

Carbonatation minérale – Potentiels in et ex-situ, analyse bilantielle et expérimentations en laboratoire

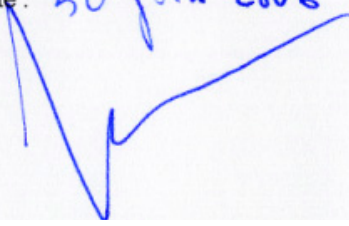
Rapport final

BRGM/RP-54781-FR
Juin 2006


Étude réalisée dans le cadre du programme national
ACI-FNS risques naturels et changement climatique

F. Bodénan, L. Bailly, P. Piantone, A. Seron, S. Touzé

Vérificateur :
Nom : H. Gaboriau
Date : 30 juin 2006



Approbateur :
Nom : D. Darmendrail
Date : 30/06/06



Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Mots clés : CO₂, carbonatation minérale, ex-situ, in-situ, roches basiques, déchets alcalins, expérimental, autoclaves

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

F. Bodéan, L. Bailly, P. Piantone, A. Seron, S. Touzé (2006) Carbonatation minérale – Potentiels in et ex-situ, analyse bilantielle et expérimentation en laboratoire. Rapport BRGM RP-54781-FR, 45 p., 15 fig., 1 tabl., 0 ann.

© BRGM, 2006, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Ce rapport, centré sur la problématique de la carbonatation minérale, propose un état des connaissances et une synthèse des travaux engagés au BRGM depuis quelques années sur le sujet, notamment vis à vis :

- du potentiel des minéraux naturels et des déchets alcalins à piéger le CO₂ sous forme minérale ;
- d'une analyse bilantielle préliminaire des procédés ex-situ dits directs et indirects ;
- de la conception de montages expérimentaux pour travailler sur la carbonatation minérale en conditions ambiantes et à hautes pressions et températures.

Cette dernière activité a bénéficié du soutien du programme national ACI-FNS « Risques naturels et changement climatique » à qui est destiné ce rapport de synthèse.

L'option de carbonatation minérale du CO₂ est intéressante car il en résulte un minéral stable et inerte : le carbonate. La carbonatation minérale ex-situ concerne l'exploitation des gisements naturels ou de déchets potentiellement carbonatables (notamment roches basiques ou ultrabasiques et déchets alcalins) suivie d'une réaction avec du CO₂ à l'état supercritique, après pré-traitement mécanique éventuel. La carbonatation minérale in-situ, concerne la précipitation de carbonates, en post-injection de CO₂ dans le matériau géologique, du fait des interactions eau-CO₂-roche mises en œuvre.

Les contextes géologiques favorables à la carbonatation minérale in-situ sont des aquifères profonds associés avec des roches basiques telles que les basaltes, perméables ou fracturées. La précipitation de carbonate s'accompagne d'une petite réduction de la porosité de l'aquifère suite à un accroissement du volume de minéral.

En France, l'ensemble des formations naturelles les plus favorables en terme de fixation du CO₂ (silicates de type péridotites mantelliques et péridotites ou ophiolites) couvre une superficie d'environ 318 km² (soit 0,06 % de la surface nationale), dont 59,4 % (188,85 km²) se trouvent en Corse. La plupart de ces formations sont serpentinisées ce qui diminue leur potentiel de stockage. Des gisements de déchets alcalins existent mais ils sont parfois largement disséminés (MIOM, déchets de démolition notamment).

Il ressort de cette étude que les procédés ex-situ demeurent optionnels pour des raisons techniques et économiques mais aussi en raison des larges quantités de CO₂ émises pour lesquelles il faudrait exploiter des gisements très conséquents.

Toutefois, la carbonatation minérale peut s'avérer intéressante dans certains contextes de « niches ». Par exemple, pour une installation émettrice de flux de CO₂ (sources fixes et massives) le procédé peut être intégré au plan de management du carbone de l'usine. D'autres effets positifs tels que la passivation des déchets voire le piégeage d'espèces polluantes peuvent également être pris en compte (ex : carbonatation des cendres volantes des centrales thermiques, laitiers sidérurgiques).

La piste des sources de déchets alcalins est plus attrayante d'un point de vue technique, du fait de leur relative instabilité chimique qui diminue nettement les conditions opératoires de leur carbonatation. Dans tous les cas, la recherche de pistes de valorisation des produits de carbonatation pourrait réduire les coûts et dynamiser la filière. De plus, les résultats de l'analyse bilantielle des procédés ex-situ mettent en avant l'intérêt du procédé direct au détriment du procédé indirect.

Les deux expérimentations à l'échelle du laboratoire décrites dans ce rapport devraient largement servir à la compréhension des mécanismes du piégeage dit in-situ pour une meilleure connaissance des enjeux post-injection de CO₂ en milieu géologique, sans toutefois oublier les niches potentielles de carbonatation minérale ex-situ.

Sommaire

1. Introduction	7
2. La carbonatation minérale	9
2.1. GENERALITES.....	9
2.2. LA CARBONATATION MINERALE EX-SITU	9
2.3. LA CARBONATATION MINERALE IN-SITU	11
2.3.1. Propriétés géologiques	12
2.3.2. Profondeur.....	12
2.3.3. Propriétés des roches.....	12
3. Ressources minérales disponibles	15
3.1. GISEMENTS NATURELS.....	15
3.1.1. En France	15
3.1.2. De par le monde	18
3.2. GISEMENT DE DECHETS	18
4. Calcul bilantiel des procédés ex-situ	21
4.1. INTRODUCTION	21
4.2. ANALYSE DU PROCEDE INDIRECT	22
4.3. ANALYSE DU PROCEDE DIRECT	23
4.4. ANALYSE DE SENSIBILITE.....	24
4.5. CONCLUSION	25
5. Expérimentations en laboratoire	27
5.1. AUTOCLAVES HAUTES PRESSION ET TEMPERATURE.....	27
5.1.1. Description du montage.....	27
5.1.2. Exemple de résultats	31
5.2. REACTEUR EN CONDITIONS AMBIANTES.....	32
5.2.1. Description du montage.....	32
5.2.2. Exemple de résultats	34

6. Discussion	37
6.1. QUELLE ECHELLE ?	37
6.2. COMPREHENSION DES MECANISMES	38
7. Bibliographie	39

Liste des figures

Figure 1 - Extrait de la synthèse des gisements français de roches basiques et ultrabasiques d'après la carte géologique de la France au 1/1 000 000 et des centres d'émission de CO ₂	16
Figure 2 - Emissions de gaz à effet de serre par secteurs d'activité en France en 2002, en Mt équivalent CO ₂ (total : 559 Mt). (Source : http://www.effet-de-serre.gouv.fr/index.cfm)	18
Figure 3 – Bilan matière du procédé indirect.....	22
Figure 4 – Bilan matière du procédé direct	23
Figure 5 – Facteur de conversion MW consommé/t CO ₂ produite	25
Figure 6 – Diagramme de phase du CO ₂	27
Figure 7 - Variation du volume spécifique de CO ₂ à 100°C en fonction de la pression partielle de CO ₂ (source: http://webbook.nist.gov/)	28
Figure 8 - Variation du volume spécifique de CO ₂ à 100°C en fonction de la température (source: http://webbook.nist.gov/).....	28
Figure 9 – Schéma de l'autoclave instrumentée	29
Figure 10 – Banc d'essai des autoclaves	30
Figure 11 – Exemple des enregistrements d'un essai de carbonatation en autoclave	31
Figure 12 – Exemple d'analyses des eaux issues de l'autoclave (Dp < 100 µm; 90°C; 100 b).....	31
Figure 13 - Représentation schématique du dispositif expérimental de capture du CO ₂ sur solide	33
Figure 14 - Dispositif expérimental mis en œuvre au laboratoire.....	34
Figure 15 - Evolution de la proportion de CO ₂ piégé à partir du flux gazeux par l'adsorbant	34

Liste des tableaux

Tableau 1 – Données nécessaires au calcul bilantiel	21
---	----

1. Introduction

Le BRGM s'est engagé depuis maintenant plusieurs années dans des programmes R&D sur le stockage du CO₂ issu des activités anthropiques.

