionné dans le paragraphe 5.2.3.1 la concentration en Mg peut atteindre 120 mg/kg dans la phase liquide des SR non filtrées. En fin de carbonatation, la libération de Mg va donc être susceptible d'influencer la vitesse de carbonatation dans les saumures carbonatées réelles (SRC).

Les ratios Ca:Mg ont été calculés dans les fractions solides et liquides. Les analyses chimiques associées de Ca et Mg en phase solide et liquide sont présentées en annexe 3. La Figure 63 présente leurs évolutions au cours de la carbonatation en fonction de la concentration en Mg. À pH alcalin (9,5), le Mg est immédiatement précipité en une phase stable non soluble $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Entre pH 9,5 et 8, Mg est solubilisé et le ratio Ca:Mg chute dans les liquides. Pour les trois premières concentrations (0, 25 et 100 mg/kg de Mg), une stabilisation est observée pour les pH inférieurs à 8 (Figure 63a). Dans ce cas, le taux de solubilisation de Mg semble être comparable à son incorporation dans les carbonates, le ratio Ca:Mg est donc stable. Pour une concentration en Mg supérieure (200 mg/kg), Mg est solubilisé plus rapidement que son incorporation dans les carbonates, d'où la chute du ratio dans les liquides.

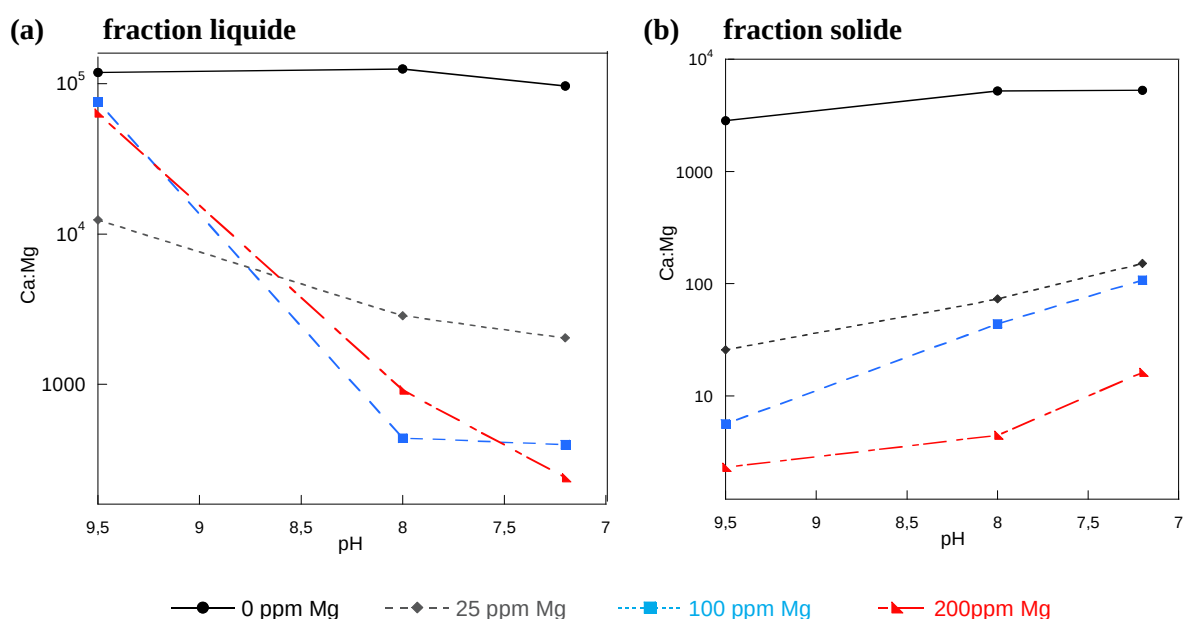


Figure 63 Évolution du ratio Ca:Mg dans la fraction liquide (a) et solide (b) pendant la carbonatation de SC en présence de différentes concentrations de Mg.

La Figure 63b montre que le ratio Ca:Mg augmente au cours de la carbonatation dans la fraction solide. Cela signifie que proportionnellement, les phases porteuses de calcium sont plus facilement carbonatées que celles contenant du magnésium quelle que soit la concentration en magnésium ajouté. En considérant la faible concentration en Mg et la faible vitesse de solubilisation de Mg, ce résultat n'est pas surprenant. Il est possible de noter que la vitesse de dissolution de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est indépendante de la force ionique de la solution (Pokrovsky and Schott, 2004). Pour un pH stabilisé neutre (7,2), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ devrait être complètement solubilisé, le Mg présent dans la phase solide peut donc être attribué exclusivement au Mg incorporé dans les carbonates. Sans ajout de Mg, les carbonates sont composés de moins de 0,1 % massique de Mg.

Entre 25 et 100 mg/kg de Mg ajouté, l'adsorption de Mg par les carbonates est estimée à environ 1 % massique. Ces valeurs sont cohérentes avec un modèle d'adsorption des ions Mg sur le réseau de la calcite dans un stade avancé de la carbonatation (pH 7,2) (Folk, 1974). Dans le cas d'un ajout plus important de Mg dans le système (200 mg/kg), le ratio Ca:Mg est égal à 24 dans la fraction solide pour les pH neutres. Dans ce cas, les ions Mg (5 % massique) peuvent être tous adsorbés à la surface de la calcite ou précipiter dans d'autres phases carbonatées.

5.1.3.3.2 Rôle de Mg sur la nature des carbonates formés

Les spectres infrarouges en réflexion diffuse ont été réalisés sur les solides issus des saumures claires carbonatées (SCC) avec différentes concentrations de Mg. Ils sont globalement similaires à pH 9,5 (Figure 64a). Les pics majeurs 875, 1462 et 713 cm^{-1} correspondent respectivement à ν_2 , ν_3 et ν_4 du groupement CO_3 de la calcite (Chen et al., 1997). Les pics à 2513, 2875 et 2987 cm^{-1} sont attribués aux harmoniques de la calcite. Le gypse est identifié par le doublet 1134-1162 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} correspondant respectivement à $\nu_3(\text{SO}_4)$, et $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$.

Une observation détaillée entre 3600 et 3800 cm^{-1} (Figure 64b) indique un pic à 3698 cm^{-1} attribué à la vibration hydroxyle de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A pH 9,5, ce pic est présent dans les trois séries où Mg a été ajouté. La bande de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ disparaît à pH 8 pour 25 mg/kg de Mg. Lorsque la carbonatation est avancée (pH 7,2), cette bande est uniquement visible pour la concentration de Mg la plus élevée (200 mg/kg). Ainsi, plus la SC est carbonatée, moins la bande de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est visible.

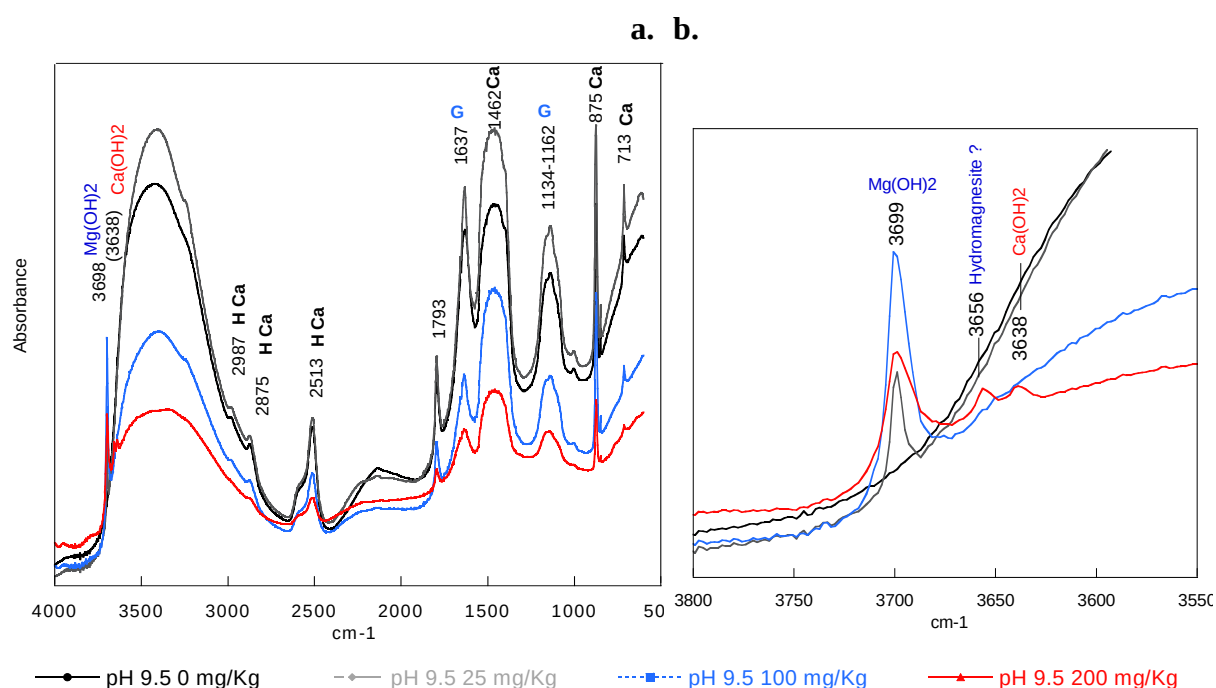


Figure 64 Spectres DRIFT complet de SCC (pH 9,5) avec différentes concentrations en Mg (a) et détaillé entre 3500-3800 cm^{-1} (b). Ca=calcite, H Ca=harmonique calcite, G=gypse

D'autres composantes à 3638 et 3656 cm^{-1} sont observées à pH 9,5 et 200 mg/kg de Mg (Figure 64b). Le premier pic correspondrait à la vibration hydroxyle de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et est visible uniquement dans ces conditions. Un échantillon pur de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Merk) présente un pic en réflexion diffuse à 3645 cm^{-1} , il y a donc 6 cm^{-1} de différence avec l'échantillon étudié. Cette différence est attribuée à la substitution de Ca par Mg dans le réseau de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'autre bande à 3656 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration du groupe hydroxyle d'un carbonate de magnésium hydraté, à l'hydromagnésite $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Farmer, 1974) ou à la vibration OH de la phase MgOHCl (Kashani-Nejad et al., 2004) potentiellement formée au cours de la lyophilisation de l'échantillon.

A pH 7,2, les spectres DRIFT sont proches de ceux étudiés précédemment, excepté quelques différences. L'étude détaillée entre 800 et 950 cm^{-1} (Figure 65) montre trois pics. Les plus importants à 872 et 848 cm^{-1} correspondent à $\nu_2(\text{CO}_3)$ et $\nu_4(\text{CO}_3)$ de la calcite. Une troisième bande est observable à 854 cm^{-1} pour l'échantillon à 200 mg/kg de Mg et peut être attribuée à $\nu_2(\text{CO}_3)$ de l'aragonite ou à un carbonate de magnésium hydraté, la nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Farmer, 1974). L'hypothèse de l'aragonite est privilégiée car une composante à 1082 cm^{-1} caractéristique de cette phase est également présente pour 200 mg/kg de Mg.

Un modèle d'évolution des phases pendant la carbonatation des saumures claires avec des concentrations en magnésium comprises entre 0 et 200 mg/kg de Mg peut être proposé. Les hydroxydes de Ca présents initialement dans la saumure disparaissent à pH 9,5 excepté pour la concentration en Mg la plus élevée. Sans ajout de Mg, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est carbonaté en début de carbonatation entre pH 10,3 et 9,5.

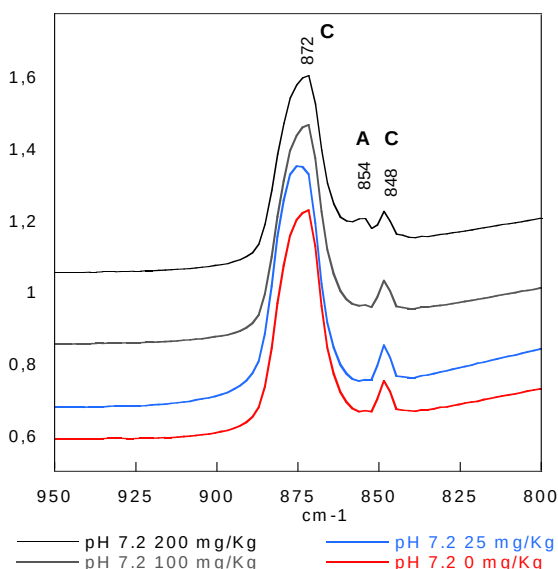


Figure 65 Spectres DRIFT détaillé (800-950 cm^{-1}) de SC carbonatée (pH 7,2) avec différentes concentrations en Mg. A=aragonite, c=calcite.

La présence de Mg change la cinétique de carbonatation car les Mg^{2+} peuvent être adsorbés sur les sites de croissance des carbonates et rentrer en compétition avec Ca^{2+} , ralentissant la croissance de la calcite (Davis et al., 2000 et 2004). Contrairement à $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ semble être solubilisé et carbonaté progressivement de pH 9,5 à 7,2.

Dans les saumures non filtrées, Mg est libéré par les minéraux porteurs de Mg (hydroxydes, amorphes...), sa concentration dans les liquides peut être supérieure à 100 mg/kg pour les pH neutres. La proportion de Mg libéré dans la solution augmente quand le pH diminue.

Pour les pH neutres, Mg est adsorbé à la surface des carbonates de calcium et semble stabiliser les polymorphes moins stables (aragonite), ce qui est confirmé par les spectres DRIFT de la Figure 65 et concordant avec les résultats de Folk (1974).

5.1.3.3.3 Rôle du Mg sur la morphologie et l'état de surface des carbonates

L'influence du magnésium est également visible en mesurant la surface spécifique des échantillons par adsorption d'azote. Quand la concentration de Mg est inférieure ou égale à 100 mg/kg, la surface spécifique est d'environ 3.5 m²/g et la microporosité non détectable (Tableau 10). Quand le Mg augmente jusqu'à 200 mg/Kg, la surface spécifique est multipliée par deux à pH 8 et 7,5 et une microporosité semble apparaître. À pH 9,5 et 200 mg/kg de Mg, la surface spécifique atteint 16 cm²/g. Ces résultats confirment l'existence d'un changement de comportement entre 100 et 200 mg/kg de Mg. En dessous de 200 mg/kg, le Mg ne semble pas changer fondamentalement la nature et la surface des carbonates précipités. Mg est adsorbé à la surface de la calcite sans perturbation significative de la structure de la calcite et de la surface spécifique. À 200 mg/kg, l'augmentation de surface spécifique et l'apparition d'un petit volume de micro-porosité peut potentiellement être associée à la précipitation de très fines particules de CaCO₃ ou à des carbonates hydratés, surtout à pH 9,5.

Tableau 10 Surface spécifique totale (en m²/g) de SC carbonatées à différents pH obtenue par la méthode BET (adsorption d'azote après dégazage à 110°C).

Mg ajouté pH	9,5	8	7,2
0 ppm	4,2	3,4	3,1
100 ppm	5,6	3,4	3,8
200 ppm	16,1	7,2	6,6

Les clichés de microscopie électronique à balayage présentés sur la Figure 66, montrent les conséquences de l'ajout de Mg sur la morphologie des particules de carbonates. Sans ajout de Mg, la taille des particules de calcite peut atteindre 7µm (Figure 66a). Les extrémités sont rhomboédriques et bien définies et de nombreuses ramifications sont observées. En présence de Mg, la taille des particules a tendance à décroître (3-4µm maximum pour 200 mg/kg de Mg) et les extrémités s'arrondissent. Le nombre de ramifications par particules chute significativement. En théorie, ces changements morphologiques peuvent être expliqués par la différence de diamètre entre les ions de Ca et de Mg (Figure 66c).

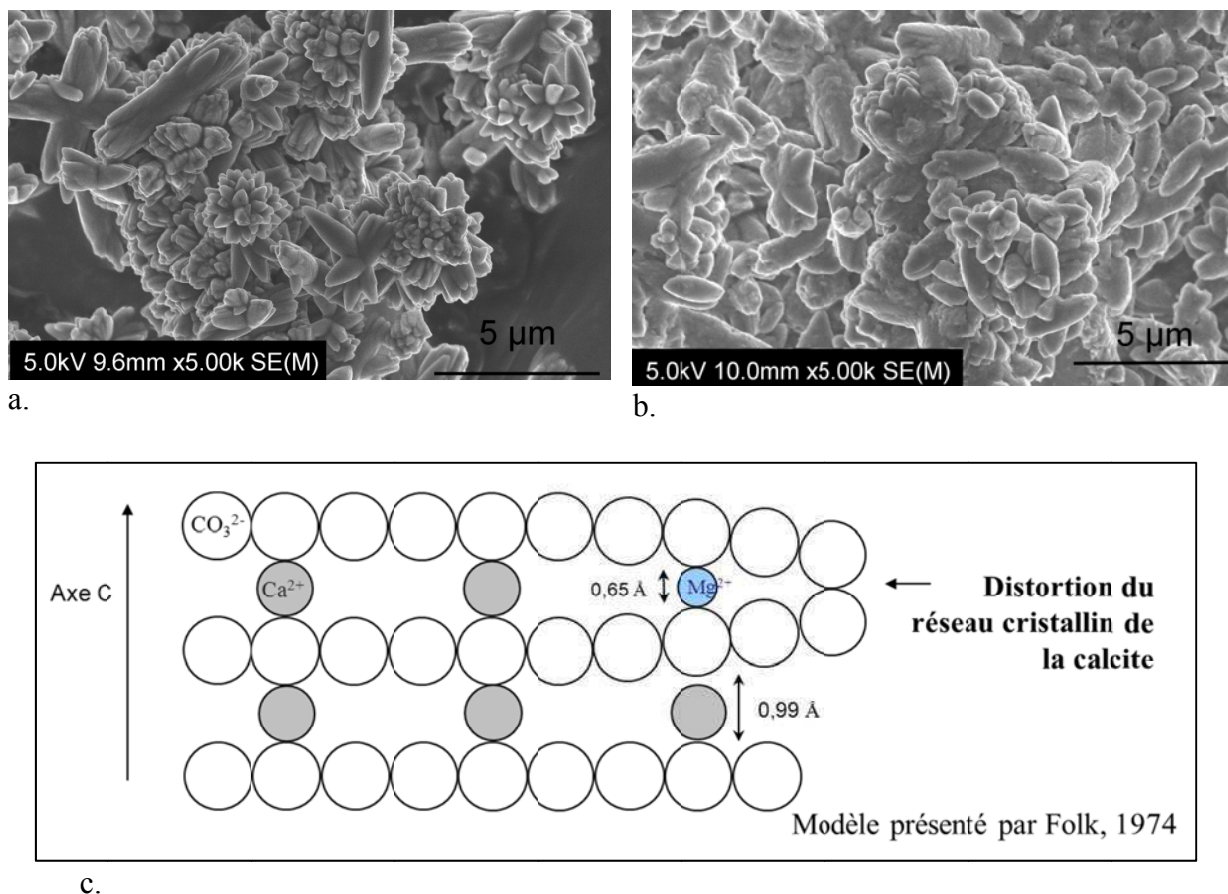


Figure 66 Micrographie MEB de la fraction solide de SC carbonatée à pH 7,2 (a) sans ajout de Mg et (b) avec ajout de 200 mg/kg de Mg et (c) le modèle d'inhibition proposé par Folk (1974).

Les micrographies MEB (Figure 66b) révèlent également la présence de dépôt de phase à la surface des carbonates pour les concentrations les plus élevées en Mg. Cela peut correspondre à la précipitation d'une phase amorphe par un phénomène de dissolution-reprécipitation à l'interface carbonate-liquide et plus tard à l'interface carbonate-gaz pendant la lyophilisation (Loste et al., 2003).

Les analyses particulières en MET-EDS indiquent que Mg se substitue à la surface des carbonates de Ca dans une proportion de 2-3%, ce qui est largement suffisant pour changer la morphologie des calcites. La Figure 67 montre que l'incorporation de Mg est non homogène à la surface des calcites.

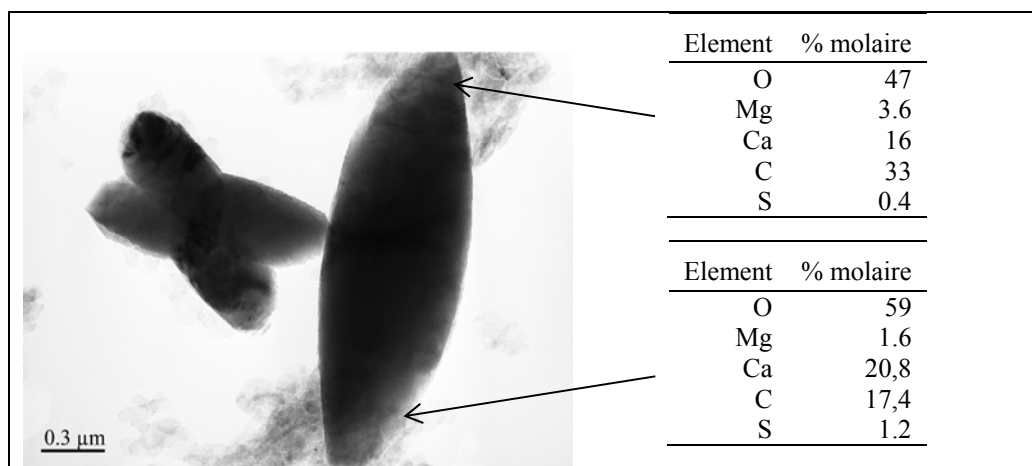


Figure 67 Cliché MET et analyses EDS d'un grain de calcite.

L'incorporation du magnésium sur la surface des calcites en phase de cristallisation-croissance entraîne donc une modification de la structure de surface.

5.1.3.4 Discussion sur l'influence du magnésium sur la carbonatation des saumures

Cette étude montre que dès l'ajout de 100 mg/kg de magnésium dans la saumure, la carbonatation des saumures est perturbée.

- Dans les saumures résiduelles, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est solubilisé pour des pH inférieurs à 9,5 (le point de passage théorique dans l'eau est de 8,69). L'incorporation de Mg dans les particules de portlandite stabilise la phase et donc diminue la disponibilité de calcium à pH alcalin.
- Le magnésium modifie la quantité de carbonates précipités à pH de carbonatation donné et change la morphologie des particules précipitées.
- A 200 mg/kg de Mg, de nouvelles phases telles que les carbonates de Mg hydratés et un polymorphe intermédiaire de CaCO_3 (aragonite) ont été mises en évidence à l'aide de la spectroscopie infrarouge.

Les résultats obtenus révèlent l'importance du rôle de Mg dans le contrôle de la carbonatation pour des saumures à faible ratio Ca:Mg. Cependant, une étude complémentaire avec les forts débits en CO_2 doit être menée afin de confirmer les résultats et d'envisager un meilleur contrôle des phases précipitées.

5.1.4 Influence de la concentration en chlorures sur la carbonatation

La concentration en chlorures dans les SR est très variable au cours temps et dépend aussi de la nature des matières premières et de l'organisation du procédé. L'étude de ce paramètre sur la carbonatation est donc nécessaire dans l'évaluation de la robustesse du procédé de carbonatation.

L'expérimentation est menée pour des valeurs comprises entre 90 et 120 g/l de Cl car elles correspondent aux variations de composition des SR de soudière. Deux séries identiques de trois carbonatations ont été réalisées. La SR a été prélevée, le taux de chlorure et le titre alcalin (TA) ont été mesurés. La SR prélevée est ensuite séparée en 3 lots. Le taux de chlorure est réajusté dans chaque lot pour obtenir des concentrations en chlorures de 90, 100 et 115 g/l de Cl. Le chlorure est ajusté avec un mélange 1/3 NaCl - 2/3 CaCl₂.

Les carbonatations sont réalisées en condition standard, à 55°C avec injection de 250 L/h de gaz composé de 20 % CO₂-80 % air. La première série présente un TA de 2,5 et la deuxième série un TA de 1,9 g/L.

La Figure 68 présente le suivi du pH au cours de la carbonatation pour les différentes concentrations en chlorures. Les dérivées permettent de mettre en évidence les ralentissements de chute de pH. La première étape de carbonatation semble peu perturbée par l'ajout de chlorures, le plateau au-dessus de pH 10 est inchangé. Le pH final de la carbonatation est également identique et indépendant de la concentration en chlorures (pH 5,5).

Seules les étapes intermédiaires de la carbonatation sont affectées par l'ajout de chlorures. Le pH de rupture de pente est de 7,2 pour toutes les concentrations de Cl. Avec 91 g/L, 50 minutes suffisent à atteindre le pH de 7,2 alors qu'il faut 70 minutes pour atteindre ce même pH à 118 g/L de chlorures. Les valeurs caractéristiques du système sont donc invariantes. Seule la cinétique de réaction est ralentie en présence d'une plus grande quantité de chlorures.

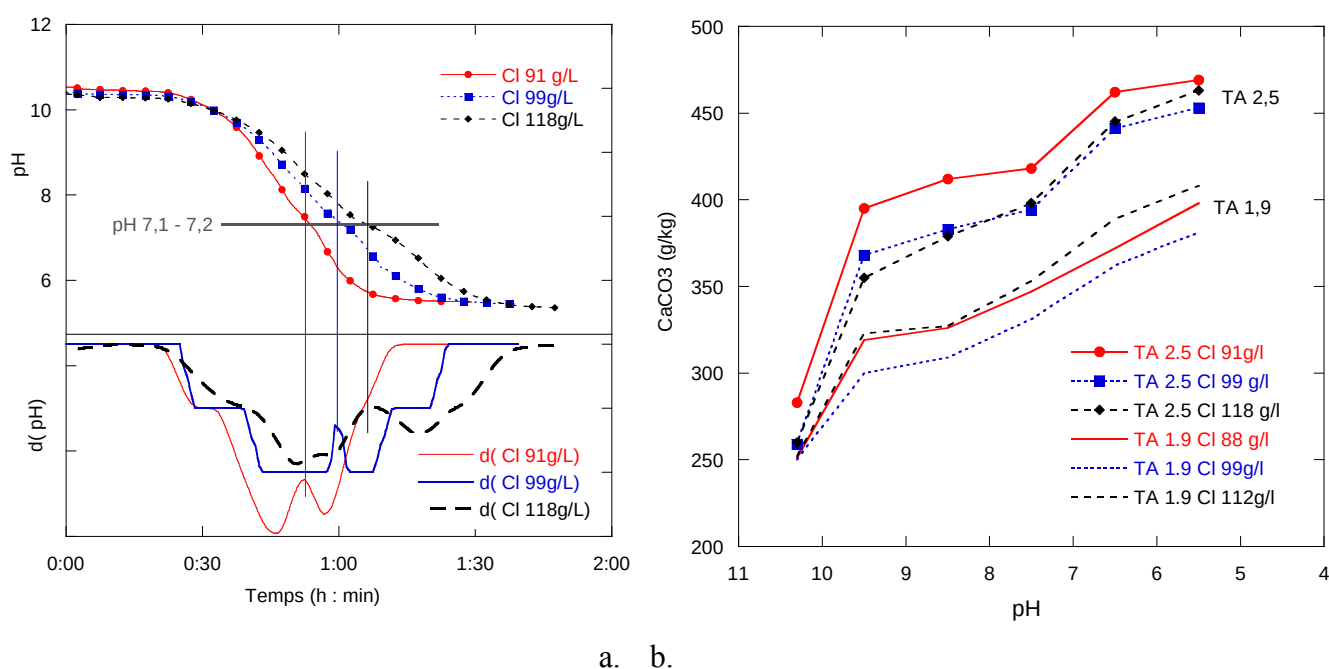


Figure 68 (a) Influence de la concentration en chlorures (1/3 NaCl, 2/3 CaCl₂) sur la chute de pH et (b) l'évolution de la concentration en carbonates au cours de la carbonatation (TA 2,9, 55 °C, 20 %, 250 L/h). Les résultats de deux séries sont présentés (TA 2,5 et TA 1,9 g/L).

Si le pH chute plus doucement, cela signifie que les groupements hydroxyles sont plus facilement solubilisés garantissant un pH élevé ou que le CO₂ réagit moins rapidement. L'efficacité de la carbonatation est donc mesurée pour les deux séries. Elle est déterminée par la concentration en carbonates (CaCO₃) pour un pH donné.

La Figure 68b montre l'évolution de la concentration en CaCO₃ pour les deux séries de carbonatation avec ajout de chlorures. L'augmentation de la concentration en CaCO₃ est plus importante pour un TA de 2,5 que pour un TA de 1,9, ce qui coïncide avec les observations du paragraphe 5.1.2. Par contre, il ne semble pas y avoir d'influence nette des chlorures sur la teneur en CaCO₃ et donc sur l'efficacité de la carbonatation.

Les chlorures ont donc tendance à simplement ralentir la vitesse de carbonatation sans influencer le résultat final de la carbonatation (pH final). Cependant, une augmentation de 30 minutes du temps de stabilisation de pH est constatée pour les concentrations en chlorures de 118 g/L par rapport à la SR avec 91 g/L. L'interaction des hydroxydes avec les chlorures peut potentiellement être à l'origine de cette observation.

Afin de mieux comprendre la phénoménologie de carbonatation avec ajout de chlorure, une analyse plus fine est nécessaire. Les concentrations des éléments Ca, Mg, Si et Ba analysées sont présentées sur la Figure 69 pour la fraction solide et sur la Figure 70 pour la fraction liquide. Les concentrations des autres éléments analysés sont soit stables (Na, K), soit trop faibles pour être toujours détectables (Sn, Cd, Pb, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Fe, As, Sb).

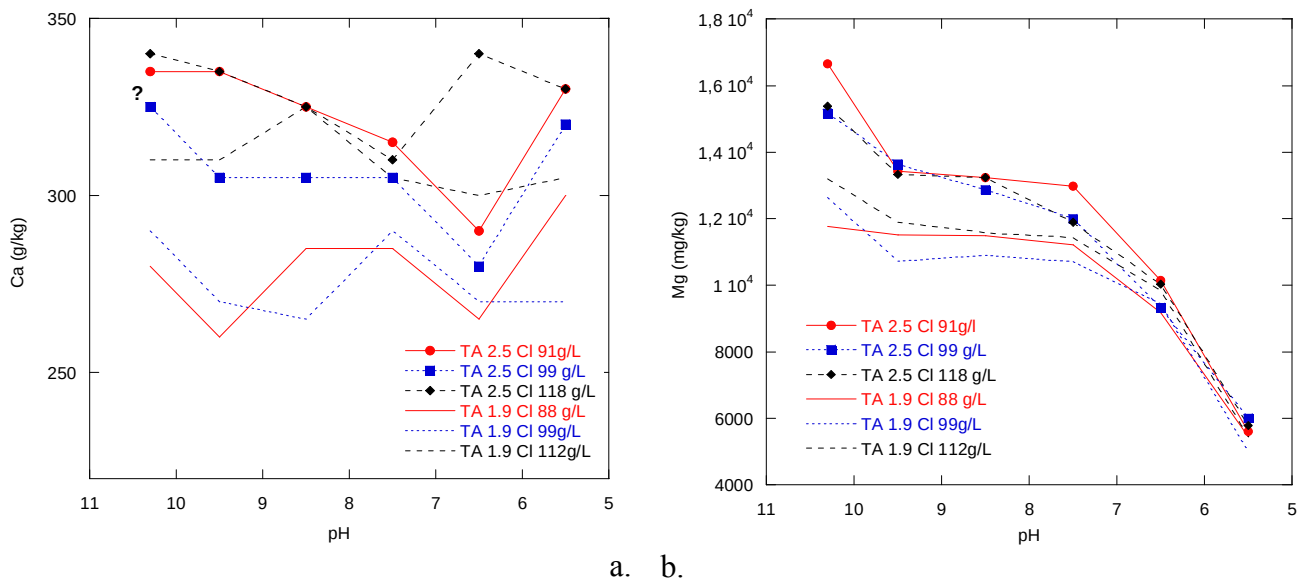


Figure 69 Évolution de la concentration en (a) calcium et (b) magnésium dans la fraction solide au cours de la carbonatation d'une saumure avec ajout de Cl.

Le calcium est l'ion le plus abondant dans les saumures. Sa concentration est très variable dans la fraction solide à cause de l'hétérogénéité de la saumure initiale et des différentes phases dans lequel il est incorporé (hydroxydes, silicates, carbonates...). Il apparaît que plus il y a de chlorures rajoutés dans la saumure initiale, plus il y a de Ca dans la phase liquide. Ce résultat est logique puisque 2/3 des chlorures ajoutés le sont sous forme CaCl_2 .

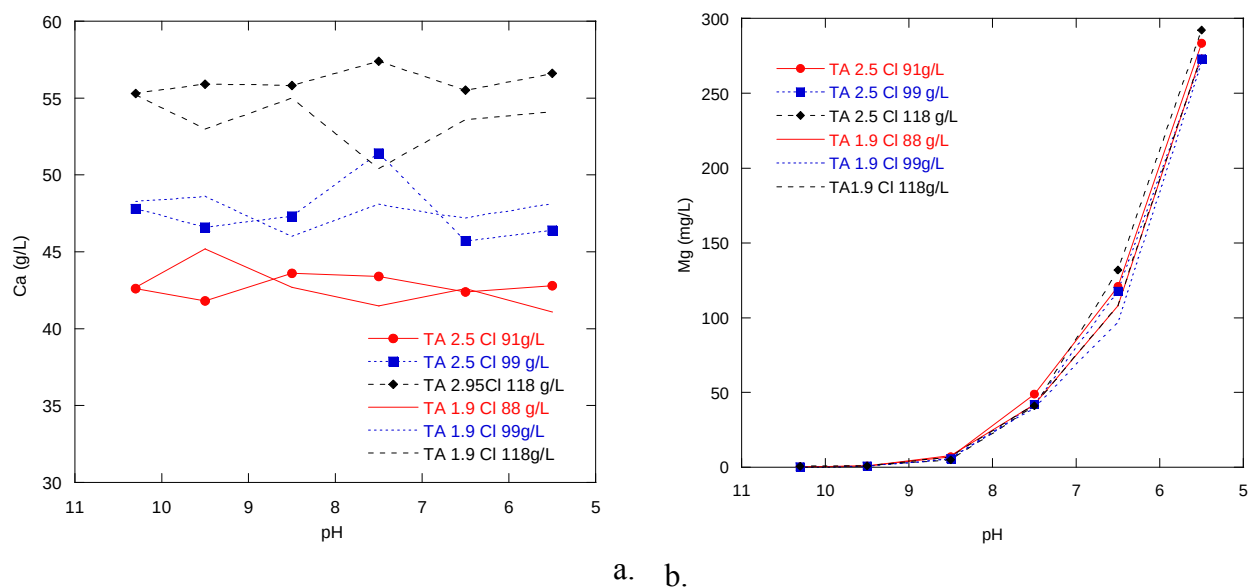


Figure 70 Évolution de la concentration en (a) calcium et (b) magnésium dans la fraction liquide au cours de la carbonatation d'une saumure avec ajout de Cl.

A priori, le calcium rajouté sous forme de CaCl₂ reste soluble dans la fraction liquide. Présent dans les phases amorphes et les hydroxydes, le Mg se solubilise lorsque le pH baisse. Sa concentration diminue avec le pH dans la phase solide et augmente simultanément dans la phase liquide à partir de pH 8,5.

La variation de la concentration en silicium dans la phase solide suit les mêmes tendances que le magnésium : il se solubilise quand le pH diminue jusqu'à pH 6.5 (Figure 71) et sa concentration augmente dans la phase liquide (Figure 72). Ce phénomène s'inverse en dessous de pH 6.5, peut-être à cause de la précipitation de nouvelles phases silicatées. L'ajout de chlorures semble limiter la solubilisation de Si au cours de la carbonatation, de 25 mg/L à 15 mg/L à pH 6,5 (Figure 72a). Cet effet est très net et reproductible sur les deux séries d'expérimentation.

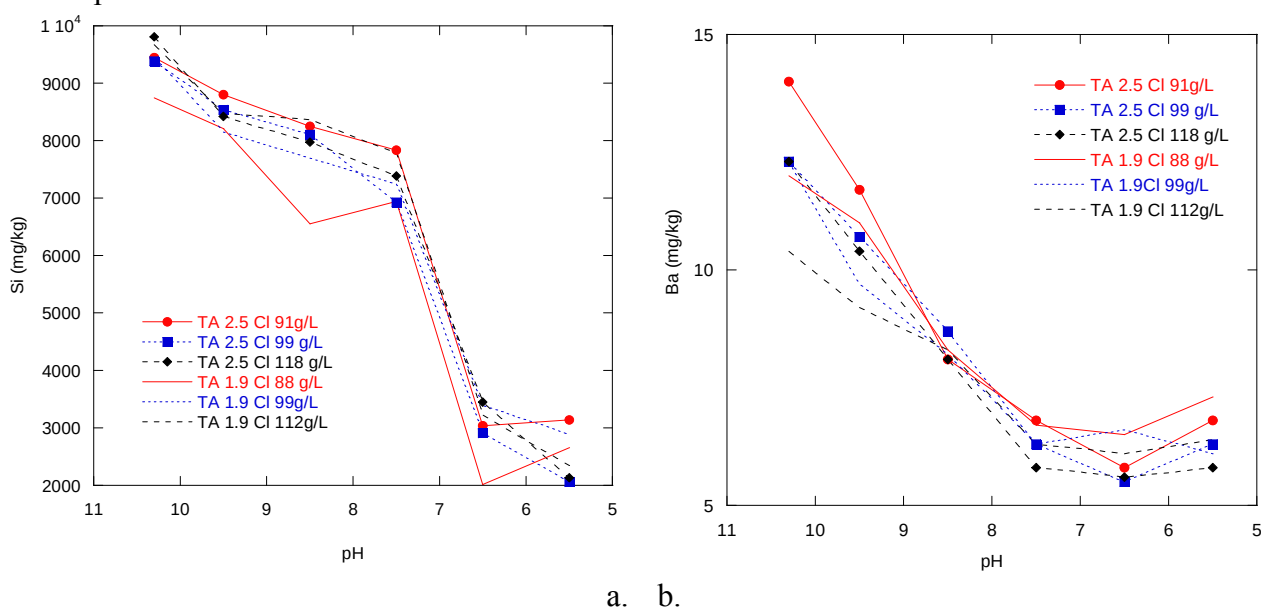


Figure 71 Évolution de la concentration en (a) silicium et (b) baryum dans la fraction solide au cours de la carbonatation d'une saumure avec ajout de Cl.

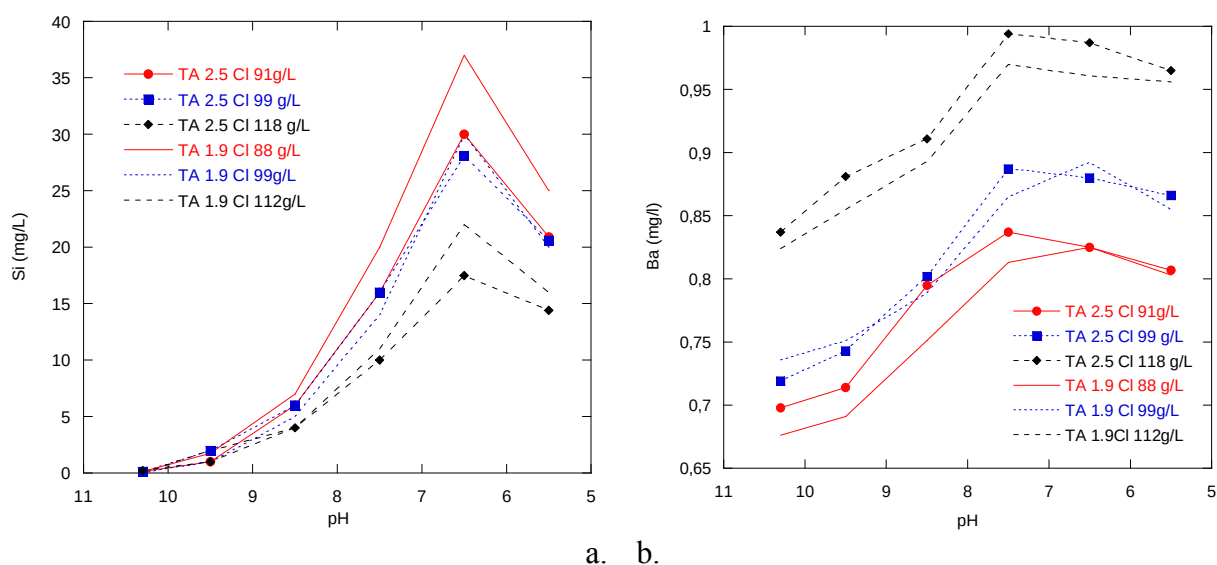


Figure 72 Évolution de la concentration en (a) silicium et (b) baryum dans la fraction liquide au cours de la carbonatation d'une saumure avec ajout de Cl.

L'équilibre chimique des éléments Si et Al est probablement impliqué par la présence de chlorures ainsi que la variation de force ionique. Les chlorures semblent se complexer avec Si dans les phases mixtes amorphes. Cette hypothèse serait en accord avec les observations microscopiques (Figure 73).

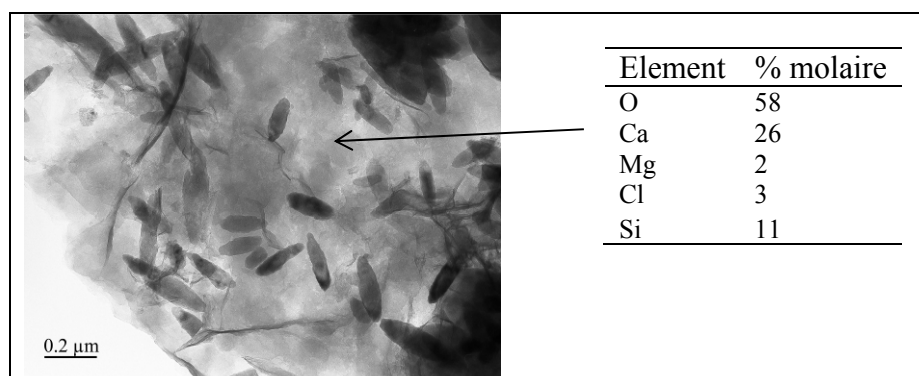


Figure 73 Cliché MET et analyse EDS d'un voile pseudo-amorphe. Les petits grains bien formés sont des petites particules de calcite.

L'aluminium est présent en plus faibles quantités dans le système et ne montre pas d'influence évidente des chlorures sur sa mobilité.

Les sulfates sont en dessous de leur seuil de détection dans les liquides, ils n'apparaissent donc pas. Le baryum, souvent associé aux sulfates, semble mieux se solubiliser avec l'ajout de chlorures dès le début de la carbonatation, pourtant, il n'était pas présent dans les sels introduits. Il peut potentiellement se recombinaison en BaCl_2 .

La dissolution des silicates accélérerait légèrement la vitesse de carbonatation. Présents dans les phases amorphes, il est donc possible de déduire que les phases amorphes contiennent une partie de l'alcalinité et qu'au cours de la dissolution de ces phases, des OH sont libérés, favorisant la forme CO_3^{2-} et donc la carbonatation.

D'un point de vue minéralogique, peu de différences existent entre des saumures contenant 90 et 110 g/L de chlorures (Figure 74). Pour ces deux concentrations, le CaClOH apparaît en début de carbonatation et disparaît entre pH 9,5 et 7,5. Le reste des spectres évolue à l'identique.

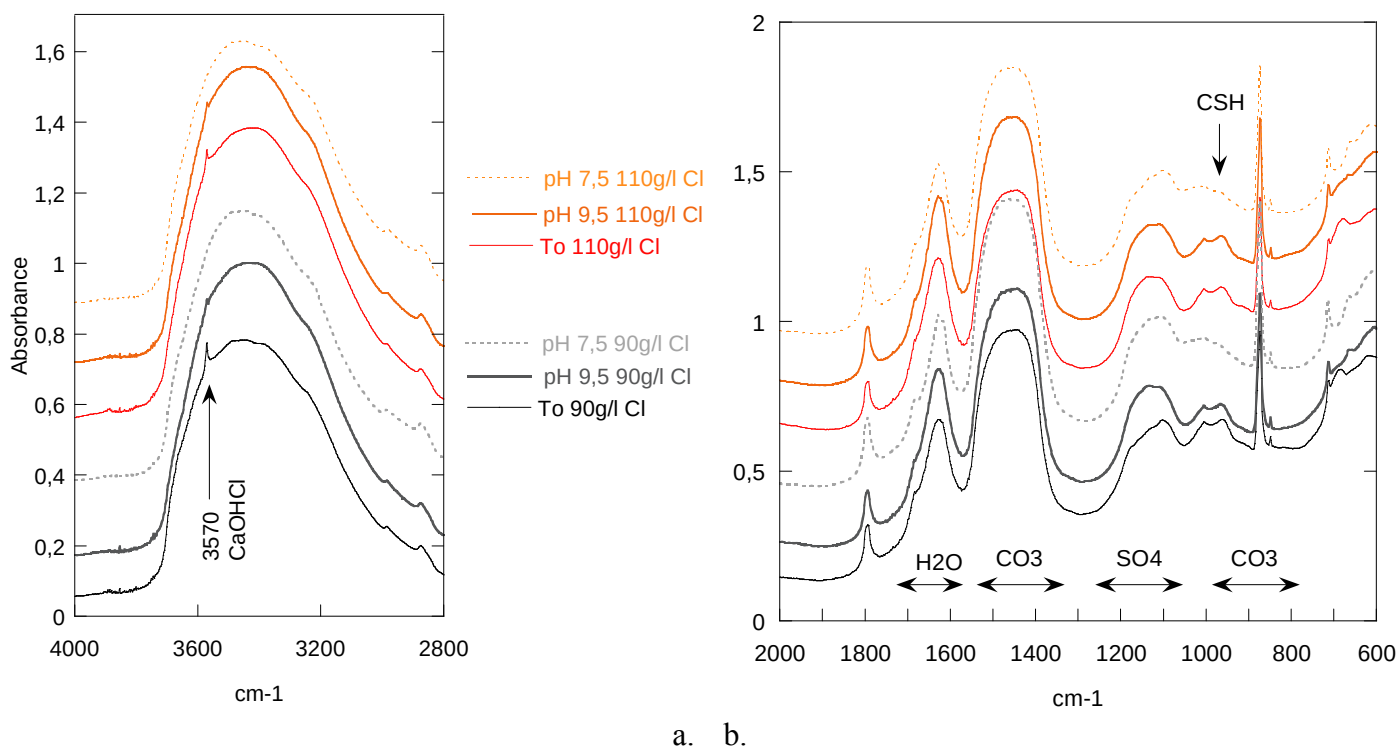


Figure 74 Spectres DRIFT (a) entre 2800 et 4000 cm^{-1} et (b) entre 600 et 2000 cm^{-1} au cours de la carbonatation de SR avec ajout de chlorures (90 et 110 g/L de Cl) en conditions standard.

Les paramètres chimiques définissent la capacité de piégeage du CO_2 :

- le titre alcalin détermine en grande partie la capacité de la saumure à capter du CO_2 ;
- la concentration en magnésium (<100 mg/kg solide) entraîne la précipitation d'aragonite et ralentit considérablement la cinétique de carbonatation ;
- l'augmentation de la concentration en chlorures (de 90 à 120 g/L) ralentit légèrement la cinétique, diminue la solubilisation de la silice sans affecter la minéralogie générale du système.

La composition chimique est imposée par l'origine des saumures résiduelles entrantes dans le pilote, il paraît donc difficile de faire varier ces facteurs lors de l'optimisation du procédé DECALCO. Il faudrait travailler en amont pour modifier les paramètres chimiques (TA, concentration en magnésium et en chlorures). Par contre, il est possible sur le pilote de faire varier le temps de séjour de la saumure dans la colonne de flottation (équivalent du temps de stabilisation en réacteur batch), la composition du gaz injecté et la température ; en prenant en compte des paramètres de la saumure entrant dans le pilote. Ce sont ces paramètres qui vont être étudiés dans la suite du chapitre.