Parmi les méthodes les plus prometteuses pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, le stockage (ou la séquestration) géologique du CO₂ est largement étudié. Il s'agit de l'injection de CO₂ à l'état supercritique dans l'océan ou le sous-sol, notamment dans les réservoirs pétroliers et gaziers épuisés, les aquifères salins profonds ou encore les veines de charbons. Les atouts majeurs de cette technique concernent les larges volumes disponibles ainsi que leur grande répartition géographique de part le monde mais de grandes questions demeurent sur la pérennité ou encore l'acceptabilité du concept.

Des techniques optionnelles, correspondant à des niches à plus long terme, sont étudiées en parallèle et notamment la carbonatation minérale in et ex-situ qui concerne le piégeage du CO₂ avec formation d'un minéral métastable, le carbonate, par réaction entre le CO₂ et une phase minérale (matériaux naturels ou déchets alcalins). Ainsi, ce rapport propose un état des connaissances et une synthèse des travaux engagés au BRGM depuis quelques années sur le sujet. La problématique du piégeage ex-situ y est plus particulièrement détaillée vis-à-vis :

- du potentiel des minéraux naturels et des déchets alcalins à piéger le CO₂,
- d'une analyse bilantielle préliminaire des procédés ex-situ direct et indirect ;
- de la conception de montages expérimentaux pour travailler sur la carbonatation minérale en conditions ambiantes et à hautes pressions et températures.

Cette dernière activité a bénéficié du soutien du programme national ACI-FNS « Risques naturels et changement climatique » à qui est destiné ce rapport de synthèse.

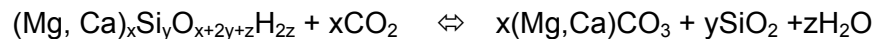
2. La carbonatation minérale

2.1. GENERALITES

La carbonatation minérale in ou ex-situ concerne le piégeage du CO₂ sous la forme d'une phase minérale carbonatée. L'un des atouts de cette option est de produire un matériau inerte et métastable ainsi que non polluant, à partir du CO₂ et d'une phase minérale, roche ou déchet. Les termes anglais consacrés sont mineral carbonation ou mineral sequestration.

Cette option est directement issue des processus naturels d'échange qui ont mené à la formation des roches carbonatées qui constituent les réservoirs principaux de carbone du sous-sol. Leur formation est la conséquence de nombreuses interactions entre fluides aqueux et roches silicatées riches en calcium et magnésium, qui conduisent à la libération du calcium et du magnésium qui vont ensuite réagir avec le CO₂ dissous, présent naturellement dans le milieu, pour précipiter des carbonates et de la silice (Audibert, 2003).

A titre d'exemple, la réaction ci-dessous concerne la transformation de minéraux silicatés, notamment serpentine ou forstérite (pôle Mg de l'olivine), en présence de CO₂ (aqueux) pour former des minéraux carbonatés (magnésite, calcite) et de la silice. Théoriquement une tonne de serpentine permettrait de stocker environ 1/2 t CO₂ et une tonne d'olivine Mg (forstérite) jusqu'à 2/3t CO₂ (Audibert, 2003).



L'exploitation de ce processus naturel exothermique pour piéger le CO₂ d'origine industrielle a été proposée pour la première fois il y a une dizaine d'années. Plusieurs méthodes, utilisant différents procédés réalisés in situ ou en milieu industriel, ont été suggérées pour réaliser la carbonatation. La valorisation des produits finaux serait susceptible de compenser les coûts opératoires.

Les matériaux disponibles pour de telles réactions concernent les gisements de matériaux naturels, non carbonatés, riches en Ca et/ou Mg ainsi que des gisements de déchets alcalins (solides ou liquides).

2.2. LA CARBONATATION MINERALE EX-SITU

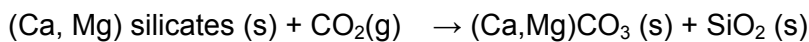
Dans le piégeage ex-situ, il s'agit d'exploiter des gisements de roches basiques ou ultrabasiques, d'en extraire les phases minérales potentiellement carbonatables et de leur faire subir, si nécessaire, certains traitements afin d'améliorer l'efficacité de la carbonatation, avant d'envisager une réaction avec le CO₂ en-dehors de leur gîte naturel. Les étapes d'extraction et de traitements induisent une consommation d'énergie qui peut s'avérer importante notamment pour les étapes de broyage.

En effet, l'obtention de bons rendements de carbonatation concerne des granulométries faibles (50 -200 μm).

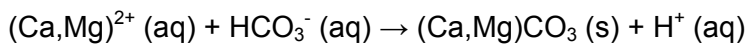
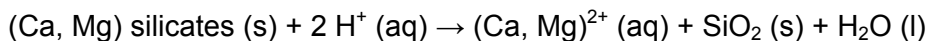
Les lithologies regroupées sous les appellations péridotites mantelliques et péridotites ou ophiolites - constituées en grande majorité par des cristaux d'olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, le magnésium servant à la formation de magnésite par réaction avec le CO_2 , par voie indirecte (dissolution-carbonatation) ou directe – apparaissent donc comme les plus favorables à la carbonatation. Les basaltes et lithologies équivalentes, riches en CaO , sont plus répandus mais l'extraction des composants réactifs est beaucoup plus difficile (faible granulométrie, grande dureté ; Lackner, 2002).

Les procédés de carbonatation minérale ex-situ décrits dans la littérature sont :

- directs avec une seule étape dite de carbonatation selon :



- ou indirects lorsque la carbonatation est précédée d'une étape de dissolution selon :



La réaction de carbonatation de minéraux silicatés naturels est un processus lent mais exothermique qui nécessite d'être accéléré pour toute application industrielle. De nombreuses expériences ont été réalisées avec de l'olivine et de la serpentine, de préférence avec prétraitement (broyage), en milieu aqueux, avec ou non modification de la chimie de la solution (ajout d'additifs). Les conditions de réaction accélérée concernent des hautes pressions et hautes températures impliquant du CO_2 à l'état supercritique. Les coûts énergétiques associés sont non négligeables.

L'utilisation de déchets alcalins, moins stables chimiquement, permet d'abaisser de façon très nette les conditions opératoires. Le cas des laitiers d'aciérie en est une bonne illustration (Huijgen et al., 1995).

Les équipes travaillant sur le sujet sont décrites ci-après.

Un groupe de travail a été constitué en 1998 entre les chercheurs de 4 équipes américaines du National Energy Technology Laboratory (NETL), de l'Albany Research Centre (ARC), de Los Alamos National Laboratory, et de l'Université de l'Etat de l'Arizona afin d'améliorer le procédé de carbonatation de roches naturelles avec les objectifs principaux suivants : identifier les technologies les plus efficaces, déterminer la faisabilité économique des différents procédés possibles, déterminer les impacts environnementaux de chaque procédé. De nombreux travaux sont publiés sur internet notamment suite à des colloques.

L'ECN (Centre de Recherche sur l'Energie) des Pays-Bas, au travers des travaux de thèse de Huijgen, travaille sur l'optimisation des conditions de carbonatation des laitiers d'aciérie (Huijgen et al., 2005) et à l'évaluation environnementale des sous-produits (Huijgen et Comans, 2006). Le lecteur pourra consulter son important travail de compilation de données bibliographiques sur la carbonatation ex-situ (Huijgen 2003, Huijgen 2005).

En Finlande, à l'Université d'Helsinki, la thèse de Sebastian Teir (2006) s'est attachée à évaluer les potentialités d'autres sources minérales que le carbonate de calcium précipité (PCC en anglais) comme source de matières premières dans l'industrie du papier. L'idée est de produire des PCC à partir de silicates de calcium voire de laitiers et non de carbonates naturels pour éviter les émissions de CO₂ associées.

Le PAS-MEERI à Cracovie travaille sur la carbonatation des cendres volantes.

2.3. LA CARBONATATION MINERALE IN-SITU

Lors du piégeage dit in-situ, le CO₂ est injecté directement dans le matériau géologique contenant les oxydes de Ca et Mg. Parmi les différents types de sites potentiels de séquestration, les aquifères salins profonds associés à des roches basiques (ex. basaltes) offrent de grandes capacités ainsi qu'un stockage sûr avec un long temps de résidence du CO₂ (Takabashi and Goldberg, 2000). Ceci est basé sur l'immobilisation du CO₂ sous forme de carbonates stables de Ca et Mg par réaction du CO₂ avec les eaux salines et les roches basiques. Les contextes géologiques favorables sont des aquifères profonds associés avec des roches basiques telles que les basaltes, perméables ou fracturées. Par rapport aux aquifères basaltiques classiques, cette technique ne met pas en danger une ressource en eau exploitable car l'eau de l'aquifère est saline et donc non potable. Cette technique peut être utilisée dans des aquifères basaltiques salins continentaux ou océaniques.

Outre la composition minéralogique spécifique de la roche aquifère, le stockage minéral in-situ requiert un certain nombre de contraintes communes au stockage géologique en aquifère profond. De la littérature existante (Koide et al., 1992 ; van der Meer 1992), il apparaît que les formations adaptées au stockage géologique de CO₂ en aquifère profond doivent satisfaire un certain nombre de conditions, parfois restrictives (Bachu, et al. 1994) qui sont développées ci-après.

Ainsi, par comparaison avec l'option du stockage géologique classique en réservoirs sédimentaires, les capacités offshore et onshore des basaltes sont importantes. Ceci a été décrit récemment par Matter et al. (2006) qui ont évalué les potentialités techniques et scientifiques des formations profondes de basaltes pour piéger de façon permanente le CO₂.

2.3.1. Propriétés géologiques

Géologiquement, l'aquifère profond devrait être recouvert par un aquiclude régional, qui, de préférence, devrait également avoir des capacités de piège. Cette dernière condition est particulièrement importante pour le CO₂ non miscible et plus léger que l'eau. La présence d'une couverture aquiclude présentant les caractéristiques d'un piège tel que ceux à l'origine des gisements d'hydrocarbures permet de réduire considérablement les risques de fuite de CO₂ vers la surface après injection dans la formation réservoir. Dans le cadre de roches réservoirs volcaniques telles que celles visées dans le cadre de la carbonatation minérale in-situ, les pièges typiques seront essentiellement liés à des formations sédimentaires peu perméables reposant en discordance sur les formations volcaniques.

Certains auteurs considèrent toutefois que la contrainte de la présence d'une couverture aquiclude peut être contournée. Ainsi, à titre d'exemple, les formations profondes du bassin de l'Alberta satisfont à une autre contrainte qui est celle du temps de résidence du CO₂. Selon les auteurs (Bachu et al. 1994), dans cet aquifère à faible perméabilité et faible gradient hydraulique, une fois en-dehors du rayon d'influence du puits d'injection, le CO₂ dissous se déplacera à une vitesse extrêmement faible, avec un temps de résidence dans l'aquifère de l'ordre du million d'années.

2.3.2. Profondeur

D'un point de vue physique et géochimique, le sommet de l'aquifère doit être localisé à plus de 800 m de profondeur. Les recherches de Van der Meer (1992) indiquent la désirabilité d'injecter le CO₂ à des profondeurs supérieures à 800 m, où le CO₂ est en état supercritique.

2.3.3. Propriétés des roches

En termes de propriétés des roches, la formation devrait avoir une porosité suffisante et une perméabilité adéquate. La perméabilité proche du puits devrait être élevée pour des raisons d'injection, mais la perméabilité à l'échelle régionale devrait être faible de telle sorte que le temps de résidence du CO₂ soit grand. Les simulations numériques d'injection de CO₂ supercritique montrent que la perméabilité est un des principaux paramètres contrôlant le stockage de CO₂ dans les aquifères et les réservoirs épuisés (van der Meer 1992). Pour des aquifères à faible perméabilité (moins de 0,025 μm² ou 25 md), ces simulations montrent qu'il y aura de forts gradients de pression près du puits. Donc, une perméabilité élevée de l'aquifère serait souhaitable. D'autre part, la solubilité du CO₂ dépend essentiellement de la pression, température et salinité de l'eau de formation (Koide et al. 1992) et, donc, augmente avec la profondeur. Quand il est dissout dans l'eau, le transport de CO₂ dans l'aquifère se produit par diffusion, dispersion et advection. Dès lors, une très faible vitesse de l'eau est un pré requis essentiel pour du stockage à long terme de CO₂ à l'état dissous (Koide et al. 1992).

Donc, il semble que pour des raisons d'injection, la perméabilité de l'aquifère à l'échelle du puits devrait être relativement élevée, mais pour des raisons de stockage à long terme, la perméabilité de l'aquifère à l'échelle régionale devrait être faible (Bachu et al. 1994). La capacité de stockage de CO₂ des aquifères dépend évidemment du volume de l'aquifère, de sa porosité, de la saturation en CO₂ et de son efficacité de déplacement.

La précipitation de carbonate peut réduire la porosité de l'aquifère suite à un accroissement du volume de minéral lié à la capture simultanée de CO₂ et de H₂O (exemple de la réaction du feldspath calcique). En réalité, cet accroissement n'est pas très fort. Dans le cas d'une porosité de 10% et d'un contenu de 5% (en poids) d'anorthite (feldspath Ca), la porosité serait réduite à 9% seulement. D'un autre côté, le volume de fluide serait réduit de 10 à 7% par cette réaction. Il en résulte un gain net en volume équivalent à 1% de porosité (Bachu et al. 1994).