5.2 Etude des paramètres physiques de carbonatation

5.2.1 Influence du temps de stabilisation

En réacteur batch, la carbonatation peut être réalisée en continu par injection constante de gaz ou en fractionné en stabilisant le pH aux valeurs repères (pH 9,5, 8,5 et 7,2). Ces deux modes d'expérimentation sont comparés afin de mettre en évidence l'importance du temps sur le taux de carbonatation à pH donné et sur la minéralogie des carbonates obtenus. Le réacteur est rempli avec 20 L de saumures à 55°C et mis sous agitation afin d'homogénéiser le produit et obtenir un pH initial stable. L'injection du gaz contenant 20 % de CO₂ démarre à T= 0 jusqu'à atteindre le premier pH repère 9,5. Le premier prélèvement de 3L de saumure est effectué à pH non stabilisé. Le débit de CO₂ est ensuite réglé afin de stabiliser le pH à 9,5. Le pH est considéré comme stable s'il ne varie pas de 0,1 pendant 3 minutes sans nécessiter d'injecter du CO₂ dans le réacteur. Quand le pH est stable, un deuxième prélèvement de 3 L de saumure est effectué. L'injection de CO₂ redémarre pour atteindre le deuxième pH repère et ces étapes sont renouvelées.

La Figure 75 présente la composition de la phase solide après la carbonatation (CO₃²⁻, SO₄²⁻, Mg²⁺, Al³⁺, Cl⁻). Le taux de carbonate augmente tandis que la concentration en sulfate diminue dans la phase solide au cours de la carbonatation. Jusqu'à pH 8, la différence entre stabilisation du pH et pH non stabilisé influence peu l'évolution de la concentration en carbonates et sulfates. L'influence du temps de stabilisation apparaît pour les pH inférieurs à 8. À pH 7,2, le taux de carbonates et sulfates est plus élevé avant stabilisation qu'après. Ce résultat surprenant peut être dû à un début de décarbonatation à pH 7. Cette hypothèse est d'autant plus probable que la stabilisation à pH neutre est très sensible et passe parfois par un pH de 6,5 avant de remonter. Le pH optimal de 7,5 proposé dans la thèse de Piriou (2013) est donc de nouveau justifié.

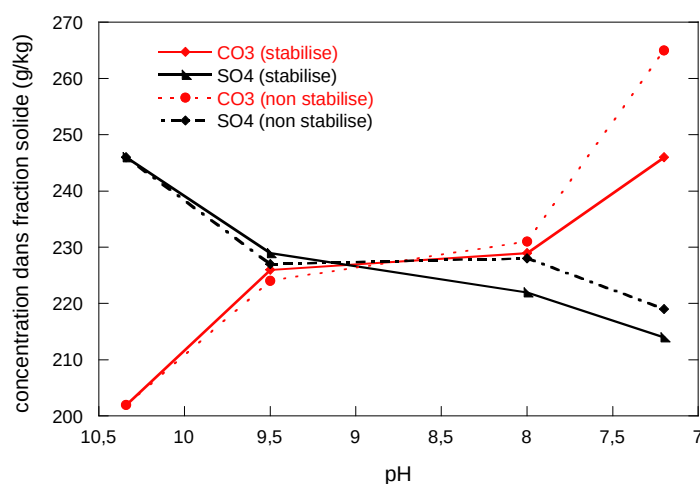


Figure 75 Analyses chimiques de la fraction solide des saumures au cours de la carbonatation avec ou sans stabilisation : CO₃ et SO₄.

L'analyse du calcium n'est pas présentée car elle est parfaitement corrélée à la somme des carbonates et des sulfates. Concernant les éléments mineurs, l'aluminium semble peu impacté par la stabilisation. Cet ion peut donc être considéré en équilibre dans le système de carbonatation. La spéciation de l'aluminium dépend essentiellement du pH (Figure 76).

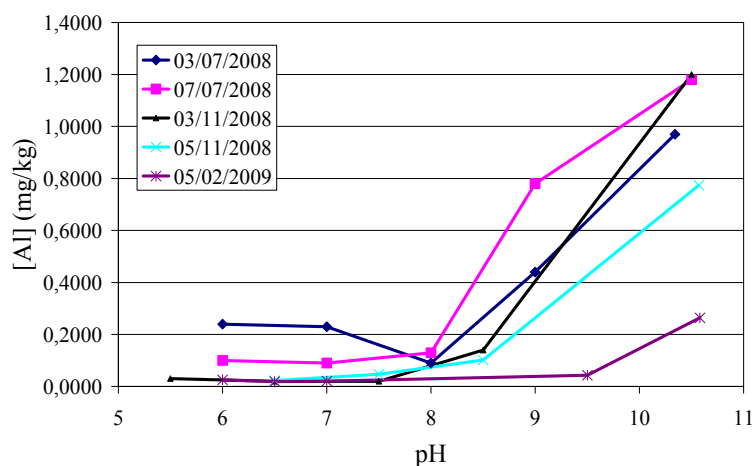


Figure 76 Evolution de la concentration d'aluminium dans la phase liquide en fonction du pH de carbonatation (d'après Filippova et al., 2013).

Le magnésium a un comportement complètement différent (Figure 77a). Stabilisé dans les solides pour les pH élevés, le Mg est largement solubilisé dans les pH neutres au cours de la stabilisation. L'influence importante du temps de stabilisation sur la solubilisation de Mg montre encore une fois la cinétique lente de dissolution du $Mg(OH)_2$.

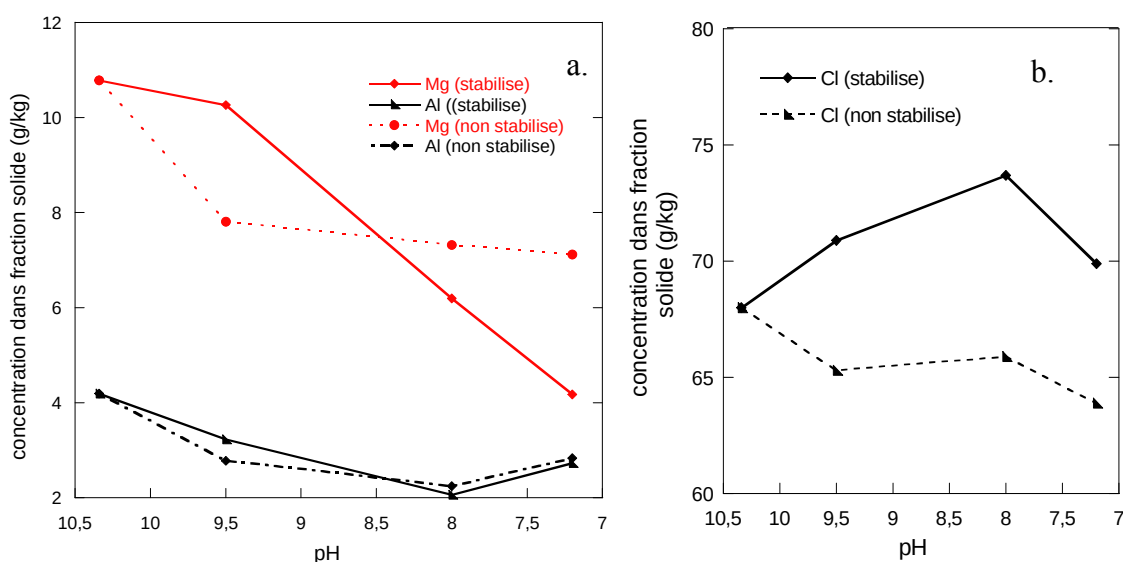


Figure 77 Analyses chimiques de la fraction solide des saumures au cours de la carbonatation avec ou sans stabilisation : (a) Mg et Al, (b) Cl.

L'analyse des chlorures dans les liquides montre clairement que la stabilisation du pH est en faveur du piégeage des chlorures dans les solides (Figure 77b).

Les phénomènes d'adsorption des chlorures à la surface des solides (carbonates, phases amorphes...) semblent être en corrélation avec l'observation d'agglomérats au MEB. De la gangue riche en chlorure avait été observée autour et entre les grains de carbonates (Figure 78).

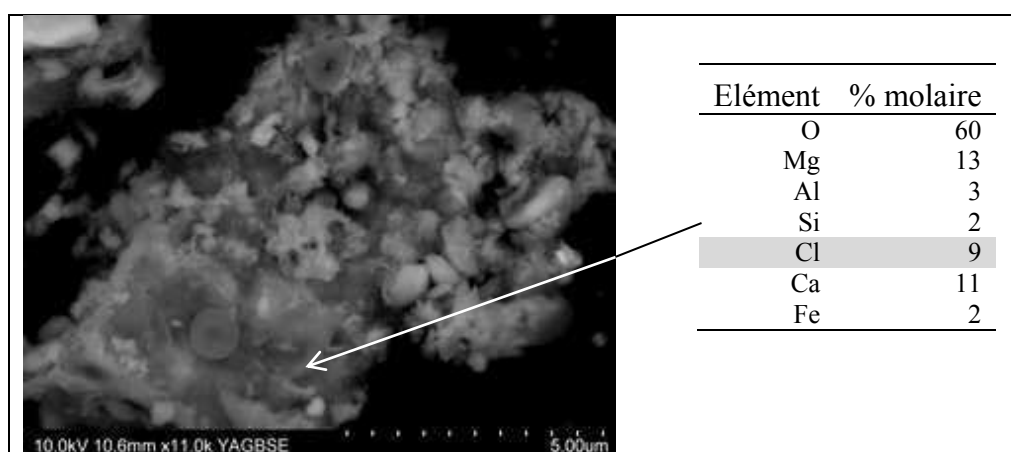


Figure 78 Cliché MET et analyse EDS d'un agglomérat de petits grains de carbonates enrobés d'une gangue riche en chlorures.

Les différences minéralogiques liées à la stabilisation sont surtout visibles à pH 8. La Figure 79a montre les spectres IR entre le début de carbonatation et pH 8 avec et sans stabilisation du pH. Elle met en évidence la disparition de CaClOH entre pH 10,6 et pH 8 ainsi qu'un décalage du pic principal des carbonates de 1440 à 1460 cm^{-1} lié à la formation de fines particules de carbonates. La stabilisation à pH 8 ne montre globalement pas de grandes différences sur les spectres de la Figure 79a.

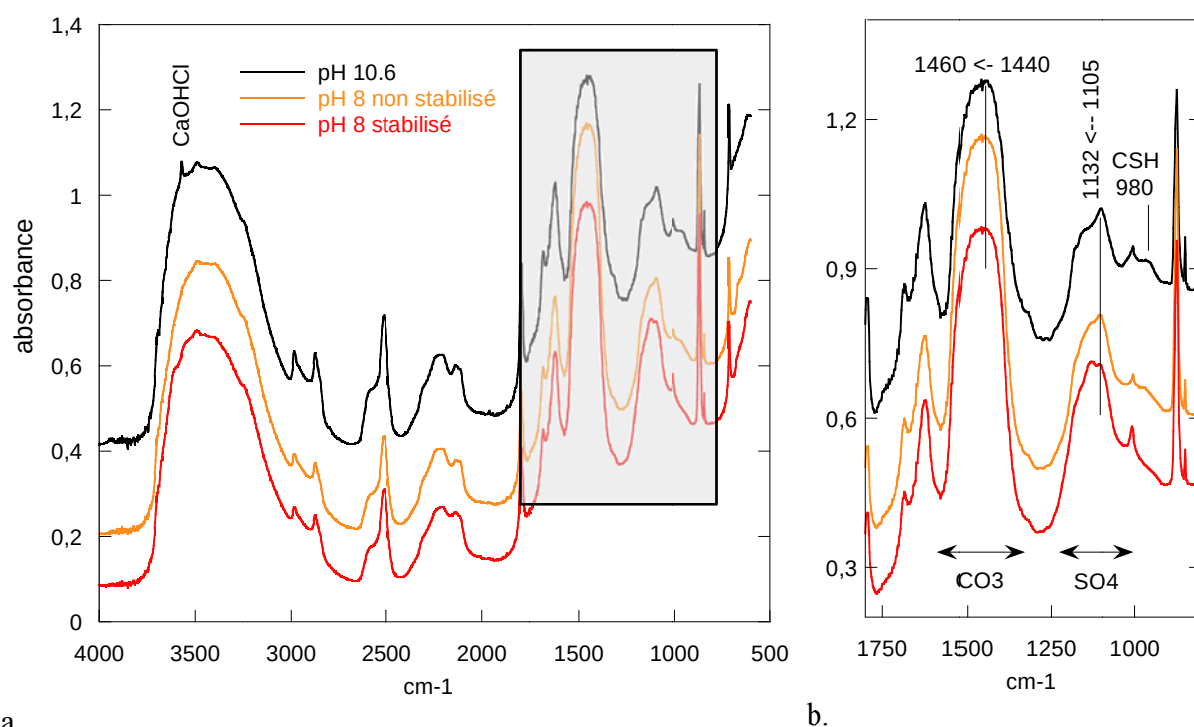


Figure 79 Spectres IR au cours de la carbonatation de SR avec ou sans stabilisation du pH à pH 8 en conditions standard (a) entre 500 et 4000 cm^{-1} et (b) entre 800 et 1000 cm^{-1} .

Cependant, l'étude en détail des spectres Figure 79b montre deux légères évolutions minéralogiques au cours de la stabilisation à pH 8. Le pic majeur de sulfates se déplace de 1105 à 1132 cm^{-1} ce qui correspond à une déshydratation du gypse vers la bassanite après stabilisation du pH. Ce point est confirmé par les analyses DRX. Les sulfates présents dans l'échantillon stabilisé ont donc une sensibilité plus forte à la déshydratation que ceux présents dans l'échantillon non stabilisé. Le temps de stabilisation aurait donc un rôle sur la stabilité et l'hydratation des sulfates.

Le point le plus important concernant les transformations minéralogiques au cours de la stabilisation du pH est la disparition du pic lié aux silicates de calcium hydratés (CSH) à 980 cm^{-1} . La disparition des CSH peut être corrélée avec l'augmentation de Si dans la phase liquide, il y a donc solubilisation et carbonatation des ions Ca^{2+} libérés par les silicates calciques. Ainsi, la stabilisation pendant 3 minutes du pH ne semble pas changer l'hydratation et le polymorphisme des carbonates précipités mais permet aux silicates calciques d'intervenir dans les réactions de carbonatation.

Afin de compléter les observations spectroscopiques, les voiles amorphes ont été étudiés en MET avec analyse EDS sur des échantillons à pH 9,5 et 7,2 avec ou sans stabilisation (Figure 80). Les points de mesure ont été analysés aléatoirement sur les voiles amorphes de chaque échantillon. La composition des phases semble évoluer au cours de la stabilisation avec une légère baisse de la concentration en Ca et Si et l'augmentation du Mg. La morphologie des carbonates semble également évoluer au cours de la stabilisation à pH 7,2. Leur taille a tendance à augmenter, passant au-dessus du micron (Figure 80c). Cependant, le nombre limité de points de mesures ne permet pas de faire une étude statistique à ce sujet.

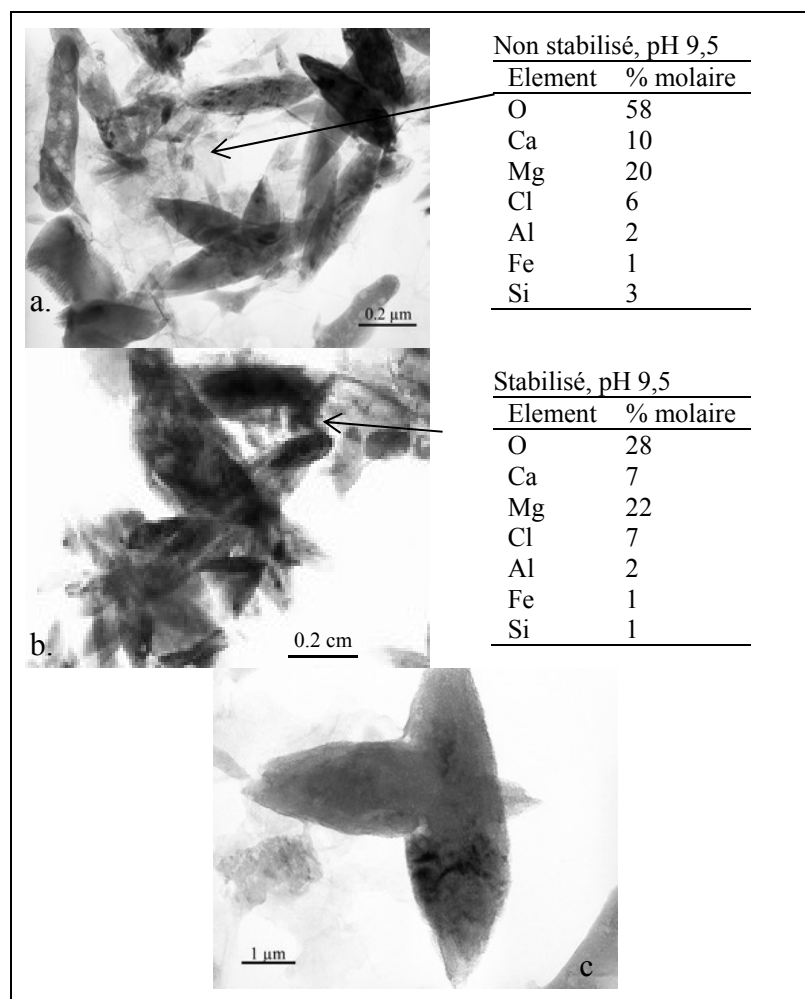


Figure 80 Cliché MET et analyse EDS de voiles amorphes à proximité de grains de calcite pour un échantillon carbonaté jusqu'à pH 9,5 (a) sans stabilisation et (b) avec stabilisation. (c) grain caractéristique de calcite isolée après carbonatation et stabilisation à pH 7,2.

Cette étude en réacteur batch a mis en évidence que les carbonates formés à partir des hydroxydes de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaClOH) sont précipités avant la chute de pH. La stabilisation du pH va perturber le système par la libération d'ion Mg. La carbonatation des silicates calciques va également devenir non négligeable avec l'augmentation du temps. Ces conclusions sont applicables à l'échelle pilote lors de l'étude du temps de séjour dans la colonne de carbonatation.

5.2.2 Influence de la composition du gaz

La nature des gaz utilisés pour la carbonatation a un rôle fondamental sur la phénoménologie de carbonatation. Trois concentrations de CO_2 dans les gaz sont étudiées (15%, 20% et 40%) car elles correspondent à des flux de gaz enrichis en CO_2 présents dans les soudières et potentiellement utilisables dans la future installation industrielle de carbonatation. Le gaz à 15% de CO_2 est issu du générateur de vapeur et est largement disponible. Les gaz à 20% et 40% de CO_2 proviennent de la soudière, respectivement de la fabrication de NaHCO_3 pur et des fours à chaux.

Le débit standard de gaz est fixé à 250 L/h dans le réacteur de 20 L afin d'avoir un temps de carbonatation raisonnable et de réaliser la manipulation dans de bonnes conditions.

Le débit de gaz ne sera pas abordé car il est automatiquement modifié en fonction de l'évolution du pH dans le pilote. En batch, la mesure de la concentration de CO_2 à la sortie du réacteur de carbonatation n'a pas été réalisée. La Figure 81 présente l'évolution de pH pour ces trois concentrations en CO_2 . Le titre alcalin (TA) est assez faible dans les SR initiales (entre 1,1 et 1,3 g/L), il y a donc absence de plateau de pH en début de carbonatation.

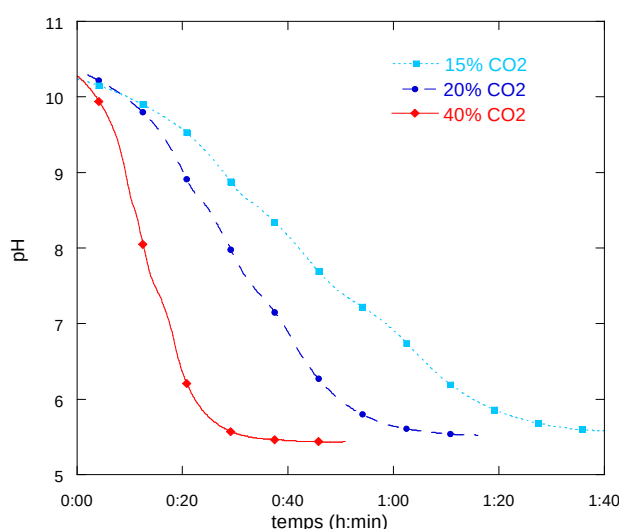


Figure 81 Évolution du pH en fonction de la concentration en CO_2 dans le gaz injecté (15, 20 et 40 %, 250 L/h, 55°C).

La chute plus rapide du pH est liée à une augmentation de la concentration en CO_2 dans les gaz injectés. Cette observation s'explique par une plus forte dissolution du CO_2 associée à la libération de protons.

La chute de pH lors de la carbonatation avec des gaz riches en CO_2 est nettement plus rapide qu'avec des gaz pauvres, il s'agit désormais de vérifier son efficacité (concentration en CO_3 à pH donné). La Figure 82 montre qu'une faible concentration de CO_2 favorise la précipitation des carbonates à un pH donné. Le taux de carbonatation est quasi invariant jusqu'à pH 9 pour les 3 compositions de gaz en CO_2 . Pour les pH inférieurs, la concentration en carbonate

diminue légèrement avec l'augmentation du CO_2 . Ce phénomène est lié à l'acidification du milieu lors de la dissolution de CO_2 .

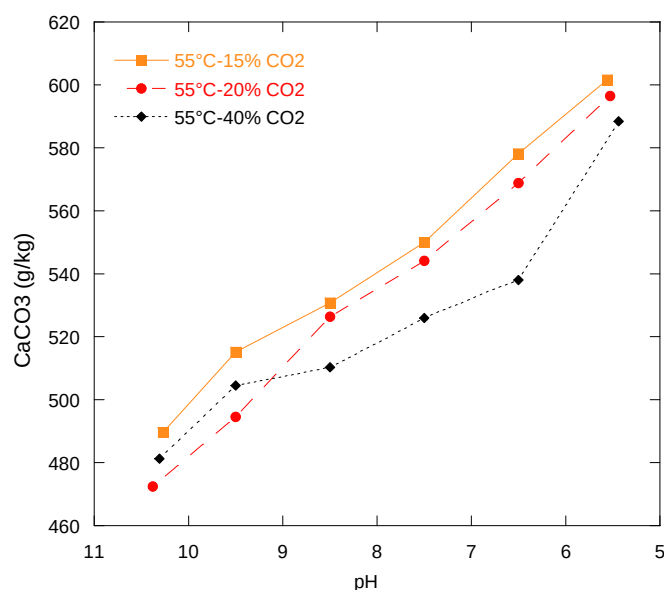


Figure 82 Évolution de la concentration en CaCO_3 en fonction de la concentration en CO_2 dans le gaz injecté (15, 20 et 40%, 250 L/h, 55°C).

L'augmentation de la concentration en CO_2 jusqu'à 40% dans les gaz de carbonatation permet donc d'augmenter la vitesse de chute du pH sans changer significativement le taux de carbonatation.

5.2.3 Influence de la température

La température apparaît comme un facteur important dans la compréhension de la carbonatation. En effet, la littérature (Wray et al., 1957, Westin et al., 1999, Kitamura, 2002) montre l'importance de ce paramètre sur la cinétique de carbonatation et le polymorphisme de carbonates produits.

La température est étudiée entre 25 et 90°C car selon les usines, la température des SR entrant dans le pilote DECALCO pourra varier. Les faibles températures sont envisagées dans le cas où les SR ont le temps de se refroidir avant traitement, la température standard étudiée (55°C) correspond à la température des SR fréquemment rencontrées. La température de 90°C doit être également étudiée car elle correspond à la température maximale des saumures SR sorties directement de la soudière. Cette forte variation dans la gamme de température est divisée en 2 afin de présenter des résultats cohérents malgré la variation de nature des échantillons prélevés. Les deux séries ont été réalisées avec des saumures prélevées deux jours différents. La première gamme est de 25 à 55°C, la deuxième série concerne les températures de 75 à 90°C.

Dans les deux gammes de températures testées (Figure 83 et Figure 84), la chute de pH semble plus rapide à basse température (-dpH plus élevée).

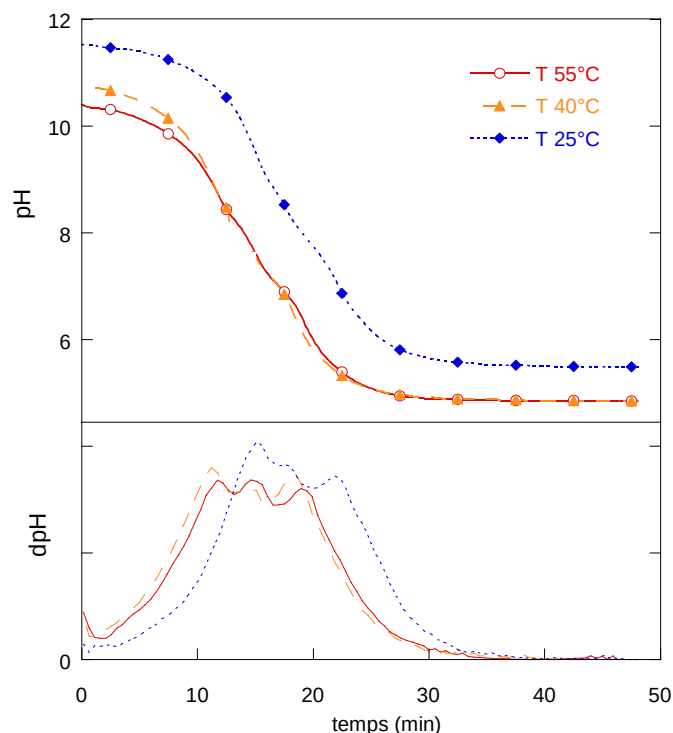


Figure 83 Évolution du pH en fonction de la température de carbonatation entre 25 et 55°C avec un TA de 1,4 en conditions standard.

Les décalages de pH au temps initial sur les graphiques sont liés à la variation de valeur du pH en fonction de la température. Dans la gamme basse de température, la chute de pH est légèrement plus rapide à 25 °C, la différence est plus nette dans la gamme à plus haute température. A 90°C, la chute de pente est moins rapide qu'à 55°C.

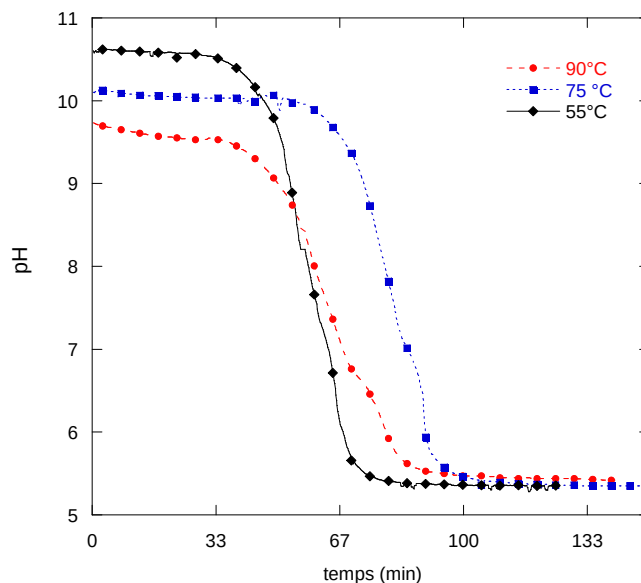


Figure 84 Évolution du pH en fonction de la température de carbonatation entre 55 et 90°C avec un TA de 2,2 en conditions standard.

Ces résultats sont à corrélérer avec la loi de Henry qui régit la dissolution d'un gaz dans une solution diluée : $\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{dissous})$.



La constante de Henry pour le gaz carbonique s'écrit :

$$K_{H\text{CO}_2} = \frac{a(\text{H}_2\text{CO}_3)}{p\text{CO}_2}$$

Avec $p\text{CO}_2$ la pression partielle du CO_2 dans le milieu gazeux
 $a(\text{H}_2\text{CO}_3)$ l'activité de l'acide carbonique en solution

La constante $K_{H\text{CO}_2}$ dépend de la température et de la pression totale. Dans l'atmosphère avec de l'eau elle s'exprime par :

$$\log K_H = a + b(t-25) \text{ avec } t \text{ la température en } ^\circ\text{C}$$

Plus la température va augmenter, plus K_H va diminuer. A $p\text{CO}_2$ constante, $a(\text{H}_2\text{CO}_3)$ va diminuer. Dans notre système gaz à 20 % de CO_2 - saumure, il va y avoir un échange permanent à la surface des bulles entre le CO_2 gazeux et le CO_2 dissous. Si la température augmente, K_H diminue, il y aura donc moins de H_2CO_3 pour la même $p\text{CO}_2$, la dissolution du gaz va donc diminuer.

D'un point de vue minéralogie, les résultats de cette étude vont à l'encontre des conclusions observées dans la littérature. En effet, il n'y a pas de différence minéralogique notoire entre les SRC obtenus à basse et haute température. A chaque fois la calcite et le gypse dominant, les autres polymorphes de CaCO_3 n'ont pas été observés. Ces résultats ne signifient pas que la température n'a pas d'influence sur les produits formés, mais plutôt que les autres paramètres sont prédominants par rapport à celui-ci dans le cas de la carbonatation de saumure. La surface des particules carbonatées devrait être modifiée par la température mais les expérimentations n'ont pas permis pour le moment de mettre en évidence cet aspect.

Différent réglages sont envisagés pour contrôler la carbonatation :

- l'augmentation du temps de carbonatation ou la stabilisation du pH favorisent la libération de magnésium dans la phase liquide et la carbonatation des silicates calciques ;
- l'augmentation de la teneur en CO_2 de 15 à 40 % dans les gaz accélère la vitesse de carbonatation (trois fois plus rapide pour atteindre pH 7) sans affecter le taux de carbonatation ;
- l'augmentation de la température est défavorable à la carbonatation car elle ralentit la dissolution de CO_2 et donc la vitesse de réaction.

5.3 Le pilote DECALCO : La carbonatation à l'échelle d'un pilote

5.3.1 Prise en compte du changement d'échelle : comparaison réacteur batch et pilote DECALCO

Les expérimentations batch de laboratoire ont été réalisées dans un réacteur de 20 L et la colonne de carbonatation du pilote DECALCO peut contenir 6500 L. Le changement d'échelle est donc important (rapport volumique de 325).

Les saumures comparées ont été carbonatées dans des conditions similaires dans le pilote et dans le réacteur batch (55°C, 20 % CO₂, TA = 1,9 g/L), avec environ 40 minutes de temps de carbonatation. La concentration en carbonate aura en moyenne tendance à augmenter de 40% dans le pilote DECALCO contre 70 % dans le réacteur batch. Cette différence quantitative est combinée avec les variations qualitatives de la nature des saumures finales. La Figure 85 montre les spectres DRIFT obtenus pour les échantillons après carbonatation dans DECALCO et en batch, et les différentes composantes indiquent la présence d'un reliquat de silicates de calcium hydratés (CSH) et une précipitation de gypse dans les saumures issues du batch. Les CSH ont complètement disparu dans le pilote et le gypse est moins présent. Ces variations de composition des phases peuvent être liées au temps écoulé entre la sortie usine des boues SR et le début de la carbonatation. Dans le cas du pilote, les saumures mettent moins de 5 minutes à partir de la sortie du procédé Solvay pour rentrer dans la colonne de carbonatation du pilote DECALCO. Dans l'expérimentation en laboratoire, plusieurs heures peuvent s'écouler entre le prélèvement et le début de la carbonatation. Durant ce temps intermédiaire, les sulfates libres ont tendance à précipiter et probablement les CSH à se former.

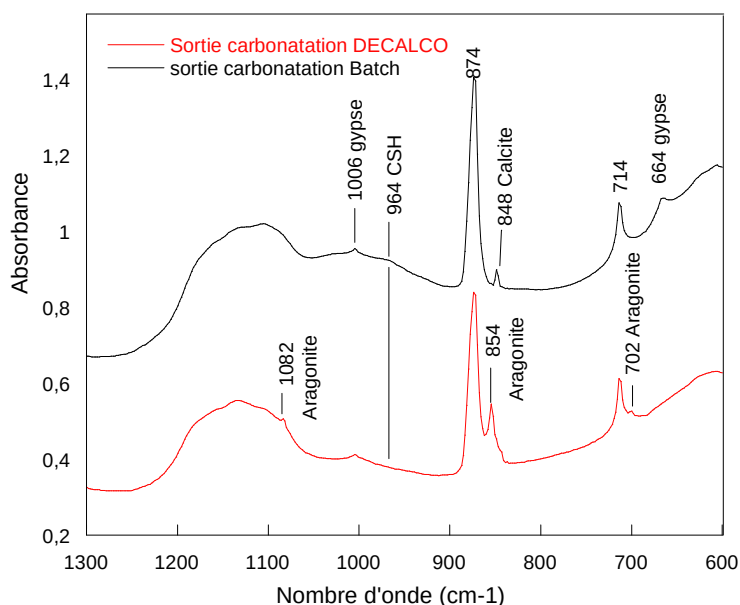


Figure 85 Comparaison des spectres DRIFT de saumures carbonatées en réacteur batch (SRC) et dans le pilote DECALCO dans des conditions comparables (TA= 1,9 g/L, 20 % CO₂, temps carbonatation environ 40 minutes, 55°C).

La deuxième différence majeure entre les produits carbonatés en batch et en pilote concerne le polymorphisme des carbonates. En laboratoire, seules les calcites sont produites alors que calcites et aragonites sont précipitées dans le pilote DECALCO. L'énergie disponible dans le système est le paramètre le plus plausible pour expliquer cette précipitation. En effet, la saumure dans le réacteur batch est agitée par une hélice à 2 pâles à une vitesse de 290 tours/minute. Au contraire, dans la colonne de carbonatation du pilote, la suspension est simplement mise en mouvement par l'injection des bulles de gaz et par le flux continu de liquide. Il y a donc moins d'énergie dissipée dans la colonne de carbonatation du pilote que dans le réacteur de laboratoire. En parallèle, l'énergie d'activation nécessaire à la précipitation de calcite est plus importante pour la calcite que pour l'aragonite. Il paraît donc logique que la calcite se forme dans le milieu avec le plus d'énergie dissipée, c'est-à-dire le batch et qu'en absence d'agitation dans la colonne DECALCO, l'aragonite ait tendance à précipiter. L'hydratation des produits carbonatés peut également être impactée par le changement d'échelle de la carbonatation.

5.3.2 Suivi des différentes étapes du pilote DECALCO

Les différentes étapes du pilote DECALCO (carbonatation, flottation) méritent d'être étudiées afin de mieux appréhender les changements minéralogiques et chimiques subis par la SR. Les spectroscopies vibrationnelles DRIFT et Raman ont été choisies pour cette étape car elles permettent un aperçu global des échantillons avec un temps de mesure relativement court. La spectroscopie Raman a l'avantage de pouvoir analyser des échantillons humides et des solutions alors que la spectroscopie infra-rouge nécessite d'analyser des échantillons lyophilisés à cause de sa forte sensibilité à l'eau.

Dans un premier temps, l'étude est réalisée sur des échantillons prélevés et analysés par spectroscopie Raman afin de tester la faisabilité du suivi du pilote par cette technique. Une analyse statistique et un modèle de prédiction ont été réalisés sur les spectres DRIFT issus d'échantillons prélevés sur le pilote DECALCO. En parallèle, un spectromètre Raman a été placé sur le pilote afin de suivre la carbonatation in-situ. Les premiers résultats de cette étude sont présentés dans cette partie.

5.3.2.1 Suivi par spectroscopie des différentes étapes du pilote DECALCO

Différents échantillons ont été prélevés sur le pilote DECALCO en **entrée de carbonatation**, en **sortie de carbonatation** et en sortie de colonne de flottation avec la **mousse** et le **stérile** (Figure 86). Les échantillons de 2 L ont été prélevés à différents points de prélèvement via des vannes lorsque le pilote était en régime permanent. Après prélèvement, les particules présentes dans les échantillons décantent. Ces échantillons sont filtrés et analysés en spectroscopie Raman avec 50 % d'humidité. Le but de ces mesures est d'évaluer la faisabilité d'un suivi du procédé sur le pilote DECALCO à différents stades du procédé. L'utilisation de la spectrométrie Raman sur les gâteaux humides permet très rapidement de connaître l'évolution des phases.

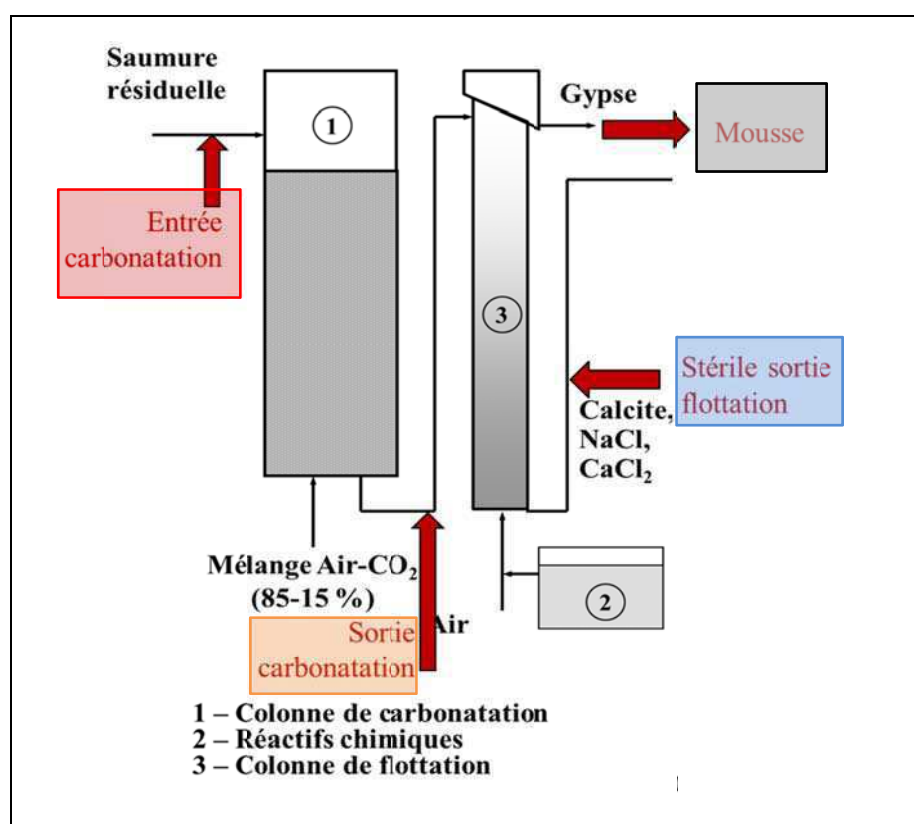


Figure 86 Schéma du pilote DECALCO avec les différents points d'échantillonnage (d'après Piriou, 2011).

Les spectres présentés dans la Figure 87 correspondent aux spectres des échantillons prélevés aux différentes étapes du procédé entre 100 et 1200 cm^{-1} . Tous les pics observés présents sur les spectres ont été décrits dans le chapitre 4 et sont rappelés sur la Figure 87. Les carbonates (calcite) et le gypse sont visibles dans tous les échantillons dans différentes proportions. Les spectres des produits d'entrée et de sortie de carbonatation sont très proches. Le stérile présente des pics liés au gypse considérablement réduits par rapport aux bandes attribuées aux carbonates, ce qui indique une majorité de carbonates dans cet échantillon. La mousse au contraire présente tous les pics liés au gypse à des intensités importantes. La luminescence

entre 100 et 400 cm^{-1} à la base de la bande de Rayleigh est plus faible dans la mousse que dans les autres échantillons. Plus la luminescence au niveau de la bande de Rayleigh est faible, plus l'échantillon est cristallisé de manière régulière. Il est donc possible de déduire que les particules présentes dans la mousse (riche en gypse) ont une structure plus régulière que dans les autres échantillons. Le gypse de la mousse peut donc être considéré bien cristallisé. Les particules du stérile présentent un désordre structural important, cette indication concorde avec la cristallisation non complète et la présence de phase amorphe dans le produit carbonaté. La luminescence est également un indicateur d'humidité, les échantillons d'entrée et de sortie de carbonatation ainsi que les stériles sont effectivement difficiles à déshydrater alors que la mousse sèche quasiment instantanément lors de la filtration. Ceci traduit indirectement une hydrophobicité de la surface du gypse.

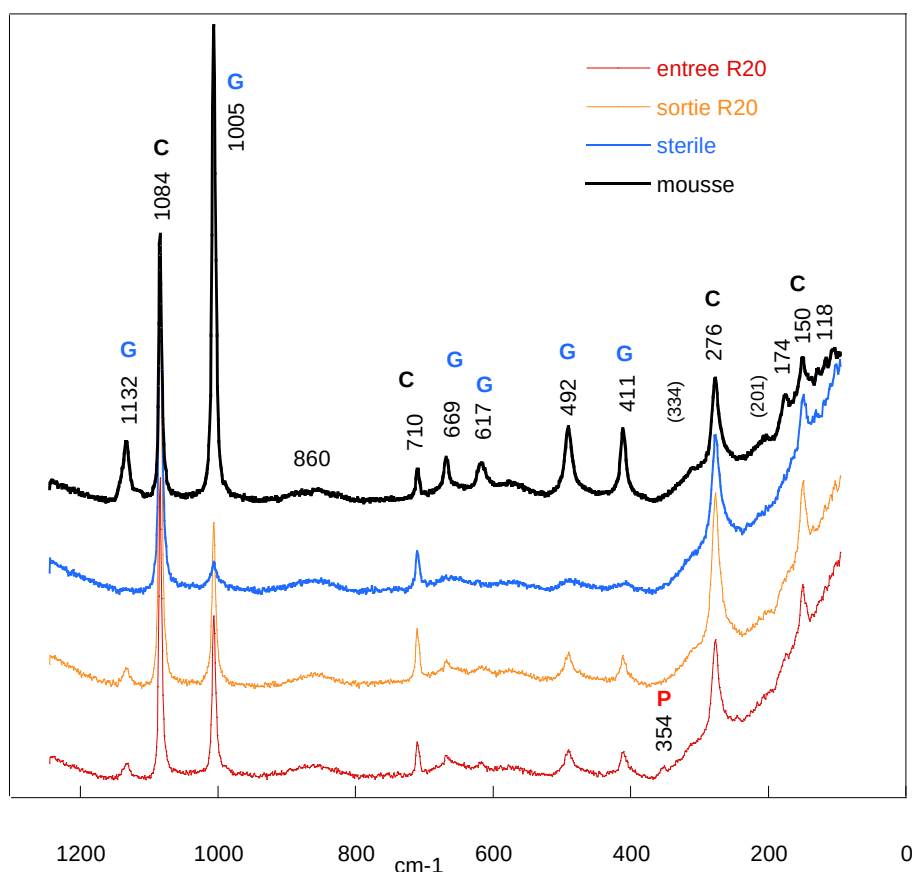


Figure 87 Spectres Raman entre 150 et 1200 cm^{-1} d'une SR au cours des différentes étapes du procédé DECALCO. C=carbonate, G=gypse, P=portlandite.

La comparaison des différents produits issus du pilote DECALCO (entrée et sortie carbonatation, mousse et stérile) en spectroscopie Raman met donc en évidence la présence ou non des phases majoritaires, mais est également un indicateur du désordre structural de l'échantillon.

Les mêmes échantillons étudiés en spectroscopie Raman entre 3000 et 3800 cm^{-1} permettent d'étudier les différentes structurations des groupements OH (Figure 88). En entrée de

carbonatation, la portlandite et l'eau associée au gypse sont bien visibles ainsi que l'eau associée aux sels qui forme le plateau entre 3400 et 3490 cm^{-1} . En sortie de carbonatation, la portlandite n'est plus visible car elle est consommée au cours de la carbonatation, les autres bandes sont toujours présentes. Lors de la flottation, il y a séparation nette des profils entre le stérile et la mousse. La mousse présente uniquement les deux bandes à 3400 et 3490 cm^{-1} associées à l'eau du gypse. L'eau associée aux sels a disparu, sûrement à cause de la déshydratation de l'échantillon lors de la filtration. Dans le stérile, une bande large d'eau est visible entre 3300 et 3500 cm^{-1} sans attribution particulière.

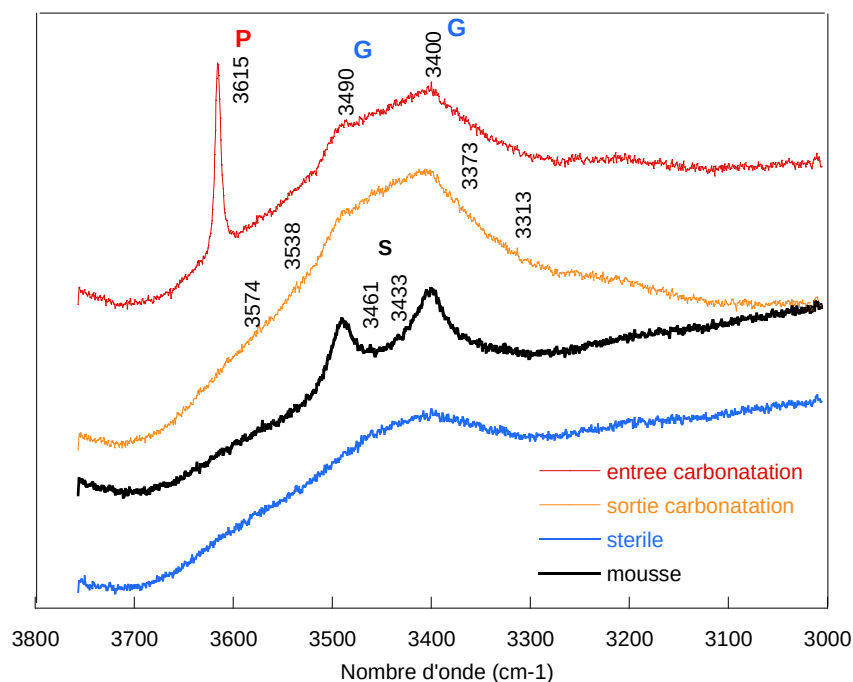


Figure 88 Spectres Raman entre 2800 et 3800 cm^{-1} d'une SR au cours des différentes étapes du procédé DECALCO. G=gypse, P=portlandite, S=sels.

Afin d'envisager le suivi des phases majeures dans le procédé, les rapports d'intensité des pics principaux des carbonates (1084 cm^{-1}) et sulfates (1005 cm^{-1}) ont été comparés. Le Tableau 11 présente les résultats obtenus.

Tableau 11 Rapports d'intensité des pics de carbonates et sulfates en spectrométrie Raman

Echantillon		Rapport des intensités des pics principaux $I_{(1084)}/I_{(1004)} = I_{\text{carbonate}} / I_{\text{sulfate}}$
Entrée carbonatation	Non carbonaté	1,9
Sortie carbonatation	Carbonaté	2,8
Stérile	Carbonates majoritaires	12,7
Mousse	Sulfates majoritaires	0,6

A première vue, le rapport de l'intensité des pics de carbonates et sulfates est cohérent le schéma de transformation des phases au cours de carbonatation-séparation. La carbonatation

augmente de 50 % l'intensité du pic de carbonate par rapport au pic principal de sulfates. La séparation partage clairement les résidus carbonatés en deux solides bien distincts. Le stérile augmente considérablement le ratio $I(\text{carbonate})/I(\text{sulfate})$. Dans la mousse, le ratio est plus de 20 fois plus faible que dans les stériles. L'intensité des pics principaux donne donc une information très prometteuse sur la composition des produits de carbonatation et de séparation.

Cette étude préliminaire nous autorise à poursuivre cette démarche, afin de définir les lois de calculs entre l'intensité des pics et la composition des gâteaux humides. C'est pourquoi la spectroscopie vibrationnelle peut donc être soumise à une étude statistique afin d'associer spectre et composition chimique du solide. Ce point est détaillé dans ce manuscrit en spectroscopie infra-rouge mais est applicable également à la spectrométrie Raman.