3. Ressources minérales disponibles

3.1. GISEMENTS NATURELS

3.1.1. En France

a) Les roches favorables

Compte-tenu de leur potentiel de carbonatation, les gisements de roches basiques et ultrabasiques françaises ont été recensées à partir des données de la carte géologique de la France au 1/1 000 000 (6^{ème} édition, 1996) vectorisée.

Sur cette carte, les différentes lithologies identifiées comme appartenant à un magmatisme de type basique/ultrabasique sont : 1) basaltes et andésites et séries non différenciées ; 2) basanites, hawaïtes, téphrites et séries non différenciées ; 3) diorites et gabbros et autres roches basiques ; 4) gabbros, basaltes ou ophiolites ; 5) péridotites mantelliques ; 6) péridotites ou ophiolites ; 7) roches basiques indéterminées.

Les principaux gisements sont rencontrés dans le Massif armoricain, le Massif Central (sens large), en Corse, les Pyrénées et dans les Vosges (Figure 1).

Ces synthèses font apparaître que la plupart des massifs de roches basiques et ultrabasiques ne se limitent pas à une formation homogène. Les paragenèses minérales mettent en évidence la variété de phases minéralogiques susceptibles de se former au cours de la serpentinitisation des formations basiques et ultrabasiques. De plus, de nombreux gisements ont subi un ou plusieurs épisodes de métamorphisme ce qui complique encore les assemblages minéralogiques et le chimisme global des formations impliquées. En conséquence, la détermination du potentiel de carbonatation globale de ces formations n'est pas envisageable à cette échelle de travail.

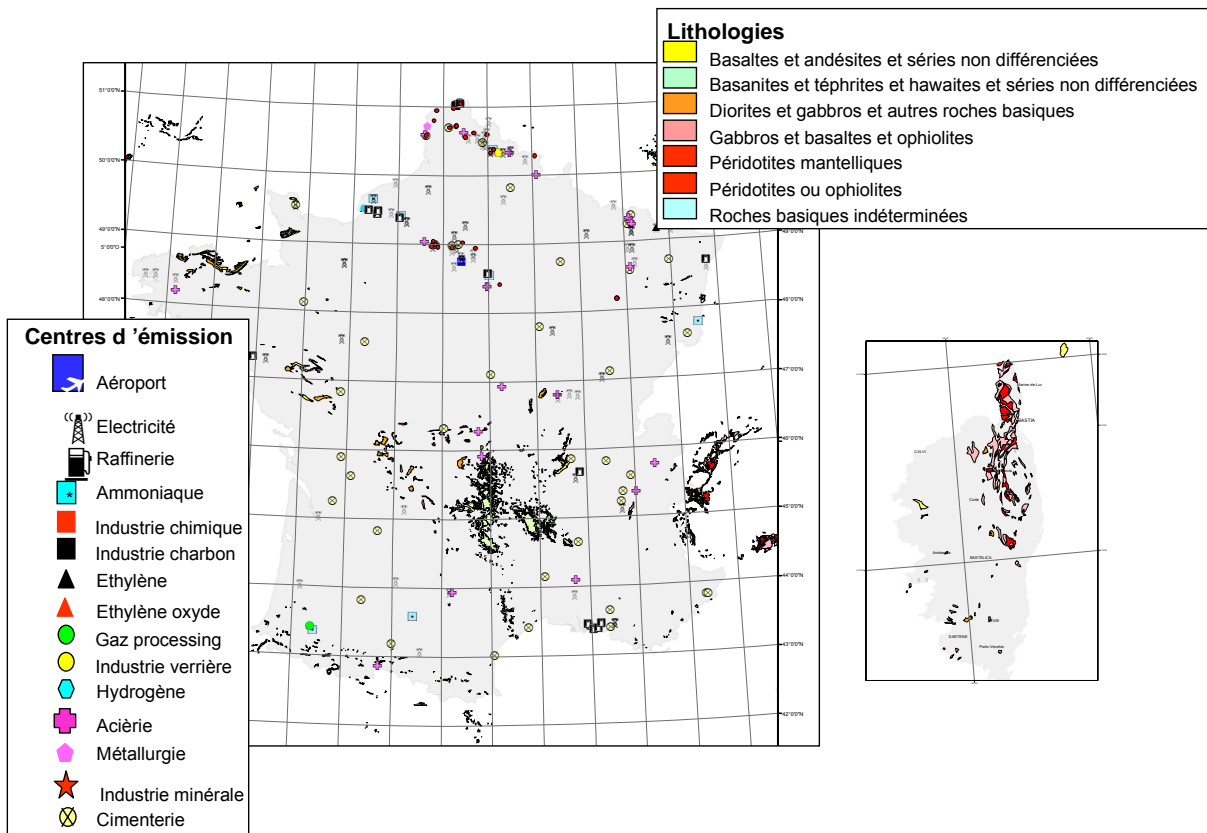


Figure 1 - Extrait de la synthèse des gisements français de roches basiques et ultrabasiques d'après la carte géologique de la France au 1/1 000 000 et des centres d'émission de CO₂

b) Extension géographique

Les roches basiques et ultrabasiques françaises, telles que cartographiées au 1/ 1 000 000, couvrent une superficie totale de 9 306,5 km², soit 1,71 % de la superficie nationale (pour mémoire, 544 435 km²). Le pourcentage surfacique de chacune des lithologies est le suivant :

- basaltes et andésites et séries non différenciées : 15,16 % (1410,87 km²) ;
- basanites, hawaïtes, téphrites et séries non différenciées : 50,84 % ;
- diorites et gabbros et autres roches basiques : 23,84 % ;
- gabbros, basaltes ou ophiolites : 6,47 % ;
- péridotites mantelliques : 1,19 % ;
- péridotites ou ophiolites : 2,22 % ;
- roches basiques indéterminées : 0,26 %.

En France, l'ensemble des formations de type péridotites mantelliques et péridotites ou ophiolites (les plus favorables en terme de fixation du CO₂) couvre une superficie d'environ 318 km² (soit 0,06 % de la surface nationale), dont 59,4 % (188,85 km²) se trouvent en Corse. Il faut également remarquer que la plupart de ces formations sont, d'après les notices des cartes géologiques au 1/50 000, serpentinisées, ce qui diminue encore leur potentiel de stockage.

c) Données écologiques et économiques

D'un point de vue économique et écologique, les formations profondes adaptées au stockage de CO₂ doivent être localisées dans un voisinage proche des centrales thermiques émettrices de CO₂. L'efficacité écologique et économique d'un stockage de CO₂ dépend en partie de la distance entre le lieu d'émission du CO₂ et le site potentiel de stockage. Le stockage étant destiné aux émissions de CO₂ de sources fixes et massives telles que celles des centrales thermiques et des industries, les sites de stockage potentiel situés à proximité de ces zones industrielles seront privilégiés. La Figure 2 regroupe les différents secteurs d'activité susceptibles de produire des gaz à effet de serre et en particulier du CO₂ (pour un total de 559 Mt en 2002 en France).

Dans les travaux de Bonijoly et al. (2003), 246 centres d'émission de CO₂ sont recensés en France. Pour ces centres, nous disposons :

- de leur secteur d'activité : aéroport, cimenterie, raffinerie, centrales de production d'électricité, métallurgie, producteurs d'éthylène et d'ammoniaque, etc. ;
- de leurs coordonnées géographiques ;
- d'informations concernant les exploitants, les dates de mise en activité, diverses données concernant les capacités de production de CO₂, etc.

Après vérification de certaines coordonnées, ces centres ont été transférés sur la carte de France au 1/1 000 000 afin de visualiser leur distribution géographique par rapport aux gisements de roches basiques à ultrabasiques. Les centres d'émission les plus importants sont localisés en Lorraine (centres métallurgiques et de production d'électricité), en Provence (raffineries de pétrole, centres de production d'électricité et métallurgiques) et dans la région Nord-Pas-de-Calais (raffineries et centres métallurgiques)(Figure 1).

D'un point de vue environnemental, il est important de considérer une cinquième condition, à savoir ne pas menacer un aquifère exploité ou potentiellement exploitable à des fins d'alimentation en eau potable. En effet, l'injection de CO₂ et la carbonatation qui en résulte détériorent le chimisme de l'eau souterraine et réduisent les capacités de stockage et d'exploitation de l'aquifère en réduisant, respectivement, sa porosité et sa perméabilité. Cette contrainte est toutefois modérée par les profondeurs d'investigation envisagées (> 800 mètres). En effet, hormis dans le Bassin de Paris, il est rare d'exploiter des aquifères à de telles profondeurs.

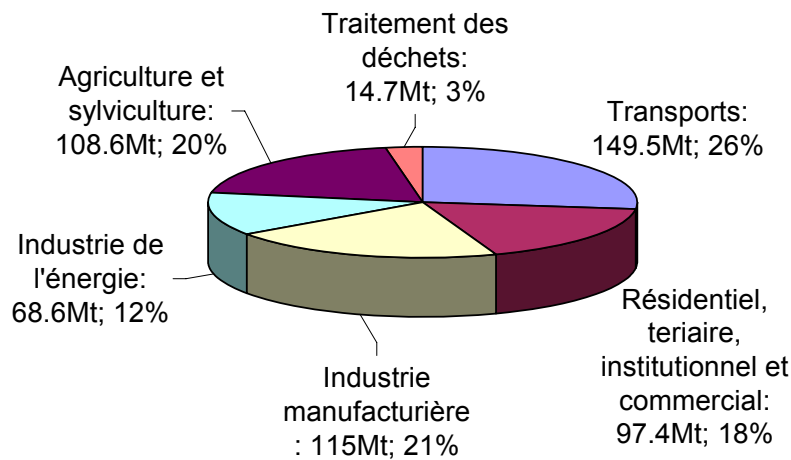


Figure 2 - Emissions de gaz à effet de serre par secteurs d'activité en France en 2002, en Mt équivalent CO₂ (total : 559 Mt). (Source : <http://www.effet-de-serre.gouv.fr/index.cfm>).

3.1.2. De par le monde

Goldberg et al. (2001) fait état de gisements minéraux largement accessibles aux USA de 10,000. 10⁹ tonnes de roches silicatées. O'Connor et al (2004) propose une carte des zones minières en fonction de la proximité des centres d'émission de CO₂, notamment des centrales thermiques.

Les ressources minérales de la Norvège en roches basiques et ultrabasiques sont très importantes (Munz et al., 2006). Notamment, le plus grand gisement de dunites (sur 3 exploités) concerne 2 milliards de tonnes ; il est constitué à 90% d'olivine contenant 50% en poids de MgO. Par ailleurs, l'exploitation du titane est associée à des roches basiques largement carbonatables.

Les informations pour le reste du monde sont plus limitées (Huijgen, 2005).

3.2. GISEMENT DE DECHETS

Les déchets potentiellement carbonatables sont les résidus de procédés thermiques (RPT) qui sont largement alcalins du fait de la présence de chaux dans leur matrice ou encore de minéraux type minéraux des ciments (cas de la larnite Ca₂SiO₄ notamment). Les résidus étudiés (Huijgen, 2005 ; Teir, 2006) sont :

- les MIOM (mâchefers d'incinération d'ordures ménagères),
- les cendres de combustion de charbon (cendres volantes, FBC et FGD spray drier),
- déchets de béton et ciment,

- laitiers sidérurgiques,
- cendres d'huile de schiste (oil shale ash).

Pour certains d'entre eux il ne faut pas perdre de vue que le gisement est mal connu et surtout dispersé (cas des déchets de béton de démolition par exemple).

Ces gisements peuvent toutefois localement apporter une solution complémentaire de réduction des émissions de CO₂. Cette option peut être intégrée au plan de management du carbone de l'usine. D'autres effets positifs tels que la passivation des déchets voire le piégeage d'espèces polluantes peuvent également être pris en compte (ex : carbonatation des cendres volantes des centrales thermiques, laitiers sidérurgiques).

Dans tous les cas, pour chaque matériau spécifique, une quantification fine de son pouvoir de piégeage du CO₂ et une optimisation des conditions de carbonatation sont à réaliser.

A titre d'information, quelques chiffres sont donnés ci-après.

En France, le tonnage de MIOM est de l'ordre de 3 millions de tonnes par an (Boisseau, 2001). Annuellement, un haut fourneau classique produit environ 4Mt d'acier, génère 0,4 Mt de laitiers et émet 7,2 Mt de CO₂.

4. Calcul bilantiel des procédés ex-situ

4.1. INTRODUCTION

Une analyse bilantielle a été réalisée en 2004 (Touzé et al.) afin d'apporter des éléments quantitatifs permettant d'évaluer la validité du concept de carbonatation minérale ex-situ de procédés directs mais aussi indirects. Cette partie en récapitule les grandes tendances.

Comme décrit précédemment, le potentiel de la carbonatation provient du fait que la réaction est exothermique. Le procédé doit s'organiser autour de cette production interne d'énergie pour équilibrer sa dépense globale d'énergie. L'évaluation du potentiel des procédés a été réalisée à travers une analyse bilantielle. Cette analyse bilantielle a pour but de calculer le bilan CO₂ du système ; CO₂ séquestré - CO₂ produit.

L'analyse bilantielle se décompose en plusieurs étapes : description d'un procédé par un schéma de circulation détaillé, bilan matière, bilan enthalpique et bilan CO₂. L'analyse ne prend pas en compte la cinétique. Le système étudié se limite au procédé chimique de carbonatation. Il ne prend pas en compte l'extraction du minerai et son transport. Le bilan nécessite les données décrites dans le Tableau 1.

Données thermodynamiques	Enthalpies Capacités calorifiques
Données sur la réaction de carbonatation	Stœchiométrie Pourcentage conversion
Données sur la matière première	Granulométrie (surface spécifique) Indice de broyage (" <i>work index</i> ")
Données sur les conditions opératoires	Température Pression Rendement de chaque étape : pourcentage d'humidité du gâteau de filtration, efficacité énergétique des systèmes de séparation liquide/gaz, etc.

Tableau 1 – Données nécessaires au calcul bilantiel

Le calcul du bilan matière a été réalisé à partir de la quantité de CO₂ à traiter, soit 350 t/h ; cette quantité correspond à une centrale thermique à charbon d'efficacité moyenne produisant 400 Mégawatts (MW).