5.3.2.2 Estimation de la concentration en carbonates par analyse statistique en spectroscopie DRIFT

Au cours d'une semaine d'essais sur pilote DECALCO, 32 suspensions ont été prélevées sur les 4 points d'échantillonnage (entrée carbonatation, sortie carbonatation, mousse et stérile de la colonne de flottation). Chaque échantillon est analysé en spectroscopie DRIFT et leur concentration en carbonates est mesurée par analyse chimique. L'allure générale des différents spectres est globalement similaire avec cependant quelques différences visibles notamment entre 900 et 1200 cm^{-1} (Figure 89). Afin de mieux différencier les familles d'échantillons, une analyse statistique des spectres a été réalisée. La spectroscopie DRIFT a été privilégiée dans un premier temps car toutes les mesures depuis le début de la thèse ont été réalisées dans les mêmes conditions (même préparation, même temps de mesure, même spectromètre...), ce qui n'est pas le cas pour les mesures Raman (Figure 89).

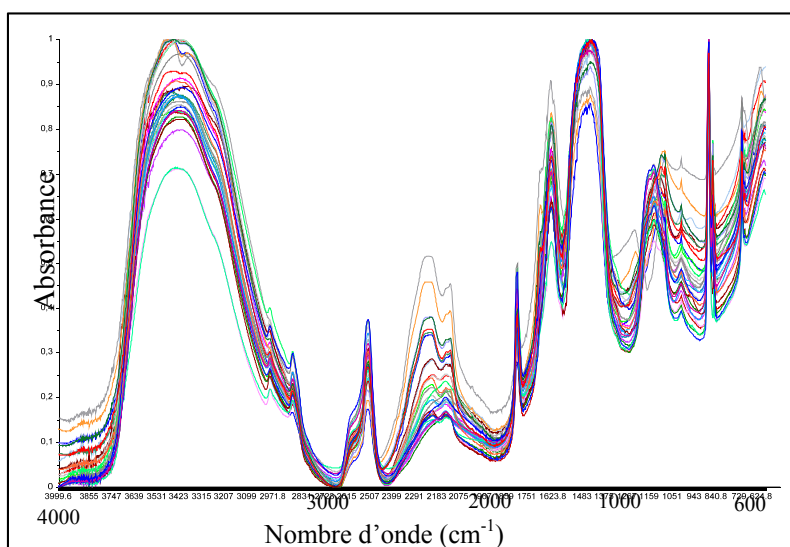


Figure 89 Superposition des spectres DRIFT de 32 échantillons prélevés sur le pilote DECALCO.

Le logiciel The Unscrambler® a été utilisé pour mener l'analyse statistique spectrale. L'analyse en composante principale (ACP) a été privilégiée par rapport à la technique des moindres carrés (PLS) car les composantes étudiées (carbonates et sulfates) ne sont pas indépendantes dans notre système. En effet, la précipitation des carbonates et des sulfates est conjointe au cours de la carbonatation. Avant toute analyse statistique, des traitements spectraux sont nécessaires. Une SNV (Standard Normal Variate) consiste à retirer la moyenne du spectre et à normaliser par l'écart type du spectre, dans le domaine spectral 600-4000 cm^{-1} .

La Figure 90 est le dessin des scores de l'ACP. Par conséquent, les 32 spectres DRIFT ont été réduits en seulement 2 composantes principales. La première composante explique 70 % de la variance, tandis que la deuxième en explique 10 %. Quatre clusters apparaissent dans le schéma des scores. A chaque cluster ou famille peut être attribué un type d'échantillons : entrée carbonatation, sortie carbonatation, mousse de flottation et stérile de flottation. Aucun échantillon aberrant n'est mis en évidence. Par conséquent, les quatre familles sont aisément identifiables en ne considérant uniquement que deux facteurs ou composantes principales.

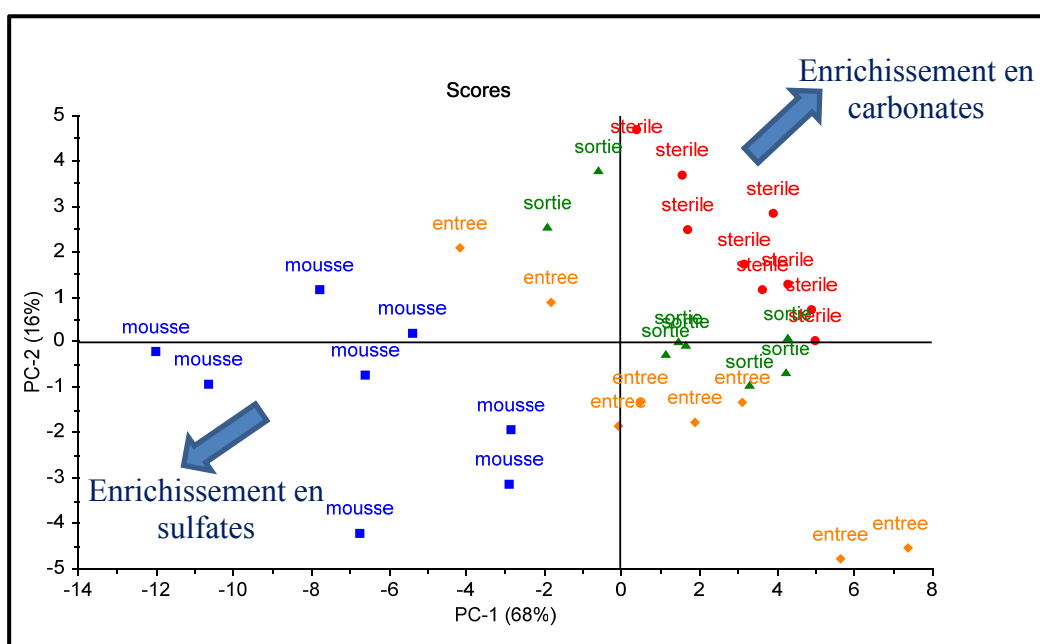


Figure 90 Distribution des 4 types d'échantillon du pilote Décalco en fonction des deux composantes principales déterminées par rapport à l'ACP réalisée à partir de leurs spectres DRIFT.

De plus, la distribution des scores renseigne sur l'enrichissement en carbonates ou en sulfates des échantillons au cours du procédé. En effet, pour une PC1 et PC2 positives, les échantillons sont fortement enrichis en CO_3 , tandis que pour une PC1 et PC2 négatives, les échantillons sont fortement enrichis en SO_4 .

Un modèle de prédiction de la concentration en carbonate a ensuite été développé. Lors de l'APC, 2 composantes principales suffisaient à exprimer 80 % de la variance pour schématiser la structure des données, nous nous sommes donc restreint à 2 composantes principales pour la PLS. La Figure 91 est la corrélation entre les concentrations prédites par spectroscopie et leur teneur vraie mesurée par méthode chimique. Les points bleus correspondent à la calibration, tandis que les points rouges font référence à la validation. En effet, la régression PLS a été appliquée par cross validation, c'est-à-dire que sur l'ensemble des données, une partie a servi pour la calibration et une autre pour la validation. Cette validation croisée a été réalisée de manière à ce que toutes les données soient à la fois considérées pour la calibration et pour la validation.

Le coefficient de corrélation entre la méthode de référence et la méthode spectroscopique est supérieur à 0,95. On pourra noter que pour des concentrations inférieures à 240 g/kg, les concentrations sont moins bien prédites. Ce problème pourrait être corrigé si davantage d'échantillons à faible teneur avaient été incorporés dans le modèle. Cependant, pour des concentrations supérieures à 240 g/kg, le modèle est tout à fait cohérent pour la prévision des concentrations en carbonates. La spectroscopie DRIFT semble être une méthode adaptée pour l'estimation du taux de CO_3 .

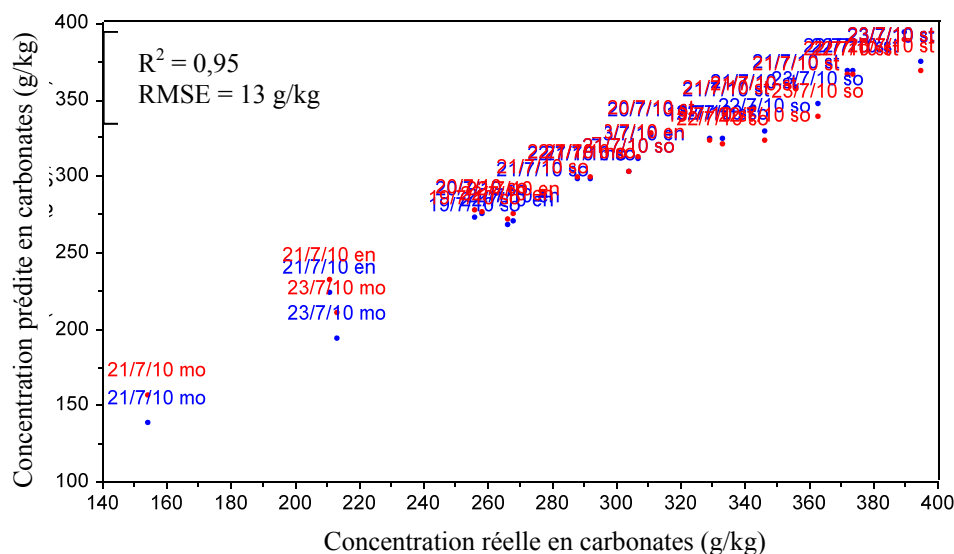


Figure 91 Comparaison de la concentration en carbonate prédite par le modèle statistique et la concentration en carbonate réelle.

Ce modèle a ensuite été testé sur une famille d'échantillons de stériles de flottation, comme le montre le Tableau 12, qui représente la concentration de CO₃ prédite par DRIFT et la concentration vraie mesurée par méthode chimique.

On peut estimer l'erreur avec la formule qui suit :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n (X_{1,n} - X_{2,n})^2}{n-1}}$$

où X_{1,i} est la valeur prédite, X_{2,i} la valeur vraie, i est le nombre des échantillons et n le nombre d'acquisitions.

Ainsi, les valeurs prédites par le modèle statistique sont très proches des valeurs mesurées par la méthode chimique et l'erreur est estimée à 1 %.

Tableau 12 Prédiction de la concentration en carbonates de stériles de flottation

	carbonate predit (g/kg)	carbonate référence(g/kg)
20/7/10 sterile 11h15	308	311
21/7/10 sterile 9h35	338	334
21/7/10 steriel 11h05	338	343
21/7/10 sterile 16h55	367	356
22/7/10 sterile 9h35	368	374
22/7/10 sterile 17h40	363	372
23/7/10 sterile 13h30	365	395
23/7/10 sterile 13h50	401	390

Suite à ces résultats préliminaires de prédiction de la composition chimique des saumures au cours du procédé DECALCO, la spectroscopie associée à un traitement statistique apparaît comme un outil performant de suivi de procédé. Une analyse statistique fine des spectres DRIFT et Raman devrait permettre dans un premier temps un suivi en continu des saumures traitées (phases principales) à partir d'un modèle de « chimiométrie » défini dans l'intervalle de concentrations en sulfates et carbonates envisagé.

Cette étude statistique devrait également permettre de détecter les variations des phases autres que les carbonates et les sulfates dans le traitement des saumures (portlandite, silicate de calcium hydratés...) par l'analyse des différentes composantes. Ces analyses pourraient ensuite être mises en lien avec les propriétés du produit DECALCO final. Ce mode d'analyse des spectres devrait permettre un gain de temps en évitant des analyses chimiques systématiques.

La mise en ligne d'un spectromètre Raman est testé dans le prochain paragraphe, elle nécessite l'introduction d'une sonde aux points stratégiques du procédé. La précision des résultats dépend de la qualité du modèle utilisé pour le traitement statistique, ce qui nécessite une étude préliminaire pour la mise au point et la validation du modèle prédictif.

5.3.2.3 Suivi en ligne du procédé DECALCO par spectrométrie Raman

Les perspectives d'application des modèles statistiques en spectrométrie Raman permettraient à moyen terme d'obtenir une image instantanée du système et de prédire les concentrations en différentes phases (sulfates, carbonates). Afin de collecter la quantité des données nécessaires à l'élaboration et à la validation des modèles, les essais préliminaires ont été menés avec un spectromètre RXN2 émettant un faisceau à 785 (rouge). Deux sondes ont été placées dans des cellules d'échantillonnage à l'entrée et à la sortie de la colonne de carbonatation du pilote DECALCO. Ce spectromètre a la particularité de pouvoir avoir plusieurs entrées et ainsi mesurer des signaux différents en séquentiel.

En entrée de colonne de carbonatation, l'installation d'une sonde Raman permet de suivre les phases préalablement étudiées (calcite, aragonite, gypse, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et affine les connaissances sur la nature exacte des phases présentes in-situ. En effet, jusque-là tous les échantillons avaient été prélevés et refroidis, la mesure se faisant au minimum 1h après le prélèvement.

La Figure 92 indique la présence de sulfates libres et d'hémihydrate (bassanite) dans les SR, ils n'avaient jusque-là pas été observés. Leur présence n'est pas surprenante car le gypse précipite au cours de la carbonatation à partir de sulfate libre et de la bassanite. La bassanite résulte du passage des SR en distillation à 100°C dans le procédé Solvay. Sur les échantillons refroidis, ces phases avaient déjà été transformées en sulfate hydraté (gypse).

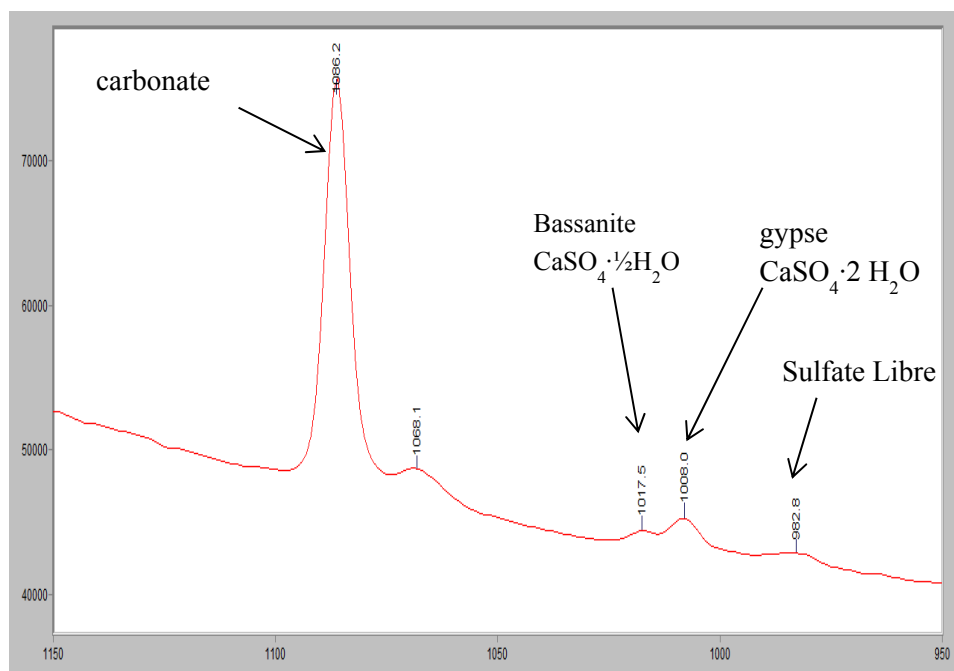


Figure 92 Spectre d'une saumure résiduaire à l'entrée du pilote DECALCO (spectromètre RXN2, 785 nm)

Le polymorphisme des carbonates est également détecté en ligne, en effet, la transition calcite-aragonite au cours de la carbonatation est mise en évidence (Figure 93). La précipitation de l'un ou de l'autre des polymorphes fluctue dans le temps lors d'un même essai sur le pilote. L'origine de ce changement n'a pour le moment pas pu être corrélée à des changements de composition des SR et des gaz entrants engendrés par des variations de fonctionnement de l'usine.

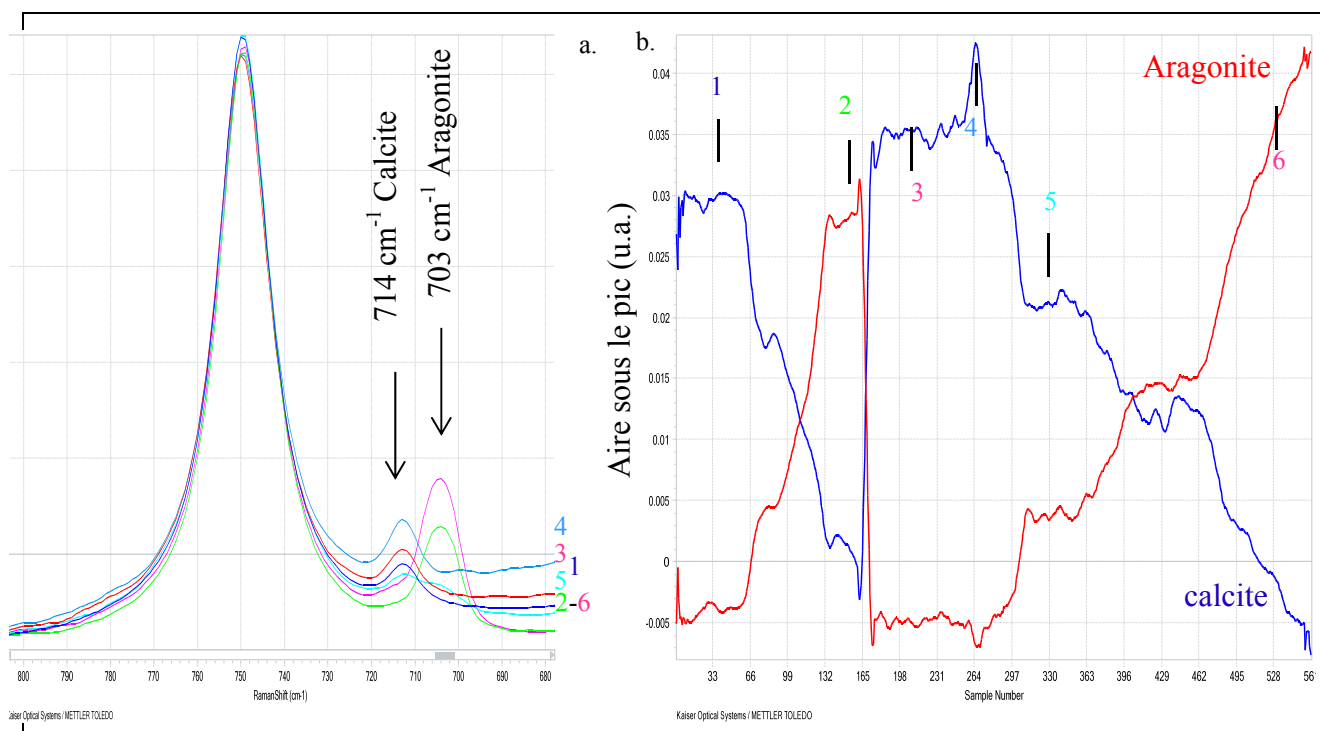


Figure 93 (a) Spectres Raman entre 680 et 800 cm^{-1} de six points mesurés à la sortie de la colonne de carbonatation du pilote DECALCO (b) Evolution de l'aire sous le pics de calcite (708-716 cm^{-1}) et d'aragonite (700 – 707 cm^{-1}) et position des 6 points au cours d'un essai de mesure Raman in-situ qui a duré 24h.

D'autres éléments tels que la présence d'ammoniaque dans les SR ont également été suspectés de façon ponctuelle dans les spectres. L'ammoniaque pourrait provenir de la régénération non complète au cours du procédé Solvay. Le suivi en ligne du pilote DECALCO pourrait donc être également un moyen de contrôle du bon fonctionnement de la soudière.

L'étude spectroscopique a montré la faisabilité d'un suivi du procédé de carbonatation et de séparation. Les phases majeures ont été prédites dans un premier modèle avec une précision de moins de 15 g/kg pour les carbonates. La mise en ligne d'un spectromètre Raman a permis de mettre en évidence la présence de phases instables telles que les sulfates libres ainsi que l'alternance entre la précipitation de la calcite et de l'aragonite.

5.4 Comparaison de la carbonatation accélérée en colonne et de la carbonatation lente

La carbonatation présentée précédemment correspond à la carbonatation accélérée avec une moyenne temporelle de 45-50 minutes. Après l'étude du changement d'échelle spatiale, ce paragraphe s'attache à présenter l'importance du temps dans le processus de maturation et de carbonatation. Pour ce faire, une comparaison de la carbonatation naturelle des SR déposées dans les bassins de décantation il y a plusieurs décennies et de la carbonatation accélérée effectuée dans les colonnes a été réalisée.

Des échantillons ont été prélevés dans une digue de décantation à différentes profondeurs (0, 3, 6, 16, 18 m) au cours du décaissement de celle-ci (Figure 94).



Figure 94 Photo des quatre couches supérieures de l'appendice de la digue de la Crayère

D'après les analyses en spectroscopie DRIFT et en DRX, les échantillons dans les 16 premiers mètres correspondent à de la calcite quasi-pure ($> 95\%$) accompagnée d'un peu d'hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

La comparaison des produits issus de la maturation lente des SR et de la carbonatation accélérée montre que les sulfates initialement présents dans les SR ont été lixiviés et sont quasi-absents dans les digues. Les échantillons issus de la digue de la Crayère sont également moins hydratés que les produits DECALCO (Figure 95).

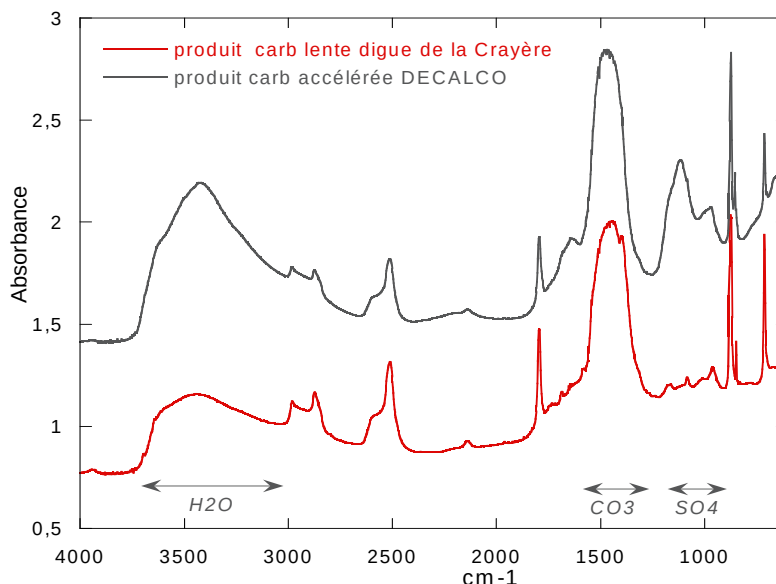


Figure 95 Spectres DRIFT des produits de carbonatation lente et accélérée

Pour compléter, les observations microscopiques révèlent des différences de morphologie et de composition entre les deux types de produits carbonatés. Les cubes emboîtés les uns dans les autres sont largement majoritaires dans la digue et accompagnés par des cristaux rhomboédriques également enchevêtrés (Figure 96b). Les produits issus de la maturation lente ont une taille des particules de l'ordre du micron (0,2 à 80 μm), ce qui est comparable avec les produits DECALCO.

Les carbonates de calcium précipités dans les digues sont quasi-cubiques de l'ordre du micromètre alors que ceux précipités en colonne sont généralement en forme de fuseaux avec 1 ou 2 % de Mg (Figure 96a et b).

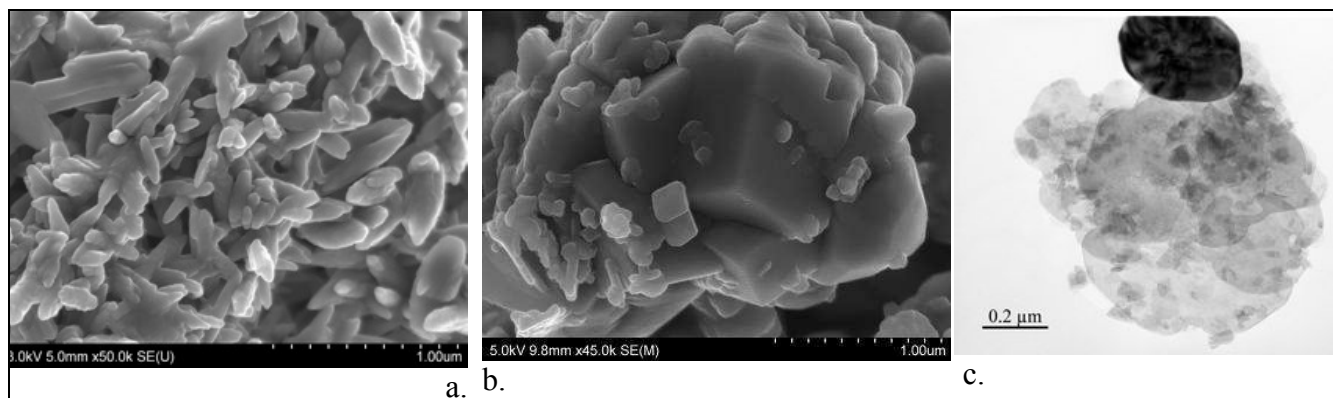


Figure 96 Observation MEB de calcites (a) issues de la maturation accélérée DECALCO et (b) de la maturation lente dans les digues, (c) observation MET d'une plaquette d'hydrotalcite.

Les échantillons de la digue contiennent également des carbonates mixtes hydratés type hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Ils précipitent sous forme de plaquettes de 1 à 2 μm (Figure 96c). Ce carbonate mixte Mg/Al hydraté précipite probablement dans les digues à partir de la brucite et est présent dans tous les échantillons de la digue. Il prouve la disponibilité du groupement CO_3^{2-} dans la digue et donc le phénomène de carbonatation lente avec une très forte sélectivité entre Ca et Mg. La chaux étant totalement absente des échantillons, on peut considérer qu'elle a été entièrement carbonatée. La brucite quant à elle a formé de l'hydrotalcite avec les ions aluminium.

Ces différences majeures de morphologie et de composition des carbonates issus de la maturation lente des SR (R1) par rapport à ceux issus de la carbonatation accélérée (R2) peuvent être associées à une très grande sélectivité Ca/Mg. En effet, la carbonatation accélérée a tendance à produire des calcites fines avec incorporation d'environ 1-2 % de Mg, ce qui leur procure une morphologie en fuseau ou de baguettes d'aragonite. La maturation lente des saumures dans les digues de décantation favorise plutôt la formation de carbonates bien distincts : des calcites rhomboédriques pures et des carbonates mixtes Mg-Al. On note également le lessivage très important du sel et des sulfates dans les bassins de décantation, l'effet de ce phénomène sur les carbonates n'est pas bien connu pour l'instant.

La précipitation de calcite rhomboédrique est associée à des hydroxycarbonates mixtes de type hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans les digues (échantillon R1). La maturation lente des saumures résiduelles favorise la sélectivité Ca/Mg dans les carbonates avec le temps.

5.5 Conclusion sur les paramètres de carbonatation

Le procédé de carbonatation doit être abordé dans sa globalité afin d'être maîtrisé. En effet, toutes les échelles de variation du procédé influent sur les propriétés des carbonates produits. Les paramètres chimiques des saumures entrantes déterminent le potentiel de carbonatation de la saumure, en particulier le titre alcalin. Au-dessus de 100 mg/kg de magnésium, la vitesse de carbonatation diminue et l'aragonite apparaît.

Les paramètres physiques vont influencer les cinétiques de réaction, le mode de cristallisation et l'énergie apportée au système. L'augmentation jusqu'à 40 % en CO_2 de la composition du gaz et la diminution de la température augmentent la vitesse de réaction sans modifier le taux de carbonatation. Dans une moindre mesure, la stabilisation du pH favorise la carbonatation plus complète des SR, notamment la transformation des silicates calciques.

Un modèle de prédiction de la composition des produits en carbonate a permis de montrer les ouvertures d'un traitement statistique spectral sur la compréhension de la robustesse du procédé DECALCO vis-à-vis de la variabilité des paramètres chimiques et physiques.

6 HYDRATATION ET RÉACTIVITÉ DES CARBONATES

Le chapitre précédent a mis en évidence la diversité des paramètres qui influencent la précipitation des carbonates de calcium. Afin de mieux comprendre la structure de ces minéraux, leur mode de précipitation, leur état de surface et finalement leur réactivité, ce chapitre propose une étude plus approfondie des liens entre la structure des carbonates, l'eau d'hydratation et la réactivité.

Ce chapitre est basé sur l'hypothèse que l'hydratation des carbonates peut favoriser leur réactivité. Pour valider cette hypothèse, il faut dans un premier temps mettre en évidence l'hydratation des carbonates. Il s'agit ensuite de définir le type d'hydratation présente. L'hydratation peut être (i) structurale, (ii) elle peut ne concerner que les premières couches à la surface de la particule de carbonate ou (iii) correspondre uniquement à un phénomène d'adsorption de l'eau à la surface. Cette réflexion sert ensuite à comprendre les propriétés de dissolution des carbonates et la réactivité de ceux-ci à l'échelle macroscopique. Une brève revue de la littérature est suivie de la comparaison de différents produits carbonatés par analyse thermique. L'hydratation des carbonates issus de DECALCO est ensuite étudiée par DRIFT. La diffraction électronique par MET des grains carbonatés permet de distinguer de potentielles traces d'hydratation affectant la structure des carbonates DECALCO. Finalement, la réactivité des carbonates est testée lors de tests de dissolution.

6.1 Les carbonates et l'eau dans la littérature

6.1.1 La structure de l'eau et les saumures

La structure de l'eau liquide tient de l'association tridimensionnelle de ces molécules via les liaisons hydrogène et peut être présentée comme un gel avec un réseau de ces liaisons hydrogène en modification permanente. Deux interprétations sont possibles dans la description du comportement de la molécule d'eau dans le liquide. Dans le modèle continu, les molécules sont en interaction plus ou moins fortes les unes avec les autres au sein d'un réseau de liaisons hydrogène quasi-continu. Dans le modèle discontinu, l'eau liquide est visualisée comme un mélange de groupes de molécules d'eau associées par liaisons hydrogène et entre ces clusters, d'autres molécules libres de toute interaction.

La présence d'impuretés dans l'eau liquide modifie le réseau initial de liaisons hydrogène (Michot et al., 2002). Les ions tels que le Mg^{2+} tendent à réorganiser et favoriser les liaisons hydrogène et à structurer des couches d'eau autour d'eux. Ce sont des ions dits structurants.

D'autres ions à faible pouvoir polarisant (rapport charge sur rayon ionique plus faible) tels que K^+ s'incorporent dans le liquide en modifiant uniquement l'architecture locale. Un tel cation est dit déstructurant car il ne favorise pas les liaisons hydrogène. Dans tous les cas, la présence d'ions est à l'origine d'une modification de la vibration des molécules d'eau par effet structurant ou non des cations compensateurs, au travers de leur influence sur les interactions hydrogène. Il y aura alors modification des massifs de vibrations des molécules d'eau sur les spectres DRIFT et Raman. Dans l'étude de saumures, il est également important de prendre en considération les modifications de structure induites par les anions (Verall, 1973). En effet la présence de chlorures modifie la force des liaisons hydrogène. Les anions ont tendance à être déstructurant par rapport aux liaisons hydrogène de l'eau liquide. Ce point est peu traité dans la littérature.

6.1.2 La structure de l'eau à l'interface minérale

A l'interface minérale, l'eau a tendance à s'adsorber à la surface, créant des interactions entre les couches d'eau et la surface. À la surface des matériaux carbonatés, des clusters d'eau liés par liaisons hydrogène peuvent se former sur les sites hydrophiles tels que des groupements oxydes ou hydroxydes (de Leeuw et al., 1998). Cette propriété d'hydratation des surfaces minérales peut avoir des applications dans le domaine des géosciences comme lors de la flottation des sels solubles par des tensioactifs.

La déstabilisation de la couche d'hydratation sur la surface minérale est fonction de la force du collecteur (la longueur de la chaîne C-H) et du type des liaisons formées (électrostatique, covalente...). Si les couches d'eau superficielles possèdent de fortes liaisons hydrogène grâce à la présence d'ions structurants ou de sites hydrophiles, le collecteur peut avoir des difficultés pour accéder à la surface du minéral pour la rendre plus hydrophobe (Holmgren et al., 1994). Ce minéral restera donc dans les stériles lors d'une séparation par flottation à cause du bilan hydrophobe-hydrophile. Il est probable que ce phénomène ait lieu lors de la séparation carbonate-sulfate après la carbonatation dans DECALCO. D'autres applications sont citées comme dans le cas du broyage humide, dans l'utilisation de boues argileuses lors de forages ou de la rhéologie de suspensions minérales en céramique ou dans l'industrie minière (Michot et al., 2002).

6.1.3 L'interaction eau-carbonate et réactivité

Elfil and Roques (2001) montrent un état métastable lors de la précipitation de carbonates de calcium et soulignent le rôle précurseur des formes hydratées (carbonate de calcium amorphe ACC, $CaCO_3 \cdot 6H_2O$) dans la germination (Gal et al., 1996). Les carbonates anhydres (calcite, aragonite, vaterite) ont été plus souvent examinés que les formes hydratées.

Les différents carbonates précipités ont une solubilité croissante de la calcite aux carbonates amorphes (ACC) (Kralj et al., 1995 ; Bischoff et al., 1993 ; Plummer and Busenberg, 1982) :



Si l'on considère désormais l'interaction entre l'eau et la surface de la calcite, les courbes d'adsorption avec différents gaz (argon, azote) permettent de déterminer les sites de haute ou basse énergies de la surface (Villieras et al., 1999). Le plan {104} présente un nombre stœchiométrique de cations et d'anions adjacents et sert de référence à cause de sa grande stabilité (Villegas-Jiménez et al., 2009). Des groupements OH ont été détectés au niveau de ce plan lors de la mise en contact avec des milieux humides, démontrant la possibilité d'une hydratation de la surface (Stipp, 1999).

Les méthodes disponibles pour l'étude de l'hydratation (DRIFT, microscopie à force atomique...) ne permettent pas de détecter les ions hydroxyles. Il est alors impossible de savoir si l'eau d'hydratation est dissociée ou non, c'est-à-dire sous la forme $\equiv\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})$ ou $\equiv\text{CaOH}^\circ$ (Villegas-Jiménez et al., 2009). Chaque monomère de H_2O tend à réagir simultanément avec un pôle anionique et cationique de la surface primaire (Perry et al., 2007 ; de Leuw and Parker, 1998).

Dans un environnement humide (70 % d'humidité relative à 25°C), la surface {1014} d'une calcite peut rapidement se restructurer pour former une couche hydratée amorphe. Elle servirait de base pour la formation d'une couche plus structurée avec des modes de dissipation d'énergie différents (Baltrusaitis and Grassian, 2009, Figure 97). Ces modifications de surface ne sont pas homogènes à cause de la variation de la teneur en eau sur les différentes faces des calcites. La réactivité des calcites dans un environnement humide devrait donc avoir des variations spatiales.

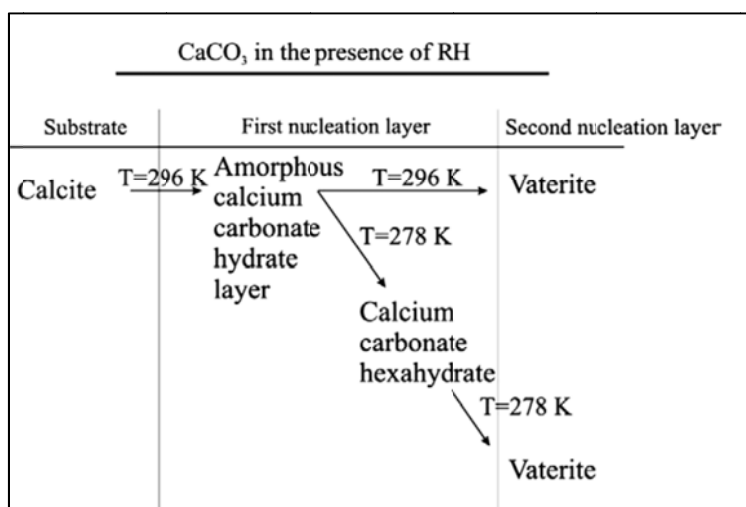


Figure 97 Évolution de la surface {1014} de la calcite dans un environnement humide (RH = relative humidity) (d'après Baltrusaitis and Grassian 2009).

Dans les conditions ambiantes, la surface d'une calcite hydratée peut se présenter sous la forme $\text{Ca}(\text{OH})(\text{CO}_3\text{H})$ (Figure 98). Cette représentation de la surface bien que schématique permet de visualiser la structuration de la surface en présence d'eau. La réactivité des calcites peut être testée par adsorption d'acide nitrique. Il s'avère qu'une calcite hydratée permet la formation d'un film de nitrate via de nombreuses phases de transition plus importantes que dans le cas de la calcite non humidifiée (Al-Abadleh et al., 2005). Il y a donc dans ce cas une corrélation nette entre l'hydratation et la réactivité grâce à une meilleure mobilité ionique dans les surfaces hydratées

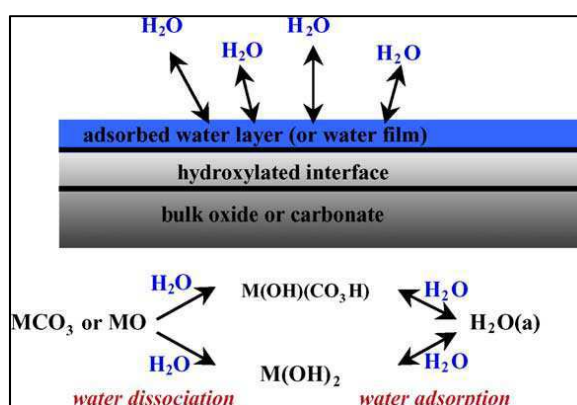


Figure 98 Schéma de l'environnement à l'interface humide d'un carbonate (ou oxyde) (d'après Al-Abadleh et al., 2005).

Dans le cas de carbonates précipités dans des saumures, il faut donc prendre en compte la mobilité ionique liée à la couche d'hydratation mais également la structure particulière de l'eau liée à la présence des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} et d'anions Cl^{-} .

6.2 Analyse des carbonates par analyse thermique à cinétique contrôlée

6.2.1 Échantillons de référence

L'analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC) permet d'assujétir la montée en température à la pression partielle au dessus de l'échantillon dans la cellule de mesure. La cellule comprenant environ 40 mg d'échantillon est mise sous vide à 30°C. Au cours de la montée en température de 30 à 1000°C, l'échantillon se décompose. Le spectromètre de masse associé au système permet de détecter la nature des molécules dégazées par l'échantillon. Dans le cas de nos échantillons, nous nous intéressons principalement à la libération d'eau, et à la décomposition des carbonates et des sulfates. Pour cela, il faut sélectionner les masses pertinentes par rapport à ces espèces. Les gaz recherchés sont H₂O, CO₂ et SO₂. La masse 18 (masse/ charge) correspond à l'ionisation H₂O⁺, la masse 44 à CO₂⁺ et 64 à SO₂⁺. La Figure 99 présente les courbes obtenues ainsi que l'évolution de température en fonction du temps sur un échantillon de calcite de référence.

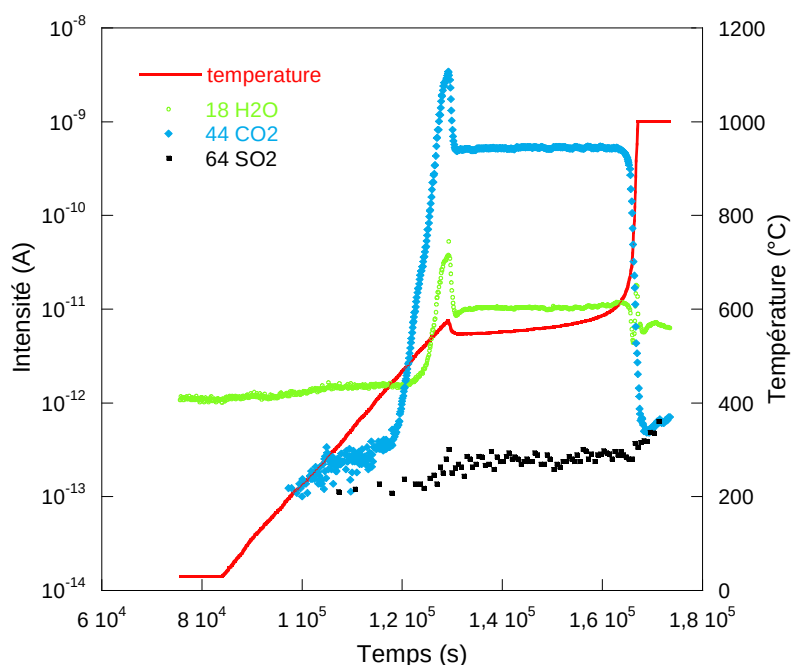


Figure 99 Courbe de décomposition de l'échantillon de calcite naturelle par ATVC.

À partir de 500 °C, on observe une augmentation de l'intensité des signaux attribués à l'eau et une augmentation encore plus marquée pour le signal des carbonates. À 600°C, la pression de consigne est atteinte au-dessus de l'échantillon. La montée en température du four est alors stoppée ce qui explique la baisse et la stabilisation de la température enregistrées après 1,3 10⁵ s d'expérience. Le système est ainsi régulé pendant environ 11 heures. Durant cette période, le dégazage de carbonates et d'eau se poursuit. Puis, lorsque l'échantillon ne dégaze plus en quantité suffisante, la montée en température reprend, pour atteindre les 1000°C de température finale. La masse 64 liée au SO₂ a une intensité très faible dans cet échantillon de référence de carbonate.

6.2.2 Lien carbonate-eau dans les saumures carbonatées et non carbonatées

L'analyse des échantillons du pilote DECALCO par ATVC est un moyen de lier la décarbonatation et la déshydratation de l'échantillon. En entrée de carbonatation, le produit correspond à de la saumure résiduaire (SR) lyophilisée, il a donc déjà perdu l'eau liquide. La première partie du dégazage à température ambiante indique que de l'eau est encore présente et entraîne du CO_2 lors du dégazage lié à la mise sous vide de l'échantillon (Figure 100a). Entre 200 et 400 °C, il y a libération d'eau avec une faible décarbonatation. Le pic principal de décarbonatation à 512 °C est lié à la décomposition des carbonates de l'échantillon et associé à un dégazage d'eau. La faible intensité de libération de SO_2 à 600 °C indique qu'il y a peu de sulfate dans cet échantillon comparé à la proportion de carbonates.

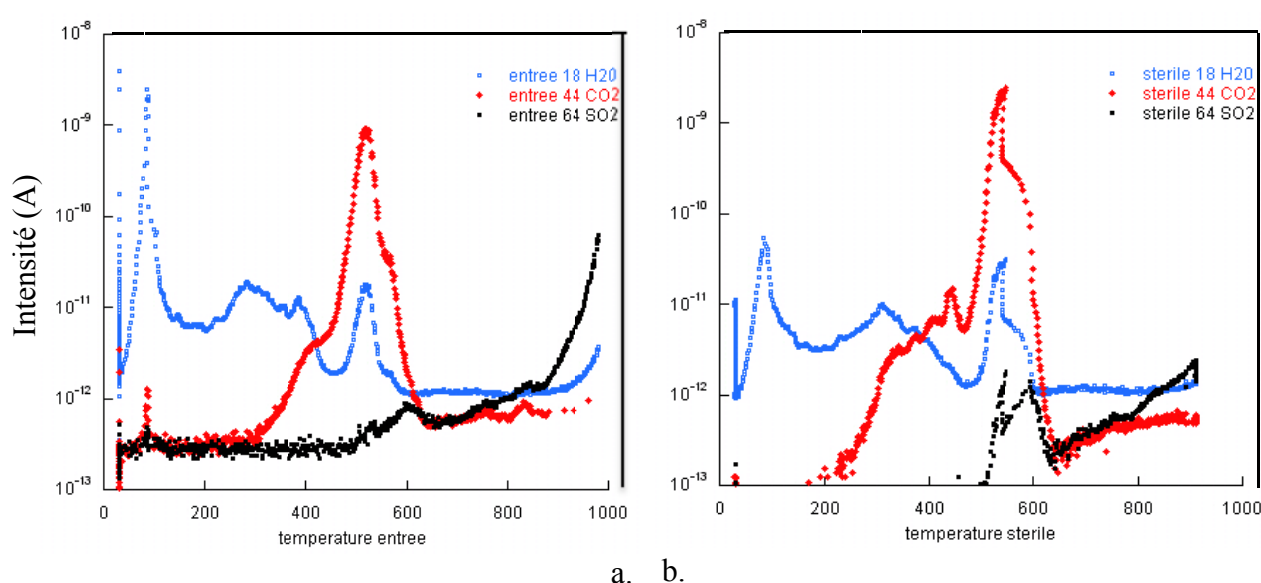
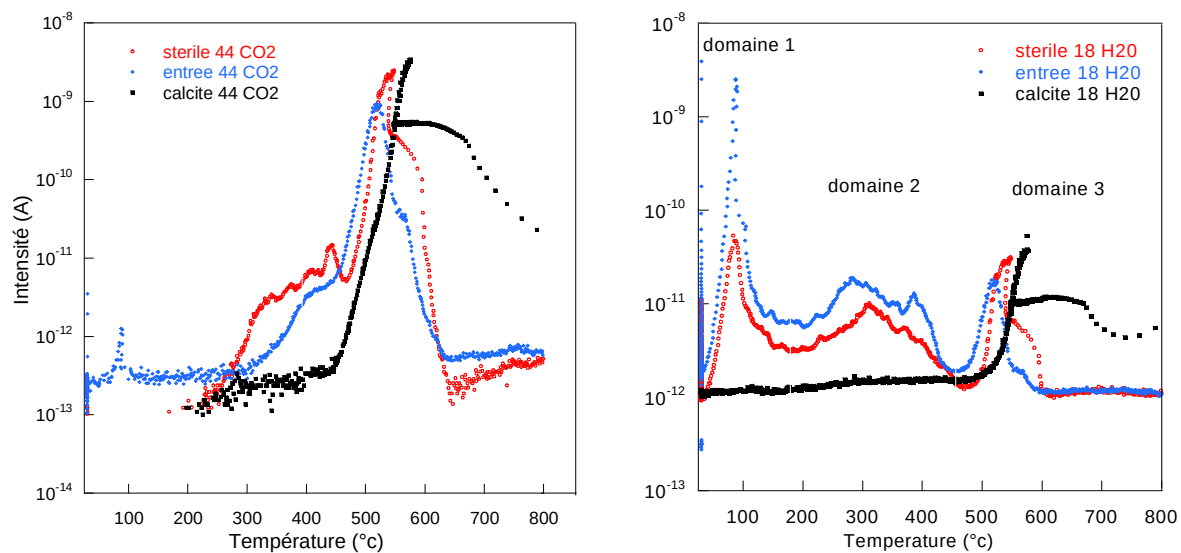


Figure 100 Evolution de l'intensité des masses 18 (H_2O), 44 (CO_2) et 64 (H_2O) en fonction de la température par ATVC pour des échantillons (a) d'entrée et (b) de sortie (stérile) du pilote DECALCO.

En sortie de pilote, le produit DECALCO présente quelques différences de comportement par rapport au produit initial. Entre 200 et 450°C, l'intensité de la décarbonatation est plus marquée dans le stérile qu'en entrée, alors que les variations du signal de l'eau semblent comparables à celles observées pour l'échantillon en entrée. Le pic principal de décarbonatation est situé à 540 °C avec libération d'eau et de SO_2 . Au-dessus de 500°C, la décomposition d'une trop grande quantité d'échantillon dans l'ampoule entraîne l'augmentation de la pression partielle ce qui provoque l'arrêt de la montée en température. L'allure particulière de la courbe résulte de ce phénomène. Le pic de décarbonatation est accompagné dans cet échantillon de pics liés à la libération de SO_2 , mettant en évidence la présence de sulfates dans l'échantillon qui semblent donner des intensités de signaux plus importantes que dans l'échantillon en entrée.

Afin de mieux comprendre les différences entre les 3 échantillons étudiés, la Figure 101 compare les intensités des pics relatifs aux masses 44 et 18 correspondants respectivement à la décarbonatation et à la déshydratation de l'échantillon. Les profils de décarbonatation sont bien distincts entre la calcite de référence et les autres échantillons. En effet, la calcite commence à décarbonater seulement au-dessus de 450°C alors qu'elle commence dès 300°C pour « l'entrée » et le « stérile ». La courbe rouge (stérile) se distingue de la bleue (entrée) car la décarbonatation démarre dès 300°C alors que dans l'échantillon d'entrée elle commence réellement à 360°C. Ce profil de CO₂ différent entre l'entrée et le stérile DECALCO indique une modification dans le comportement des carbonates au cours de la carbonatation dans le pilote. La décomposition des carbonates à plus faible température pourrait être associée aux carbonates précipités au cours de la carbonatation.



a. bh.

Figure 101 Evolution de l'intensité de (a) la masse 44 (CO₂) et (b) la masse 18 (H₂O) en fonction de la température par ATVC pour des échantillons d'entrée, de sortie (stérile) du pilote DECALCO et de la calcite de référence.

La Figure 101b compare la déshydratation dans les 3 échantillons, trois domaines sont identifiables. En dessous de 200 °C, l'eau libérée par l'échantillon d'entrée et de stérile correspond à l'eau adsorbée qui est libérée lors de la mise sous vide de l'échantillon. Le domaine 2 entre 200 et 450 °C concerne également l'échantillon d'entrée et de stérile. Libérée à plus haute température, cette eau semble être plus liée à l'échantillon. Au-dessus de 450°C, l'eau libérée par les 3 échantillons accompagne la décarbonatation. Elle peut être entraînée au cours de la décarbonatation (ou vice-versa) ou être liée structurellement à ces carbonates. Dans les 3 domaines, les échantillons d'entrée et de stérile de DECALCO ont des profils de déshydratation similaires (Figure 101b).

L'ATVC a donc mis en évidence dans ce cas un profil particulier seulement pour la décarbonatation dans les stériles par rapport aux échantillons d'entrée.

L'intégration de l'intensité par rapport au temps va permettre de visualiser de manière semi quantitative les domaines de déshydratation et décarbonatation. En effet, le poids de l'échantillon après dégazage n'ayant pas été mesuré, on considèrera uniquement la quantité totale de signal pour chaque échantillon allant de 0 en début d'expérience à 1 en fin d'expérience. La Figure 102 présente les courbes obtenues pour les masses 18 et 44 dans les 3 produits, et permet de représenter le poids relatif de chaque départ d'eau ou de CO₂ au cours de la montée en température.

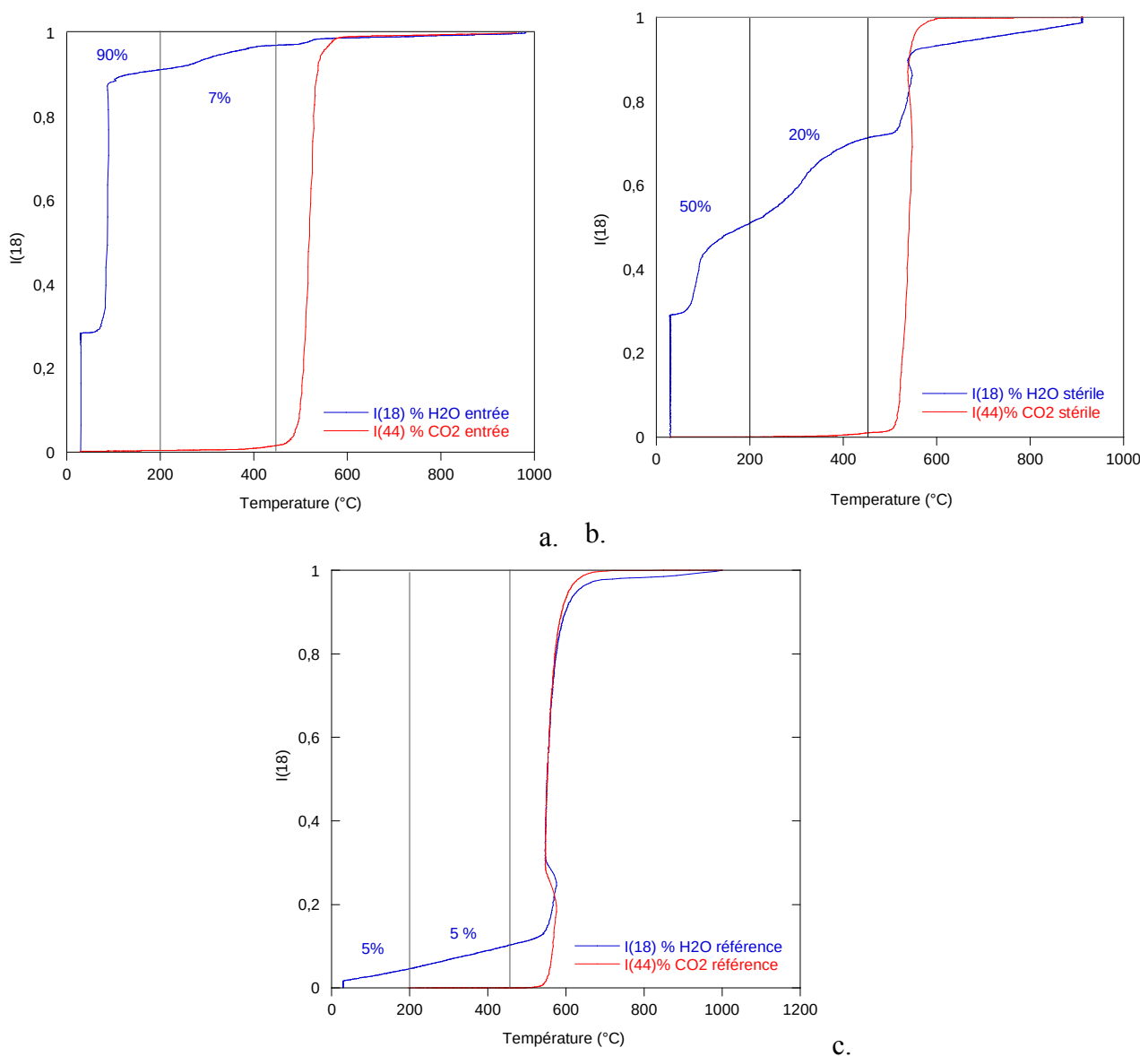


Figure 102 Intégration par rapport au temps de l'intensité des masses 18 (H₂O) et 44 (CO₂) en fonction de la montée en température pour un échantillon (a) de SR prélevé à l'entrée du pilote DECALCO, (b) de stérile prélevé à la sortie de DECALCO et (c) de calcite de référence.

La proportion d'eau libérée dans les 3 domaines de température décrits précédemment varie selon les échantillons. La calcite de référence a perdu seulement 10 % d'eau en-dessous de 450°C alors que l'échantillon d'entrée a perdu plus de 95 % de son eau. Les produits industriels (entrée et stérile) sont donc largement plus hydratés par rapport à la référence malgré le passage de l'échantillon à la lyophilisation. Dans l'échantillon d'entrée, 90 % de l'eau est libérée lors de la mise sous vide de la cellule contre 50 % dans le stérile. Dans le domaine 2 entre 200 et 450 °C, l'échantillon stérile a dégazé 20 % de son eau alors qu'elle ne concernait que 7 % de l'eau en entrée. L'échantillon stérile a donc tendance à libérer l'eau plus tardivement que l'échantillon d'entrée. On peut faire l'hypothèse que l'échantillon d'entrée libère plutôt l'eau adsorbée physiquement tandis que la calcite précipitée lors de la carbonatation libère en plus de l'eau lié avec les phases superficielles.

Concernant la décarbonatation, la calcite de référence a une température de dégazage du CO₂ plus élevée que les échantillons industriels. Il n'est pas possible de différencier les profils de décarbonatation entre entrée et stérile car moins de 2 % du CO₂ est dégazé dans cet intervalle, la quantification n'est donc pas pertinente en terme de précision.

Cette méthode méritera d'être détaillée en perspective de cette thèse car elle donne des informations sur le lien entre carbonates et eau, qualitativement et semi-quantitativement.

6.3 Mise en évidence d'un état d'hydratation par spectroscopie DRIFT

L'analyse des spectres DRIFT permet de mieux comprendre les interactions entre les minéraux et les molécules d'eau. Les vibrations d'élongation symétrique et antisymétrique des groupements OH des molécules d'eau sont observables sur les spectres entre 3000 et 4000 cm⁻¹. La déformation angulaire de la molécule d'eau δH₂O est observable entre 1550 et 1700 cm⁻¹. Ce deuxième domaine de vibration des molécules d'eau est nettement moins exploité dans la littérature mais permet une étude détaillée des différentes composantes de l'eau. Vers 1640 cm⁻¹, l'eau est considérée comme labile en dehors des sphères d'hydratation des cations, avec des liaisons hydrogène du même ordre que dans l'eau liquide. Vers 1630-1620 cm⁻¹, l'eau est moins bien structurée par liaisons hydrogène, et cette position peut être observée pour des molécules d'eau en interaction avec un cation au niveau de l'oxygène (Pelletier, 1999). D'une manière générale, la bande δH₂O se déplace vers les plus grands nombre d'onde quand la structuration de l'eau augmente. L'eau vapeur a un pic de déformation angulaire à 1595 cm⁻¹, l'eau liquide entre 1637 et 1645 cm⁻¹ et la glace à 1650 cm⁻¹ (Pelletier, 1999). Dans notre cas, la position de la bande ne sera pas attribuée à la nature d'un cation compensateur précis car la nature des surfaces et des impuretés est trop complexe et méconnue. Par contre, il sera possible de différencier des groupes de molécules d'eau plus ou moins impliquées dans des liaisons hydrogène.

6.3.1 L'eau structurée du gypse

Entre 1550 et 1750 cm^{-1} , on se place dans la zone de vibration de la déformation angulaire de l'eau ($\delta\text{H}_2\text{O}$). La Figure 103 présente les spectres d'échantillons prélevés au cours d'une carbonatation en batch d'une SR. La saumure non carbonatée (pH 10,28) présente un doublet 1620-1684 cm^{-1} correspondant aux vibrations $\delta\text{H}_2\text{O}$ des deux familles de molécules d'eau du gypse (Mandal and Mandal, 2002, Abalagan et al., 2009). La bande à 1684 cm^{-1} correspond à des molécules d'eau présentant de fortes liaisons hydrogène et la bande à 1620 cm^{-1} est associée à des molécules d'eau plus liées à la surface présentant moins de liaisons hydrogène. Lors de la déshydratation du gypse et sa transformation en bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), seule la bande à 1620 cm^{-1} persiste. Dans le gypse, il y aurait donc 3/2 molécules d'eau peu liées et 1/2 molécule d'eau fortement liée à la surface.

Au cours de la carbonatation de la SR riche en gypse, les deux bandes de $\delta\text{H}_2\text{O}$ restent visibles. La bande à 1620 cm^{-1} se décale vers 1630 cm^{-1} dès le début de la carbonatation. Cette observation peut être liée à une modification de l'eau du gypse.

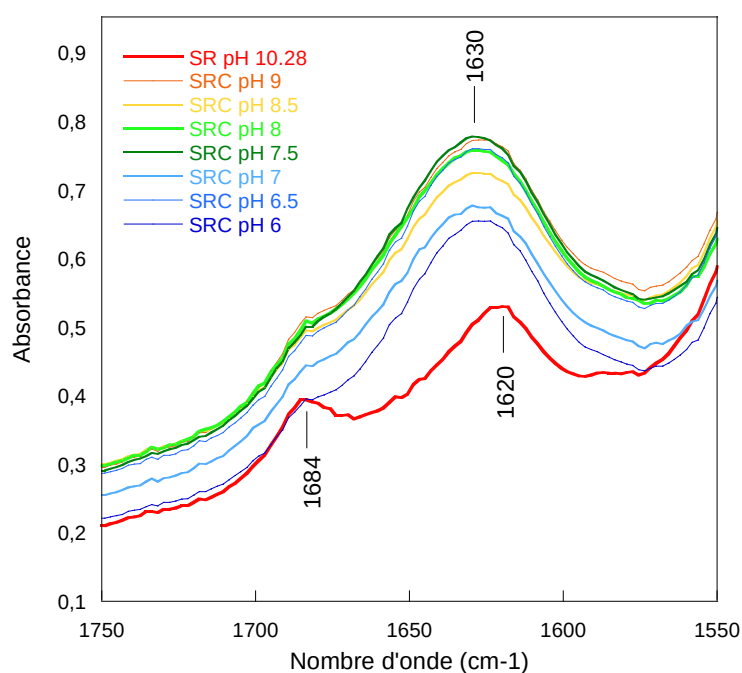


Figure 103 Spectre infra-rouge en réflexion diffuse entre 1550 et 1750 cm^{-1} des échantillons prélevés au cours de la carbonatation de saumures résiduelles (SRC).

Ce décalage peut également intégrer une nouvelle famille de molécules d'eau liée cette fois à la surface des carbonates. Les saumures résiduelles carbonatées (SRC) comportent majoritairement ces deux types de minéraux, il est donc nécessaire de séparer les carbonates des sulfates pour isoler les groupes de molécules d'eau liées uniquement à la surface des carbonates.

6.3.2 Structuration de l'eau dans les carbonates

Afin d'isoler les carbonates précipités, la saumure initiale SR a été filtrée afin de piéger les grosses particules de sulfates. Les saumures récupérées dites saumures claires (SC) sont composées de particules inférieures à 10 μm et d'éléments solubilisés. La carbonatation des SC va produire des saumures claires carbonatées (SCC) dont la fraction solide est composée quasi-exclusivement de carbonates. Les analyses chimiques indiquent qu'il y a plus de 80 % de carbonates, environ 6 % de sulfates et des impuretés (Al, Fe, Mg, Cl) dans les SCC. Les diffractogrammes indiquent principalement la calcite CaCO_3 , le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la halite NaCl et l'antarctite $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. D'autres phases cristallines sont suspectées à pH 6,2 comme la landsfordite $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et le MgOHCl . Tous les échantillons sont de la même série, ils ont donc été soumis au même traitement. On pourra considérer que l'humidité relative n'a pas varié de façon assez significative (30-40 %) pour entraîner à elle seule les modifications du spectre de l'eau au cours de la carbonatation.

La Figure 104 présente les bandes de vibration $\delta\text{H}_2\text{O}$ pour SR et les SCC. La filtration des SR entraîne la disparition des bandes à 1680 et 1620 cm^{-1} , ce qui confirme que le gypse reste dans la fraction solide. Il est donc désormais possible de considérer que l'eau présente dans les échantillons de SCC est associée principalement aux carbonates ou aux phases persistantes après filtration. Dans les SCC en début de carbonatation, jusqu'à pH 8, une seule bande large est présente vers 1630 cm^{-1} . Comparées aux valeurs pour les modes de vibration de l'eau du gypse, cette eau semble moins liée à une surface que l'eau persistante au séchage du gypse. Lorsque la carbonatation continue, un deuxième pic apparaît à 1614 cm^{-1} entre pH 8,2 et 7,4.

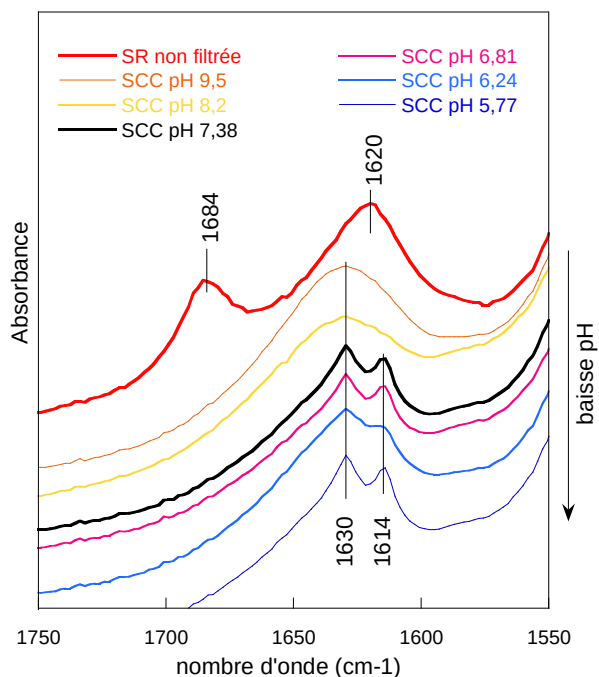


Figure 104 Spectres DRIFT entre 1550 et 1750 cm^{-1} d'une SR avant carbonatation et de saumures filtrées (SC) puis carbonatées (SCC) entre pH 9,5 et 5,7.

Le pic à 1614 cm^{-1} dans les saumures claires SCC pourrait correspondre à $\delta\text{H}_2\text{O}$ d'une eau peu structurée par liaison hydrogène. Cela peut signifier que les molécules d'eau du doublet $1614\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ sont soit des molécules avec des interactions différentes avec la surface, soit que les deux liaisons OH d'une même molécule ne sont pas équivalents. L'apparition d'une composante à 1614 cm^{-1} à côté du pic à 1630 cm^{-1} indique qu'il y a deux états de condensation de l'eau. Le fait que les deux pics soient bien définis tend à favoriser l'hypothèse de deux types de molécules d'eau bien distinctes. Le pic à 1614 cm^{-1} pourrait correspondre à l'eau d'hydratation d'un cation type Ca^{2+} . A pH 7,5-8, la disparition de la bande à 1620 cm^{-1} pour former un doublet à nombre d'onde inférieur indique une transition de l'état de l'eau à la surface des particules à ce stade de la carbonatation. Il est donc possible de conclure qu'il y a probablement structuration de l'eau à la surface des carbonates au cours de la carbonatation. Les autres phases solubles largement minoritaires dans les SCC peuvent également jouer un rôle sur l'état de l'eau, comme l'adsorption d'impureté à la surface des carbonates.

Dans les saumures non-filtrées, le doublet $1630\text{-}1614\text{ cm}^{-1}$ est visiblement noyé dans les vibrations de l'eau du gypse, il est alors très difficile d'étudier l'état de l'eau à la surface des carbonates formés dans la saumure réelle.

6.4 Étude de l'eau de structure

Si des molécules d'eau sont en lien avec les carbonates, il peut y avoir une hydratation de surface comme déduit dans le paragraphe précédent par DRIFT mais également une hydratation par incorporation dans la structure du minéral. La diffraction est un moyen d'observer la modification du réseau cristallin des carbonates.

En diffraction des rayons X, aucune phase ne correspond à des carbonates hydratés sur des échantillons filtrés non lyophilisés. Cette absence de signal peut être liée à la faible cristallisation ou à la faible quantité de ces carbonates hydratés. Dans le cas où l'hydratation ne concerne que la surface des particules, aucun signal ne sera visible. Des études antérieures indiquent que l'augmentation de la saturation de la solution favorise la précipitation de calcite plutôt que la monohydrocalcite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Jimenez-Lopez et al., 2001).

La diffraction électronique est utilisée pour définir la structure cristalline à l'échelle de la maille des grains et permet d'y associer une image microscopique. Il est alors possible de lier granulométrie, morphologie et structure cristalline. La polymorphie des carbonates a déjà été étudiée par diffraction électronique (Lopez-Arce et al., 2011) mais l'utilisation de cette méthode pour déterminer s'il y a eu une modification du réseau cristallin lié à l'hydratation est spécifique à cette étude. Ce point doit prendre en compte le fait que l'échantillon est étudié sous vide avec un faisceau d'électrons relativement puissant au MET qui peut déshydrater l'échantillon. L'étude se concentre sur les éventuelles modifications de la structure des carbonates.

6.4.1 Étude de la structure des calcites

Une soixantaine de diagrammes de diffraction a été réalisée sur quatre types d'échantillons, de la calcite de synthèse industrielle (MERCK), des carbonates issus de la Crayère (carbonatation lente, R1) et du pilote DECALCO (carbonatation accélérée en colonne, R2).

Aux cours des analyses, 15 diagrammes de diffraction réalisés sur des calcites représentent des axes de zone (AZ) du type (421) et (42-1). Au total, 11 plans de diffraction ont été observés. Ils ne sont toutefois pas détaillés dans ce document car, non observés dans tous les échantillons. Ce paragraphe se concentrera sur les axes de zone observés dans les 3 types d'échantillons.

La calcite de référence de la littérature à température ambiante est définie par un parallélépipède de paramètres : $a = 4,99 \text{ \AA}$, $b = 4,99 \text{ \AA}$, $c = 17,06 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ (Graf, 1961). Toutes les particules analysées par diffraction électronique sont des calcites et sur l'ensemble d'analyses effectuées au MET, aucune autre espèce minérale n'a été observée.

6.4.1.1 Diffraction des calcites selon l'axe de zone [1,0,0]

L'axe de zone [1,0,0] a été observé sur une trentaine de diagrammes. Le plan réticulaire [1,0,0] est le plus facile à observer dans les calcites étudiées. La Figure 105 présente les résultats de diffraction de particules de calcites dans l'échantillon de référence, le stérile DECALCO (R2) et les calcites de la crayère (R1). La famille de plan $\{014\}$ visible sur ces clichés de diffraction correspond au pic d'intensité maximale de la calcite ($d_{hkl} = 3,04$, $I/I_0 = 100\%$).

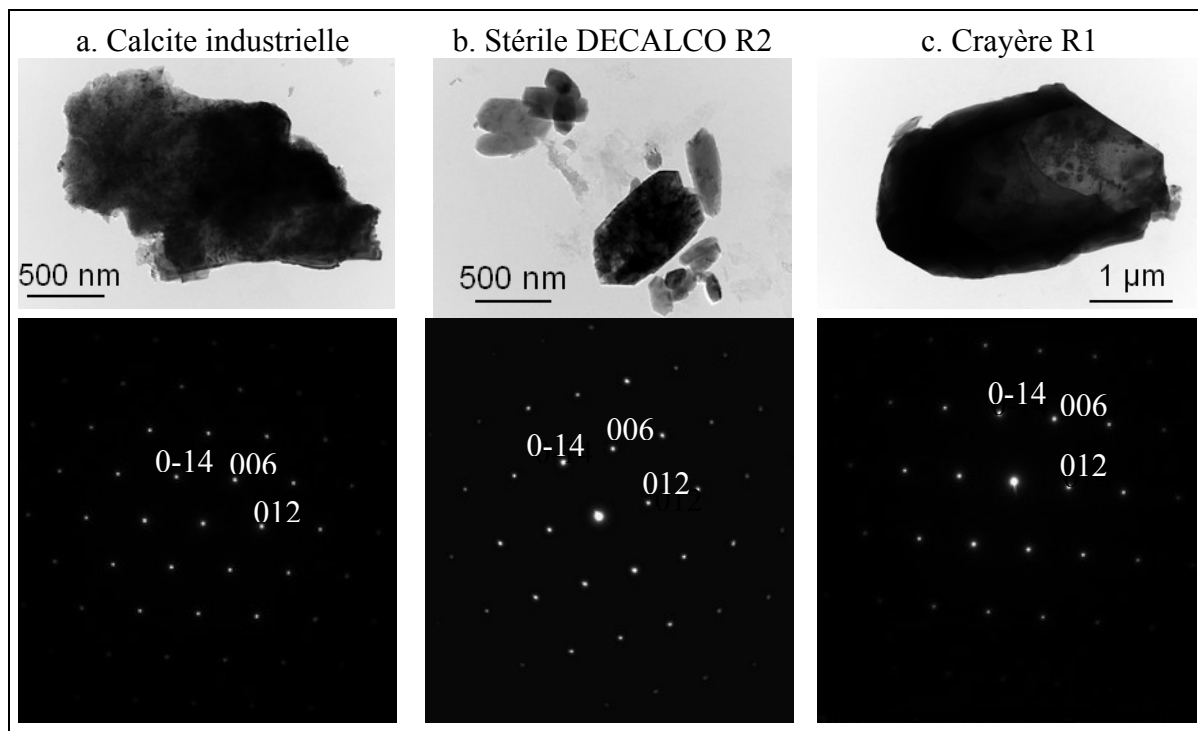


Figure 105 Clichés de diffraction indexés (AZ = [1,0,0]) et micrographie de la particule associée pour des échantillons de (a) calcite industrielle, (b) stérile DECALCO et (c) la crayère.

Pour cette orientation, il n'y a aucune différence significative de structure entre les calcites de différentes origines.

6.4.1.2 Diffraction des calcites selon l'axe de zone [2,1,0]

D'autres clichés de diffraction électronique ont été obtenus avec des axes de zone différents de [1,0,0]. L'orientation des calcites avec un axe de zone [2,1,0] est intéressante car elle permet l'étude de plans parfois peu observables en diffraction des rayons X. Cet axe de zone nécessite une orientation verticale des calcites, ce qui est rarement le cas dans un échantillon macroscopique. Cette orientation des calcites est recherchée dans cette étude car, si l'eau d'hydratation s'incorpore dans la structure des calcites, il y a une probabilité importante que cela se produise entre les plans (001), (002), (003), c'est à dire entre les « feuillets » de groupements Ca et CO₃.

La mesure de D (distance entre deux spots symétriques par rapport à l'origine sur le diagramme) selon l'axe de zone [2,1,0] présente une valeur $D=10,53$ mm équivalent à un $d_{hkl_{exp}}=5,70$ Å (Figure 106, Tableau 13). Cette valeur n'est jamais indiquée dans les bases de données de diffraction et dans la littérature (annexe 4, Graf, 1961). Il s'agit donc de définir l'origine de cette diffraction.

En plaçant l'échantillon à la verticale, on favorise les diffractions de type $00n$ (n , un entier).

$$\text{Or, } \frac{c}{3} = \frac{17,06}{3} = 5,69 \text{ Å.}$$

La distance réticulaire $5,69$ Å est donc attribuée au plan réticulaire (003).

Tableau 13 Tableau d'indexation du cliché de diffraction de la Figure 106.

D (mm)	d_{hkl} expérimental (Å)	d_{hkl} théorique (Å)	hkl
10,53	5,70	5,69	003
24,01	2,50	2,49	-120
26,16	2,29	2,28	-123



Figure 106 Cliché de diffraction indexé d'un échantillon de calcite industrielle, $AZ = [210]$.

Des clichés de diffraction électroniques associés à l'axe de zone [2,1,0] ont été obtenus dans tous les échantillons, plus ou moins aisément. Il a été plus facile d'obtenir cette orientation sur les plus petites calcites (stérile DECALCO R2 et échantillon SRC pH 7,2) que sur des calcites industrielles ou de la digue de la crayère.

6.4.1.3 Étude du gonflement des calcites au niveau des plans (003)

Les calcites qui ont une hydratation de structure devraient incorporer de l'eau dans leur réseau cristallin. Cette eau dite « de structure » peut s'incorporer entre les feuillets (00n). Le détail en diffraction électronique des distances D liées au plan (003) permet de comparer différentes calcites. Si les calcites hydratées issues de la carbonatation accélérée ont un réseau cristallin modifié, ce phénomène pourra être attribué soit à des impuretés, soit à l'incorporation de molécules d'eau entre les feuillets.

Les distances D liées au plan réticulaire (003) ont été comparées sur environ 15 clichés de diffraction. Différentes valeurs ont été obtenues, elles varient entre 5,67 et $5,82 \pm 0,1$ nm.

Les valeurs de D les plus élevées sont observées dans l'échantillon de stérile du pilote DECALCO (Tableau 14, Figure 107).

Tableau 14 Tableau d'indexation du cliché de diffraction de la Figure 107

D (nm)	d_{hkl} expérimental (Å)	d_{hkl} théorique (Å)	hkl
10,31	5,82	5,69	003
23,80	2,52	2,49	-120
25,98	2,31	2,28	-123

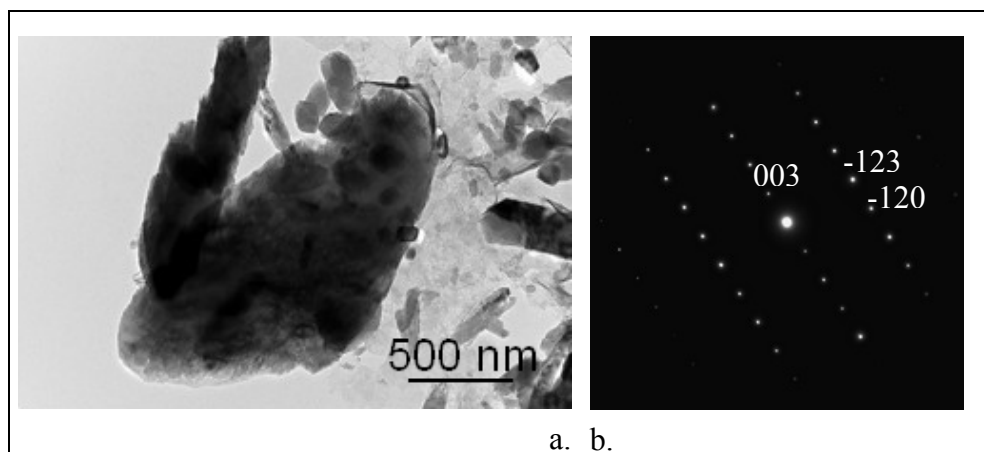


Figure 107 Micrographie (a) et cliché de diffraction indexé (b) d'une particule gonflée de l'échantillon de stérile DECALCO ($AZ = [210]$).

En considérant la particule la plus éloignée d'une calcite de référence ($d_{hkl}=5,82$ Å dans le stérile DECALCO au lieu de $d_{hkl}=5,69$ Å), il y a au maximum 0,13 Å de gonflement des calcites de DECALCO par rapport à une particule de calcite de référence dans le plan (003). L'incertitude est très grande dans le calcul de e , le gonflement des calcites est donc minime.

Le faible gonflement du réseau cristallin de certaines calcites peut être attribué à l'incorporation de petits atomes type hydrogène ou à la substitution de Ca par d'autres ions divalents type Mg ce qui déformerait le réseau de façon globale. Toutefois, les analyses EDS ne montrent aucune trace de magnésium ou d'autres ions « polluants » dans les calcites étudiées. Le faible gonflement des calcites issues de DECALCO est donc attribué à des défauts de structures sans que l'on puisse y associer de manière certaine un effet de l'hydratation. Les pics d'intensité dans les clichés de diffraction sont bien nets, le gonflement de réseau de la calcite concerne donc tous les plans (003). Si il y avait une incorporation préférentielle au niveau de certains plans, on devrait observer un dédoublement des pics d'intensité sur les clichés de diffraction, ce qui n'est pas le cas. Il faut noter que la mise sous vide des échantillons peut entraîner leur déshydratation, la non observation de carbonates hydratés par cette technique ne signifie donc pas qu'il y a absence d'hydratation initialement dans les saumures carbonatées.

6.4.2 Conclusions de l'étude MET

Malgré de grandes différences de morphologie, les particules de carbonates étudiées dans tous échantillons ont été associées à de la calcite. Les clichés de diffraction avec $AZ = [1,0,0]$ sont constants pour toutes les calcites. Dans les clichés avec $AZ = [2,1,0]$, la distance réticulaire $d_{hkl}=5,69 \text{ \AA}$ est associée au plan (003) et semble être légèrement perturbée dans les calcites du stérile DECALCO et les échantillons carbonatés en batch. La mise sous vide des échantillons dans le microscope MET est peut être un élément limitant l'observation d'hydratation. Toutefois, les nombreuses diffractions électroniques ont toutes montré une faible modification du réseau cristallin des calcites. On peut donc pour le moment considérer que la différence de réactivité entre les différentes calcites ne semble pas être expliquée par une différence de structure en faisant l'hypothèse qu'une hydratation de type structurale aurait laissé des traces visibles même en passant par le MET. Les études à venir se pencheront principalement sur l'hydratation de surface de ces calcites.

L'analyse infra-rouge (DRIFT) a montré un état de l'eau associé aux carbonates et phases micrométriques de l'échantillon. Cette observation est en corrélation avec les résultats d'analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC). La diffraction électronique n'a pas mis en évidence d'eau de structure dans les carbonates. L'hydratation de surface des grains de carbonates serait donc l'hypothèse la plus plausible.

En perspective de cette étude, il serait intéressant de réaliser des mesures d'ATVC de manière systématique sur les échantillons et de les comparer avec des carbonates hydratés structurellement type hydrotalcite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. La quantification et la compréhension de l'hydratation pourrait être également affinée en travaillant sur des carbonates de référence et en leur faisant subir des phases contrôlées d'hydratation.

6.5 Autres paramètres influençant la réactivité des carbonates

Dans cette partie, la réactivité des carbonates est associée à leur cinétique de dissolution. L'hydratation superficielle dans la partie précédente est envisagée comme un paramètre favorable à la mobilité ionique, ce qui permettrait d'accroître la réactivité des carbonates. D'autres paramètres ont été étudiés telles que la taille des particules

6.5.1 Rôle fondamental de la granulométrie

La variation de la taille des particules entre les échantillons est liée avec la vitesse de dissolution. La Figure 108 présente les résultats du test de dissolution de Bischoff sur une aragonite de référence ($d_{50} = 100 \mu\text{m}$). L'agitation des grains d'aragonite durant 40 minutes avec un barreau magnétique ne change pas leur vitesse de dissolution. Par contre, le même échantillon broyé avec un petit broyeur à boulet pendant 5 minutes ($d_{50} = 40 \mu\text{m}$), est dissous à 40% au bout de 600 secondes contre seulement 20 % pour les aragonites simplement agitées. Sans être quantitatif, cet essai montre bien que le broyage permet une augmentation très nette de la vitesse de dissolution. En effet, plus les grains vont être fins, plus la surface spécifique de l'échantillon sera grande. Il y aura alors plus de contact entre la surface et l'eau, favorisant la dissolution des grains. Le fait que les surfaces soient « fraîches » peut également jouer sur la réactivité des carbonates

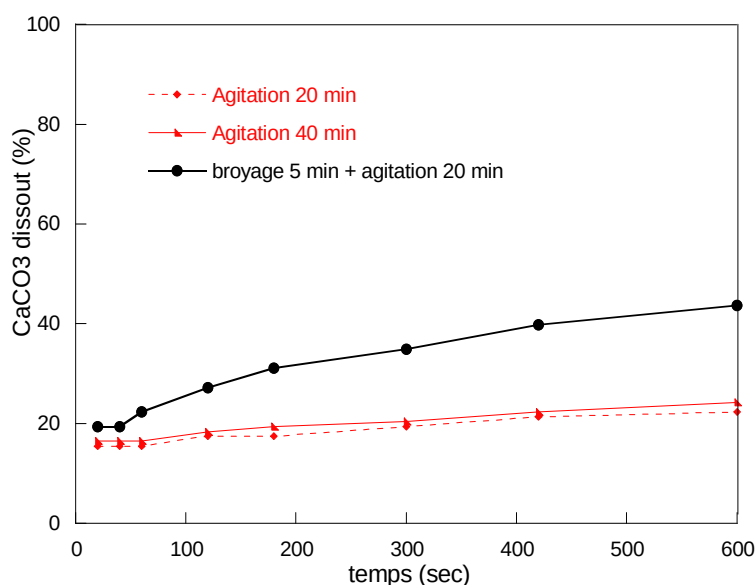


Figure 108 Dissolution des grains de CaCO_3 en fonction du temps (test Bischoff) pour des échantillons d'aragonite naturelle pure avec agitation et après broyage.

Le broyage est donc un moyen efficace pour diminuer la taille et ainsi augmenter la vitesse de dissolution des grains. Dans le cas des carbonates issus de saumure, leur finesse ne justifie pas le passage en broyeur. Le phénomène étudié dans ces échantillons est l'agglomération des différentes particules. En effet, les grains hydratés en surface ont tendance à se lier les uns aux autres par cohésion due probablement aux interactions faibles (liaisons hydrogène) au cours

de la déshydratation. Pour étudier l'agglomération des grains dans les différents échantillons, une étude par granulométrie laser a été réalisée sur les échantillons avec et sans traitement préalable par ultra-sons.

Le Tableau 15 présente les résultats (d_{10} , d_{50} et d_{90}) pour un échantillon de carbonate issu de la digue de la crayère R1, un échantillon provenant d'une carbonatation dans le réacteur de laboratoire (SRC) jusqu'à pH 6,5 et des produits de DECALCO R2 conservés 6 mois à l'air libre ou en baril fermé. Lorsque le produit R2 est conservé à l'air libre, il se présente sous forme de poudre tandis que le même produit conservé en baril correspond à une pâte riche en eau.

Tableau 15 Granulométrie des échantillons avant et après ultrasons

échantillon	Sans ultrasons (μm)			Avec ultrasons 60s (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Digue Crayère R1 maturation lente	6	24	209	4	17	94
SRC pH=6,5 réacteur de laboratoire	2	10	58	2	6	21
DECALCO R2 vieilli 6 mois à l'air	117	442	820*	1	4	13
DECALCO R2 conservé 6 mois en baril fermé	9	386	795*	1	5	14

*Limite de détection de l'appareil

La granulométrie de l'échantillon de la digue de la crayère varie légèrement avant et après ultra-sons. Les fractions fines sont inchangées, l'agglomération concerne donc uniquement les plus grosses particules, le d_{90} passant de 209 à 94 μm . Les mêmes caractéristiques sont observées pour l'échantillon carbonaté au laboratoire (SRC) avec un d_{10} inchangé et un d_{90} divisé par deux. La maturation lente des saumures résiduelles dans les digues semble donc augmenter la taille des carbonates comparée à la carbonatation accélérée en laboratoire (respectivement d_{50} égale à 17 et à 6 μm). Les courbes granulométriques après un traitement par ultra-sons pour les échantillons carbonatés en laboratoire (SRC) et en pilote (DECALCO) indiquent que le changement d'échelle a peu de conséquence sur la distribution de la taille des carbonates formés.

Le mode de conservation des échantillons carbonatés semble quant à lui jouer un rôle sur la granularité. Un produit DECALCO conservé 6 mois en baril ou à l'air libre augmente son d_{50} et d_{90} de plus de dix fois par rapport au même échantillon ayant subi 60 s d'ultra-sons. Le passage aux ultra-sons des deux échantillons DECALCO (conservé en baril et vieilli à l'air) permet de retrouver la distribution granulométrique initiale. Le mode de conservation de l'échantillon influence peu l'agglomération des plus grosses particules.

Les plus fines sont quant à elle impactées par le mode de conservation, d_{10} passe de 9 μm en cas de conservation en baril fermé à 117 μm en cas de conservation à l'air libre. Le vieillissement et la déshydratation à l'air libre de l'échantillon sera donc à l'origine de l'agglomération des particules les plus fines de l'échantillon.

Les courbes de dissolution de ces deux échantillons DECALCO (R2) après 20 minutes d'agitation sont présentées dans la Figure 109. L'échantillon préservé dans le baril est complètement dissous en moins d'une minute tandis que l'échantillon vieilli à l'air libre n'atteint que 80 % de dissolution après 10 minutes.

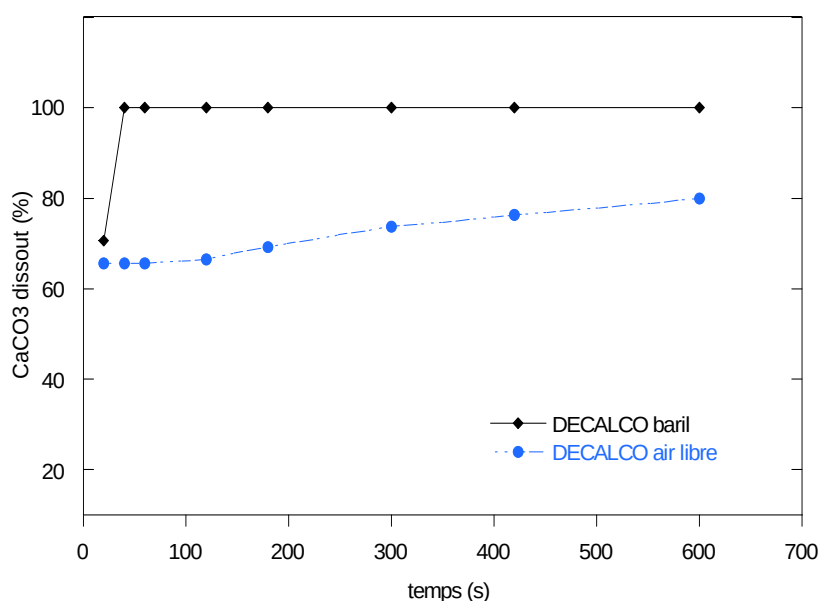


Figure 109 Dissolution de CaCO_3 en fonction du temps (test Bischoff) pour des échantillons de DECALCO (R2) stockés en barils fermés et stockés à l'air libre pendant 6 mois.

L'agglomération des particules fines lors du vieillissement à l'air libre du produit DECALCO semble donc être à l'origine d'une chute de la vitesse de dissolution du produit. Pourtant, ces deux produits ont des particules de même taille après passage aux ultra-sons. La granulométrie n'est donc pas le seul paramètre influençant la vitesse de dissolution. Le facteur agglomération semble jouer un rôle déterminant dans la réactivité de l'échantillon R2. Dans le cas présenté ici, le mode de conservation de l'échantillon a une influence directe sur les propriétés du produit.

6.5.2 Influence des impuretés

La présence de polluants lors de la précipitation des carbonates peut également avoir une influence sur la vitesse de dissolution de ceux-ci.

Pour étudier ce paramètre, un échantillon spécifique de carbonate de calcium a été synthétisé. Dans le cas présenté Figure 110, la synthèse de carbonates selon le protocole de Sellami (2008) a été réalisée avec ajout de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et avec ajout de NaCl . La taille des grains est comparable pour les 3 produits synthétisés ($d_{10} = 1,5 \mu\text{m}$, $d_{50} = 6 \mu\text{m}$ et $d_{90} = 16 \mu\text{m}$). Les courbes de dissolution montrent clairement que l'ajout de chlorure de magnésium ralentit la réaction de dissolution dans les 125 premières secondes. Au contraire, l'ajout de NaCl dans le milieu semble avoir moins d'influence sur la dissolution des carbonates.

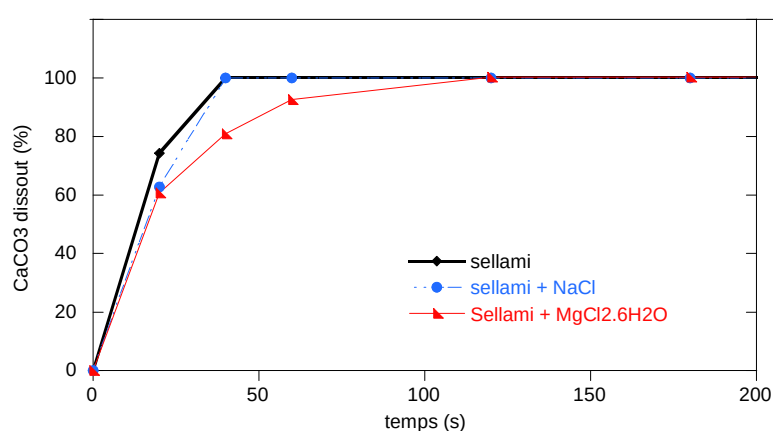


Figure 110 Dissolution de CaCO_3 en fonction du temps (test Bischoff) pour des échantillons de CaCO_3 synthétisés selon le protocole de Sellami et al. (2008) avec ajout de NaCl et de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Cet essai montre que la présence d'impuretés à la surface des carbonates ou d'éléments incorporés dans leur réseau cristallin peut perturber la vitesse de dissolution.

6.5.3 Influence des ultra-sons sur le comportement des carbonates agglomérés

La vitesse de dissolution du produit DECALCO est étudiée après 20 minutes d'agitation et après passage 60 secondes aux ultra-sons. La différence de réactivité du produit après ces deux traitements est très importante (Figure 111). L'agitation pendant 20 minutes permet une dissolution continue des carbonates. Après traitement aux ultra-sons, quasiment tous les carbonates sont dissous dans les 3 premières minutes. Le passage des échantillons aux ultrasons augmente donc significativement la vitesse de dissolution des grains de carbonates.

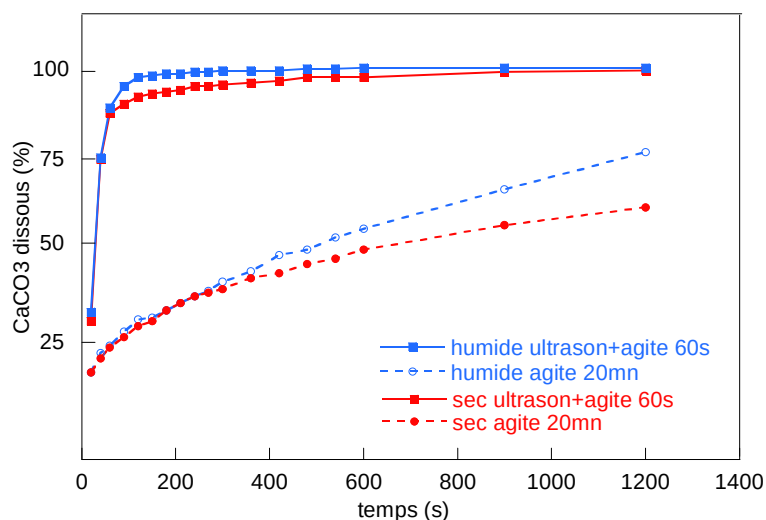


Figure 111 Dissolution de CaCO_3 en fonction du temps (test Bischoff) pour des échantillons DECALCO humide et sec avec agitation et ultra-sons.

Les ultra-sons peuvent avoir plusieurs effets sur les particules de carbonate. Le produit agité à une granulométrie moyenne de 400 μm alors qu'après traitement par ultra-sons, la taille moyenne des grains est de 5 μm . Les ultra-sons ont donc pour effet de désagglomérer les grains. Ils peuvent également affecter la surface des particules par ajout d'énergie dans le système. La corrélation entre le passage aux ultra-sons du produit DECALCO et l'augmentation de la vitesse de dissolution est validée dans cette étude sans expliquer la phénoménologie. Des études complémentaires seront nécessaires.

Soumis à l'agitation ou aux ultra-sons, l'échantillon DECALCO frais humide a une vitesse de dissolution différente que le même échantillon sec resolubilisé. Sous agitation, l'échantillon humide présente une vitesse de dissolution plus importante, ce phénomène est attribué à la plus grande mobilité ionique présente à la surface des carbonates du produit humide. Sous ultra-sons, une légère différence est observable au niveau de la réactivité initiale (Figure 111).

Comparées à des saumures résiduelles remaniées lentement dans les digues (R1), les produits de DECALCO (R2) ont un état d'hydratation plus important ce qui aurait pour conséquence de favoriser les liaisons hydrogène inter-grains. Le rôle de l'agglomération est donc un paramètre important dans la réactivité des carbonates. Les mesures de vitesses de dissolution ont mis en évidence que la réactivité des carbonates augmentait considérablement si ils avaient été préservés de la déshydratation et de l'agglomération des fines.

La présence d'impuretés telles que des chlorures à la surface des carbonates ou d'éléments incorporés dans leur réseau cristallin peut perturber la vitesse de dissolution des carbonates. La réactivité des échantillons est augmentée par broyage ainsi que par l'utilisation des ultra-sons. Le mode de conservation doit être pris en compte afin d'éviter la perte de réactivité en cas de déshydratation du produit DECALCO.

6.5.4 Conclusion sur la réactivité des carbonates

Le produit carbonaté DECALCO apparaît donc comme un matériau ouvrant de bonnes perspectives de valorisation grâce à une réactivité supérieure à d'autres carbonates de calcium. Cependant, le mode de conservation du produit doit être pris en compte afin d'éviter sa perte de réactivité en cas de déshydratation.