La consommation horaire d'énergie (MWh/h) associée au fonctionnement d'une opération unitaire est convertie en un équivalent CO₂ (t/h). Cet équivalent CO₂ correspond à la quantité de CO₂ émise pour produire l'énergie consommée par l'opération unitaire en question. L'équivalent CO₂ est calculé au moyen d'un coefficient

qui caractérise les émissions de CO₂ d'une filière donnée de production d'énergie. Le coefficient choisi pour cette analyse est celui d'une centrale thermique au fuel, soit 0,83 t CO₂/ MW selon Newall *et al.* (1999). Cette technique est une des plus courantes pour la production d'énergie. La sensibilité de ce paramètre est évaluée ci-après.

4.2. ANALYSE DU PROCÉDE INDIRECT

L'analyse du procédé de carbonatation indirect s'inspire des travaux de Newall *et al.* (1999). Des modifications ont été apportées pour prendre en compte la récupération de chaleur des boucles de recirculation. L'exemple développé dans le document de Newall est réalisé à partir d'un minéral riche en Mg. Le minéral est dissous par HCl, afin d'obtenir du Mg(OH)₂, qui est ensuite utilisé pour l'étape de carbonatation.

Les différentes réactions qui interviennent dans le procédé sont décrites ci-dessous :

- dissolution : $\text{MgFe}_{0.13}\text{Si}_{0.78}\text{O}_{2.69} \cdot 0.95\text{H}_2\text{O} \text{ (s)} + 2 \text{ HCl (aq)} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ (aq)} + 0.78 \text{ SiO}_2 \text{ (s)} + 1.95 \text{ H}_2\text{O} + 0.13 \text{ FeO (s)}$
- déshydratation1 : $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ (aq)} + \text{chaleur} \leftrightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ (aq)} + 4 \text{ H}_2\text{O (g)}$
- déshydratation2 : $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ (aq)} + \text{chaleur} \leftrightarrow \text{Mg(OH)Cl (s)} + \text{HCl (g)} + 1 \text{ H}_2\text{O (g)}$
- précipitation : $2 \text{ Mg(OH)Cl (s)} \leftrightarrow \text{Mg(OH)}_2 \text{ (s)} + \text{MgCl}_2 \text{ (aq)}$
- carbonatation : $\text{Mg(OH)}_2 \text{ (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} \leftrightarrow \text{MgCO}_3 \text{ (s)} + \text{H}_2\text{O (g)}$

Pour améliorer la dissolution du CO₂ dans la phase aqueuse, celui-ci est introduit à l'état supercritique. La Figure 3 synthétise les résultats du procédé indirect.

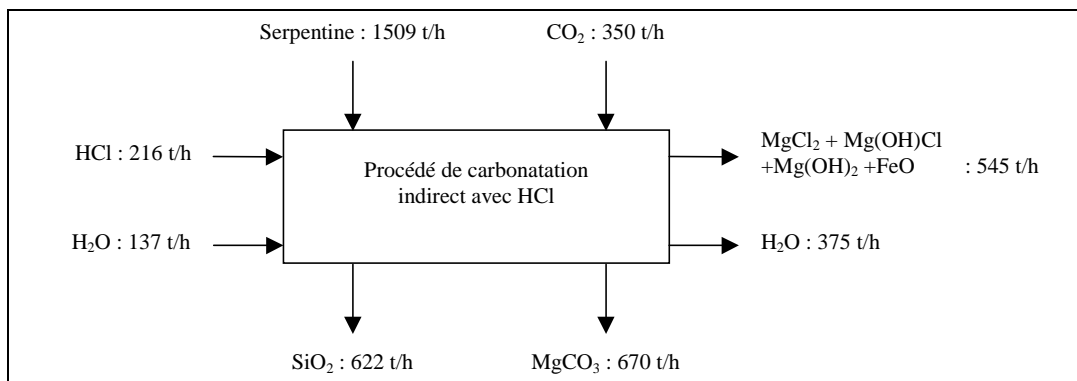


Figure 3 – Bilan matière du procédé indirect

Le bilan enthalpique se chiffre à +1580 MWh/h en considérant une efficacité de 100% pour l'ensemble des équipements. Cette valeur est largement positive, c'est-à-dire que le procédé consomme beaucoup plus d'énergie qu'il n'en produit. Par comparaison, une tranche de centrale nucléaire classique produit 900 MWe (mégawatts électriques).

Le bilan CO_2 se chiffre à + 1311 t/h. La quantité de CO_2 produite est près de quatre fois plus élevée que celle stockée.

Des limites thermodynamiques compromettent toutes voies d'optimisation du procédé. Ces limites proviennent de la forte consommation énergétique des réactions de déshydratation dont il n'est pas possible de s'affranchir. La question est donc de savoir s'il est possible de mettre en œuvre la carbonatation indirecte sans faire appel à la déshydratation de manière trop intensive, ou mieux, sans faire appel à la déshydratation, en amont de l'étape de carbonatation proprement dite. De nombreuses pistes sont envisageables, par exemple :

- existe-t-il des saumures industrielles contenant des sels fondus qui pourraient servir de réactif, auquel cas la fabrication des sels fondus ne serait pas à prendre en compte dans le procédé ? Alternativement, des schémas industriels existants pourraient-ils être modifiés pour produire ces réactifs sans surcoût ?
- d'autres extractants aboutissant à des réactions moins énergivores ?
- existe-t-il d'autres matériaux carbonatables aboutissant à des réactions moins énergivores ?

4.3. ANALYSE DU PROCÉDE DIRECT

Le schéma du procédé s'inspire du document de Nilsen *et al.* (2001).

Le bilan matière du procédé, suivant les hypothèses de calcul exposées dans le rapport de Touzé *et al.* (2004), est synthétisé sur la Figure 4. Un bilan enthalpique puis un bilan CO_2 ont ensuite été calculés.

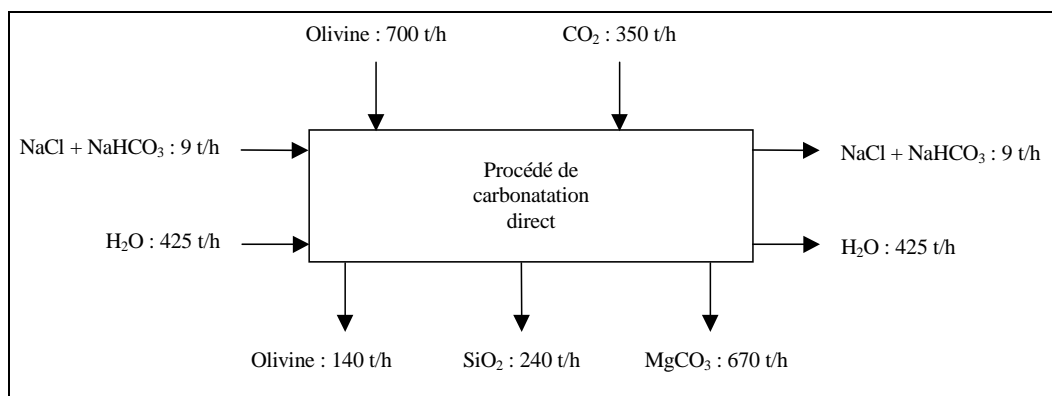


Figure 4 – Bilan matière du procédé direct

Pour une efficacité globale de 100 % de l'ensemble des équipements, la consommation horaire d'énergie est négative (- 72,72 MWh/h), ce qui veut dire que le procédé produit de l'énergie. L'énergie que le procédé récupère de la réaction de carbonatation est donc supérieure à la consommation énergétique du procédé. Dans

ce cas, le procédé séquestre 350 t/h de CO₂ et produit - 72,72 MWh/h d'énergie, soit l'équivalent de - 60,35 t/h de CO₂.