L'état d'hydratation apparaît comme un paramètre déterminant dans la réactivité des produits DECALCO lors d'essais de dissolution en laboratoire. Si cette observation est confirmée par des essais à l'échelle macroscopique, il sera pertinent de revenir à des expérimentations plus fondamentales qui permettraient d'expliquer plus finement les mécanismes liés à la bonne réactivité de ce produit DECALCO.

7 VALORISATION DES SAUMURES CARBONATEES

De multiples procédés industriels tels que la désalinisation de l'eau de mer (Khawaji et al., 2007), le procédé Solvay de fabrication de carbonate de sodium, la production de pétrole et de gaz, génèrent un grand volume de saumures résiduaires alcalines avec des concentrations variables en chlorures et en ions métalliques (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...). À ce jour, ces saumures ne sont pas valorisées. La littérature présente la carbonatation minérale des composés alcalins comme une voie prometteuse de valorisation de ce type de résidus. Cette méthode peut être utilisée pour la séquestration de CO_2 (Mignardi et al., 2011, Soong et al., 2006) ou adaptée à la précipitation de carbonates potentiellement valorisables (El-Naas et al., 2010). Les produits carbonatés ainsi précipités peuvent ensuite être utilisés pour le traitement des fumées acides industrielles issues de chaudières à charbon ou d'incinérateurs d'ordures ménagères.

Différents types de réactifs ont été testés pour la désulfuration (Karatepe, 2000). De même, des procédés régénératifs avec récupération du SO_2 pour la production d'acide sulfurique existent mais nécessitent de gros investissements et un contrôle important. Cette étude se concentrera donc essentiellement sur les produits calciques et traitera uniquement des procédés non-régénératifs pour le traitement des fumées à moindre coût.

Ce projet de traitement et de valorisation des saumures a donc un double enjeu environnemental. En plus de la séquestration du CO_2 lors de la carbonatation, il devrait être aussi possible de réduire les émissions de SO_2 dans les gaz de combustion industriels (Directive 2010/75/UE) en utilisant des matériaux carbonatés issus de résidus. Les principaux avantages de ce procédé sont :

- La séquestration du CO_2
- La stabilisation et la valorisation de résidus industriels carbonatés
- La réduction des rejets de SO_2 à moindre coût
- La production de sulfates stables et potentiellement réutilisables dans l'industrie du plâtre.

Différents matériaux calciques peuvent être testés afin de comprendre les paramètres clefs qui régissent les réactions de désulfuration. Une étude a été réalisée précédemment sur des produits carbonatés pour traiter des fumées d'incinération (Bodenan et al., 2003). L'efficacité du traitement des gaz semble dépendre de paramètres physiques et chimiques (température, hydratation, concentration en SO_2 des fumées, composition du flux de gaz et du réactif calcique, surface spécifique et taille des particules) (Davini, 2002, Lee et al., 2005, Adnadjevic et al., 2008).

Après une caractérisation et une observation des différences constatées entre les différents matériaux calciques étudiés (calcite naturelle R0 ou carbonates de calcium obtenus par carbonatation de saumures résiduelles R1 et R2), ce chapitre exposera les voies de valorisation des produits calciques et le choix raisonné de la filière « désulfuration des gaz », avec une présentation des procédés de référence dans cette voie de valorisation et l'argumentaire soutenant le choix du procédé semi-humide, même s'il est aujourd'hui largement minoritaire. Ce chapitre présentera aussi les résultats des tests de réactivité des produits carbonatés et les observations minéralogiques faites au laboratoire. Ces données seront mises en corrélation avec les résultats de désulfuration obtenus sur le pilote industriel. Le but de cette approche multi-échelle est de clarifier le rôle des paramètres associés aux performances du procédé semi-humide et d'expliquer les différences de réactivité entre les trois produits étudiés : un calcaire naturel et deux résidus calciques issus du procédé Solvay.

7.1 Caractérisation chimique et minéralogique des réactifs calciques bruts

7.1.1 Rappel des matériaux utilisés

Le calcaire naturel R0 (Reverté) utilisé comme référence lors des essais de désulfuration provient d'une carrière près de Barcelone. Les produits R1 et R2 correspondent respectivement à des carbonates de calcium provenant d'une ancienne digue de décantation (Crayère) et du pilote de carbonatation accélérée des SR produites par le procédé Solvay (produit DECALCO). Les principales caractéristiques des trois produits carbonatés testés dans ce chapitre sont comparées dans le Tableau 16 afin de mieux comprendre leurs différences de comportement au cours de la désulfuration. Il s'agit de leurs concentrations en carbonates, de leurs tailles de particules et de leurs surfaces spécifiques.

Tableau 16 Principales caractéristiques du calcaire naturel R0 et des matériaux résiduels R1 et R2

	Concentration CaCO ₃	Taille des particules (Granulométrie Laser)			Surface spécifique (BET)
	g/kg	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	m ² /g
R0	989	1,0	8,9	31	1,6
R1	902	1,5	11,7	80	4,2
R2	792	1,4	8,0	77	9,2

Le matériau R2 a une plus faible concentration en CaCO₃ que les deux autres échantillons en raison de la présence résiduelle de sulfates, hydroxydes, chlorures et autres composés inertes tels que SiO₂. Sa surface spécifique un peu plus élevée est liée à la présence d'une phase amorphe. La surface spécifique des carbonates isolés de cet échantillon est estimée à 2,5 m²/g et la porosité quasi inexistante. Ce point sera rediscuté par la suite.

Les différences de réactivité entre ces 3 échantillons seront considérées comme indépendantes de la taille des grains.

7.1.2 Influence de la nature des carbonates sur leur dissolution

Les tests de dissolution en laboratoire sont réalisés sur les trois types de carbonates (Figure 112). Le calcaire naturel R0 présente une faible vitesse de dissolution initiale avec seulement 35 % de conversion du CaCO_3 en 30 secondes. Après 600 s, 30 % des carbonates n'ont pas encore réagi, la dissolution finale des carbonates est non-complète. Les résidus carbonatés R1 et R2 sont clairement plus solubles et ont un degré final de dissolution nettement plus élevé, supérieur à 90 %. La différence entre R1 et R2 est leur réactivité dans les 60 premières secondes. En effet, 30 secondes sont suffisantes pour dissoudre 65 % du CaCO_3 dans R2 contre 55 % dans R1. Ce phénomène est probablement dû aux différences de précipitation de ces deux produits. Ils sont tous les deux issus de saumures industrielles mais la carbonatation accélérée qui produit R2 peut être à l'origine de défauts et/ou d'hydratation à la surface des carbonates.

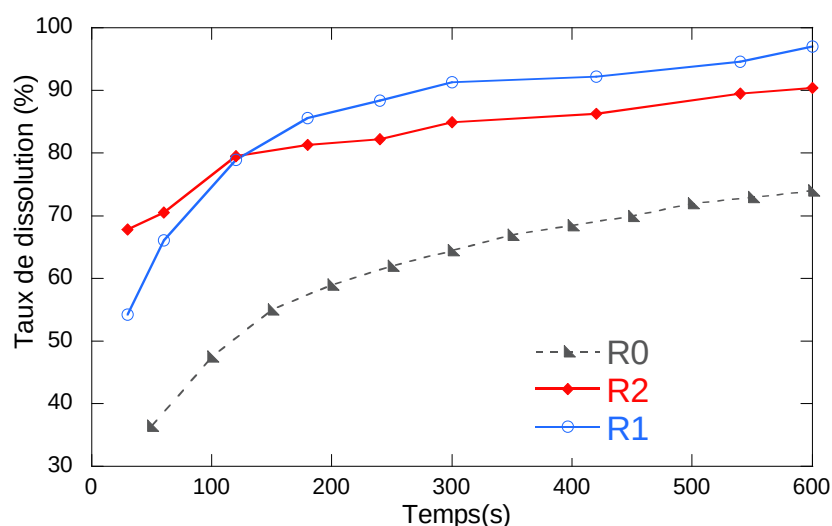


Figure 112 Taux de dissolution (%) de R0, R1 et R2 en fonction du temps lors d'une attaque acide.

L'interaction de la surface avec différents ions (Cl , Na , Mg ...) peut déstabiliser le réseau cristallin et augmenter la vitesse de dissolution initiale du grain. La présence de différents polymorphes de CaCO_3 et de carbonates amorphes doivent également être pris en compte (Elfil et al., 2001, Chou et al., 1989, De Visscher et al., 2003).

7.1.3 Étude de la composition minéralogique avant désulfuration par DRX

Les trois types de carbonates sont analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer leur composition cristalline et minéralogique avant désulfuration. La Figure 113 présente les diffractogrammes des produits R0, R1 et R2 avant désulfuration. Les produits R0, R1 et R2 se

caractérisent par des pics fins et intenses révélant une grande cristallinité mais l'augmentation de la ligne de base aux bas-angles ($2\theta = 3$ to 8°) révèle aussi la présence de phase amorphe.

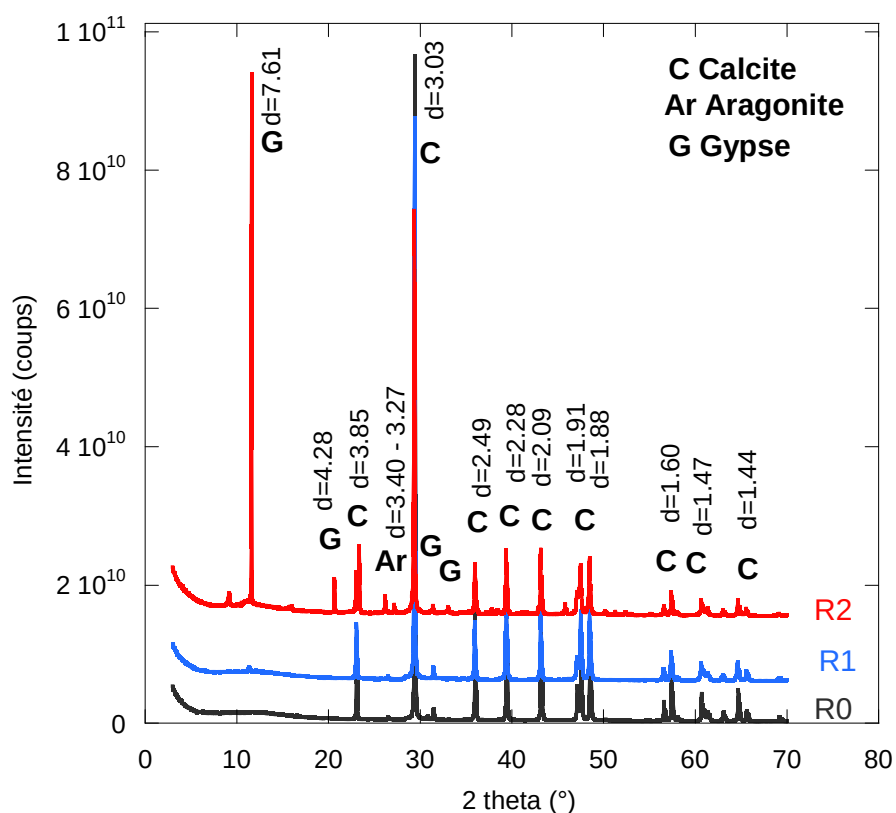


Figure 113 Diffractogrammes de R0, R1 et R2 avant désulfuration.

Les diffractogrammes des trois types de carbonates sont globalement similaires à ceci près que le calcaire naturel R0 et R1 ne présentent que des pics bien cristallisés de calcite contrairement à R2 qui présente également les pics du gypse et de l'aragonite.

7.1.4 Étude de l'état de surface des carbonates bruts

Les spectres infra-rouge en réflexion diffuse (DRIFT) des trois produits carbonatés R0, R1 et R2 avant contact avec le SO_2 sont présentés dans la Figure 114. Ils permettent d'étudier le degré d'hydratation des produits après lyophilisation car les bandes de vibrations des carbonates et hydroxydes sont facilement observables avec cette technique.

La présence des carbonates est confirmée dans tous les échantillons, avec un pic principal caractéristique se situant entre 1390 et 1440 cm^{-1} . La calcite est repérable par les pics secondaires visibles à 874 , 848 et 713 cm^{-1} (Farmer, 1974). Les carbonates issus de R2 ont également un pic à 854 cm^{-1} et 1080 cm^{-1} caractéristique de l'aragonite. Les grandes

longueurs d'onde ($3000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) correspondent aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (Figure 114a). L'échantillon R0 présente un petit pic de vibration hydroxyle à 3698 cm^{-1} correspondant à des impuretés de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ainsi qu'une faible hydratation générale. R2 a initialement une large bande OH associée à une grande quantité d'eau dans le matériau. Une autre bande de vibration de l'eau ($\delta\text{H}_2\text{O}$) est visible entre 1600 et 1700 cm^{-1} (Eisenberg et al., 1969). Le plus large pic à 1635 cm^{-1} dans R2 est lié à l'hydratation initiale du produit. Dans cette zone, le signal associé à l'eau réticulaire est observé dans le calcaire à 1586 cm^{-1} . Cette bande peut être corrélée avec la présence de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ observé dans les hauts nombres d'onde. Ces deux observations pourraient s'expliquer par la présence d'une structure hydratée contenant les hydroxydes de Mg. A l'inverse, R1 ne présente pas de pic particulier dans les hauts nombres d'onde, le produit est peu hydraté et ne présente pas de structurations OH particulières.

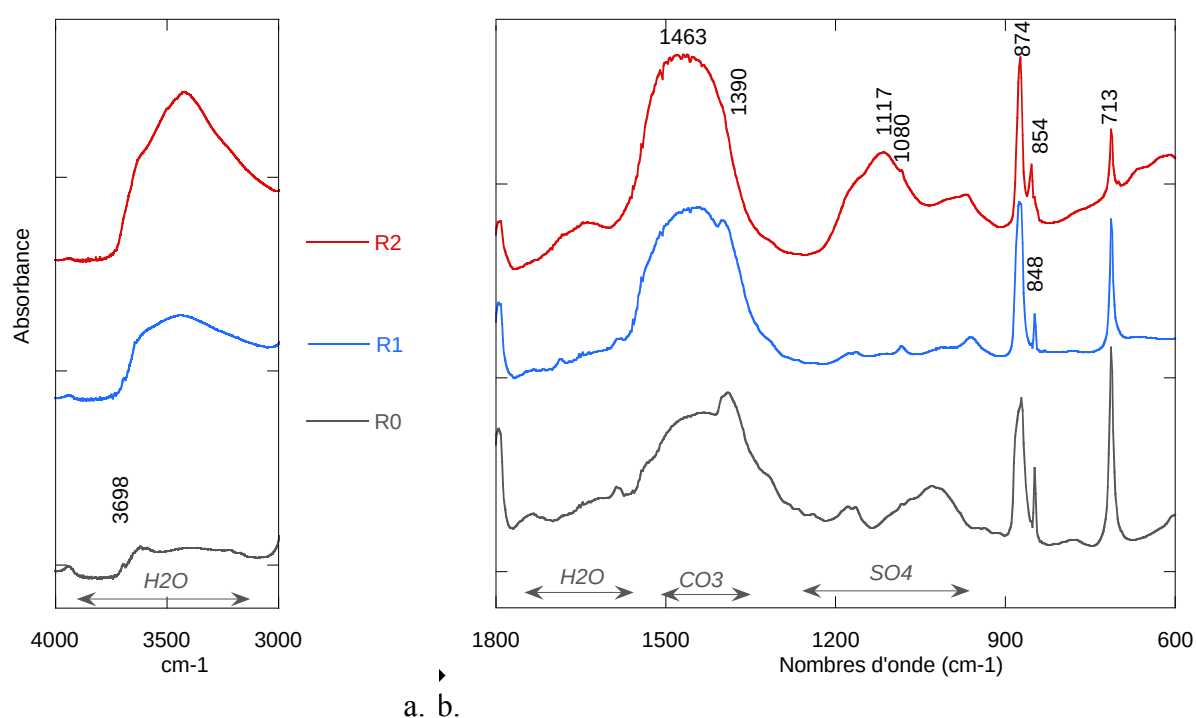


Figure 114 Spectre DRIFT de R0, de R1 et R2 avant désulfuration (a) entre 3000 et 4000 cm^{-1} et (b) entre 600 et 1800 cm^{-1} .

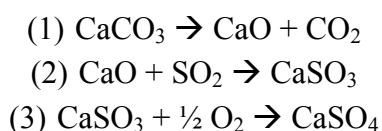
Pour résumer, R1 et R0 sont peu hydratés tandis que R2 contient encore de l'eau après lyophilisation.

7.2 Valorisation des résidus carbonatés pour la désulfuration de fumées acides industrielles

7.2.1 Justification du choix du procédé semi-humide

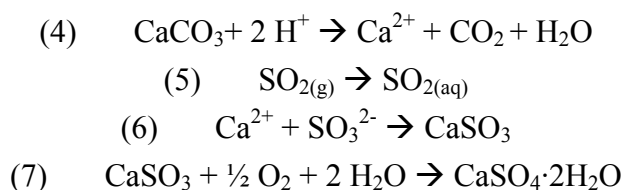
En fonction de la composition et du débit du flux de gaz, il va être possible de traiter les gaz acides avec un procédé sec à haute température, avec un procédé humide à basse température ou avec un procédé intermédiaire semi-humide ou semi-sec.

L'utilisation de produits calciques dans **un procédé sec à haute température** (environ 1000°C) est efficace quand le réactif a un fort degré de dissociation, une cinétique rapide d'interaction SO₂-CaO et une oxydation des sulfites efficace (réactions 1 à 3) (Anderson et al., 1995):



La réaction de sulfatation (2) est principalement limitée par la diffusion et peut être divisée en trois sous-étapes : la diffusion inter-particulaire, la diffusion inter-grain et la diffusion à travers la couche de produit (Li et al., 2007). L'addition d'eau peut être utile dans les procédés à sec pour diminuer ou stabiliser la température mais peut aussi améliorer l'efficacité de la sulfatation (Hu et al., 2006, Liu et al., 2002, Anthony et al., 2007). Pendant cette réaction, des changements texturaux apparaissent au niveau des particules calciques, comme par exemple la diminution de la porosité. La couche de produit qui entoure la particule joue un rôle de régulateur de la réaction de sulfatation (Anderson et al., 1995). Cependant, l'utilisation de calcaire pour la désulfuration en procédé sec nécessite de très hautes températures pour permettre la dissociation de CaCO₃ en CaO.

Au contraire, le **procédé humide** permet l'utilisation de CaCO₃ à basse température. La suspension de carbonates de calcium est vaporisée dans une tour d'atomisation en présence d'un flux de gaz SO₂ en dessous de 50°C (Kallinikos et al., 2010). La réaction de sulfatation a lieu dans la fraction liquide. Les réactions (4) et (5) présentent la dissolution du calcaire et du SO₂. L'ion Ca réagit ensuite avec les ions sulfites (réaction 6) et finalement le gypse (CaSO₄·2 H₂O) est précipité en présence d'oxydant (réaction 7).



En procédé humide, le pH de la suspension contrôle la vitesse de dissolution des carbonates, l'oxydation des sulfites de calcium et la précipitation des sulfates (Glomba, 2009). La taille des particules ainsi que la pureté du calcaire doivent aussi être prises en compte. En effet, elles peuvent significativement réduire la vitesse de dissolution du CaCO_3 et donc faire décroître l'efficacité de la désulfuration (Ahlbeck et al., 1995). Finalement, l'utilisation de CaCO_3 dans la désulfuration à basse température nécessite une étape de dissolution des réactifs dans l'eau. Cette hypothèse est similaire à celle développée lors de l'altération de roches carbonatées. Böke et al. (1999) affirment que SO_2 et CaCO_3 réagissent dans un film liquide après une série de réactions aux interfaces gaz-liquides-solides.

Au final, la mise en place d'un procédé de désulfuration humide, nécessite de gros investissements pour les usines de combustion intermédiaires et pour ce qui concerne le procédé à sec, le CaCO_3 n'est pas le réactif le plus approprié car il implique une haute température.

Le procédé semi-humide apparaît donc comme une bonne alternative aux deux procédés décrits précédemment. Le contact du gaz riche en SO_2 avec la suspension aqueuse de carbonate de calcium a lieu dans une tour d'atomisation à contre-courant entre 90 et 140°C. Les fines gouttelettes pulvérisées réagissent avec le SO_2 dans la tour d'atomisation, puis dans le réacteur tubulaire de cheminement des gaz vers les filtres à manches où sont récupérés les produits résiduels en partie sulfatés. L'épuration se poursuit sur les manches des filtres où vient s'accumuler une couche de réactifs que les gaz traversent avant d'être rejetés à l'atmosphère. La couche de réactifs sur les manches des filtres dépend de la consigne de dépression maintenue dans les filtres. Cette solution est choisie pour cette étude car adaptée au traitement des fumées de chaudières de tailles intermédiaires. La littérature étant quasi-inexistante pour ce procédé de désulfuration, les résultats des procédés sec et humide sont utilisés pour présenter un schéma réactionnel du procédé semi-humide.

7.2.2 Schéma réactionnel dans le cas du procédé de désulfuration semi-humide

La Figure 115 présente le diagramme schématique d'interaction et schéma réactionnel à l'interface d'une particule afin de clarifier les étapes liées à la désulfuration en voie semi-humide.

En présence d'eau et de températures intermédiaires proches du point de rosée de l'eau à pression atmosphérique ambiante (100-110°C), un film liquide devrait se mettre en place à la surface des carbonates de calcium dans lequel la majorité des réactions devraient avoir lieu, de la solubilisation du SO_2 à la précipitation des sulfites et des sulfates.

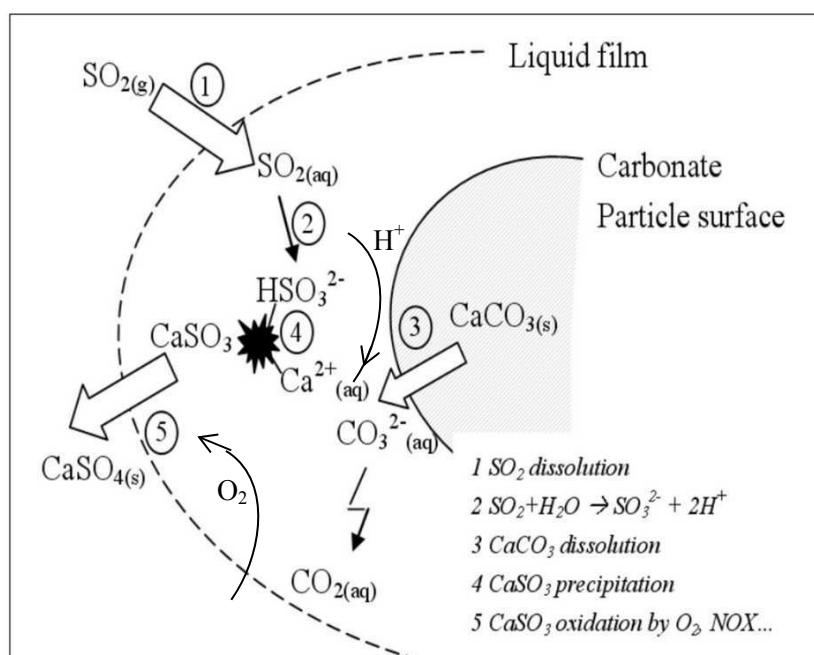


Figure 115 Schéma réactionnel de la désulfuration en voie semi-humide en utilisant des réactifs carbonatés.

Il devrait être possible d'estimer l'épaisseur du film de liquide à l'interface, la diffusion des gaz dans ce film et, finalement, le coefficient d'adsorption physique du SO_2 . Ainsi Bravo et al., (2002) ont déterminés les coefficients de transfert liés à l'absorption du SO_2 dans des suspensions calcaires et ont calculé l'épaisseur du film de liquide interfacial (environ $50 \mu\text{m}$) et le coefficient physique d'absorption du SO_2 (de 3 à $4 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) entre 20 et 40°C . Dans notre cas, il faudrait adapter le modèle à des températures comprises entre 90 et 130°C .

7.2.3 Expérimentation multi-échelle : du laboratoire au pilote

7.2.3.1 Description des essais sur le pilote

Les produits carbonatés R0, R1 et R2 ont été utilisés lors de tests de dissolution en laboratoire mais également à l'échelle du pilote. L'unité pilote peut traiter par voie semi-humide 1000 à $2000 \text{ m}^3/\text{h}$ de fumées industrielles enrichies en SO_2 (1000 - 1500 mg/Nm^3). La composition moyenne des fumées traitées est présentée dans le Tableau 17.

Tableau 17 Composition des gaz issus des générateurs de vapeur et d'électricité au charbon dans l'usine Solvay de Dombasle-sur-Meurthe avant traitement des gaz (*normalisé à $6\% \text{O}_2$ dans le gaz sec)

	O_2	CO_2	H_2O	CO	NO_x	HCl	SO_2
	%hum vol			mg/Nm^{3*}			
Gas concentration	6.8	9.9	7.4	2	630	3	1480

Afin de traiter ces gaz, on prépare une suspension aqueuse de carbonates de calcium de 30 à 45 % de masse solide sèche que l'on atomise dans une tour d'atomisation. Il faut noter que le calcaire R0 et R1 sont des produits contenant respectivement moins de 0,1 % et moins de 10 % d'humidité alors que le produit R2 (DECALCO) n'a pas été séché et il contient environ 35-40 % d'humidité.

L'arrivée d'un flux de gaz chauds (90-140°C) à contre-courant dans la tour d'atomisation favorise la formation de gouttelettes réactives et permet l'entraînement des résidus secs solides en partie sulfatés vers 2 filtres à manches (surface de 60 m²). L'épuration se poursuit sur les manches des filtres chargées en réactifs que traversent les gaz à épurer. Une vis de reprise située sous les filtres à manches permet de récupérer ces résidus de désulfuration dans des sacs big-bags. Les fumées épurées et dépoussiérées sont ensuite évacuées à l'atmosphère par une cheminée (Figure 116).

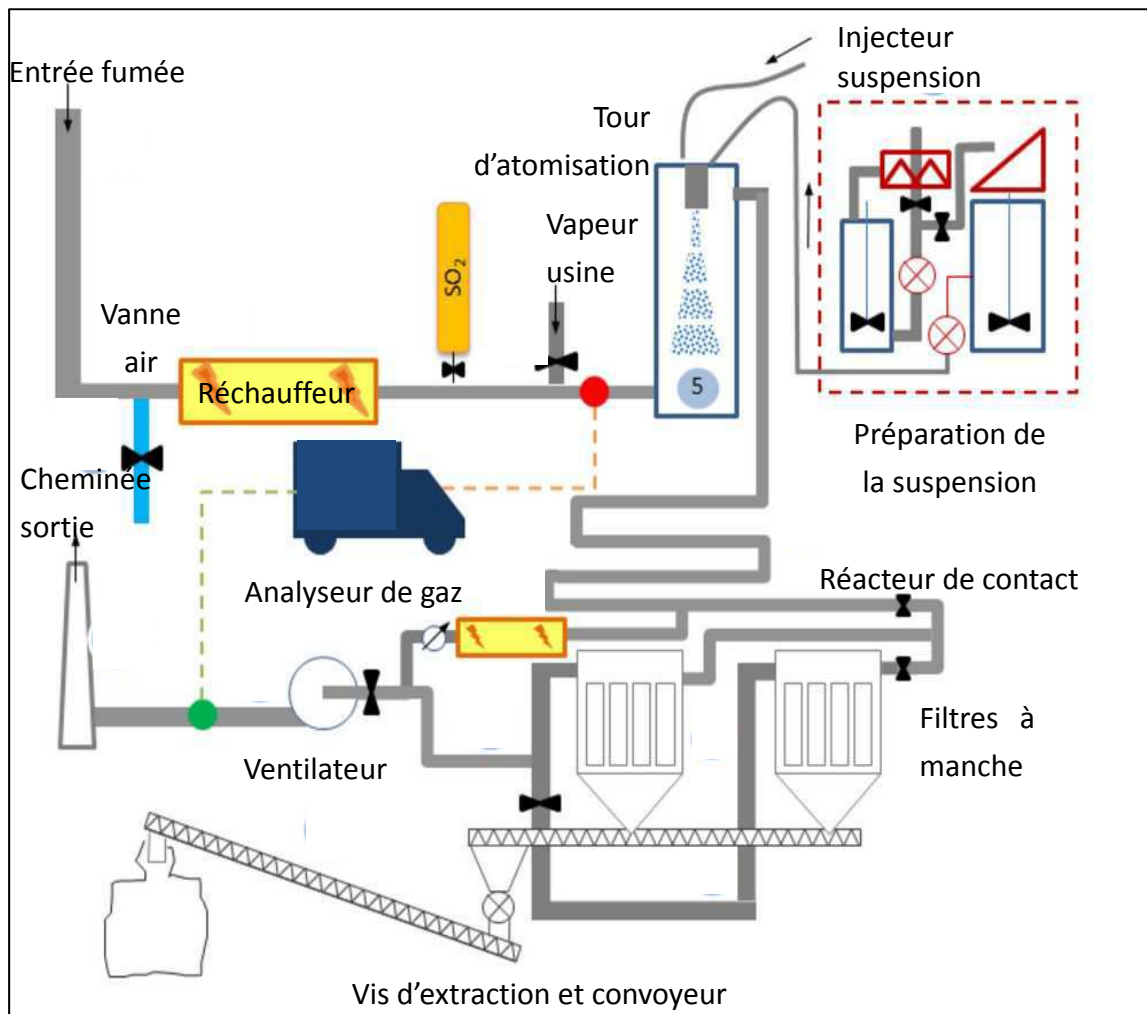


Figure 116 Schéma du pilote de désulfuration en voie semi-humide (à partir de Balland, 2011).

La température des gaz entrants varie entre 135 et 165°C et celle des gaz rejetés à la cheminée de sortie entre 70 et 120 °C. La température où a lieu la majorité de la réaction, dans les filtres à manche, se situe entre 90 et 125°C. L'injection de vapeur d'eau (7 à 14 %) est un des paramètres testés ainsi que l'influence de la température et le ratio Ca/S (Rs). Chaque test dure environ une journée et est considéré comme valide quand les paramètres du pilote sont stables pendant au minimum 4 heures. L'annexe 8 présente le schéma complet du pilote ainsi que des photos.

7.2.3.2 Analyses des gaz

Les concentrations en gaz SO₂, O₂ et H₂O sont analysées en continu sur le pilote de désulfuration par 2 analyseurs de gaz FTIR (SICK MAIHAK MCS100E) situés avant la tour d'atomisation (in) et avant la cheminée d'évacuation des fumées épurées (out). Le débit de gaz a été mesuré par des capteurs vortex (HONTZSCH). Des calculs sont ensuite nécessaires afin de prendre en compte le taux de dilution des gaz dû aux entrées d'air présentes sur le pilote pour déterminer les concentrations en SO₂ et O₂ en amont et en aval afin de déterminer l'efficacité de l'épuration.

7.2.3.3 Paramètres de suivi de l'efficacité du procédé de désulfuration

Afin de pouvoir comparer les essais entre eux, deux paramètres ont été calculés. Ils représentent l'efficacité de la désulfuration et la quantité de produit nécessaire pour l'atteindre.

7.2.3.3.1 Détermination expérimentale du taux de conversion global de SO₂ : G

Le taux global de conversion du SO₂ (G) est calculé à partir des analyses de gaz en conditions stables. Pour chaque point de mesure, il est possible d'exprimer le flux massique de SO₂, noté F_{SO2} en kg/h par l'expression:

$$F_{SO2} = F_g * \frac{273}{273 + T} * C_{SO2} * (1 - \frac{\%H_2O}{100}) * 10^{-3}$$

Avec F_g le flux total de gaz en m³/h

T la température en °C

C_{SO2} la concentration de SO₂ en g/Nm³ normalisé à 6 %O₂ dans les gaz secs

%H₂O est le pourcentage d'eau dans les fumées.

Le taux de conversion global de SO₂, G est ensuite calculé par:

$$G = \frac{F_{SO2\ in} - F_{SO2\ out}}{F_{SO2\ in}}$$

Avec F_{SO2 in} et F_{SO2 out}, respectivement le flux massique de SO₂ avant et après la désulfuration en kg/h.

7.2.3.3.2 Définition du rapport stœchiométrique : Rs

Afin d'estimer l'efficacité du produit carbonate, le rapport molaire $\text{Ca}_{\text{injecté}}/\text{SO}_2$ dans fumées (Rs) est exprimé et calculé par les formules suivantes :

$$Rs = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{SO}_2}} * \frac{100}{64}$$

Avec m_{CaCO_3} et m_{SO_2} , respectivement le flux massique de CaCO_3 et SO_2 en kg/h.

Le Rs dans cette étude se situe entre 1 et 3 en fonction de l'efficacité du réactif calcique dans le procédé. L'annexe 9 présente un récapitulatif des essais ainsi que les analyses associées.

7.3 Caractérisation chimique et minéralogique des réactifs calciques après désulfuration – Comparaison avec les réactifs calciques bruts

7.3.1 Étude de la composition minéralogique (DRX) après désulfuration

Les échantillons issus du pilote de désulfuration sont analysés par diffraction des rayons X afin de déterminer leur composition cristalline et minéralogique. Une comparaison sera faite avec les diffractogrammes des réactifs calciques testés avant désulfuration pour démontrer la formation de gypse ou autres produits sulfatés durant l'opération de désulfuration.

La Figure 117 présente le diffractogramme du seul produit R2 avant et après désulfuration car les diffractogrammes des autres échantillons R0 et R1 sont globalement similaires à ceux de R2. Le pic situé à la distance réticulaire (d) de 7,61 Å confirme la présence de gypse bien cristallisé ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Les autres pics correspondent aux signatures secondaires du gypse et de présence de calcite (CaCO_3) avec un pic principal à $d = 3,03 \text{ Å}$ et du second polymorphe de CaCO_3 , l'aragonite est caractérisée par un doublet à $d = 3,40 \text{ Å}$ et $d = 3,27 \text{ Å}$. Après désulfuration avec le produit R2, de nouvelles phases cristallines sont reconnues, la bassanite $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ($d = 3,0 \text{ Å}$, $d = 2,80 \text{ Å}$ and $d = 6,01 \text{ Å}$) et l'anhydrite CaSO_4 ($d = 3,47 \text{ Å}$). La désulfuration en voie semi-humide favorise donc également la précipitation de sulfate de calcium plus ou moins hydratés.

La conservation de l'augmentation de la ligne de base aux bas-angles ($2\theta = 3 \text{ to } 8^\circ$) dans les deux diffractogrammes révèle la conservation de phase amorphe dans R2 après désulfuration.

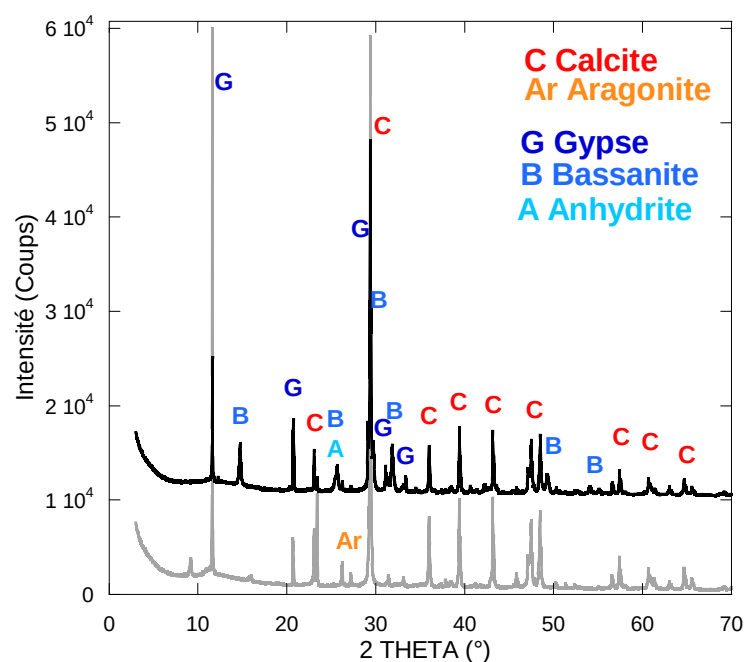


Figure 117 Diffractogrammes de R2 avant (en gris) et après désulfuration (en noir).

À cause de la grande cristallinité du gypse dans les échantillons, l'utilisation d'un logiciel de quantification est nécessaire pour estimer la proportion de chaque phase dans les différents échantillons. Le Tableau 18 présente les résultats de la quantification pour les carbonates et les sulfates présents dans chaque échantillon.

Tableau 18 Quantification des phases cristallines de R0, R1 et R2 avant et après désulfuration (logiciel Topas) et comparaison avec les analyses chimiques en carbonates et sulfates.

Echantillon	Rs	Quantification DRX					Analyses chimiques	
		Calcite	Aragonite	Gypse Poids %	Bassanite	Anhydrite	CaCO ₃ Poids %	CaSO ₄ Poids %
Calcaire R0		99	<1	<1	<1	<1	99	-
Desulf Calcaire R0	3	92	<1	1	3	3	90	6
R1		98	<1	<1	1	<1	90	-
Desulf R1	3	93	<1	<1	3	<1	89	3
R2		84	9	6	1	<1	79	12
Desulf R2	1.5	54	4	14	25	3	49	37

Les trois types de sulfates de calcium (gypse, bassanite et anhydrite) sont observables après désulfuration avec le calcaire naturel R0 alors que seule la bassanite est observée avec R1.

La désulfuration en utilisant les réactifs R0 et R1 est à l'origine de la précipitation de sulfates peu hydratés (bassanite et anhydrite). Avec un Rs = 3, les résultats de quantification indiquent

que le taux de conversion de SO_2 est inférieur à 40 % pour ces deux réactifs. Le troisième réactif R2, initialement composé de calcite et d'environ 10 % d'aragonite, va réagir avec SO_2 pour produire des sulfates de calcium plus hydratés, principalement du gypse et de la bassanite. Le ratio calcite/aragonite n'évolue pas significativement au cours de la désulfuration de sorte que la présence d'un second polymorphe de CaCO_3 ne semble pas être déterminante dans la bonne conversion du SO_2 avec R2. Par contre, le réactif R2 avec un taux de conversion du SO_2 supérieur à 60 % et un Rs de seulement 1,5, s'avère être nettement plus réactif en désulfuration que les 2 autres réactifs R0 et R1.

7.3.2 Étude de l'état de surface des carbonates désulfurés par DRIFT

Les spectres de réflexion diffuse des trois produits carbonatés avant et après contact avec le SO_2 (10 % d'eau, 105 °C sur filtres) sont présentés Figure 118.

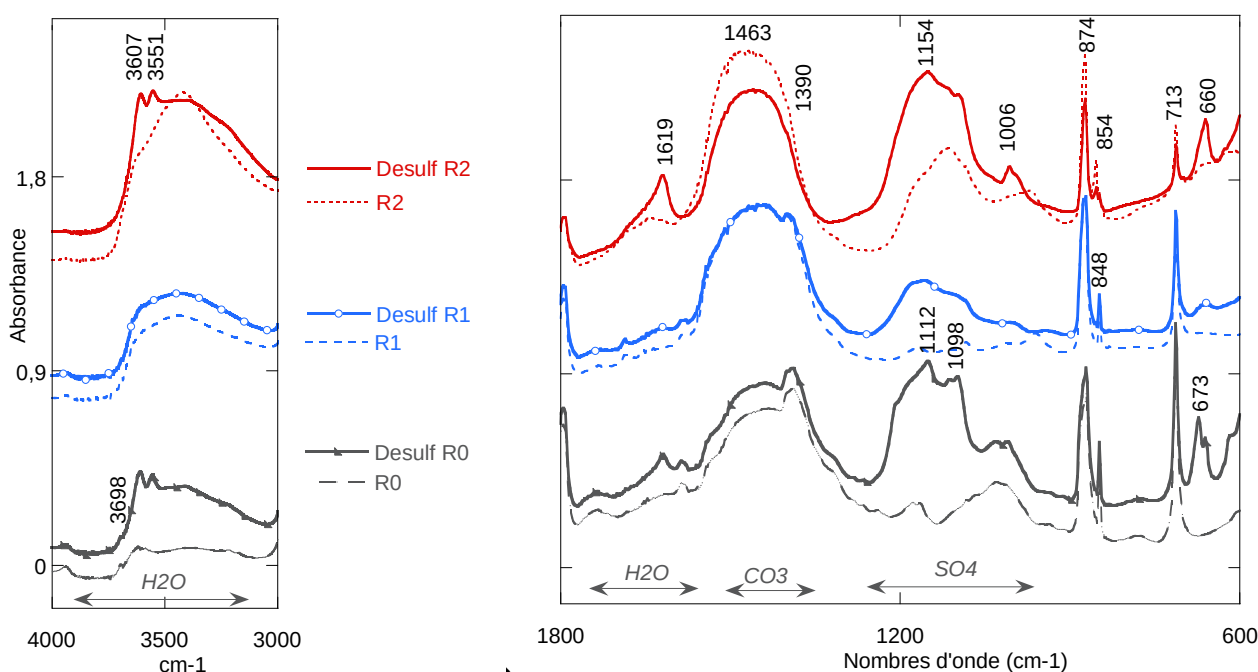


Figure 118 Spectre DRIFT de R0, de R1 et R2 avant (ligne discontinue) et après désulfuration (ligne continue).

La conversion du SO_2 peut se traduire par la précipitation de sulfates plus ou moins hydratés, de l'anhydrite (CaSO_4), la bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$) au gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Entre 600 et 1800 cm^{-1} , les vibrations de SO_4 correspondent aux phases les plus hydratées (1006 cm^{-1}) jusqu'à l'anhydrite (1157 cm^{-1}). Le gypse et l'anhydrite sont visibles avec le calcaire naturel R0 et R2 tandis que la bassanite est présente dans les 3 échantillons après désulfuration. Les carbonates de R1 semblent plutôt se convertir en sulfates non hydratés. Ces observations concordent avec les résultats de DRX.

Les grandes longueurs d'onde (3000-4000 cm^{-1}) correspondent aux vibrations d'élongation des OH. La bassanite est caractérisée par les pics à 3607 et 3551 cm^{-1} observés avec le

calcaire naturel R0 et R2 (Hughes et al., 1995). Les signaux de l'eau du gypse sont cachés par la large bande de l'eau libre ($3000\text{-}3700\text{cm}^{-1}$).

Le plus large pic à 1635 cm^{-1} dans R2 est lié à l'hydratation initiale du produit et la formation du pic à 1619 cm^{-1} correspond à de l'eau associée au produit au cours de la désulfuration. Dans R2, l'hydratation initiale est modifiée au contact du SO_2 pour produire des sulfates hydratés. L'absence d'activité de l'eau semble donc favoriser la précipitation de sulfates anhydres.

7.3.3 Morphologie et composition des particules (MEB, MET) après désulfuration

L'observation par MET des particules de CaCO_3 est associée avec des analyses élémentaires (Figure 119) afin de corrélérer morphologie et taux de sulfatation des carbonates (ratio S/Ca). Les micrographes présentent des particules après contact avec SO_2 produits lors des tests pilotes.

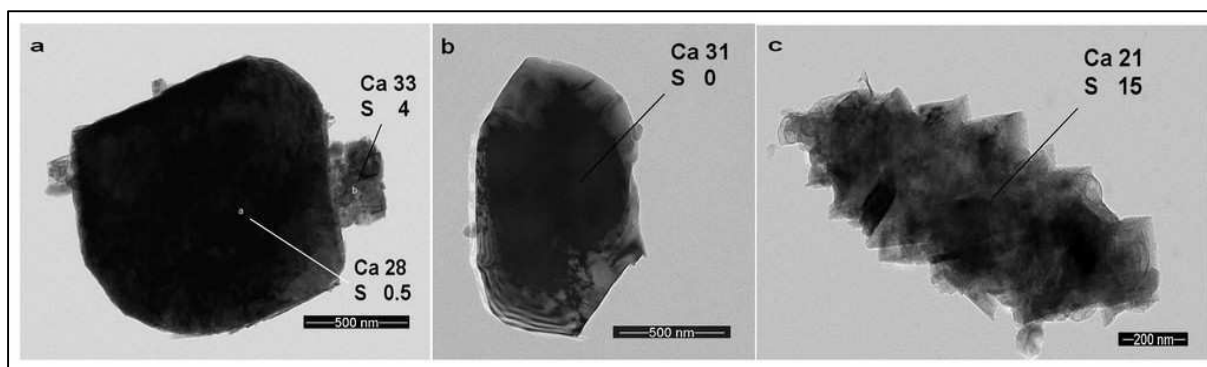


Figure 119 Micrographie MET d'une particule de CaCO_3 contenu dans le calcaire naturel R0 (a), dans R1 (b) et dans R2 (c) après contact avec le SO_2 avec 10 % de vapeur d'eau et 105°C sur les filtres.

Dans le calcaire naturel R0, Il y a plus de soufre détecté en périphérie du grain qu'en en cœur, SO_2 semble donc réagir principalement à la surface des particules (Figure 119a). Dans R1, la majorité des particules a des extrémités rhomboédriques avec une surface rugueuse et semblent être intactes après contact avec le flux de SO_2 (Figure 119b). Dans ces deux produits, la morphologie des carbonates initiaux est conservée et l'attaque de SO_2 est limitée. A l'inverse, les particules de CaCO_3 dans R2 apparaissent comme une association de petits cristaux et plus de 70 % des particules observées ont réagi avec SO_2 (Figure 119c). La morphologie initiale des particules de CaCO_3 en fuseaux est globalement conservée mais la surface a été modifiée par la sulfatation. La présence d'une surface hydratée dans les agglomérats de R2 peut former une phase de jonction intermédiaire entre les cristaux de CaCO_3 et ainsi favoriser l'interaction Ca-SO_4 . Il est difficile de prouver cette hypothèse par analyses EDS car l'épaisseur inter-grains est très faible et souvent en superposition avec un grain de carbonate. Par contre, l'analyse linéaire EDS est utile pour estimer l'épaisseur de la couche sulfatée pour un grain de carbonate. Dans le calcaire naturel R0 et le produit R1, les particules ne sont pas directement

converties en sulfates. Il apparaît que la dissolution de CaCO_3 et la re-précipitation des sulfites se font à la surface des particules sans organisation particulière.

Un détail de particule du produit R2 est présenté Figure 120. Il montre clairement que dans le cas de R2, une couche de sulfate peut se former à la surface des particules initiales de CaCO_3 . L'analyse linéaire EDS pour une particule ovale d'environ $1\mu\text{m}$ de diamètre indique une épaisseur de sulfate de 300 nm autour du cœur du grain de carbonate initial. Ce résultat indique que la réaction de sulfatation est plus poussée en profondeur du grain. Cette propriété de R2 est liée à l'état de surface des carbonates dans l'échantillon initial.

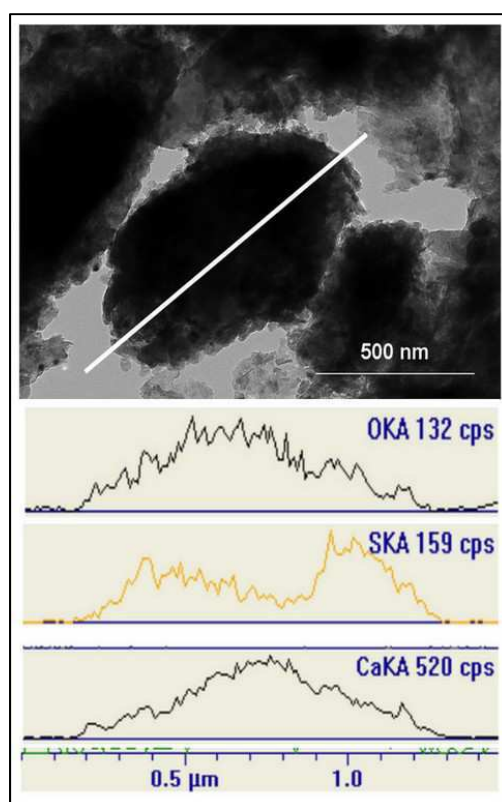


Figure 120 Micrographie MET d'une particule de R2 partiellement sulfatée et analyses linéaires EDS de O, S et Ca.

Le comportement de ces trois matériaux carbonatés au contact d'un flux de SO_2 a révélé des différences de réactivité. L'analyse minéralogique a montré des différences de nature des carbonates et d'hydratation entre les échantillons. Le degré d'hydratation du produit carbonaté semble être à l'origine des différences de degré de dissolution et de comportement au cours de la sulfatation. Ceci concorde avec les caractéristiques morphologiques des particules de CaCO_3 après contact avec le SO_2 . Les résultats de cette première partie prouvent donc que la composition chimique et les paramètres physiques (taille, surface spécifique...) ne sont pas les seuls à prendre en compte pour expliquer la réactivité des carbonates en contact avec un flux de gaz SO_2 . Les tests pilotes vont permettre d'indiquer si la réactivité globale des échantillons concorde avec les observations faites à l'échelle du laboratoire.

7.4 Les paramètres influençant l'efficacité de la désulfuration

7.4.1 Influence du R_s

Pour qu'un procédé de désulfuration soit optimisé, il faut ajouter un minimum de réactif carbonaté pour piéger un maximum de SO_2 . Le paramètre R_s correspondant au ratio entre le Ca injecté dans la suspension de carbonate et le soufre à abattre dans les fumées illustre cet aspect. Les résultats seront présentés uniquement sur les essais avec du calcaire naturel R0 et R1. Il n'est pas paru indispensable de faire varier le R_s avec le produit R2 car il réagit très bien avec un R_s faible.

La Figure 121 présente l'évolution du taux de conversion G en fonction du R_s compris entre 1,5 et 3,5. Pour le calcaire naturel R0, doubler la quantité de calcium disponible à la réaction permet de faire passer le taux de conversion G de 33 à 35 % ce qui est assez faible. On observe au contraire, pour le réactif R1, une augmentation plus sensible de la conversion de SO_2 de 32 à 44 %.

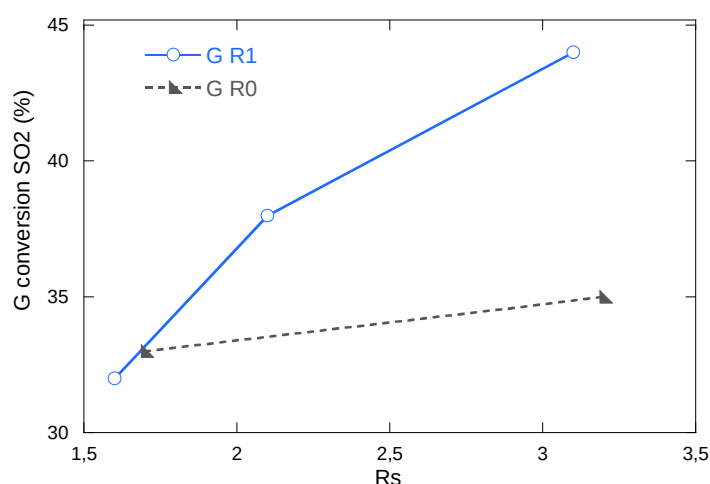


Figure 121 Taux de conversion de SO_2 (G) par rapport au R_s (ratio Ca/S).

Les deux produits étudiés présentent donc une augmentation du piégeage de SO_2 lorsque l'on augmente la quantité de réactif calcique (R_s). Cependant, le calcaire naturel R0 de référence a une croissance beaucoup plus faible que R1, il est donc moins efficace dans ce procédé. Ces résultats concordent avec les tests de dissolution. Le calcaire est lent à se dissoudre ce qui explique que même présent en grande quantité, il est peu réactif.

7.4.2 Influence de la température

La désulfuration en voie semi-humide est un compromis entre le procédé sec à haute température et le procédé humide à basse température. Les hautes températures ne sont pas favorables à la dissolution des carbonates et nécessitent un réchauffement des gaz qui serait énergétiquement peu favorable. Les températures de réaction se situent entre 95 et 130 °C sur les filtres. Il n'est pas possible de descendre plus bas la température sur les filtres à cause de

difficultés techniques pouvant survenir sur le pilote. En effet on augmente alors le risque de colmatage et bouchage du pilote (tour d'atomisation, tuyauteries et manches des filtres).

Les premières observations liées à la température correspondent à des variations involontaires dues à des modifications de fonctionnement de la marche industrielle de la chaudière d'où proviennent les fumées à traiter. La Figure 122 correspond à un enregistrement de la température d'entrée des fumées dans le pilote de désulfuration et du taux de conversion de SO_2 associé. Les autres paramètres du pilote sont relativement stables pendant cette durée. Les fluctuations de la température en amont sont directement associées à des variations du taux de conversion de SO_2 . Une montée en température est associée à une chute du taux de conversion de SO_2 et à l'opposé, diminuer la température revient à augmenter G. Ces observations concordent avec les résultats attendus. Le SO_2 est plus soluble à faible température, il aura donc tendance à mieux se dissoudre dans la couche liquide qui entoure les grains de carbonates pulvérisés. Ce phénomène est associé à une meilleure dissolution des carbonates à faible température. La réaction de sulfatation sera donc plus rapide, ce qui permet de mieux convertir le SO_2 .

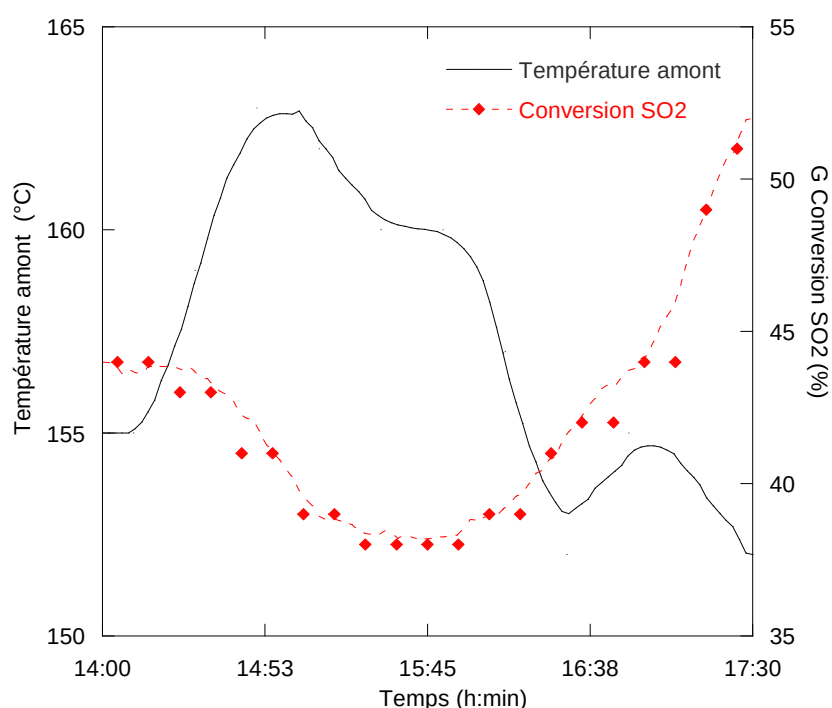


Figure 122 Évolution du taux de conversion de SO_2 (G) lorsque la température en amont du pilote évolue pendant un essai avec R2.

Cette grande influence de la température sur l'efficacité du pilote de désulfuration avait été décrite précédemment (Balland, 2010). A 106 °C, la conversion du SO_2 (G) était d'environ 45 % et avait augmenté jusqu'à 70 % lors de l'arrêt du réchauffeur, la température était alors d'environ 90 °C sur les filtres. Des essais à plus basse température encore (< 80 °C dans les filtres à manches) avaient montré une augmentation nette des performances d'abattement,

bien qu'il ne soit pas possible de maintenir ces conditions sur une longue durée en raison des trop grands risques encourus de colmatage à cœur du média filtrant et de corrosion à terme des équipements.

Suite à ces observations lors du fonctionnement du pilote, des essais spécifiques ont été réalisés sur les réactifs carbonatés R1 et R2 (Figure 123).

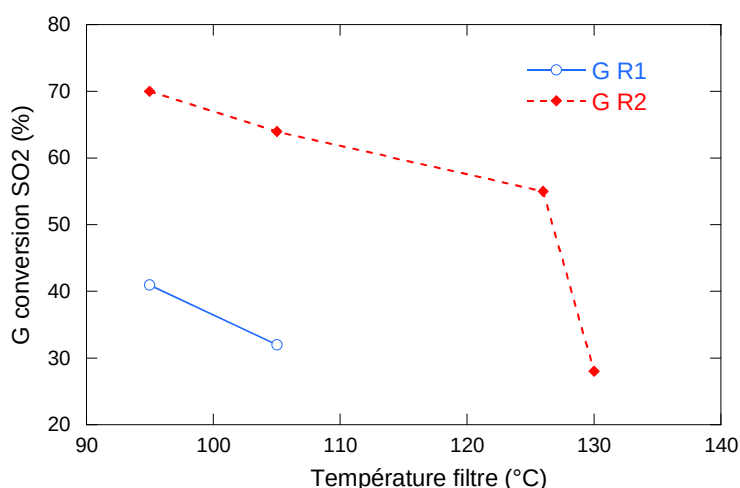


Figure 123 Évolution du taux de conversion de SO₂ (G) en fonction de la température pour R1 et R2.

Si l'on regarde la température de réaction sur les filtres entre 95 et 130°C, les réactivités respectives des deux réactifs R1 et R2 évoluent avec la température. Entre 95 et 125 °C, la décroissance de G semble régulière pour R2. Pour des températures supérieures, la chute du taux de conversion G est brutale, de plus de 20 % pour une augmentation de moins de 10°C. Le produit R1 n'a été testé que pour 2 températures mais la décroissance est visible et concorde avec ce qui a été observé sur le produit R2.

L'influence de la température dans l'efficacité de la désulfuration est donc dépendante de la nature intrinsèque des gaz à traiter et des réactifs. En effet, les taux de dissolution de SO₂ dans le film liquide des réactifs est associé à la dissolution des carbonates dans ce même film. La thermodynamique régit donc la réaction de sulfatation lors des variations de température. Plus la température sera basse, meilleure sera l'efficacité de la désulfuration et ce jusqu'aux limites de fonctionnement du pilote.

7.4.3 Influence de la vapeur d'eau

Les résultats qui suivent concernent les tests de désulfuration des différents réactifs carbonatés en faisant varier les teneurs en vapeur d'eau (7 à 14 % dans le flux de gaz) (Anderson et al., 1995).

Lors des essais avec R0 et R1, l'influence de l'eau sur la désulfuration n'est pas évidente, les courbes de gaz ne sont pas significatives. Des tests réalisés avec R2 montrent au contraire clairement l'évolution de la composition des gaz (SO₂, O₂, H₂O). La Figure 124 présente les

compositions avant et après désulfuration pendant plus de trois heures. L'oxygène est relativement stable à l'entrée (environ 5-6 %) et en sortie (10 %) du pilote. Un ventilateur d'exhaure permet de réguler le débit de gaz circulant dans le pilote. L'augmentation de l'O₂ dans les fumées en sortie de pilote correspond à une dilution involontaire des gaz liée à l'introduction d'air dans les tuyauteries au niveau de branchements non-étanches. Cette introduction d'un flux d'air doit naturellement être prise en compte dans les calculs de concentration en SO₂ (C_{SO_2}) utilisée dans l'expression de F_{SO_2} .

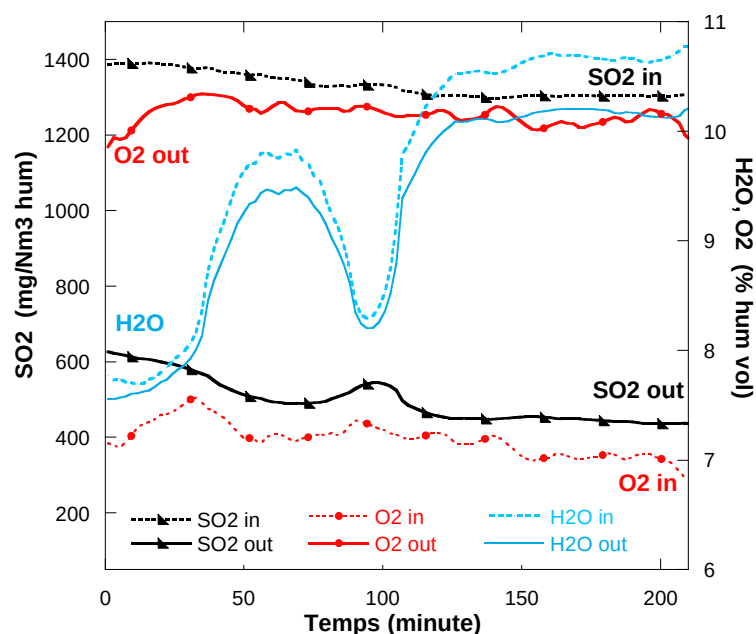


Figure 124 Évolution de la composition des gaz à l'entrée du pilote (in) et à la cheminée (out) pendant un essai avec R2.

Au cours de cet essai, la teneur en SO₂ des gaz en amont descend progressivement de 1400 à 1300 mg/Nm³ de gaz humide alors que la teneur en eau fluctue, avec des concentrations en eau augmentant de 8 à 10 % pendant les 50 premières minutes puis diminuant à 8 % pour finalement se stabiliser à 10,5 % de gaz humide en fin d'essai. On observe une fluctuation de la concentration en eau similaire dans le flux de gaz sortant. Ces variations de concentrations en vapeur d'eau à l'entrée du pilote influencent clairement la concentration finale en SO₂ (out) à la cheminée. La première augmentation d'eau fait chuter la concentration finale de SO₂ de 620 à 480 mg/Nm³. La chute brutale de l'eau à environ 100 minutes est directement associée à une augmentation du SO₂ en sortie jusqu'à 550 mg/Nm³. Entre 100 and 200 minutes, la stabilisation de la vapeur à 10-11 % est couplée avec un plateau de SO₂ d'environ 450 mg/Nm³. Finalement, la concentration de SO₂ dans la cheminée est inversement proportionnelle à la vapeur d'eau injectée à l'entrée du pilote quand R2 est utilisé comme réactif jusqu'à 14 % d'H₂O.

À partir de cette étude sur les gaz en continu, R2 a une différence de comportement par rapport au calcaire naturel R0 et à R1 lorsque la vapeur d'eau augmente. Cette première observation est confirmée par la comparaison des performances des trois réactifs en présence de différents pourcentages de vapeur d'eau dans les gaz. Les conditions expérimentales sont comparables pour tous les essais : température 107°C à l'entrée des filtres, différence de pression dans les filtres de 110-130 dPa et concentration en amont de SO₂ d'environ 1400 mg/Nm³ avant la tour d'atomisation. En raison du faible taux de conversion lors des essais avec le calcaire naturel R0 et avec R1, le ratio Ca/S (Rs) est fixé à 3 pour ces matériaux contre 1.5 pour R2. La Figure 125 présente le taux de conversion de SO₂ en fonction des réactifs utilisés. Le calcaire naturel R0 et R1 ont approximativement le même taux de conversion (25-35 %) pendant que R2 est clairement plus réactif, avec un abattement se situant entre 40 et 70 % du SO₂ entrant en amont. R2 est le seul réactif sensible à l'eau. En effet, l'augmentation de la vapeur d'eau dans le flux de gaz est accompagnée par une meilleure conversion du SO₂. Un taux de conversion maximal de 70 % est atteint avec 14 % d'eau et un Rs = 2.

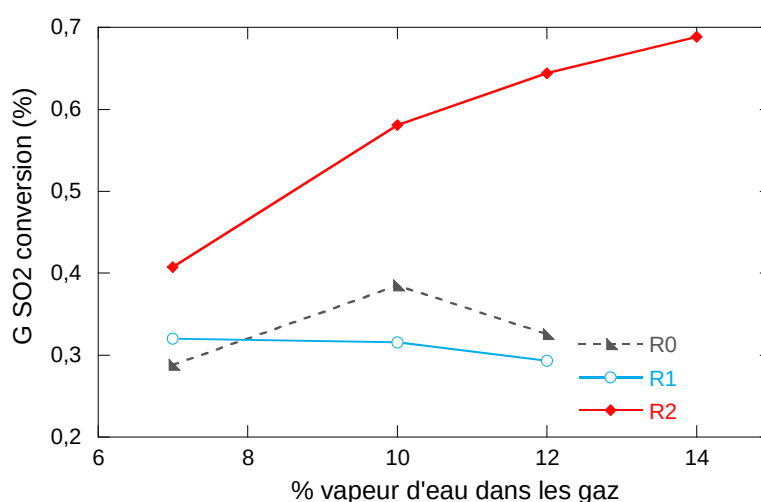


Figure 125 Taux de conversion de SO₂ (G) en fonction du pourcentage de vapeur d'eau dans les gaz pour R0, R1 et R2.

Ces résultats concordent avec l'hydratation moléculaire déduite de l'étude spectroscopique et les observations microscopiques de R2. Les phases amorphes avec une faible concentration en Ca peuvent potentiellement être une surface supplémentaire disponible pour la réaction de sulfatation avec R2. L'eau ne semble pas avoir d'influence sur la réactivité du calcaire naturel R0 ni sur celle de R1. Il est évident que l'absence d'hydratation ou d'eau très structurée n'est pas favorable à la réactivité de CaCO₃. Le fort taux de dissolution observé pour les carbonates de R1 n'est pas suffisant pour expliquer une bonne réactivité. La propriété d'hydratation des carbonates s'avère donc être un paramètre clé dans la mesure de la réactivité des réactifs carbonatés pour la désulfuration en voie semi-humide.

Avec une vitesse de dissolution élevée et la présence d'hydratation de surface, le réactif résiduel R2 a un taux de conversion de SO_2 intéressant, que confirme une observation de l'échelle microscopique au pilote. Cette différence avec les autres matériaux (R0 et R1) ne peut pas être liée uniquement à la composition chimique, à la taille des particules ou à la surface spécifique. En effet, la préexistence de gypse dans R2 pourrait favoriser la cristallisation de CaSO_4 sur sa surface, rendant la surface des carbonates plus disponible pour la dissolution (Kallinikos et al., 2010). La présence de phases amorphes est également une particularité de R2 qui peut augmenter la disponibilité des ions Ca grâce à une plus grande solubilité (Elfil et al., 2001). La nature des carbonates influence le taux de conversion de SO_2 mais le rôle de l'aragonite n'a pas été démontré dans cette étude. Les travaux ont été focalisés sur les propriétés de surface des particules de CaCO_3 .

La diffusion des ions H^+ semble être l'étape déterminante essentielle à la dissolution du CaCO_3 (réaction 4) (Ahlbeck et al., 1995). La préexistence d'hydratation dans le réactif R2 favorise largement la conversion de SO_2 comparé au calcaire naturel R0 et R1. Cette propriété spécifique de la surface confère à R2 une forte réactivité et donne à ce co-produit industriel de bonnes perspectives en termes d'efficacité de désulfuration. Cette étude souligne également comment les traitements de co-produits industriels peuvent influencer leurs futures propriétés et donc leurs réactivités. Les produits R1 et R2 sont issus des mêmes saumures résiduelles et sont transformés selon deux traitements différents : une maturation lente en bassin de décantation pour R1 et une carbonatation accélérée pour R2. Cette étude présente de nouveaux résultats concernant la valorisation de résidus alcalins par rapport à ceux cités par Bobicki et al. (2012) et souligne que la valorisation de résidus nécessite de les traiter de façon adaptée.

7.5 Conclusion sur la valorisation des saumures par désulfuration et perspectives

L'étude multi-échelle souligne les différents comportements des carbonates lors de tests en désulfuration en voie semi-humide. La comparaison de résidus carbonatés avec un calcaire naturel montre que la vitesse de dissolution n'est pas le seul paramètre expliquant la réactivité des carbonates. L'hydratation de surface est révélée comme importante (Figure 126).

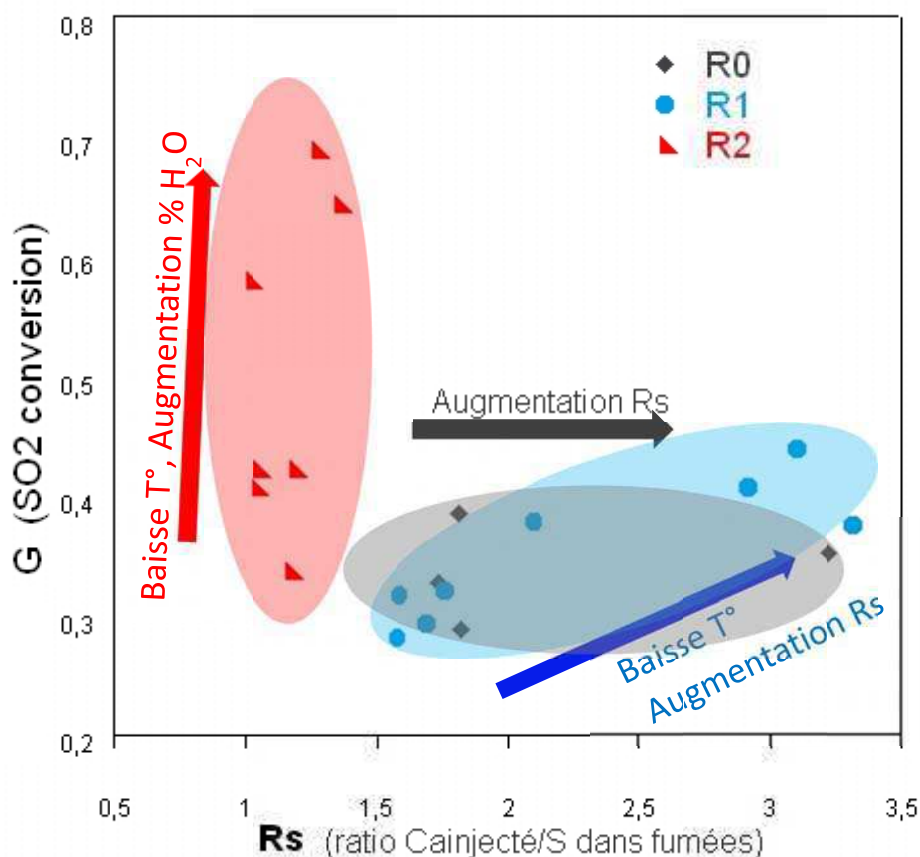


Figure 126 Évolution de la conversion de SO₂ (G) en fonction du Rs selon les différents paramètres (%H₂O, température, Rs) pour R0, R1 et R2.

L'origine des carbonates est à la base de grandes variations de réactivité. La précipitation naturelle ou la maturation de longue durée des carbonates favorise la bonne structuration du réseau cristallin avec un faible degré d'hydratation et d'impureté, avec pour conséquence une diminution de la réactivité. La présence d'eau structurée dans les échantillons de calcaire n'est pas suffisante pour augmenter la conversion de SO₂. En effet, l'étude spectroscopique confirme que la présence d'eau peu structurée dans les échantillons issus de la carbonatation accélérée de saumures est déterminante dans l'augmentation de la réactivité.

Le degré d'hydratation est considéré comme responsable de la vitesse de dissolution initiale, des conditions de sulfatation et concorde avec les caractéristiques morphologiques des particules de CaCO₃ après contact avec SO₂.

L'importance de l'hydratation dans la réactivité de surface a été démontrée, de l'échelle microscopique jusqu'au pilote semi-industriel. Un taux de conversion du SO_2 de 65-70 % a été obtenu en utilisant des carbonates précipités comme réactifs pour capter le SO_2 de fumées industrielles par voie semi-humide. Les autres paramètres (température et R_s) sont régis par les lois thermodynamiques de dissolution des carbonates et SO_2 et donc par la disponibilité des ions calcium et soufre.

Les résultats de ce chapitre sont rajoutés à ceux de Balland (2010) dans la Figure 127. Les efficacités du produit R1 correspondant à des carbonates produits dans les bassins de décantation de la digue de la Crayère ainsi que celle du produit R2 issu de la carbonatation accélérée du pilote DECALCO sont comparées avec l'efficacité d'autres produits de référence.

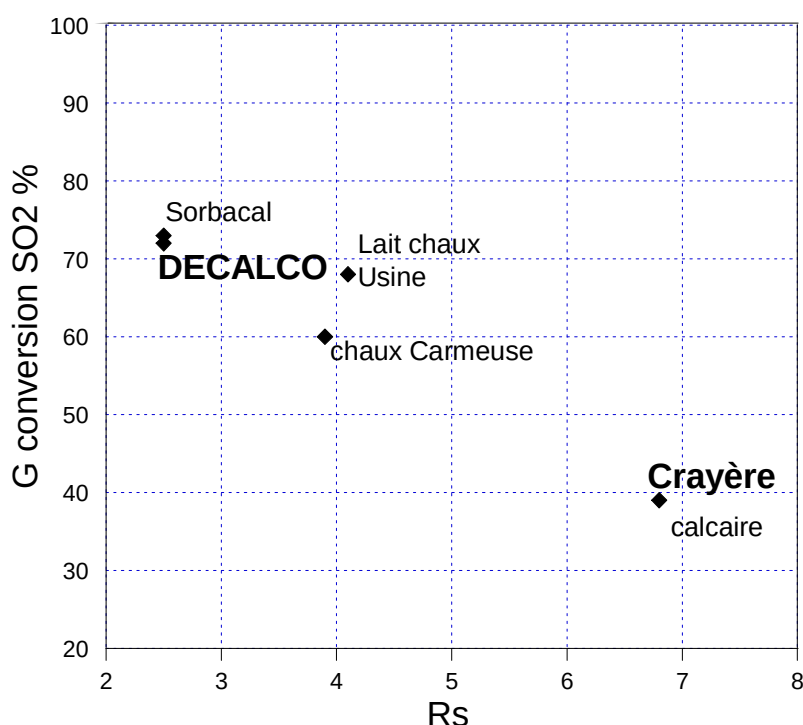


Figure 127 Comparaison de l'efficacité de différents produits calciques en fonction du taux de conversion de SO_2 (G) et du ratio $\text{Ca}/\text{S}_{\text{introduit}}$ (R_s) (à partir de Balland 2010).

Dans les conditions d'expérimentation, les produits de la crayère (R1) et le calcaire naturel R0 sont considérés comme peu efficaces car ils nécessitent l'injection de beaucoup de réactif pour une faible conversion du SO_2 . La chaux (lait de chaux usine et de Carmeuse) semble déjà mieux appropriée car surement plus soluble. Enfin, la réactivité du produit DECALCO (R2) est comparable à celle de la chaux à haute surface spécifique Sorbacal[®]-(Lhoist) spécialement développée pour le traitement de fumées. Les carbonates hydratés DECALCO semblent donc aussi réactifs que les produits actuellement sur le marché. Le rôle des chlorures est négligé vis-à-vis de la réactivité car le produit DECALCO est lavé après carbonatation et séparation.

Dans le cas de la désulfuration en voie semi-humide, les produits issus de la carbonatation accélérée de saumures résiduelles semblent donc avoir les propriétés de surface et de réactivité adaptée à cette voie de valorisation.

Selon une étude de l'entreprise spécialisée dans l'innovation technologique et dans la recherche et développement (Bertin Technologies) réalisée en fin 2007, les besoins en réactif de désulfuration pour le marché européen s'élevaient à environ 6 Millions de tonnes par an dont 5,2 Millions de tonnes par an étaient assurés par le calcaire. Compte tenu du durcissement de la réglementation en matière de rejet de SO_2 , les besoins en réactifs au niveau européen à l'horizon 2015 sont en pleine expansion et sont estimés à 18 Millions de tonnes par an.

Cette étude précise que 86 % des installations de désulfuration utilisent le procédé humide (majoritairement au calcaire) et cela représente un chiffre d'affaires annuel 29 Millions d'euros par an. Le procédé semi-humide à la chaux ne concerne que 7,3 % des installations mais pour un chiffre d'affaires de 69 Millions d'euros par an. Le procédé par lit fluidisé ne concerne que 3,6 % des installations pour un chiffre d'affaires de 1,5 Millions d'euros par an. Le coût des réactifs calcaires utilisés en désulfuration varie de 5 à 30 euros la tonne hors transport et selon la granulométrie pour le calcaire broyé et de 100 à 160 euros la tonne hors transport pour la chaux vive. Le prix de revient du calcaire DECALCO pourrait se situer entre 60 et 100 euros la tonne hors transport.

Il apparaît donc clairement que le calcaire DECALCO n'a pas vocation à remplacer le calcaire broyé en désulfuration mais qu'il peut être valorisé en désulfuration semi-humide car d'une part, il est concurrentiel du point de vue coût et d'autre part il est aussi réactif que les meilleures chaux actuellement sur le marché.

L'étude du produit DECALCO pour la valorisation en traitement de fumées a montré que selon le traitement appliqué aux saumures résiduelles, il était possible de produire des carbonates plus ou moins réactifs. Il apparaît à la fin de ces travaux que la carbonatation accélérée favorise la formation de minéraux hydratés, moins bien cristallisés et contenant des défauts (incorporation de Mg par exemple).

Pour les autres voies de valorisation envisagées, il sera donc possible de favoriser soit la réactivité via une carbonatation rapide, soit une pureté des carbonates par voie lente. L'adaptation des paramètres de traitement des saumures sera donc déterminante sur la pureté et la réactivité des carbonates. Les paramètres de séparation sulfates-carbonates (Piriou, 2014) et de lavage des produits qui ont lieu après la carbonatation sont d'autres points non traités dans cette thèse qui auront également un rôle important sur la composition et la pureté des produits à valoriser.

8 CONCLUSION

Cette recherche constitue une approche minéralogique pour comprendre la phénoménologie de la carbonatation et de la valorisation des saumures résiduelles (SR) issues de l'industrie chimique. La multidisciplinarité (chimie minérale, génie des procédés, physico-chimie, minéralogie) a permis de mieux décrire la complexité des saumures résiduelles et d'envisager leur traitement ainsi que la valorisation des produits carbonatés en désulfuration par voie semi-humide.

Il a été démontré que le développement d'un circuit de traitement et de valorisation des SR présente de multiples avantages environnementaux (Figure 128). En particulier, il a permis de :

- Réduire l'empreinte environnementale du CO_2 émis par les fumées industrielles dans des carbonates de calcium ;
- diminuer l'alcalinité des SR et atteindre un pH inférieur à 8,5 permettant de diminuer l'impact environnemental lors du rejet en rivière ou en mer ;
- stabiliser les phases présentes dans les SR par transformation des précurseurs de phases gonflantes qui se formeraient lors du stockage de longue durée dans les digues ;
- précipiter des carbonates qui sont potentiellement valorisables (réinjection dans le procédé Solvay, additif dans les ciments et comme réactif pour la désulfuration...) ;
- valoriser les produits résiduels carbonatés qui ont montré une bonne réactivité vis-à-vis du SO_2 présent dans les fumées acides industrielles. La désulfuration est une voie de valorisation qui permettrait de diminuer les émissions de SO_2 mais relargue le CO_2 séquestré lors de la carbonatation.

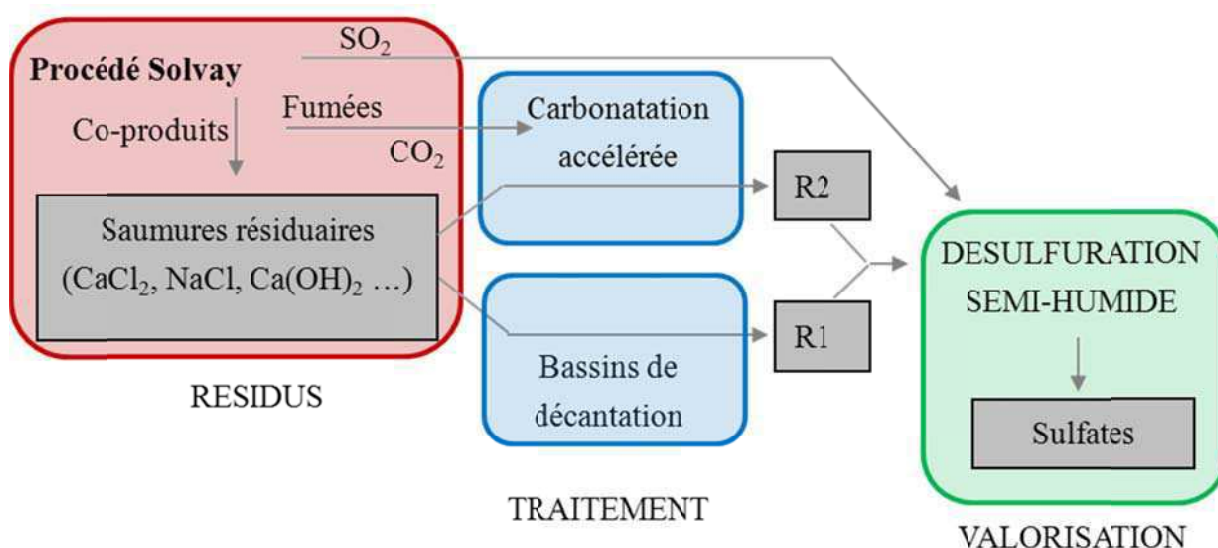


Figure 128 Schéma de traitement et de valorisation des saumures résiduelles.

8.1 Développement d'une méthodologie de caractérisation des saumures au cours de leur traitement

Les nombreuses étapes subies au cours du procédé de fabrication du bicarbonate de sodium donnent aux effluents liquides une forte variabilité de composition et d'association minéralogique. Expérimentalement, cette étude s'est confrontée à deux difficultés majeures. Les saumures résiduelles étudiées sont à la fois complexes et sensibles à la déshydratation.

La première contrainte a été abordée en utilisant plusieurs techniques expérimentales. La lyophilisation des échantillons a été limitée aux analyses par spectroscopie infrarouge et pour l'analyse thermogravimétrique. La microscopie électronique (MET, MEB) ainsi que la diffraction des rayons X ont été réalisées sur les produits humides filtrés. Une quantification à partir des résultats de la DRX a permis une estimation semi-quantitative des polymorphes de carbonates de calcium, calcite et aragonite.

La seconde difficulté a nécessité de développer une méthodologie d'application de la spectroscopie Raman pour effectuer des études in situ, sans perturber l'état des échantillons. Ces travaux ont permis (i) d'apporter des connaissances nouvelles sur les mécanismes d'évolution des phases au cours de la déshydratation en combinant la reconnaissance des bandes en spectroscopie infra-rouge et Raman et des phases par diffraction des rayons X, (ii) de suivre in-situ l'évolution des produits au cours de la carbonatation et (iii) de valider les résultats d'une étude statistique des spectres, et de mettre au point un modèle de prédiction des concentrations en carbonates et en sulfates.

La spectroscopie Raman a mis en évidence les interactions entre les chlorures et les autres phases et a permis de démontrer la transformation de Ca(OH)_2 en CaClOH . L'adsorption des chlorures à la surface de la portlandite lors de déshydratation des saumures est avancée comme l'hypothèse principale dans ce mécanisme. L'étude d'un mélange synthétique ($\text{CaCl}_2 + \text{Ca(OH)}_2$) a permis d'indexer le pic principal lié à la phase CaClOH en spectroscopie Raman à 3570 cm^{-1} qui n'a pas été référencé dans la littérature,.

La faisabilité du suivi spectroscopique de la carbonatation des saumures a été validée, ce qui permettra une meilleure compréhension du procédé et son optimisation. Le ratio des pics principaux de carbonate et de sulfate a été proposé comme indicateur de carbonatation et de séparation des phases. Un modèle statistique préliminaire a été développé et permet d'avoir une prédiction de la concentration en carbonate à partir des spectres infrarouges (DRIFT, avec une précision de 10 g/kg). L'emploi d'un spectromètre Raman en ligne sur le pilote DECALCO a mis en évidence les variations de composition des SR, la détection de sulfates libres, ainsi que la précipitation alternée de calcite et d'aragonite liée à la variabilité des SR entrantes.

8.2 Les paramètres affectant la carbonatation : modèle phénoménologique

Les travaux réalisés dévoilent la présence de deux polymorphes de CaCO_3 précipités au cours de la carbonatation, la calcite et l'aragonite. La calcite peut croître à la surface de phases calciques préexistantes telles que la portlandite, les silicates calciques (CSH), les phases amorphes ou les carbonates préexistants. Les carbonates précipitent également par nucléation à partir du calcium en solution, les calcites ont alors une morphologie en fuseau et sont de taille micrométrique tandis que l'aragonite se présente sous forme de baguettes pouvant atteindre 5 microns.

La problématique de la carbonatation des SR est de palier à la variabilité de composition des saumures en entrée du pilote.

Le titre alcalin des SR a été défini comme le paramètre majeur déterminant la capacité de la SR à capter du CO_2 . Le rôle du magnésium sur la carbonatation a également été mis en évidence. L'augmentation de sa concentration dans la phase liquide entraîne la diminution de la vitesse de carbonatation et de son efficacité (250 au lieu de 400 mg/kg de CaCO_3 dans la fraction solide à pH 8 en présence de 200 mg/kg de Mg). La solubilisation du magnésium (pH < 8,5) est également à l'origine de la précipitation d'aragonite. La concentration en chlorures (entre 90 et 120 g/kg de Cl) influence, dans une moindre mesure, la cinétique de carbonatation sans toutefois impacter la minéralogie.

Le temps de stabilisation du pH favorise la carbonatation des silicates calciques et augmente la solubilisation du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dans les conditions d'essai standard (250 L/h à 55°C pour 25 L de SR), un gaz composé à 40 % de CO_2 permet d'accélérer la vitesse de réaction (3 fois plus rapide qu'à 20 % CO_2) sans modifier l'efficacité de carbonatation. La carbonatation est favorisée à température faibles, entre 25 et 50 °C. Excepté pour le temps, les paramètres physiques étudiés ont eu un impact négligeable sur la minéralogie du système.

Le changement d'échelle entre le réacteur de laboratoire batch et la colonne pilote de carbonatation a mis en évidence l'influence de l'énergie dissipée dans le système sur la précipitation des polymorphes (calcite et aragonite) de CaCO_3 . Ce point pourrait faire l'objet d'une étude complémentaire.

8.3 Les propriétés du produit DECALCO : un état d'hydratation différent par rapport aux autres produits

Composé majoritairement de calcite et d'aragonite, le produit DECALCO manifeste une vitesse de dissolution élevée. L'analyse infra-rouge (DRIFT) et l'analyse thermique à vitesse contrôlée ont montré une variation de l'état de l'eau associée aux carbonates, aux particules fines et aux phases amorphes. La diffraction électronique permet de déduire l'absence d'eau de structure dans les carbonates favorisant l'hypothèse d'une hydratation superficielle des grains. Comparés à des SR déposées dans les digues (R1), les produits de DECALCO (R2) sont plus hydratés ce qui aurait pour conséquence de favoriser les échanges ioniques à la surface et donc la réactivité. La nature des interactions entre l'eau et la surface des grains de carbonates (double couche d'hydratation, simple adsorption...) n'est pas encore décrite. Le produit DECALCO s'est avéré très sensible à la déshydratation qui entraîne l'agglomération des grains fins et ainsi une perte de réactivité.

Le produit DECALCO (R2) montre une réactivité plus élevée comparé à un calcaire de référence et de produits issus de la maturation lente des SR lors des essais de désulfuration de gaz acides à l'échelle pilote. Un rapport stœchiométrique CaCO_3 injecté/ SO_2 à piéger (Rs) de 3 en utilisant le produit de maturation lente (R1) a permis d'augmenter la conversion de SO_2 à 45 % par rapport à 30 % pour un Rs de 1,5. La chute de température de 130 °C à 95 °C a entraîné une conversion de 30 à 70 % du SO_2 des fumées en utilisant le produit DECALCO comme réactif.

L'ajout de 12 % de vapeur d'eau dans les gaz permet de piéger plus de 65 % du SO_2 présent dans les fumées avec le produit DECALCO (R2) alors que seulement 30 à 40 % du SO_2 était capté avec les deux autres produits (R0 et R1) dont la taille et la surface spécifique sont comparables. La sensibilité du produit à l'eau a été démontrée car la conversion du SO_2 était de seulement 40 % avec 7 % d'eau dans les gaz et de 70 % avec 14 % d'eau.

Le lien entre réactivité des produits DECALCO et l'état d'hydratation est mis en évidence par des tests de dissolution en laboratoire et à l'échelle pilote. Cette corrélation n'est pas observée pour les autres produits carbonatés testés.

8.4 Perspectives

Ces travaux de thèse pourraient être poursuivis par l'étude plus fine des surfaces des carbonates afin de valider les hypothèses faites sur le lien entre surface et réactivité. Une analyse systématique et quantitative des analyses par ATVC pourrait affiner les hypothèses d'hydratation de surface. L'utilisation de saumures modèles permettrait de maîtriser le système et de déterminer les mécanismes d'hydratation à l'origine de la réactivité du produit DECALCO. Des tests de désagglomération par ultra-sons des produits DECALCO déshydratés ont été menés et ont montré qu'il était possible de retrouver la réactivité initiale du produit humide frais. L'impact des ultrasons sur la surface des carbonates n'a toutefois pas été étudié dans cette thèse mais cette technique est citée pour augmenter la vitesse de carbonatation (Wu et al., 2008). Les modèles d'adsorption des chlorures à la surface de la portlandite et des carbonates méritent également d'être affinés afin de comprendre la spécificité de la carbonatation et des produits obtenus dans un environnement à forte force ionique. La non-réversibilité des structurations OH-Cl pourrait être à l'origine de l'agglomération et de la perte de réactivité des carbonates DECALCO.

Les travaux de cette thèse ont permis de mieux appréhender l'interprétation des spectres obtenus sur les SR par spectroscopie Raman. Les phases présentes ont été reconnues et cette technique a permis de mettre en évidence l'évolution des phases au cours de la déshydratation et du traitement des SR. À ce stade de l'étude, il y a nécessité d'avoir une parfaite connaissance du procédé Solvay et de sa chimie pour corréler l'évolution des spectres au niveau du pilote DECALCO aux paramètres de fonctionnement de l'usine et donc de la composition des effluents. L'application des modèles statistiques en spectroscopie Raman permettraient à moyen terme d'obtenir une image instantanée du système et de prédire les concentrations en différentes phases (sulfates, carbonates). Le prélèvement systématique d'échantillons permettra de corréler les analyses chimiques avec les spectres Raman pour élaborer un modèle statistique fiable.

Ces travaux de thèse ont concerné la valorisation du produit carbonaté DECALCO comme réactif pour la désulfuration de fumées industrielles. D'autres voies de valorisation sont également envisageables. La valorisation la plus facile à mettre en place est de réinjecter les carbonates DECALCO dans les fours à chaux en entrée du procédé Solvay. Cette voie ne nécessite pas de réactivité particulière des carbonates. Outre l'utilisation comme additif dans les ciments (Thèse en cours à l'université de Toulouse), les carbonates DECALCO peuvent aussi être utilisés comme réactif dans la synthèse de phosphate ou dans la fabrication de chaux. Pour toutes ces nouvelles voies de valorisation, il est possible d'envisager un mode de fonctionnement du pilote DECALCO qui permettrait d'optimiser la réactivité des produits en maîtrisant la morphologie, l'hydratation et le polymorphisme des carbonates.

LITTERATURE

A

- Adnadjevic, B., Popovic, A. (2008) - Influence of crystal form and morphological characteristics of CaCO_3 particles on kinetic of combustion gases desulfurization. *Fuel Procesing. Technology*. **89**, 773-776.
- Ahlbeck, J., Engman, T., Fältén, S., Vihma, M. (1995) - Measuring the reactivity of limestone for wet flue-gas desulfurization. *Chemical Engineering Science* **50**, 1081-1089.
- Al-Abadleh H.A., Al-Hosney H.A., Grassian V.H. (2005) - Oxide and carbonate surfaces as environmental interfaces: the importance of water in surface composition and surface reactivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **228**, 47–54.
- Allal K.M., Dolingnier J.C., Martin G. (1997) - Determination of thermodynamical data of calcium hydroxichloride. *Revue de l'Institut français du pétrole* **52**, n°3.
- Allal K.M., Dolingnier J.C., Martin G. (1998) - Reaction mechanism of calcium hydroxide with gaseous hydrogen chloride. *Revue de l'Institut français du pétrole* **53**, n°6.
- Altay E., Shahwan T., Tanoglu M. (2007) - Morpho-synthesis of CaCO_3 at different reaction temperatures and the effects of PDDA, CTAB, and EDTA on the particle morphology and polymorph stability. *Powder Technology* **178**, 194–202.
- Anbalagan G., Mukundakumari S., Sakthi Murugesan K. Gunasekaran S. (2009) - Infrared, optical absorption, and EPR spectroscopic studies on natural gypsum. *Vibrational Spectroscopy* **50**, n°2, 226-230.
- Anderson D.C., Anderson P., Galwey A.K. (1995) - Surface textural changes during reaction of CaCO_3 crystals with SO_2 and O_2 (air) 1. Small crystals, 670-1070 K. *Fuel* **74**, 1018-1023.
- Anthony E.J., Bulewicz, E.M. Jia, L. (2007) - Reactivation of limestone sorbents in FBC for SO_2 capture. *Progress in Energy and Combustion Science* **33**, 171-210.
- Aurelio G., Frenandez-Martinez A., Cuello G.J., Roman-Ross G., Alliot I., Charlet L. (2010) – Structural study of selenium (IV) substitutions in calcite. *Chemical geology* **270**, 249-256.

B

- Balland J.P. (2010) - Essais de désulfuration sur l'unité pilote du GNSP2 de Dombasle en procédés sec et semi-humide. Rapport d'essais interne Solvay.
- Balland J.P. (2011) - Traitement des fumées en semi-humide avec produit « DECALCO » Usine de Torrelavega. Rapport d'essais interne Solvay.
- Baltrusaitis J., Grassian V.H. (2009) - Calcite (1014) surface in humid environments. *Surface Science* **603**, 99-104.
- Banwell C.N. (1966) - Fundamental of molar spectroscopy. McGraw-Hill publishing company liited London, 126-127.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. (1951) – The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I : Computations from nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **73**, 373-380.
- Bauer (de) J.H., Lippens B.C., Linsen B.G., Brokkhoff J.C.P., Van Der Heuvel A., Osinga Th.J. (1966) – The t-curve of multimolecular N₂ adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. **21**, 405-414.
- Baumgartner M., Bakker R.J. (2009) - CaCl₂-hydrate nucleation in synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* **265**, 335–344.
- Baumgartner M., Bakker R.J. (2010) - Raman spectra of ice and salt hydrates in synthetic fluid inclusions. *Chemical Geology* **275**, 58–66.
- Behrens G., Kuhn L.T., Ubig R., Heuer A.H. (1995) - Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate. *Spectroscopy Letters* **28**, 6, 983-995.
- Berner E.K., Berner R.A. (1996) - Global Environment. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 2^{ème} éd, 365.
- Bischoff J.L., Fitzpatrick J.A., Rosenbuer R.J. - The Solubility and Stabilization of Ikaite from 0° to 25°C: Environmental and Paleoclimatic Implications for Thinolite Tufa. *Journal of Geology* **101**, 21-33.
- Bobicki E.R., Liu Q., Xu Z., Zeng H. (2012) - Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science* **38**, 302-320.
- Bodénan F., Deniard Ph. (2003) - Characterization of the flue gas cleaning residues from European solid waste incinerators: assessment of various Ca-based sorbent processes. *Chemosphere* **51**, 335–347.
- Bodenan F, Lassin A, Hottier M, Filippov L, Durance M V and Piantone P. (2008) - Piégeage et valorisation de déchets alcalins par passivation au CO₂ industriel. Final report BRGM/RP-56361.