Cette quantité représente la quantité de CO₂ qui pourrait être économisée si l'énergie produite par ce procédé était valorisée. Lorsque les efficacités des équipements sont abaissées à 50 %, le procédé de carbonatation par voie directe produit 421 t/h de CO₂, contre 350 t/h séquestré. Le bilan est donc négatif dans ces conditions de fonctionnement. La comparaison entre les résultats du calcul avec 100 et 50 % d'efficacité permet de conclure que ce procédé est viable s'il est optimisé.

Contrairement au procédé indirect, les résultats de l'analyse du procédé direct sont donc prometteurs. Son potentiel théorique a pu être établi de manière concluante dans cette étude.

4.4. ANALYSE DE SENSIBILITE

Le calcul précédent a été effectué avec un certain nombre d'hypothèses qui sont à rapprocher des paramètres qui gouvernent le procédé. Ces derniers forment la base de l'analyse de sensibilité qui a été réalisée uniquement pour le procédé direct. Les paramètres étudiés sont :

- facteur de conversion « équivalent CO₂ » (MW consommé / t CO₂ produite) ;
- choix du matériau carbonatable ;
- température de fonctionnement des opérations unitaires ;
- charge circulante d'eau (débit ⇒ % solide) ;
- efficacités des équipements de chauffe et de refroidissement ;
- enthalpies standards et capacités calorifiques choisies.

A titre d'exemple, la Figure 5 présente l'évolution du bilan CO₂ du procédé direct aqueux basique en fonction du facteur de conversion.

L'analyse de l'influence des paramètres opératoires sur le système permet de les hiérarchiser en fonction de leur influence sur le bilan CO₂ du procédé direct :

- Les deux paramètres extérieurs au procédé, à savoir le facteur de conversion et le choix du matériau carbonatable sont fondamentaux quant aux résultats de l'analyse.
- Relevant du procédé, l'unité de chauffage de la pulpe ressort comme étant le principal point à optimiser, ces paramètres majeurs étant : son efficacité et le pourcentage solide de la pulpe d'alimentation.

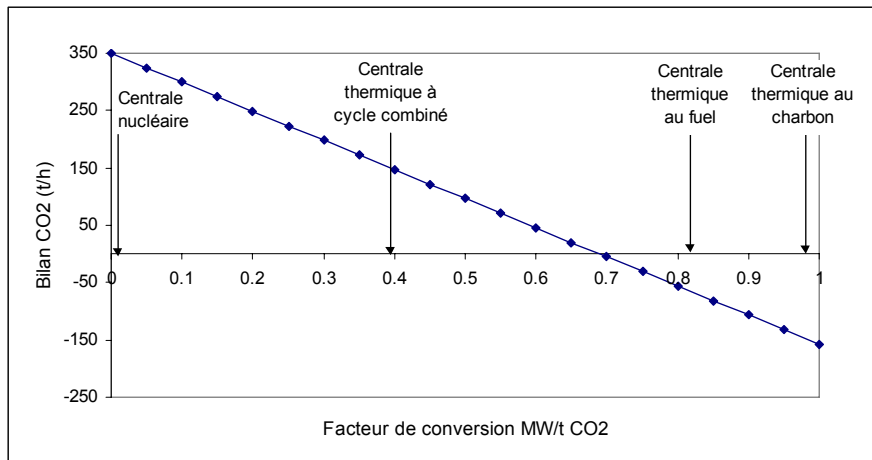


Figure 5 – Facteur de conversion MW consommé/t CO₂ produite

4.5. CONCLUSION

L'analyse bilantielle a montré que le procédé de carbonatation directe est viable sous réserve d'hypothèses vraisemblables. Contrairement à la carbonatation indirecte, il apparaît donc justifié à ce jour d'axer les investissements dans ce domaine vers la démonstration de la faisabilité technique du procédé à travers des expérimentations en continu à des échelles plus grandes que celle du laboratoire. Toutefois, cette démonstration doit s'accompagner de recherches supplémentaires sur le choix des matériaux carbonatables et leurs conditions de carbonatation pour optimiser la conception et la mise en œuvre des « réacteurs » de carbonatation directe.

5. Expérimentations en laboratoire

5.1. AUTOCLAVES HAUTES PRESSION ET TEMPERATURE

5.1.1. Description du montage

Partant du constat que la carbonatation accélérée des minéraux naturels se fait dans des conditions élevées de pression et température, un système d'autoclaves à injection de CO₂ supercritique a été conçu au BRGM. La Figure 6 présente un diagramme montrant que le CO₂ devient supercritique (CO₂-sc) à des conditions relativement basses 31°C; 74 Bars.

Pratiquement, il est préférable de se maintenir dans la région CO₂ gaz / CO₂-sc. En effet la transition de CO₂ gaz vers CO₂-sc ne mène à aucune discontinuité de volume spécifique (Figure 7). De façon similaire, le volume spécifique varie en continu avec la température au-dessus de 74 bars (Figure 8).

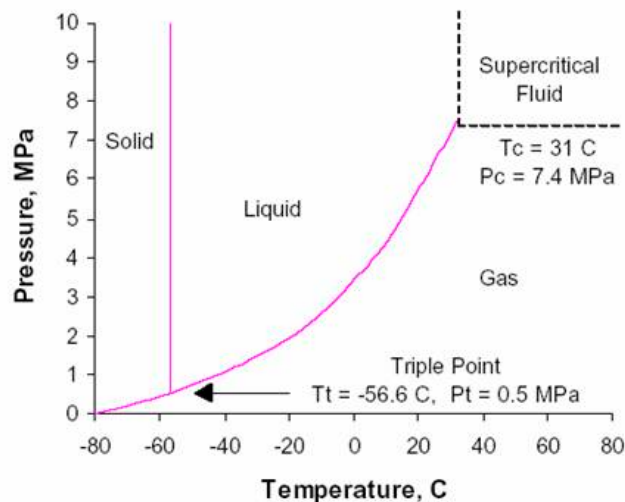


Figure 6 – Diagramme de phase du CO₂

A partir de ces considérations, le système schématisé sur la Figure 9 a été conçu avec à gauche le système d'injection du CO₂ supercritique et à droite le panneau de contrôle.

A partir d'une bouteille commerciale de CO₂ sous pression à environ 50 bars, le CO₂ est comprimé mécaniquement à 200 bars. L'ensemble du système de compression est assemblé à l'intérieur d'un boîtier maintenu au dessus de 45°C afin que le CO₂

alimentant l'autoclave reste supercritique. Un débitmètre massique de coriolis a été choisi pour mesurer le débit entrant dans l'autoclave.