- Bodéan F., Hottier M., Lassin A., Filippov L., and Piantone P. (2008b) - Reducing CO₂ emissions from the Solvay process by entrapment in saline waste, Proceed. of 2nd Int.Conference on Engineering for Waste Valorisation, WASTEENG'08, Patras, Greece Juin 2-5, 2008, ISBN 978-960-530-101-9. P171, 7 pp.
- Böke H., Götürk E.H., Caner-Salik E.N., Demirci S. (1999) - Effect of airborne particle on SO₂-calcite reaction. *Applied Surface Science* **140**, 70-82.
- Bragg W.L. (1914) – The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proceedings of the Royal Society A* **89**, 468.
- Braithwaite C. J. R., Zedef V. (1996) - Hydromagnesite Stromatolites and Sediments in an Alkaline Lake, Salda Golu, Turkey. *Journal of Sedimentary Research, Section A*, **66**, N° 5, 991-1002.
- Bravo, R.V., Camacho, R.F., Moya, V.M., Garcia, L.A.I. (2002) - Desulphurization of SO₂-N₂ mixtures by limestone slurries. *Chemical Engineering Science* **57**, 2047-2058.
- Brecevic L., Kralj D. (2007) - On Calcium Carbonates: from Fundamental Research to Application. *Croatia Chemica Acta CCACAA* **80**, 3-4, 467-484.
- Bragg W.L. (1924) – The Structure of Aragonite. *Proceedings of the Royal Society Lond. A* **105**, 16-39.
- Breton C. (2002) – Carbonate de sodium. Procédé Solvay à l'ammoniac. *Techniques de l'ingénieur J6* **195**, 1-6.
- Brunauer S., Emmett S.P.H., Teller E. (1938) - Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319.

C

- CCA Europe (2011) - Mineral Applications, d'après <http://www.cca-europe.eu/mineral-applications.html> (accès du 13.07.11).
- Chang H., Huang p.J., Hou S.C. (1999) - Application of thermo-Raman spectroscopy to study dehydration of CaSO₄.2H₂O and CaSO₄.0,5H₂O. *Materials Chemistry and Physics* **58**, 12-19.
- Charlot G. (1974) - Chimie analytique quantitative II. Méthodes sélectionnées d'analyse chimique des éléments. XIème ed. Masson et cie, 522-524.
- Chen P.C, Tai C.Y., Lee K.C. (1997) - Morphology and growth rate of calcium carbonate crystals in a gas-liquid-solid reactive crystallizer. *Chemical Engineering Science* **52**, 4171-4177.

- 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.
- Chkir M. (2011) - Synthèse de gels phosphocalciques issus de déchets industriels carbonatés. Caractérisation physico-chimique, thermique et rhéologique. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, Génie des Procédés et de l'Environnement.
- Chou L., Garrels R.M., Wollast R. (1989) - Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chemical Geology* **78**, 269-282.
- Gogate P.R., Taayal R.K., Pandit A.B. (2006) - Cavitation: a technology on the horizon. *Current Science* **91**, 1, 35–46.
- Coulson J.M., Richardson J.F., Backhurst J.R., Harker J.H. (1978) - 3rd ed, Chemical Engineering, vol. 2, Pergamon Press, Headington Hill Hall, Oxford, England, Chap. 5, 219–226.

D

- Davini, P. (2002) - Properties and reactivity of reactivated calcium-based solvent. *Fuel* **81**, 763-770.
- Davis K.J., Dove P.M., De Yoreo J.J. (2000) - The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth. *Science* **290**, 5494, 1134 – 1137.
- Davis K.J., Dove P.M., Wasylenki L.E., De Yoreo J.J. (2004) - Morphological consequences of differential Mg^{2+} incorporation at structurally distinct steps on calcite. *American Mineralogist Journal* **89**, 714-720.
- Dedek J. (1966) - Le Carbonate de Chaux. Libraire Universitaire, Louvain, 173.
- Domingo C., Loste E., Gómez-Morales J., García-Carmona J., Fraile J. (2006) – Calcite precipitation by a high-pressure CO₂ carbonation route. *The Journal of Supercritical Fluids* **36**, 202-215.
- Druckenmiller M.L., Maroto-Valer M.M. (2005) - Carbon sequestration using brine of adjusted pH to form mineral carbonates. *Fuel Processing Technology* **86**, 1599-1614.
- Duffy T.S., Meade C., Fei Y., Mao O-K., Hemley R.J. (1995) - High-pressure phase transition in brucite, $Mg(OH)_2$. *American Mineralogist* **8**, 222-230.
- Durickovic I., Claverie R., Marchetti M., Bourson P., Chassot J-M., Fontana M.D. (2010) - Experimental study of NaCl aqueous solutions by Raman spectroscopy: towards a new optical sensor. *Applied Spectroscopy* **64**, 853–857.

E

- Eisenberg D., Kauzmann W. (1969) - The structure and properties of water. Oxford University Press, London.
- Ekbundit S., Leinenweber K., Yarger J. L., Robinson J. S., Verhelst-Voorhees M., Wolf G. H. (1996) - New High-Pressure Phase and Pressure-Induced Amorphization of $\text{Ca}(\text{OH})_2$: Grain Size Effect. *Journal of Solid state chemistry* **126**, 300–307.
- Elfil H., Roques H. (2001) – Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon. *Desalination* **137**, 177-186.
- Elzinga E J., Reeder R.J., Withers S.H., Peaple R.E., Mason R.A., Beck K., Hesse W.P. (2002) - EXAFS study of rare-earth element coordination in calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, n°16, 2875–2885.
- El-Naas M-H., Al-Marzouqi A.H., Chaalal O. (2010) - A combined approach for the management of desalination reject brine and capture of CO_2 . *Desalination* **251**, 70–74.

F

- Faatz M., Gröhn F., Wegner G. (2004) - Amorphous calcium carbonate : synthesis and potential intermediate in biomineralization. *Advanced Materials* **16**, 996-1000.
- Farmer V.C. (1974) - The Infrared Spectra of Minerals. Monograph 4, London : Mineralogical Society.
- Fauth D.J., Soong Y., White C.M. (2002) - Carbon sequestration utilizing industrial solid residues - Preprints Symposium, 2002 - anl.gov ou Mineral Sequestration Utilizing Industrial By-Products, Residues, and Minerals
- Fernandez-Diaz L., Astilleros J.M., Pina. C.M. (2006) - The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations. *Chemical Geology* **225**, 314– 321.
- Filippov L.O., Filippova I.V., Yvon J. (2007) - Rapport ANR–DECALCO Part II Caractérisation des échantillons solides de SR et SRC. Final report.
- Filippova I.V., Piriou P., Filippov L.O., Yvon J. and Grandjean M. (2013) - Carbonation of residual brines produced by ammonia-soda process, IOP Conference Series: Journal of Physics *in press*.
- Folk R. L. (1974) - The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. *Journal of Sedimentary Petrology* **44**, 1, 40-53.

G

- Gal J-Y, Jean-Claude Bollinger, Tolosa H., Gache N. (1996) - Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition. *Talanta* **43**, 1497-1509.

- Garrels R. M., Christ C. L., Wollast R. (1967) - Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Paris : Gauthier-Villars, Collection : Monographies de chimie minérale.
- Gebauer D., Völkel A., Cölfen H. (2008) - Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters. *Science* **322**, 1819.
- Glomba, M. (2009) : Technical description of parameters influencing the pH value of suspension absorbent used in flue gas desulfurization process. *Journal of the Air & Waste Management Association* **60**, 1009-1016.
- Godon B., Filippov L., Yvon J. (2006) - Etude minéralogique des digues de déchets solides du procédé Solvay. Rapport intermédiaire contrat de collaboration de recherche INPL-CNRS-SOLVAY, 49p.
- Goff F., Lackner K.S. (1998) - Carbon dioxide sequestering using ultramafic rocks. *Environmental Geosciences* **5**, 89-101.
- Graf D. L. (1961) - Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *American Mineralogist* **46**, 1283-1316.
- Grasby S. (2003) - Naturally precipitating vaterite (μ -CaCO₃) spheres : unusual carbonates formed in an extreme environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 1659-1666.
- Günther C., Becker A., Wolf G., Eppele M. (2005) - In-vitro synthesis and structural characterization of amorphous calcium carbonate. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **631**, 2830-2835.

H

- Han Y.S., Hadiko G., Fuji M., Takahashi M. (2005) - Effect of flow rate and CO₂ content on the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method. *Journal of Crystal Growth* **276**, 541–548.
- Han Y.S., Hadiko G., Fuji M., Takahashi M. (2006a) - Factors affecting the phase and morphology of CaCO₃ prepared by a bubbling method. *Journal of the European Ceramic Society* **26**, 843–847.
- Han Y.S., Hadiko G., Fuji M., Takahashi M. (2006b) - Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH. *Journal of Crystal Growth* **289**, 269–274.
- Hänchen M., Prigiobbe V., Baciocchi R., Mazzotti, M. (2008) - Precipitation in the Mg-carbonate system – effects of temperature and CO₂ pressure. *Chemical Engineering Science* **63**, 1012-1028.
- Harrison K. (2011) - Chemistry, Structures & 3D Molecules. Consulté le 20 janvier 2013, tiré de <http://www.3dchem.com/>.

- Holmgren A., Wu L., Forsling W. (1994) – Surface hydration of aqueous calcium minerals as studied by Fourier transform Raman and infrared spectroscopy. *Spectrochimica Acta* **50**, n°11, 1857 – 1869.
- Hosten C., Gülsün M. (2004) - Reactivity of limestones from different sources in Turkey. *Minerals Engineering* **17**, 97-99.
- Hostomsky J., Jones A.G. (1991) - Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution. *Journal of Physics D: Applied Physics* **24**, 165-170.
- Hu, Z., Deng, Y. (2003) - Supersaturation control in aragonite synthesis using sparingly soluble calcium sulfate as reactants. *Journal of Colloid Interface Science* **266**, 359–365.
- Hu G., Dam-Johansen K., Wedel S., Hansen, J.P. (2006) - Review of the direct sulfation reaction of limestone. *Progress in Energy and Combustion Science* **32**, 386-407.
- Huang H.P., Shi Y., Li W., Chang S.G. (2000) – Dual alkali approaches for the capture and separation of CO₂. Lawrence Bekeley National Laboratory, 1-22.
- Huesemann M.H. (2006) - Can advances in science and technology prevent global warming? *Mitigation and Adaption Strategies for Global Change* **11**, 539-577.
- Hughes T.L., Methven C.L., Jones T.G.J., Pelham S.E., Fletcher P., Hall C. (1995) - Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. *Advanced Cement Based Materials* **2**, 91-104.
- Huijgen W.J.J., Comans R.N.J. (2003) - Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review. ECN-C--03-016, Energy Research Centre of the Netherlands, Netherlands.
- Huijgen W.J.J., Comans R.N.J. (2005) - Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation: Literature review update 2003-2004, ECN-C--05-022. Energy Research Centre of The Netherlands, Netherlands.

J

- Jacob D.E., Wirth R., Soldati A.L., Wehrmeister U., Schreiber A. (2011) - Amorphous calcium carbonate in the shells of adult *Unionoida*. *Journal of Structural Biology* **173**, 2, 241–249.
- Jehlicka J., Vitek P., Edwards H.G.M., Heagraves M., Capoun T. (2009) - Application of portable Raman instruments for fast and non-destructive detection of minerals on outcrops. *Spectrochimica Acta Part A* **73**, 410–419.
- Jimenez-Lopez C., Caballero E., Huertas F.J., Romanek C.S. (2001) - Chemical, mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the precipitation of

calcium carbonate minerals from intermediate ionic solution at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, N°19, 3219–3231.

Jung W.M., Kang S.H., Kim W-S., Choi K. (2000) - Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a Couette-Taylor reactor. *Chemical Engineering Science* **55**, 733-747.

K

Kallinikos, L.E., Farsari, E.I., Spartinos, D.N., Papayannakos, N.G. (2010) - Simulation of the operation of an industrial wet flue gas desulfurization system. *Fuel Process. Technol.* **91**, 1794-1802.

Karatepe, N. (2000) - A Comparison of flue gas desulphurization processes. *Energy Sources* **22**, 197-206.

Kashani-Nejad S., Ng K-W., Harris R. (2004) - Characterization of MgOHCl/MgO Mixtures with Infrared Spectroscopy (IR). *Magnesium Technology*, 161-175.

Kasikowski T., Buczkowski R., Lemanowska E. (2004) - Cleaner production in the ammonia–soda industry: an ecological and economic study. *Journal of Environmental Management* **73**, 339–356.

Katsikopoulos D., Fernández-González A., Carmelo Prieto A., Prieto M. (2008) - Co-crystallization of Co(II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. *Chemical Geology* **254**, 87–100.

Keleman P.B. (2009) - Matter, J. M. Permanent Storage of Carbon Dioxide in Geological Reservoirs by Mineral Carbonation. *Nature Geoscience* **2**, 837-841.

Khawaji A.D., Kutubkhanah I. K., Wie J-M. (2008) - Advances in seawater desalination technologies. *Desalination* **221**, 47–69.

Kirkpatrick R.J., Yarger J.L., McMillan P.F., Ping Y., Cong X. (1997) - Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite. *Advanced Cement Based Materials* **5**, 3–4, 93–99.

Kitamura M., Konno H., Yasui A., Masuoka H. (2002) - Controlling factors and mechanism of reactive crystallization of calcium carbonate polymorphs from calcium hydroxide suspensions. *Journal of Crystal Growth* **236**, 1–3, 323–332.

Kralj D., Brečević Lj. (1995) - Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate. *Colloids and SurfacesA* **96**, 287–293.

Krauss C. (2009) - Couches polycristallines orientées d’aragonite biométrique, synthétisées par voie électrochimique. Thèse de doctorat de l’université de Caen, 15-24.

Kump L.R., Kasting J.F., Crane, R.G. (1999) - The Earth System. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall. ISBN 0 13 177387 9. *Geological Magazine* **137**, 212-213.

L

Lahann R.W. (1978) - A chemical model for calcite crystal growth and morphology control. *Journal of Sedimentary Petrology* **48**, 1, 337-344.

Lackner K.S. (2003) – Climate Change : A guide to CO₂ sequestration. *Science* **300**, 1677-1678.

Lee K.R., Bongers J., Jones B.H., Burman S. (2000) - Ruggedness study of HPLC peptide mapping for the identity of a drug compound: a chemometrics approach. *Drug development and industrial pharmacy* **26**, 2, 135-147.

Lee, K.T., Mohamed, A.R., Bhatai, S., Chu, K.H. (2005) - Removal of sulfur dioxide by fly ash/CaO/CaSO₄ sorbents. *Chemical Engineering Journal* **114**, 171-177.

Leeuw (de) N.H., Parker S.C. (1998) - Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach. *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 2914-2922.

Li Y.R., Qi H.Y., You, C.F., Xu X.C. (2007) - Kinetic model of CaO/ fly ash sorbent for flue gas desulphurization at moderate temperatures. *Fuel* **86**, 785-792.

8.4.1 Lindberg W., Person J., Wold S. (1983) - Partial least-squares method for spectrofluorimetric analysis of mixtures of humic acid and lignin sulfonate. *Analytical Chemistry* **55**, 643-648.

Lippmann F. (1973) – Sedimentary carbonates minerals. Springer-Verlag, New York. Heidelberg, Berlin, 66-71.

Liu, C.-F., Shih, S.-M., Lin, R.-B. (2002) - Kinetics of the reaction of Ca(OH)₂/ash sorbent with SO₂ at low temperatures. *Chemical Engineering Science* **57**, 93-104.

López-Arce P., Gómez-Villalba L.S., Martínez-Ramírez S., Álvarez de Buergo M., Fort R. (2011) - Influence of relative humidity on the carbonation of calcium hydroxide nanoparticles and the formation of calcium carbonate polymorphs. *Powder Technology* **205**, 263–269.

Lopez-Periago A.M., Pacciani R., Garcia-Gonzalez C., Vega L.F., Domingo C. (2010) - A breakthrough technique for the preparation of high-yield precipitated calcium carbonate. *J. of Supercritical Fluids* **52**, 298–305.

Loste E, Wilson R M , Seshadri R. and Meldrum FC (2003) - The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies, *Journal of Crystal Growth* **254**, 206-218.

M

Ma H.Y., Lee I.S. (2006) - Characterization of vaterite in low quality freshwater-cultured pearls. *Materials Science and Engineering C* **26**, 721-723.

Makinejad N. (1991) - Reaktivitätstests zur Beurteilung von Kalksteinmehlen für den Einsatz in Rauchgasentschwefelungsanlagen. *VGB Kraftw. Tech.* **71**, 154-160.

Manahan S.E. (1999) – Environmental chemistry, 7th ed. CRC Press LLC, Florida, 68.

Mandal P.K., Mandal T.K. (2002) - Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). *Cement and Concrete Research* **32**, 313–316.

Marel (van der) H.W., Beutelspacher H. (1976) - Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures. Elsevier scientific publishing company, Amsterdam-Oxford-New York.

Marini L. (2006) - Volume 11: Geological Sequestration of Carbon Dioxide, 1st Edition Thermodynamics, Kinetics, and Reaction Path Modeling. Developments in geochemistry. Elsevier Science ISBN: 9780444529503.

Martens H., Jensen S.A, 1983 Partial least square regression Proceeding : a new two stage NIR-calibration method. *Proceedings 7th World cereal and bread Congress* 5a, 607-647

Maslennikov A. (2007) - Acid news - Carbon capture. The Swedish NGO Secretariat on Acid rain. <http://www.acidrain.org/pages/publications/acidnews/2007/documents/AN2-07.pdf>.

Michot L.J., Villieras F., Francois M., Yvon J., Le Dred R., Cases J.M. (1994) – The structural microscopy hydrophilicity of talc. *Langmuir* **10**, 3765 – 3773.

Michot L.J., Villiéras F., François M., Bihannic I., Pelletier M., Cases J.M (2002) - Water organisation at the solid–aqueous solution interface. *C. R. Geoscience* **334**, 611–631.

Mignardi S., De Vito C., Ferrini V., Martin R.F. (2011) - The efficiency of CO₂ sequestration via carbonate mineralization with simulated wastewaters of high salinity. *Journal of Hazardous Materials* **191**, 49-55.

Myerson A.S. (2002) - Handbook of industrial Crystallization. second edition ; Butterworth – Heinemann.

N

Nzihou A., Sharrock P. (1999) - Hydroxyapatite sol-gel process for chloride and heavy metal stabilization. *Application to fly ash*, Second European Congress of Chemical Engineering, Montpellier.

O

Oelkers E.H., Gislason S. R., Matter J. (2008) - Mineral Carbonation of CO₂. *Element* **4**, 333-337.

Oliviera E.F.d., Hase Y. (2003) – Infrared study of magnesium-Nickel hydroxide solid solution. *Vibrational spectroscopy* **31**, 1, 19-24.

Ondalys (2012) - Multivariate Data Analysis. Présentation interne

P

Partanen J., Backman P., Backman R., Hupa M. (2005) - Absorption of HCl by limestone in hot flue gases. Part II: importance of calcium hydroxychloride. *Fuel* **84**, 1674-1684.

Pastero L., Costa E., Alessandria B., Rubbo M., Aquilano D. (2003) – The competition between {1014} cleavage and {0112} steep rhombohedra in gel grown calcite crystals. *Journal of crystal growth* **247**, 472 – 482.

Pelletier M. (1999) – Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude de l'organisation de l'eau aux interfaces,: le cas des phyllosilicates 2 : 1. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 42 - 60.

Peric J., Vucak M., Krstulovic R., Brecevic Lj., Kralj D. (1996) - Phase transformation of calcium carbonate polymorphs. *Thermochimica Acta* **277**, 175 - 186.

Perry I.V. T.D., Cygan R.T., Mitchell R. (2007) - Molecular models of a hydrated calcite mineral surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 5876 – 5887.

Piriou P., Filippov L., Hottier M.(2011) – Caractérisation et modélisation d'un procédé pilote de captage du CO₂ par carbonatation des saumures alcalines et séparation des phases en colonne de flottation. Présentation interne Solvay.

Piriou P. (2014) - Caractérisation et modélisation d'un procédé pilote de captage du CO₂ par carbonatation des saumures alcalines et séparation des phases en colonne de flottation. Thèse Université de Lorraine.

Plummer L.N. and Busenberg E. (1982) - The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **46**, 1011.

Pokrovsky O.S., Schott J. (2004) - Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: Surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica and Geochimica Acta* **68**, 1, 31-45.

Potgieter-Vermaak S.S., Potgieter J.H., Van Grieken R. (2006) - The application of Raman spectrometry to investigate and characterize cement, Part I: A review. *Cement and Concrete Research* **36**, 656 – 662.

R

Raupp-Pereira F., Ball R.J., Rocha J., Labrincha J.A., Allen G.C. (2008) - New waste based clinkers: Belite and lime formulations. *Cement and Concrete Research* **38**, 511–521.

Rietveld H.M. (1969) – A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65-71.

Rouquerol J. (1970) – L'analyse thermique à vitesse de décomposition constante. J. thermal Analysis. *Thermochimica Acta* **144**, 209-244.

Rouquerol J. (1992) – Controlled rate evolved gas analysis : recent experimental set-up and typical results. *Thermochimica Acta* **203**, 193-244.

S

Santos R.M., Ceulemans P., Van Gerven T. (2012a) – Synthesis of pure aragonite by sonochemical mineral carbonation. *Chemical Engineering Research and Design* **90**, 715-725.

Santos R.M., Francois D., Mertens G., Elsen J., Van Gerven T. (2012b) - Ultrasound-intensified mineral carbonation, *Applied Thermal Engineering*. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.03.035

Sellami J. (2008) - Conception, mise en oeuvre, développement et modélisation de réacteurs de précipitation utilisant des lits fluidisés]. Thèse Nancy, Université INPL, France .

8.4.2 Shen Y.H., Hadiko G., Fuji M., Takahashi M. (2005) - Effect of flow rate and CO₂ content on the phase and morphology of CaCO₃ prepared by bubbling method. *Journal of Crystal Growth* **276**, 541-548.

Sipilä J., Teir S., Zevenhoven R. (2008)- Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005–2007. *Report 2008-1*, faculty of technology, Heat Engineering Laboratory, Åbo Akademi university, Finland.

Sjostrom M., Wold S., Lindberg W., Person J., Martens H. (1983) - A multivariate calibration problem in analytical chemistry solved by partial least-squares models in latent variables. *Analytica Chimica Acta* **150**, 61-70.

Soong Y., Fauth D.L., Howard B.H., Jones J.R., Harrison D.K., Goodman, A.L., Gray M.L., Frommell E.A. (2006) - CO₂ sequestration with brine solution and fly ashes. *Energy Conversion and Management* **47**, 1676–1685.

Spanos N., Koutsoukos P.G. (1998) - The transformation of vaterite to calcite: effect of the conditions of the solutions in contact with the mineral phase. *Journal of Crystal Growth* **191**, 783-790.

Stearn, C.W., Carroll, R.L. (1989) - Paleontology – The Record of Life. John Wiley & Sons, New York.

Steinhauser G. (2008) - Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments. *Journal of Cleaner Production* **16**, 833-841.

Stipp S. L. S. (1999) - Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**, 19/20, 3121–3131.

T

Tai C.Y., Chen P.-C., Shih S.-M. (1993) - Size-Dependent Growth and Contact Nucleation of Calcite Crystals. *AIChE journal* **39**, n°9, 1471 – 1482.

Tai C.Y., Hsu H.-P. (2001) - Crystal growth kinetics of calcite and its comparison with readily soluble salts. *Powder Technology* **121**, 60–67.

Tracy S.L., Francois C.J.P., Jennings H.M. (1998) – The growth of calcite sphérulites from solution I. Experimental design techniques. *Journal of Crystal growth* **193**, 3, 274-381.

U

Uibu M., Kuusik R. (2009) - Mineral trapping of CO₂ via oil shale ash aqueous carbonation: controlling mechanism of process rate and development of continuous-flow reactor system. *Oil Shale* **26**, n°1, 40–58.

V

Vavouraki A.I., Putnis C.V., Putnis A., Koutsoukos P.G. (2008) – An atomic force microscopy study of the growth of calcite in presence of sulfate sodium. *Chemical geology* **253**, 243-251.

Verall R.E. (1973) – Infrared spectroscopy of aqueous electrolyte solutions. Chapitre 5 dans Water, a comprehensive treatise, Volume 3, aqueous solutions of simple electrolytes, Frank F. editeur, Plenum Press, New York, 211-264.

Visscher (de) A., Vanderdeelen, J. (2003) - Estimation of the solubility constant of calcite, aragonite, and vaterite at 25°C based on primary data using the Pitzer ion interaction approach. *Monatshefte für Chemie* **134**, 769-775.

Villegas-Jimenez A., Mucci A., Pokrovsky O.S., Schott J. (2009) - Defining reactive sites on hydrated mineral surfaces: Rhombohedral carbonate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 4326–4345.

Villieras F., Michot L.J., Bernardy E., Chamerois M., Legens C., Gérard G., Cases J.M. (1999) – Assessment of surface heterogeneity of calcite and apatite : from high resolution gas adsorption to the solid-liquid interface. *Colloids and surfaces A: Physicochemicals and Engineering Aspects* **146**, 163-174.

W

Wachi S., Jones, A.G. (1991) - Effect of gas-liquid mass transfer on crystal size distribution during the batch precipitation of calcium carbonate. *Chemical Engineering Science* **46**, 3289-3293.

Westin K.J. and Rasmuson A.C. (1999) - Calcium carbonate precipitation from dilute solutions. Proceedings of 14th on industrial crystallization, paper 212.

Westman, S., Werner, P.E., Schuler, T., Raldow, W. (1981) - X-ray investigations of amines of alkaline earth metal halides. I. The structures of $\text{CaCl}_2(\text{NH}_3)_8$, $\text{CaCl}_2(\text{NH}_3)_2$ and the decomposition product CaClOH . *Acta Chemica Scandinavica*, Ser. A **35**, 467–472.

Wold H. (1966) -Multivariate Analysis. New York, Academic press, 391-420

Wold S. (1978) - Cross-validatory estimation of the number of components in factor and principal components models. *Technometrics* **20**, 4, 397-405.

Wray J.L., Daniels F. (1957) - Precipitation of calcite and aragonite. *Journal of American Chemical Society* **79**, 9, 2031-2034.

Wu G.H., Wang Y.J., Zhu S.L., Wang J.D. (2007) - Preparation of ultrafine calcium carbonate particles with micropore dispersion method. *Powder Technology* **172**, 82-88

Wu Y., Anthony E.J., Wang J., Jia L. (2008) - Simultaneous hydration/carbonation of FBC ash by low-frequency sonication. *Chemical Engineering and Processing* **47**, 9–16.

Y

Yagi H., Iwazawa A., Sonobe R., Matsubara T., Hikita H. (1984) - Crystallization of calcium carbonate accompanying chemical absorption. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **23**, 153-158.

Yang J.-H., Shih S.-M., Wu C.-I., Tai C. Y.-D. (2010) - Preparation of high surface area CaCO_3 for SO_2 removal by absorption of CO_2 in aqueous suspensions of Ca(OH)_2 . *Powder Technology* **202**, 101–110.

Z

Zemann J. (1981) - Zur Stereochemie der Karbonate. *Fortschritte Mineralogie* **59**, 95-116.

Zevenhoven R., Eloneva S., Teir S. (2006) - Chemical fixation of CO_2 in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. *Catalysis Today* **115**, 73-79.

Zhou G.-T., Yao Q.-Z., Fu S.-Q. , Guan Y.-B. (2010) - Controlled crystallization of unstable vaterite with distinct morphologies and their polymorphic transition to stable calcite. *European Journal of Mineralogy* **22**, 2, 259-269.

Zuddas P., Mucci A. (1998) - Kinetics of calcite precipitation from seawater: II. The influence of the ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, n°5, 757–766.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Cycle du carbone. Valeurs en Gtc (gigatonnes de carbone) (d'après Berner and Berner, 1996, Kump et al., 1999).	21
Figure 2 Diagramme de distribution des espèces $\text{CO}_2\text{-HCO}_3^- \text{- CO}_3^{2-}$ dans l'eau (d'après Manahan, 1999).	23
Figure 3 Structure du groupement carbonate (d'après Harrison, 2011).	24
Figure 4 Modèle schématique de la structure de la calcite vue de la direction [100], l'ion calcium est relié aux groupes CO_3 par une coordination octaédrique (d'après Krauss, 2009).	25
Figure 5 Modèle schématique de la structure de l'aragonite vue de la direction [001]. L'ion calcium relié à 6 groupes CO_3 par une coordination 9 (d'après Krauss, 2009).	26
Figure 6 Schéma illustrant les variations d'enthalpie libre (G) en fonction des réactions de coordination. La courbe en gras représente la vision classique de la carbonatation avec barrière d'activation et les pointillés la possibilité d'un intermédiaire de réaction stable (Gebauer et al., 2008).	28
Figure 7 Variations du pH en fonction de la concentration initiale de Ca(OH)_2 . Débit CO_2 : 2,5 L/mn dans 300 mL de suspension (Yang et al., 2010).	29
Figure 8 Photos MEB de particules de CaCO_3 formées à (a) 1,2 %massique et (b) 5,0 %massique de Ca(OH)_2 et un débit de CO_2 de 2,5 L/mn (Yang et al., 2010).	31
Figure 9 Modèle de structuration d'une particule au cours de la carbonatation dans un milieu humide (d'après Santos et al., 2012b).	33
Figure 10 Représentation schématique de l'effet des ions magnésium sur la morphologie de la calcite. (a) Calcite rhomboédrique inchangée. (b) Incorporation des ions magnésium mène au développement de nouvelles faces du cristal. (c) Développement ultérieur des faces du cristal nouvellement nucléé. (d) Le cristal final est de forme ovale, globalement arrondie et allongée (Davis et al., 2004).	36
Figure 11 Schéma des différentes étapes de la carbonatation du stade de pré-nucléation jusqu'à la cristallisation (d'après Gebauer et al., 2008).	37
Figure 12 Réactions de la de la chaux lors de la séquestration de CO_2 aqueux dans des centres de schistes bitumineux (Uibu et al., 2009).	38
Figure 13 Les étapes du procédé Solvay (d'après Breton, 2002).	40
Figure 14 Evolution du pH en fonction du temps de carbonatation avec injection continue de gaz (réacteur 20 L, mélange air- CO_2 ratio 80 : 20) (a) détail pour un débit de 250 L/h (b) évolution du pH en fonction du débit de gaz (250 L/h, 500 L/h, 1 m ³ /h).	45
Figure 15 Schéma général du procédé Solvay et du traitement des saumures résiduelles.	47
Figure 16 Protocole de caractérisation des échantillons.	50
Figure 17 Schéma simplifié des éléments constitutifs d'un spectromètre Raman (A) envoi du signal par le laser (B) retour du signal et passage dans un filtre Notch, une lentille de de focalisation, un collimateur, le réseau de dispersion et une lentille (C) Détecteur CCD.	58

Figure 18 Spectres Raman d'une même saumure résiduaire (SR) en utilisant un laser 532 nm (vert) et 458 nm (bleu).	58
Figure 19 Schéma expérimental pour le suivi de la déshydratation des saumures (d'après Durickovic et al., 2010).	60
Figure 20 Photographie (a) du montage du spectromètre RXN2 sur le pilote DECALCO avec un échantillonneur et (b) de la sonde weatHead probe utilisée.	61
Figure 21 Principe de l'Analyse en Composante Principale (ACP). Décomposition d'une matrice en composante principale (d'après Ondalys, 2012).	63
Figure 22 Isothermes d'adsorption et désorption (Quantité adsorbée en fonction de P/Po) d'une saumure complète carbonatée (SRC) à pH 7.	66
Figure 23 Micrographie MEB d'un échantillon de calcite précipitée industriellement.	71
Figure 24 Micrographies MET de carbonates présents dans les digues de la Crayère après lixiviation et maturation lente : (a) calcite pseudo-cubique et (b) calcite rhomboédrique.	73
Figure 25 Schéma du montage de carbonatation au laboratoire.	74
Figure 26 Photo du montage expérimental de carbonatation, Laboratoire Environnement SOLVAY. (a)réacteur avec injection mélange gazeux (CO ₂ + air), pHmètre et sonde de température, régulation de température du réacteur (55°C), enregistreur T° et pH, pompe d'homogénéisation à boulet, agitateur. (b) filtre à air comprimé recouvert intégralement de Téflon permettant la séparation entre fraction solide et liquide.	74
Figure 27 Schéma du pilote DECALCO (d'après Piriou et al., 2011).	76
Figure 28 Schéma du pilote DECALCO avec les différents points d'échantillonnage (d'après Piriou, 2011).	78
Figure 29 Diffractogrammes des phases de référence Ca(OH) ₂ et CaCl ₂ ·2H ₂ O ainsi qu'un mélange 20 % Ca(OH) ₂ et 80 % CaCl ₂ ·2H ₂ O. Les pics de diffraction notés * correspondent à la formation de la nouvelle phase CaClOH.	83
Figure 30 Spectre DRIFT en réflexion diffuse des phases de référence Ca(OH) ₂ et CaCl ₂ ·2H ₂ O ainsi qu'un mélange 20% Ca(OH) ₂ et 80% CaCl ₂ ·2H ₂ O. Le pic noté * correspond à la nouvelle phase CaClOH.	84
Figure 31 Spectre Raman entre 3300 et 3700 cm ⁻¹ de mélange connu de Ca(OH) ₂ et CaCl ₂ ·2H ₂ O. Le pic noté* correspond à la nouvelle phase CaClOH.	85
Figure 32 Micrographie MET (a) d'une zone en chevelure d'une saumure carbonatée à pH 9,5 (). (b) cliché de diffraction : les deux cercles principaux à d _{hkl} =1, 64 et 2,76 Å sont caractéristiques du MgClOH (c) analyse EDS de la zone : composition variable Mg, Cl, O, Ca, Al et Si.	86
Figure 33 Comparaison entre la variation de masse d'une saumure résiduaire (SR) et d'échantillons de référence en fonction de la montée en température par ATG.	88
Figure 34 Evolution du flux de chaleur lors de l'analyse thermo-gravimétrique d'une SR, comparaison avec les produits de référence Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ et CaClOH.	89
Figure 35 Spectre DRIFT entre 700 et 3700 cm ⁻¹ d'une saumure résiduaire lyophilisée.	90
Figure 36 Spectre DRIFT détaillé entre 3000 et 4000 cm ⁻¹ d'une saumure résiduaire lyophilisée. B= brucite, P= portlandite, G=gypse.	91

Figure 37 Spectre Raman d'une SR analysée sous forme de gâteau de filtration humide (environ 50% humidité) et après 15h de déshydratation à température ambiante (25°C) entre 100 et 1200 cm^{-1} . Normalisation par rapport à l'aire sous le pic à 1080 cm^{-1} . C= calcite, G= gypse, P= portlandite, S= sels.	92
Figure 38 Spectre Raman d'une SR analysée sous forme de gâteau de filtration humide (environ 50 % d'humidité) et après 15h de déshydratation à température ambiante (25°C) entre 2800 et 4000 cm^{-1} . Normalisation par rapport à l'aire sous le pic à 1080 cm^{-1} . C= calcite, G= gypse, P= portlandite, S= sels.	93
-1	
Figure 39 Diagramme 3D des spectres Raman entre 3000 et 4000 cm^{-1} au cours de la déshydratation des SR par montée contrôlée en température.	94
Figure 40 Evolution de l'aire des pics de vibration OH correspondant à $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaClOH et $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	95
Figure 41 Spectre Raman entre 150 et 1200 cm^{-1} d'un échantillon issu du pilote DECALCO sous forme de gâteau humide de filtration et après séchage à température ambiante pendant 2h. Spectres normalisés par rapport à l'aire sous le pic à 1083 cm^{-1}	98
Figure 42 Spectre Raman entre 2800 et 4000 cm^{-1} d'un échantillon issu du pilote DECALCO sous forme de gâteau humide de filtration et après séchage à température ambiante pendant 2h. Spectres normalisés par rapport à l'air sous le pic à 1083 cm^{-1}	99
Figure 43 Micrographie MEB d'un grain de chaux (a) la surface d'un grain de chaux ; (b) détail de la germination sur le grain ; (c) surface de la chaux complètement recouverte par des carbonates ; (d) cliché de diffraction électronique par MET de la surface d'un grain à partir de l'intérieur, hkl: 112, 114, 118, 311, 308, 418 avec $\text{ZA}=[1-10]$ correspondant au réseau cristallin de la vaterite.	101
Figure 44 Micrographie MEB aux électrons rétrodiffusés. A pH 10,3 (a) Carbonate en forme de ballon de football présent avant carbonatation. A pH 7 (b) carbonates à faces très marquées.	102
Figure 45 Micrographie MEB. A pH 7 (a) Carbonates formés après carbonatation des SR (b) détail des carbonates formés ; Micrographie MET après carbonatation des SC à pH 9.5 (c) carbonates de carbonatation en forme de fuseaux (d) carbonate isolé et (e) cliché de diffraction électronique de la calcite (hkl : 204, 104 avec $\text{ZA}=[0-10]$).	103
Figure 46 Répartition en taille des saumures avant carbonatation (SR) et après carbonatation (SRC).	104
Figure 47 Micrographie MEB (a) d'un groupement de petites paillettes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à proximité de petits agglomérats de carbonates ou de phases amorphes à pH 10,3 et (b) Paillette de portlandite pseudo-hexagonale à surface altérée dans une SR à pH 10.	105
Figure 48 Micrographie MEB de baguettes de gypse peu altérées par la carbonatation d'une saumure à pH 7.	106
Figure 49 Micrographie MEB (a) d'un grain d'aluminosilicate type anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) recouvert de carbonates et (b) détail de la surface : formation de carbonates inframicroscopiques dans une saumure carbonatée jusqu'à pH 7.	107
Figure 50 Micrographie MEB. A pH 7 (a) calcite primaire à tête rhomboédrique entourée par de nombreux petits cristaux de carbonates (b) carbonates préexistants à surfaces lisses peu réactives vis-à-vis de la carbonatation.	108

Figure 51 Micrographie MET, SCC à pH 6, carbonates en fuseaux formés dans les phases amorphes de Ca-Mg-Cl-O-H.....	109
Figure 52 Micrographie MET, SCC pH 6,2 (a) calcite isolée à une ramification (b) calcite à deux ramifications (c) ramifications en forme de fleur ou (d) de bouquet.	110
Figure 53 Micrographie MEB (a) Baguettes d'aragonite, (b) micrographie MET de l'extrémité d'une particule d'aragonite et (c) cliché de diffraction électronique associé $ZA=[1-10]$ axe de croissance 001 le long de la baguette.	111
Figure 54 Micrographie MEB d'un agglomérat d'environ 6 μm composé de carbonates ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) dans une SR carbonatée à pH 7.	111
Figure 55 Évolution du pH en fonction du temps de carbonatation (55 °C, 20 %, 250 L/h) avec un TA de 1,2, 1,9 et 9,8 g/L. Les étoiles rouges correspondent à des points de prélèvement à T_0 et T_1	116
Figure 56 Evolution de la concentration en CaCO_3 en fonction du pH de carbonatation (55 °C, 20 %, 250 L/h) avec un TA de 1,2, 1,9 et 9,8 g/L.	117
Figure 57 Spectres DRIFT des échantillons SRC de début de carbonatation d'une saumure très alcaline en conditions standard. Les deux spectres correspondent aux échantillons prélevés à T_0 et T_1 de la SR avec un TA = 9,8 g/L.	118
Figure 58 Évolution de la concentration de magnésium dans la fraction liquide de saumures résiduelles au cours de la carbonatation par barbotage (15% CO_2 - 85% air, débit total: 67 L/h)	119
Figure 59 Influence de l'ajout de 5 g/L de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur le temps de carbonatation d'une SRC. Les étoiles correspondent aux points de prélèvement des différents échantillons.	120
Figure 60 Diffractogrammes des échantillons carbonatés sans et avec ajout de 5 g/L de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, respectivement CT_f et $\text{C}_{\text{Mg}}\text{T}_f$	121
Figure 61 Evolution du pH en début de carbonatation d'une SC en fonction de la concentration en Mg ajouté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0, 100, 200, 400, 800 mg/kg de Mg et $\text{Mg}(\text{OH})_2$: 400 mg/kg de Mg).	122
Figure 62 Evolution de la concentration en CO_3 dans la fraction solide pendant la carbonatation de saumures claires (SC) avec ajout de différentes concentrations de Mg.	123
Figure 63 Évolution du ratio Ca:Mg dans la fraction liquide (a) et solide (b) pendant la carbonatation de SC en présence de différentes concentrations de Mg.	124
Figure 64 Spectre DRIFT complet de SCC (pH 9,5) avec différentes concentrations en Mg (a) et détaillé entre 3500-3800 cm^{-1} (b).	126
Figure 65 Spectre FTIR détaillé (800-950 cm^{-1}) de SC carbonatée (pH 7,2) avec différentes concentrations en Mg.	127
Figure 66 Micrographie MEB de la fraction solide de SC carbonatée à pH 7,2 (a) sans ajout de Mg et (b) avec ajout de 200 mg/kg de Mg et (c) le modèle d'inhibition proposé par Folk (1974).	129
Figure 67 Cliché MET et analyses EDS d'un grain de calcite.	130
Figure 68 (a) Influence de la concentration en chlorures (1/3 NaCl, 2/3 CaCl_2) sur la chute de pH et (b) l'évolution de la concentration en carbonates au cours de la carbonatation (TA 2,9, 55 °C, 20 %, 250 L/h). Les résultats de deux séries sont présentés (TA 2,5 et TA 1,9 g/L).	132

Figure 69 Évolution de la concentration en (a) calcium et (b) magnésium dans la fraction solide au cours de la carbonatation d'une saumure avec ajout de Cl.	133
Figure 70 Évolution de la concentration en (a) calcium et (b) magnésium dans la fraction liquide au cours de la carbonatation d'une saumure avec ajout de Cl.	134
Figure 71 Évolution de la concentration en (a) silicium et (b) baryum dans la fraction solide au cours de la carbonatation d'une saumure avec ajout de Cl.	135
Figure 72 Évolution de la concentration en (a) silicium et (b) baryum dans la fraction liquide au cours de la carbonatation d'une saumure avec ajout de Cl.	135
Figure 73 Cliché MET et analyse EDS d'un voile pseudo-amorphe. Les petits grains bien formés sont des petites particules de calcite.	136
Figure 74 Spectres DRIFT (a) entre 2800 et 4000 cm^{-1} et (b) entre 600 et 2000 cm^{-1} au cours de la carbonatation de SR avec ajout de chlorures (90 et 110 g/L de Cl) en conditions standard.	137
Figure 75 Analyses chimiques de la fraction solide des saumures au cours de la carbonatation avec ou sans stabilisation : CO_3 et SO_4 .	138
Figure 76 Evolution de la concentration d'aluminium dans la phase liquide en fonction du pH de carbonatation (d'après Filippova et al., 2013).	139
Figure 77 Analyses chimiques de la fraction solide des saumures au cours de la carbonatation avec ou sans stabilisation : (a) Mg et Al, (b) Cl.	139
Figure 78 Cliché MET et analyse EDS d'un agglomérat de petits grains de carbonates enrobés d'une gangue riche en chlorures.	140
Figure 79 Spectres IR au cours de la carbonatation de SR avec ou sans stabilisation du pH à pH 8 en conditions standard (a) entre 500 et 4000 cm^{-1} et (b) entre 800 et 1000 cm^{-1} .	141
Figure 80 Cliché MET et analyse EDS de voiles amorphes à proximité de grains de calcite pour un échantillon carbonaté jusqu'à pH 9,5 (a) sans stabilisation et (b) avec stabilisation. (c) grain caractéristique de calcite isolée après carbonatation et stabilisation à pH 7,2.	142
Figure 81 Évolution du pH en fonction de la concentration en CO_2 dans le gaz injecté (15, 20 et 40 %, 250 L/h, 55°C).	143
Figure 82 Évolution de la concentration en CaCO_3 en fonction de la concentration en CO_2 dans le gaz injecté (15, 20 et 40%, 250 L/h, 55°C).	144
Figure 83 Évolution du pH en fonction de la température de carbonatation entre 25 et 55°C avec un TA de 1,4 en conditions standard.	145
Figure 84 Évolution du pH en fonction de la température de carbonatation entre 55 et 90°C avec un TA de 2,2 en conditions standard.	145
Figure 85 Comparaison des spectres DRIFT de saumures carbonatées en réacteur batch (SRC) et dans le pilote DECALCO dans des conditions comparables (TA= 1,9 g/L, 20 % CO_2 , temps carbonatation environ 40 minutes, 55°C).	147
Figure 86 Schéma du pilote DECALCO avec les différents points d'échantillonnage (d'après Piriou, 2011).	149
Figure 87 Spectres Raman entre 150 et 1200 cm^{-1} d'une SR au cours des différentes étapes du procédé DECALCO. C : carbonate, G : gypse, P : portlandite.	150

Figure 88 Spectres Raman entre 2800 et 3800 cm^{-1} d'une SR au cours des différentes étapes du procédé DECALCO. G : gypse, P : porlandite.	151
Figure 89 Spectres DRIFT des échantillons prélevés sur le pilote DECALCO.....	152
Figure 90 Distribution des 4 types d'échantillon du pilote Décalco en fonction des deux composantes principales déterminées par rapport à l'ACP réalisée à partir de leurs spectres DRIFT.	153
Figure 91 Comparaison de la concentration en carbonate prédite par le modèle statistique et la concentration en carbonate réelle.	154
Figure 92 Spectre d'une saumure résiduaire à l'entrée du pilote DECALCO (spectromètre RXN2, 785 nm).....	156
Figure 93 (a) Spectres Raman entre 680 et 800 cm^{-1} de six points mesurés à la sortie de la colonne de carbonatation du pilote DECALCO (b) Evolution de l'aire sous le pics de calcite (708-716 cm^{-1}) et d'aragonite (700 – 707 cm^{-1}) et position des 6 points au cours d'un essai de mesure Raman in-situ qui a duré 24h.....	157
Figure 94 Photo des quatre couches supérieures de l'appendice de la digue de la Crayère ..	158
Figure 95 Spectres DRIFT des produits de carbonatation lente et accélérée.....	159
Figure 96 Observation MEB de calcites (a) issues de la maturation accélérée DECALCO et (b) de la maturation lente dans les digues, (c) observation MET d'une plaquette d'hydrotalcite.	159
Figure 97 Évolution de la surface (10-14) de la calcite dans un environnement humide (RH = relative humidity) (d'après Baltrusaitis and Grassian 2009).....	163
Figure 98 Schéma de l'environnement à l'interface humide d'un carbonate (ou oxyde) (d'après Al-Abadleh et al., 2005).....	164
Figure 99 Courbe de décomposition de l'échantillon de calcite naturelle par ATVC.	165
Figure 100 Evolution de l'intensité des masses 18 (H_2O), 44 (CO_2) et 64 (H_2O) en fonction de la température par ATVC pour des échantillons (a) d'entrée et (b) de sortie (stérile) du pilote DECALCO.	166
Figure 101 Evolution de l'intensité de (a) la masse 44 (CO_2) et (b) la masse 18 (H_2O) en fonction de la température par ATVC pour des échantillons d'entrée, de sortie (stérile) du pilote DECALCO et de la calcite de référence.	167
Figure 102 Intégration par rapport au temps de l'intensité des masses 18 (H_2O) et 44 (CO_2) en fonction de la montée en température pour un échantillon (a) de SR prélevé à l'entrée du pilote DECALCO, (b) de stérile prélevé à la sortie de DECALCO et (c) de calcite de référence.	168
Figure 103 Spectre infra-rouge en réflexion diffuse entre 1550 et 1750 cm^{-1} des échantillons prélevés au cours de la carbonatation de saumures résiduaires (SRC).	170
Figure 104 Spectres DRIFT entre 1550 et 1750 cm^{-1} d'une SR avant carbonatation et de saumures filtrées (SC) puis carbonatées (SCC) entre pH 9,5 et 5,7.....	171
Figure 105 Clichés de diffraction indexés (AZ = [100]) et micrographie de la particule associée pour des échantillons de (a) calcite industrielle, (b) stérile DECALCO et (c) la crayère.	174

Figure 106 Cliché de diffraction indexé d'un échantillon de calcite industrielle, AZ = [210].	175
Figure 107 Micrographie (a) et cliché de diffraction indexé (b) d'une particule gonflée de l'échantillon de stérile DECALCO (AZ = [210]).	176
Figure 108 Dissolution des grains de CaCO_3 en fonction du temps (test Bischoff) pour des échantillons d'aragonite naturelle pure avec agitation et après broyage.	178
Figure 109 Dissolution de CaCO_3 en fonction du temps (test Bischoff) pour des échantillons de DECALCO (R2) stockés en barils fermés et stockés à l'air libre pendant 6 mois.	180
Figure 110 Dissolution de CaCO_3 en fonction du temps (test Bischoff) pour des échantillons de CaCO_3 synthétisés selon le protocole de Sellami et al. (2008) avec ajout de NaCl et de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.	181
Figure 111 Dissolution de CaCO_3 en fonction du temps (test Bischoff) pour des échantillons DECALCO humide et sec avec agitation et ultra-sons.	182
Figure 112 Taux de dissolution (%) de R0, R1 et R2 en fonction du temps lors d'une attaque acide.	187
Figure 113 Diffractogrammes de R0, R1 et R2 avant désulfuration.	188
Figure 114 Spectre DRIFT de R0, de R1 et R2 avant désulfuration (a) entre 3000 et 4000 cm^{-1} et (b) entre 600 et 1800 cm^{-1} .	189
Figure 115 Schéma réactionnel de la désulfuration en voie semi-humide en utilisant des réactifs carbonatés.	192
Figure 116 Schéma du pilote de désulfuration en voie semi-humide (à partir de Balland, 2011).	193
Figure 117 Diffractogrammes de R2 avant (en gris) et après désulfuration (en noir).	196
Figure 118 Spectre DRIFT de R0, de R1 et R2 avant (ligne discontinue) et après désulfuration (ligne continue).	197
Figure 119 Micrographie MET d'une particule de CaCO_3 contenu dans le calcaire naturel R0 (a), dans R1 (b) et dans R2 (c) après contact avec le SO_2 avec 10 % de vapeur d'eau et 105°C sur les filtres.	198
Figure 120 Micrographie MET d'une particule de R2 partiellement sulfatée et analyses linéaires EDS de O, S et Ca.	199
Figure 121 Taux de conversion de SO_2 (G) par rapport au Rs (ratio Ca/S).	200
Figure 122 Évolution du taux de conversion de SO_2 (G) lorsque la température en amont du pilote évolue pendant un essai avec R2.	201
Figure 123 Évolution du taux de conversion de SO_2 (G) en fonction de la température pour R1 et R2.	202
Figure 124 Évolution de la composition des gaz à l'entrée du pilote (in) et à la cheminée (out) pendant un essai avec R2.	203
Figure 125 Taux de conversion de SO_2 (G) en fonction du pourcentage de vapeur d'eau dans les gaz pour R0, R1 et R2.	204
Figure 126 Évolution de la conversion de SO_2 (G) en fonction du Rs selon les différents paramètres (% H_2O , température, Rs) pour R0, R1 et R2.	206

Figure 127 Comparaison de l'efficacité de différents produits calciques en fonction du taux de conversion de SO ₂ (G) et du ratio Ca/S _{introduit} (Rs) (à partir de Balland 2010).	207
Figure 128 Schéma de traitement et de valorisation des saumures résiduelles.....	209

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Paramètres de mesure sur Discover D8.....	55
Tableau 2 Attribution des pics principaux présents dans les spectres des échantillons en spectroscopie infra-rouge. En gras, les pics caractéristiques utilisés pour l'attribution.	57
Tableau 3 Résumé des méthodes utilisées	70
Tableau 4 Composition chimique moyenne des saumures résiduelles (valeurs moyennes)....	72
Tableau 5 Caractéristiques du montage expérimental de carbonatation de laboratoire	75
Tableau 6 Résumé des matériaux utilisés	79
Tableau 7 Répartition en taille des particules présentes avant (SR) et après carbonatation (SRC).....	103
Tableau 8 Analyse chimique des principaux éléments dans la phase liquide au cours de la carbonatation de saumures avec stabilisation du pH. En gris foncé, les éléments qui augmentent dans la phase soluble, en gris clair, ceux qui diminuent puis augmentent et en blanc ceux qui sont constants ou qui diminuent dans la phase liquide.	114
Tableau 9 Quantification par DRX de la concentration massique (%) des échantillons SRC prélevés au cours de la carbonatation de saumure avec et sans ajout de magnésium (5 g/L de $Mg(OH)_2$).	121
Tableau 10 Surface spécifique totale (en m^2/g) de SC carbonatées à différents pH obtenue par la méthode BET (adsorption d'azote après dégazage à $110^\circ C$).	128
Tableau 11 Rapports d'intensité des pics de carbonates et sulfates en spectrométrie Raman	151
Tableau 12 Prédiction de la concentration en carbonates de stériles de flottation.....	155
Tableau 13 Tableau d'indexation du cliché de diffraction de la Figure 106.....	175
Tableau 14 Tableau d'indexation du cliché de diffraction de la Figure 107.....	176
Tableau 15 Granulométrie des échantillons avant et après ultrasons.....	179
Tableau 16 Principales caractéristiques du calcaire naturel R0 et des matériaux résiduels R1 et R2	186
Tableau 17 Composition des gaz issus des générateurs de vapeur et d'électricité au charbon dans l'usine Solvay de Dombasle-sur-Meurthe avant traitement des gaz (*normalisé à 6 % O_2 dans le gaz sec).....	192
Tableau 18 Quantification des phases cristallines de R0, R1 et R2 avant et après désulfuration (logiciel Topas) et comparaison avec les analyses chimiques en carbonates et sulfates.	196

LISTE DES ABBREVIATIONS

ACP	Analyse en composante principale
ATG	Analyse thermo-gravimétrique
ATVC	Analyse thermique à vitesse contrôlée
AZ	Axe de zone
DECALCO	DEChets ALcalins par passivation au CO ₂
DRIFT	Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transformed
DRX	Diffraction des rayons X
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
F _{SO2}	Flux massique de SO ₂
G	Taux global de conversion du SO ₂
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
PLS	Partial Least Square - régression des moindres carrées
RMN	Résonance magnétique nucléaire
R0	Calcaire naturel Réverté
R1	Produit de la digue de la Crayère
R2	Produit DECALCO
Rs	Rapport molaire Ca/S
SR	Saumure résiduaire
SRC	Saumure résiduaire carbonatée
SC	Saumure claire
SCC	Saumure Claire carbonatée
XPS	Spectroscopie photo-électronique X

Tables des annexes

Annexe 1	Présentation de la diffraction électronique	c
Annexe 2	Quantification à partir des diffractogrammes par TOPAS	e
Annexe 3	Analyses chimiques de calcium et magnésium dans la fraction solide et liquide des SCC avec ajout de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	g
Annexe 4	Base de données de diffraction pour la calcite	i
Annexe 5	Protocole de prélèvement pour les séries de carbonatation batch de saumures avec pH stabilisé	k
Annexe 6	Calcul de reproductibilité de la carbonatation en réacteur batch	m
Annexe 7	Analyse granulométrique des produits SR, R1 et R2	o
Annexe 8	Description du pilote de désulfuration : photos et schéma	q
Annexe 9	Tableau de calculs des essais de désulfuration	s

Annexe 1 : Présentation de la diffraction électronique

La partie théorique concernant le fonctionnement de la diffraction électronique et de l'imagerie avec le MET est disponible via Internet sur le site du Service Commun des Microscopies Electroniques et Microanalyses X de la Faculté des Sciences de Nancy – Université. Ce document nommé « Microscopie électronique à transmission et ses techniques d'analyses » a été rédigé par Dr J. Ghanbaja.

D'un point de vue pratique, deux types de clichés de diffraction sont abordés dans cette étude, les diagrammes de matériaux polycristallins caractérisés par une succession de petits anneaux et les diagrammes de monocristaux caractérisés par des spots de diffraction d'intensité centrés d'une tache intense correspondant à la réflexion 000. La structure du cristal est déduite des distances entre deux points lumineux symétriques ou du diamètre des anneaux.

La **maille élémentaire** caractéristique d'une espèce est définie par un parallélépipède composé de 3 vecteurs de base a , b et c ainsi que de 3 angles les reliant entre eux α , β et γ . Cette maille directe élémentaire est transposable dans les 3 directions de l'espace.

Un **plan réticulaire** coupe chacun des 3 axes a , b , c à une distance de l'origine égale respectivement à a/h , b/k , c/l avec h , k et l nommés les **indices de MILLER**. Ce sont des nombres entiers relatifs et sont caractéristiques du plan noté de ce fait (hkl) (

Figure 1).

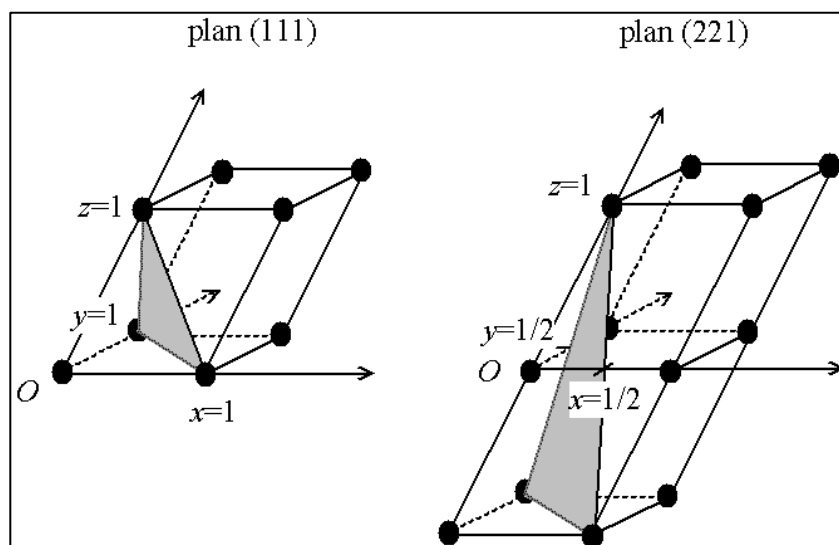


Figure 1 Plans réticulaires (hkl) (Ghanbaja, 2008)

Un réseau est périodique, il existe donc une infinité de plans (hkl) parallèles et équidistants de **distance interréticulaire**, d_{hkl} .

D'après la loi de Bragg et des équivalences géométriques liées aux faibles angles, une relation simple lie :

- la distance entre le cristal et le plan film (L) en mm
- la longueur d'onde issue de l'accélération des électrons (λ) en nm
- la distance interréticulaire (dhkl) en nm
- la distance entre deux spots symétriques ou diamètre des anneaux (D) en mm

$$dhkl = 2L\lambda/D$$

Le produit $2L\lambda$ est appelé constante du microscope. Il est déterminé expérimentalement à partir d'étalons. En effet, les anneaux des diagrammes de polycristallins représentent toutes des diffractions caractéristiques d'une espèce, les valeurs obtenues peuvent donc être comparées avec la littérature.

Dans notre cas, la constante est estimée à $2L\lambda = 60$. Ainsi, $d_{hkl} = 60/D$

Estimation de l'erreur

La diffraction électronique nécessite beaucoup de précision dans les mesures. Afin de valider les résultats obtenus, il est nécessaire d'estimer l'erreur maximale possible.

Pendant la mesure manuelle entre les spots symétriques du diagramme de diffraction, l'erreur estimée est de 0,5 mm. Lors de la manipulation du microscope, la distance entre le cristal et le plan film (L) peut varier sensiblement, l'erreur estimée majorée est estimée à 10 mm pour une distance L de 50 cm.

On obtient donc :

$$dhkl = \frac{2L\lambda}{D}$$

$$\ln(dhkl) = \ln(2L\lambda) - \ln(D)$$

$$\frac{d(dhkl)}{dhkl} = \frac{2\lambda dL}{2L\lambda} + \frac{dD}{D}$$

$$\boxed{\frac{\Delta dhkl}{dhkl} = \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta D}{D}}$$

$$\frac{\Delta dhk}{dhkl} = \frac{10}{500} + \frac{0,5}{D}$$

$$\Delta dhkl = (0,01 + \frac{0,5}{D}) dhkl$$

Si on considère $D=15,5$ cm et un $dhkl=3,87$ pour une constante $2L\lambda=60$

$$\Delta dhkl = (0,01 + \frac{0,5}{15,5}) * 3,87$$

$$\Delta dhkl = (0,01 + 0,03) * 3,87$$

$$\Delta dhkl = 0,15$$

La constante $2L\lambda$ est donc estimée à $60 \pm 0,15$

Annexe 2 Quantification à partir des diffractogrammes par TOPAS

Plusieurs hypothèses ont été prises en compte pour la quantification en DRX :

- tous les CO₃ sont sous forme CaCO₃ (calcite et aragonite)
- tous les SO₄ sont sous forme de CaSO₄·2H₂O (gypse)
- les autres phases sont largement minoritaires dans l'échantillon et sont négligées.

Ainsi, les valeurs des analyses chimiques ont été transformées en terme de CaCO₃ et CaSO₄·2H₂O en g/kg de solide total.

$$m_{\text{CaCO}_3} = m_{\text{CO}_3} \cdot M_{\text{CaCO}_3} / M_{\text{CO}_3} = m_{\text{CO}_3} \cdot 100 / 60$$

$$m_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{SO}_4} \cdot M_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{SO}_4} = m_{\text{SO}_4} \cdot 172,17 / 96$$

Les pourcentages massiques ont ensuite été calculés en ne considérant que les phases sulfates et carbonates.

Le logiciel Topas exprime directement les phases en pourcentage massique. Afin d'obtenir le %wtCaCO₃, les pourcentages massiques de la calcite et de l'aragonite ont été additionnés.

Tableau 1 Comparaison de la proportion gypse/carbonates dans les stériles DECALCO (juillet 10) entre la quantification par le logiciel Topas et les analyses chimiques

échantillons		DRX TOPAS		Analyse chimique		erreur
date	heure	% gypse	% CaCO ₃	% gypse	% CaCO ₃	estimée
19/07/2010	17h10	6	94	7	93	1
20/07/2010	11h15	11	89	13	87	2
21/07/2010	9h35	11	89	12	88	1
21/07/2010	11h05	9	91	11	89	2
21/07/2010	16h55	11	89	9	91	2
22/07/2010	9h35	15	85	8	92	7
22/07/2010	17h40	10	90	15	85	5
23/07/2010	13h30	9	91	10	90	1
23/07/2010	13h50	10	90	9	91	1
erreur moyenne %						2,4

Pour ces échantillons riches en carbonates (Tableau 1), les résultats de quantification sont tout à fait corrects. L'erreur moyenne entre quantification avec Topas et les analyses chimiques a une moyenne de 2-3 % et semble homogène, excepté pour un échantillon (22/07/2010, 9h35). Ce point semble être un point incohérent, attribué pour le moment à un échantillonnage non représentatif.

Pour les échantillons riches en gypse (Tableau 2), l'erreur entre les deux analyses est légèrement plus élevée. L'orientation préférentielle du gypse en DRX entraîne une erreur supplémentaire lors de la quantification.

Tableau 2 Comparaison de la proportion gypse/carbonates dans les mousses DECALCO (juillet 10) entre la quantification par le logiciel Topas et les analyses chimiques

échantillons		DRX TOPAS		Analyses chimiques		erreur
date	heure	% CaCO ₃	% gypse	%CaCO ₃	% gypse	%
19/07/2010	17h15	22	78	23	77	1
23/07/2010	13h30	35	65	38	62	3
21/07/2010	11h05	16	84	19	81	3
21/07/2010	9h35	15	85	19	81	4
21/07/2010	16h55	26	74	27	73	1
20/07/2010	11h15	22	78	15	85	7
22/07/2010	17h40	57	43	50	50	7
22/07/2010	9h35	39	61	34	66	5
23/07/2010	13h50	35	65	34	66	1
erreur moyenne %						3,6

Concernant la somme totale sulfate-carbonate, les hypothèses initiales semblent être raisonnables et les résultats obtenus par quantification très corrects.

Pour la quantification calcite-aragonite, nous n'avons actuellement pas d'autres méthodes permettant de vérifier les résultats.

Le paramètre R_{wp} correspond à un indice de fittage entre le profil du diffractogramme expérimental et théorique. Plus R_{wp} est faible, plus les courbes sont proches. Ce paramètre est très variable en présence de phase amorphe et de phases avec orientation préférentiel.

Annexe 3 Analyses chimiques de calcium et magnésium dans la fraction solide et liquide des SCC avec ajout de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Liquide	0 ppm Mg ajouté			25 ppm Mg ajouté			100 ppm Mg ajouté			200 ppm Mg ajouté		
pH	9,5	8	7,2	9,5	8	7,2	9,5	8	7,2	9,5	8	7,2
Ca g/kg	32	33,9	32,9	30,1	31,5	32,6	32,6	31,6	33	31,9	33,1	36,5
Mg mg/kg	0,5	36	152	2,4	11	16	0,43	72	83	0,27	0,27	0,34

Solides	0 ppm Mg ajouté			25 ppm Mg ajouté			100 ppm Mg ajouté			200 ppm Mg ajouté		
pH	9,5	8	7,2	9,5	8	7,2	9,5	8	7,2	9,5	8	7,2
Ca g/kg	340	350	360	350	350	390	290	380	380	150	260	330
Mg g/kg	0,12	0,067	0,068	13,6	4,8	2,6	51,8	8,7	3,5	65	58,2	20,5

Annexe 4 Base de données de diffraction pour la calcite

D'après Graf D L Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates American Mineralogist 46 (1961) 1283-1316

CELL PARAMETERS: 4.9900 4.9900 17.0615 90.000 90.000 120.000

SPACE GROUP: R-3c

X-RAY WAVELENGTH: 1.541838

MAX. ABS. INTENSITY / VOLUME**2: 26.50717622

2-THETA	INTENSITY	D-SPACING	H	K	L	Multiplicity
23.07	8.10	3.8550	0	1	2	6
29.42	100.00	3.0357	1	0	4	6
31.46	2.43	2.8436	0	0	6	2
36.00	13.71	2.4950	1	1	0	6
39.44	20.16	2.2848	1	1	3	12
43.19	14.26	2.0946	2	0	2	6
47.15	6.16	1.9275	0	2	4	6
47.54	19.67	1.9125	0	1	8	6
48.54	20.02	1.8754	1	1	6	12
56.61	3.73	1.6259	2	1	1	12
57.44	9.18	1.6042	1	2	2	12
60.72	5.28	1.5253	2	1	4	12
61.05	2.41	1.5179	2	0	8	6
61.43	3.18	1.5094	1	1	9	12
63.10	2.29	1.4733	1	2	5	12
64.71	6.84	1.4405	3	0	0	6
65.67	3.91	1.4218	0	0	12	2
69.24	1.51	1.3569	2	1	7	12
70.30	2.13	1.3390	0	2	10	6
72.95	2.69	1.2967	1	2	8	12
77.23	1.93	1.2353	1	1	12	12
81.60	2.24	1.1799	2	1	10	12
83.84	1.57	1.1539	1	3	4	12

XPOW Copyright 1993 Bob Downs, Ranjini Swaminathan and Kurt Bartelmehs

For reference, see Downs et al. (1993) American Mineralogist 78, 1104-1107.

Annexe 5 Protocole de prélèvement pour les séries de carbonatation batch de saumures avec pH stabilisé

pH visé : 10,3 - 9,5 – 8 – 7,2

Débit de gaz de 250 L/h à 20 % CO₂

Montage expérimental

25 L de saumure résiduaire (SR) dans le réacteur
réacteur (capacité maximale 30L) avec injection CO₂ (20%), pH mètre (résolution au 100^{ème}),
régulation de température du réacteur (55°C), enregistreur T° et pH, Pompe d'homogénéisation à
boulet (1350 mL/mn, 400tr/mn), agitateur
filtre à air comprimé (max 7 bar), capacité d'1.5 L, recouvert intégralement de Téflon pour la
mesure des métaux lourds. Filtre à 0.45 µm activé à l'alcool.

Protocole expérimental

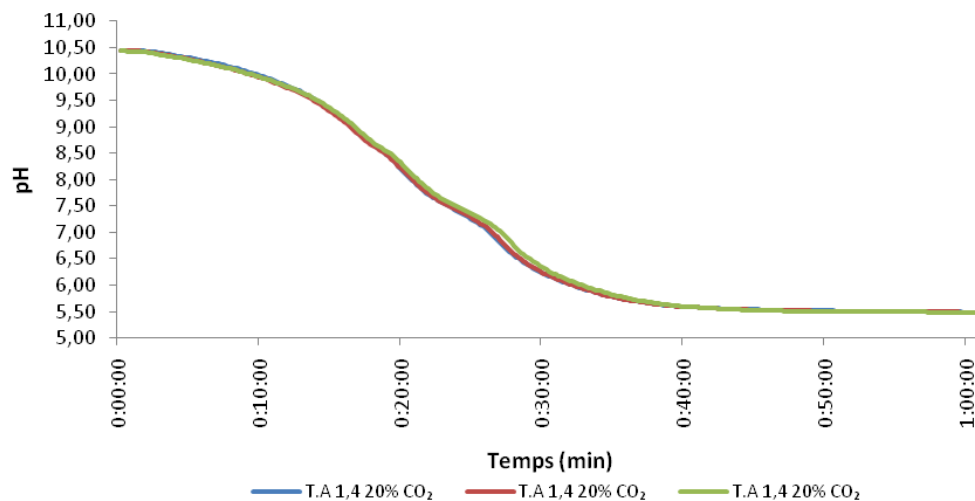
- Réacteur rempli à hauteur de 25 L de saumures à 55°C
- Stabilisation du pH initial et de la température (2 heures)
- Prélèvement et filtration à 0.45 µm du jus non carbonaté (3 L) avant le début de la carbonatation.
- Injection de gaz CO₂ à 250 L/h afin d'atteindre le pH 9,5
- Premier prélèvement pH non stabilisé à pH 9,5 (3L)
- Réinjection de gaz afin de stabiliser le pH à 9,5. Le pH est considéré comme stable s'il ne varie pas d'un 10ème pendant 3 minutes.
- Quand le pH est stable, prélèvement de 3 L de suspension (liquide + solide en suspension) puis filtration. Entre temps, on pèse le brouet. On prélève également une capsule de brouet SRC pH 9,5 à chaque fois pour les observer en spectroscopie Raman.
- Pour la filtration, pensez à activer le filtre à l'alcool, à le rincer à l'eau ultra-pure avant l'introduire le brouet. En général, pas besoin de plus de 2 bar d'air comprimé pour filtrer.
- Le filtrat est récupéré et acidifié afin de stabiliser les métaux lourds dans la solution
- Le gâteau de filtration est pesé puis coupé en 3 pour les analyses chimiques, la lyophilisation (DRX, MEB, MET...), la spectroscopie Raman. Il est ensuite pacé au congélateur (-18 °C)
- Réinjection de 250 L/h de gaz pour atteindre le pH 8 etc...

Annexe 6 Calcul de reproductibilité de la carbonatation en réacteur batch

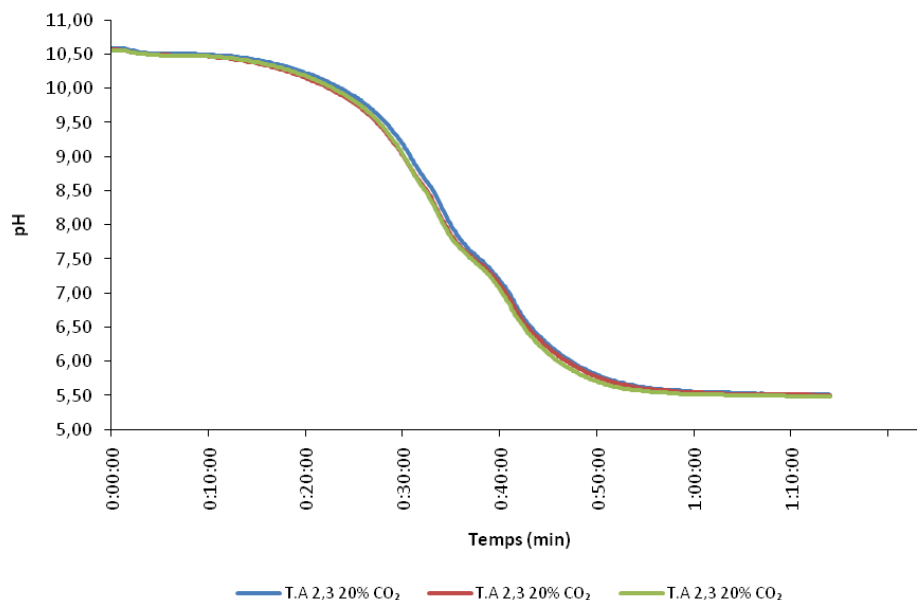
La reproductibilité de la carbonatation a été basée sur des analyses de carbonates de trois séries de 3 carbonatation en condition standard (55 °C, 20 % CO₂, 250 L/h de débit de gaz).

Les courbes de suivi de pH pour les 3 séries sont visible ci-dessous :

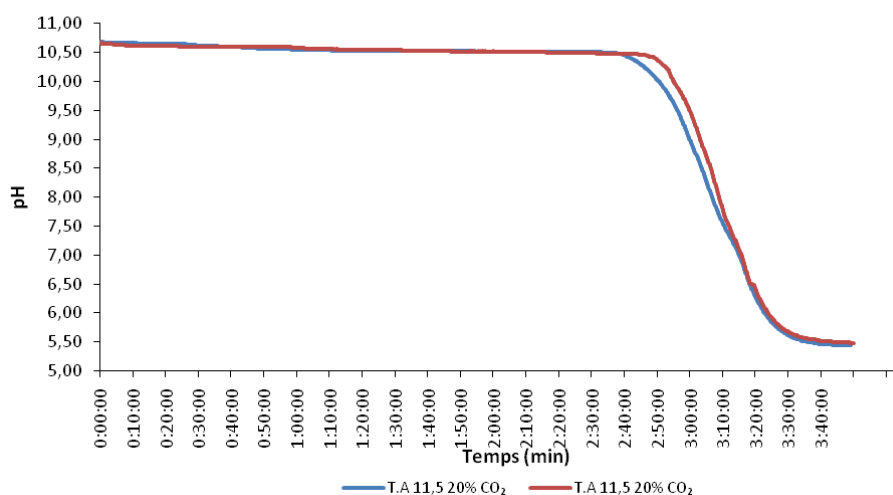
Série 1



Série 2



Série 3



Le troisième jour des essais la saumure avait une composition radicalement différente, les calculs présentés ci-dessous ont donc été effectués sur les deux premières séries de 3 carbonatations.

	Série 1 (TA = 1,4 g/L)							Série 2 (TA = 2,3 g/L)						
	pH	10,3	9,5	8,5	7,5	6,5	6,5 +30mn		10,2	9,5	8,5	7,5	6,5	6,5 +30mn
Carbonatation 1		427	474	484	521	529	547		261	409	426	467	477	513
Carbonatation 2		442	444	462	485	510	522		260	414	437	452	474	495
Carbonatation 3		400	454	447	458	497	525		257	409	423	450	462	509
moyenne		423	457	464	488	512	532		259	411	429	457	471	506
mediane		427	454	462	485	510	525		260	409	426	452	474	509
1er quartile		414	449	454	472	504	524		259	409	425	451	468	502
2ème quartile		427	454	462	485	510	525		260	409	426	452	474	509
3ème quartile		435	464	473	503	520	536		261	412	431	460	475	511
4ème quartile		442	474	484	521	529	547		261	414	437	467	477	513
maximum		442	474	484	521	529	547		261	414	437	467	477	513
minimum		400	444	447	458	497	522		257	409	423	450	462	495
variance		307	148	232	673	173	128		4	5	36	57	39	54
Déviati		18	12	15	26	13	11		2	2	6	8	6	7
Coefficient de variation		4%	3%	3%	5%	3%	2%		1%	1%	1%	2%	1%	1%

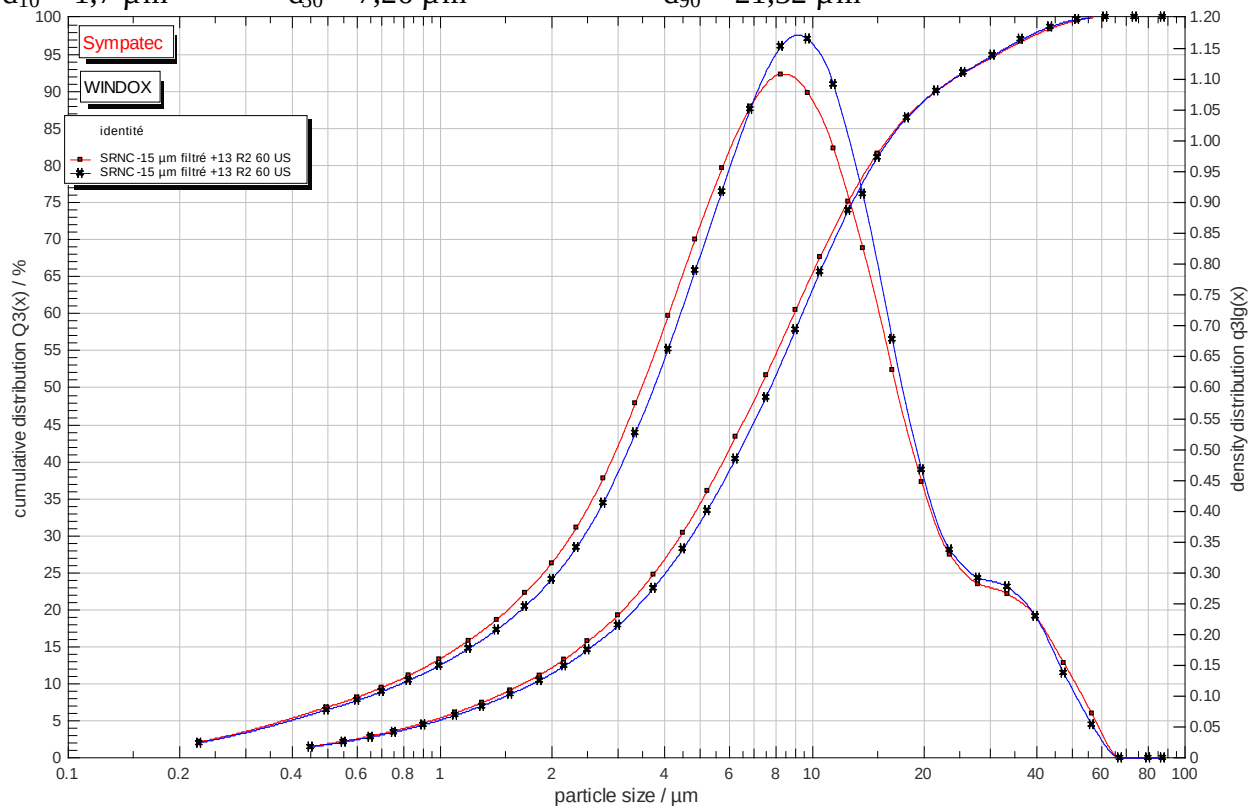
Annexe 7 Analyse granulométrique des produits SR, R1 et R2

SR échantillon de saumure résiduaire

$d_{10} = 1,7 \mu\text{m}$

$d_{50} = 7,26 \mu\text{m}$

$d_{90} = 21,32 \mu\text{m}$



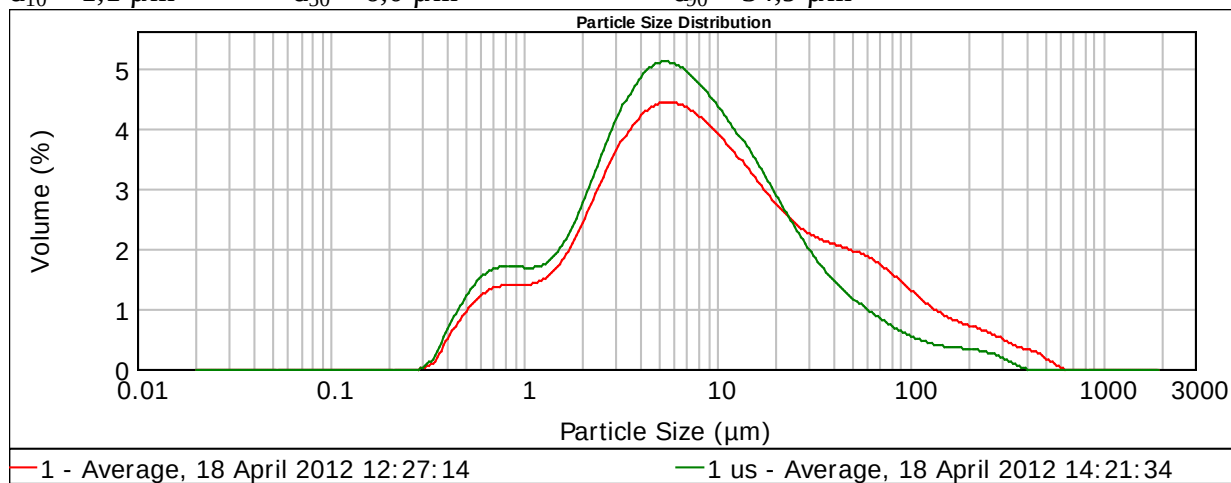
Pour les échantillons suivant, la courbe verte correspond à l'échantillon simplement agité tandis que la courbe rouge correspond au même échantillon après 60 s aux ultra-sons.

R2 échantillon DECALCO

$d_{10} = 1,1 \mu\text{m}$

$d_{50} = 6,0 \mu\text{m}$

$d_{90} = 34,9 \mu\text{m}$



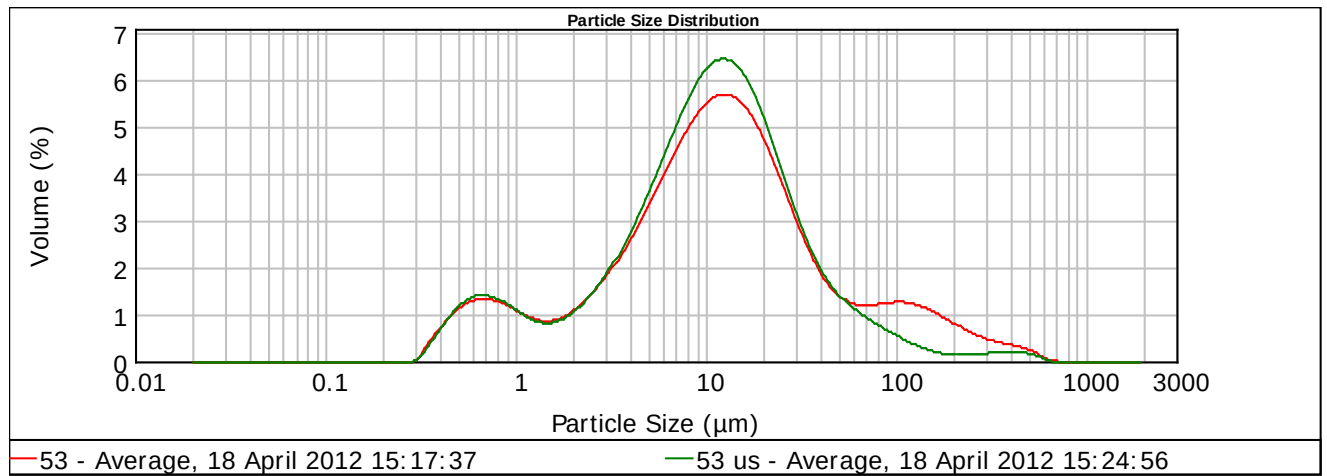
La carbonatation des SR a favorisé la précipitation de fines particules infra-microscopiques. Les particules plus grosses qui persistent après ultra-sons correspondent à la précipitation des baguettes de gypse au cours du traitement des SR.

R1 échantillon de la digue de la Crayère

$d_{10} = 1,4 \mu\text{m}$

$d_{50} = 10,7 \mu\text{m}$

$d_{90} = 38,0 \mu\text{m}$



Annexe 8 Description du pilote de désulfuration : photos et schéma

Le pilote de désulfuration est composé d'un ensemble de préparation du brouet (Figure 4) de la tour d'atomisation (Figure 2) et des filtres presses présents dans la remorque d'un camion relié à la cheminée pour évacuer les gaz traités (Figure 3). Le Schéma complet du pilote est présenté dans la Figure 5.



Figure 2 Photo de la tour d'atomisation



Figure 3 Photo du camion contenant les filtres presse avec la sortie des gaz



Figure 4 Photo de l'ensemble de préparation du brouet

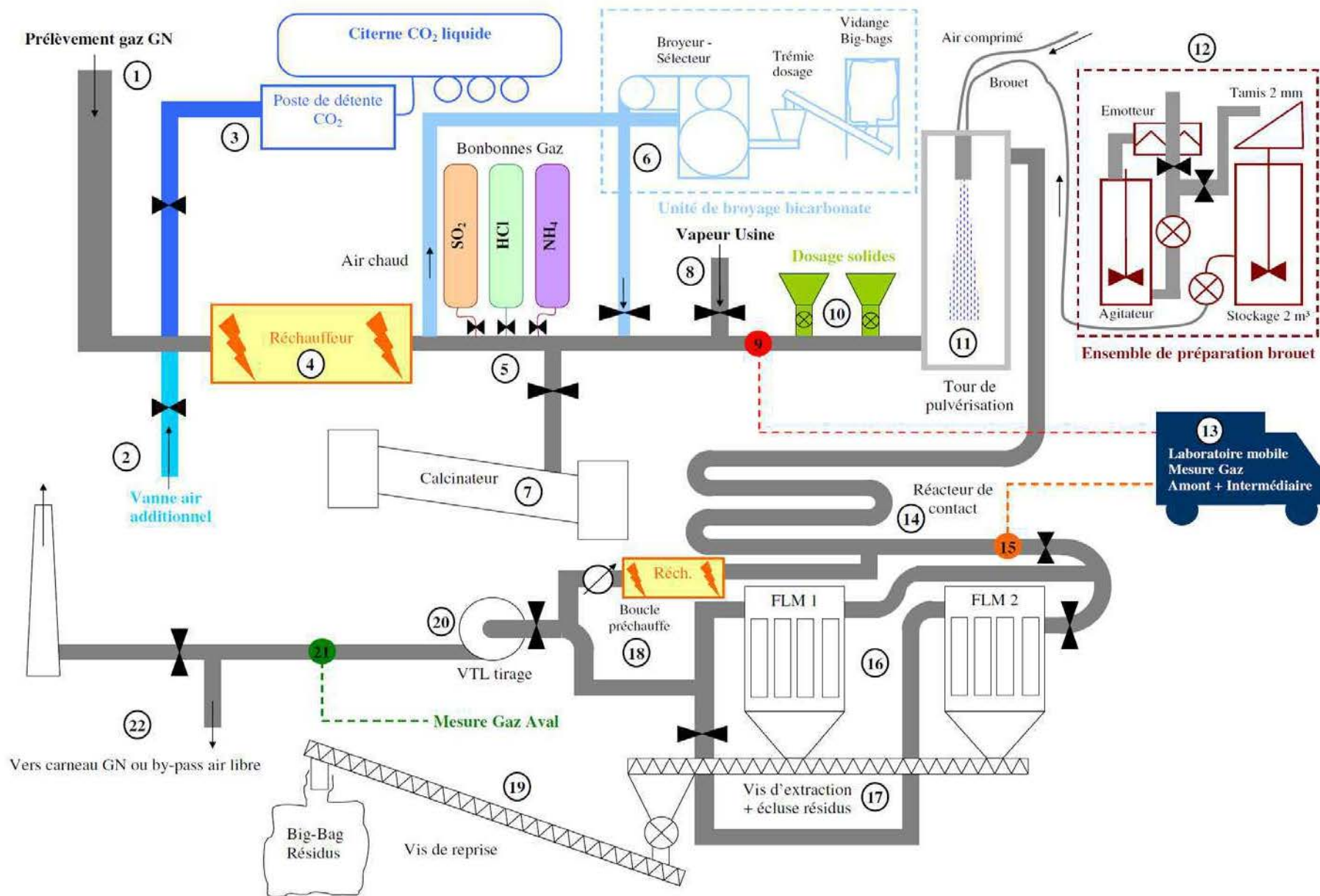


Figure 5 Schéma complet du pilote de désulfuration (d'après Balland, 2010)

Annexe 9 Tableau de calculs des essais de désulfuration

Les tableaux récapitulatifs des essais de désulfuration sur les trois produits (Calcaire R0, Crayère R1 et DECALCO R2) sont présentés ci-dessous.

In = entrée pilote

Out = sortie pilote

																Abattement				
		SO ₂	SO ₂	O ₂	O ₂	H ₂ O	H ₂ O	Débit fumées	Temp	% M.S.	CaCO ₃ sur filtre	Débit fumées	Temp	SO ₂	SO ₂	cheminée	global	vitesse		
		in	out	in	out	in	out	in	in	Brouet		out	out	in	out	amont-chem	RST	RSA	pilote	
		conditio	mg/Nm	mg/Nm ³	%vol	%vol	%vol	%vol	m³/h			m³/h								
Essai		ns	³ hum	hum	sec	sec	hum	hum	bruts	°C	%	kg/h	bruts	°C	kg/h	kg/h	C	m/min		
R0 Reverte	27		895	551	10	12	8	6	4624	139	43	4	4494	74	3	2	29%	1,8	6,4	2,1
	28	10%																		
		H2O	836	430	10	12	12	10	4928	136	43	4	5015	74	3	2	38%	1,8	4,7	2,1
	29	12%																		
		H2O	862	465	10	12	14	12	4961	136	43	4	5266	74	3	2	33%	1,7	5,4	2,1
	30	12%																		
		H2O																		
	RS=5		434	10	12	14	12	4714	149	43	6	4940	74	3	2	35%	3,2	9,2	2,2	

			SO2	SO2	O2	O2	H2O	H2O	Débit fumées	Temp	% M.S.	CaCO3sur filtre	Débit fumées	Temp	SO2	SO2	Abattement cheminée	global	vitesse	
			in	out	in	out	in	out	in	in	Brouet		out	out	in	out	amont-chem	RST	RSA	pilote
			mg/Nm	mg/Nm ³	%vol		%vol	%vol					m ³ /h							
Essai	conditions		³ hum	hum	sec	%vol sec	hum	hum	m ³ /h bruts	°C	%	kg/h	bruts	°C	kg/h	kg/h	C			m/min
R1 Crayère	19	107°C	933	578	10	11	8	7	4250	148	43	5	3846	74	3	2	32%	1,8	5,5	2,0
	20	102°C	956	581	10	11	8	7	4544	140	43	5	4484	71	3	2	28%	1,6	5,6	2,0
	21	10% H ₂ O	939	562	10	12	12	10	4608	140	43	5	4408	72	3	2	32%	1,6	5,0	2,0
	22	12% H ₂ O	868	533	11	12	15	12	4689	142	43	5	4515	74	3	2	29%	1,7	5,8	2,1
	23	12% H ₂ O																		
		RS=5	808	435	11	12	15	13	4427	156	43	8	4156	74	2	1	38%	3,3	8,8	2,2
	24	12% H ₂ O																		
		RS=5 95°C	852	446	11	12	14	12	4636	143	43	8	4318	68	3	2	41%	2,9	7,2	2,1
	25	12% H ₂ O																		
		RS=5 95°C																		
		1400 mg/Nm3	1148	634	11	12	14	12	4749	140	43	8	4417	68	4	2	38%	2,1	5,6	2,1
	26	12% H ₂ O																		
		RS=7 95°C																		
		1400 mg/Nm4	1172	574	11	12	14	13	4517	150	43	12	4173	68	3	2	44%	3,1	7,1	2,2

			SO ₂	SO ₂	O ₂	O ₂	H ₂ O	H ₂ O	Débit fumées	Temp	% M.S.	CaCO ₃ sur filtre	Débit fumées	Temp	SO ₂	SO ₂	Abattement cheminée	global	vitesse	
			in	out	in	out	in	out	in	in	Brouet		out	out	in	out	amont-chem	RST	RSA	pilote
			mg/Nm3	mg/Nm3	%vol		%vol													
	Essai	conditions	hum	hum	sec	%vol sec	hum	%vol hum	m³/h bruts	°C	%	kg/h	m³/h bruts	°C	kg/h	kg/h	C	m/min		
R2 DECALCO	2		1366	683	8	12	7	7	4283	158	28	3	4503	68	4	2	34%	1,2	3,5	1,1
	3		1164	536	8	11	8	7	2826	152	28	2	2947	72	2	1	41%	1,0	2,6	1,4
	4	107°C	1384	612	8	11	8	8	2908	157	29	2	3077	75	3	1	42%	1,0	2,5	1,5
	5	10% H ₂ O	1289	402	8	11	10	10	3141	150	29	2	3469	73	3	1	58%	1,0	1,8	1,5
	6	10% H ₂ O	896	393	9	12	11	10	3899	149	29	2	4201	72	2	1	42%	1,2	2,8	1,9
	7	12% H ₂ O	831	216	8	12	13	12	3749	146	30	2	4206	71	2	1	64%	1,4	2,1	1,8
	8	14% H ₂ O	880	202	8	12	15	14	3769	145	30	2	4216	71	2	1	69%	1,3	1,8	1,8

Étude de la réactivité et de l'hydratation des particules obtenues par carbonatation de saumures alcalines

Cette thèse porte sur l'étude de la caractérisation et le traitement de saumures alcalines. La carbonatation directe de saumures résiduelles (SR), par introduction d'une partie du CO₂ issu de fumées industrielles, est réalisée dans un souhait de réduction des émissions de CO₂ et en vue d'une valorisation potentielle des produits obtenus. Cette recherche se concentre sur l'étude des composés carbonatés, l'objectif général est d'établir le lien entre la réactivité des carbonates et leur valorisation (ici, désulfuration de fumées acides).

Les SR sont complexes, l'étude de leur composition chimique et minéralogique a été réalisée en partie par spectroscopie Raman afin de mettre en évidence les interactions OH-Cl dans les échantillons humides. Les différents hydroxydes sont consommés au cours de la carbonatation pour précipiter des carbonates de calcium (calcite, aragonite). La composition chimique détermine les réactions de carbonatation alors que les paramètres physiques influencent la vitesse des réactions ainsi que la morphologie et la pureté des carbonates. L'évolution des phases au cours de la carbonatation des SR a été suivie par spectroscopie et un premier modèle statistique de prédiction des concentrations en carbonates a été développé.

La deuxième partie de ce travail porte sur la caractérisation des carbonates obtenus et des paramètres, tel que l'hydratation, pouvant influencer leur valorisation. L'importance de l'hydratation dans la réactivité des produits DECALCO a été observée de l'échelle microscopique au pilote semi-industriel. Les essais de désulfuration de fumées acides ont été menés avec des taux de conversion du SO₂ atteignant 65 à 70 %.

Mots clés : saumure, carbonatation, hydratation, réactivité, désulfuration, hydroxychlorure de calcium, CO₂, gaz acide, carbonate de calcium, polymorphisme, surface, spectroscopie Raman

Study of reactivity and hydration of particles obtained by carbonation of alkaline brines

This study is a contribution to the characterization and the treatment of alkaline industrial wastes. The direct carbonation of residual brines (RB) by CO₂ bubbling results in a gas emission reduction and a potentially valorization of resulting products. This research was focused on carbonate products. The main objective is to link reactivity and valorization (here, desulfurization of industrial fumes).

The RB are complex, their chemical and mineralogical composition was studied in particular by Raman spectroscopy to monitor OH-Cl interaction in humid samples. The different hydroxides phases are consumed during carbonation to precipitate calcium carbonates (calcite and aragonite). The chemical composition of RB determines the main part of the reaction of carbonation whereas physical parameters influence the reaction kinetics, the by-products morphology and purity. The feasibility of on-line monitoring of the phases evolution during carbonation using spectroscopy has been validated and a first statistical model for the prediction of carbonate concentration has been developed.

The second part of this works concerns the characterization of precipitated carbonates and some parameters as hydration which can influence their valorization. The importance of hydration on the carbonates reactivity was observed in microscopy and at pilot scale. Desulfurization tests of industrial fumes in semi-humid way provided a conversion rate of SO₂ ranging between 65 and 70%.

Key-Words : brine, carbonation, hydration, reactivity, desulfurization, calcium hydroxychloride, CO₂, acid gas, calcium carbonate, polymorphism, surface, Raman spectroscopy