La pression totale au sein de l'autoclave est contrôlée grâce à une valve électromagnétique d'injection du CO₂. L'autoclave est équipée d'un agitateur tournant jusqu'à 1500 rpm, et peut fonctionner jusqu'à 200 bars et 343 °C. La performance du système permet de faire varier les conditions opératoires dans une large gamme.

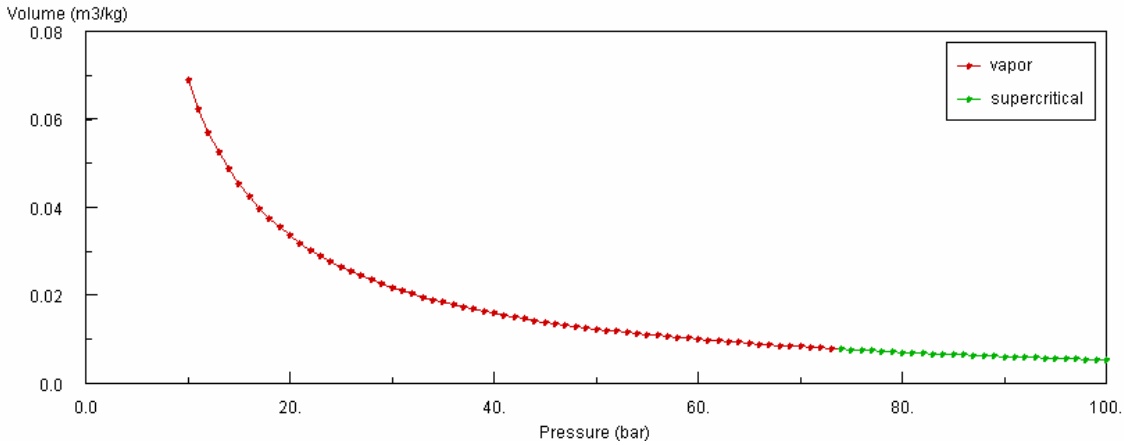


Figure 7 - Variation du volume spécifique de CO₂ à 100°C en fonction de la pression partielle de CO₂ (source: <http://webbook.nist.gov/>)

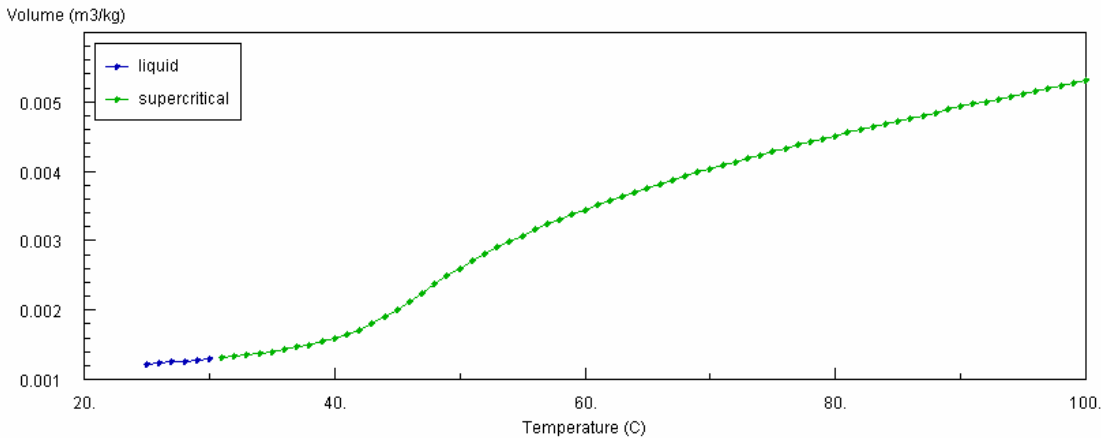


Figure 8 - Variation du volume spécifique de CO₂ à 100°C en fonction de la température (source: <http://webbook.nist.gov/>)

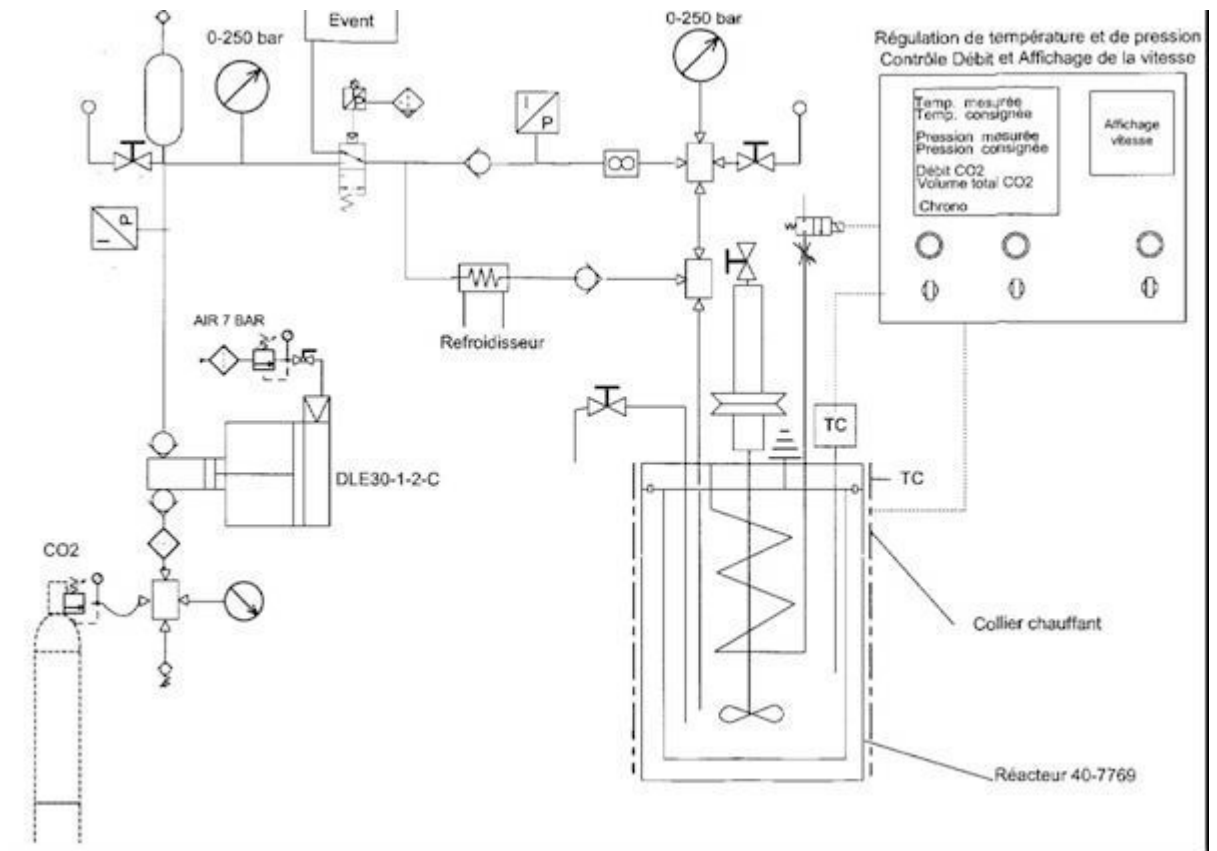


Figure 9 – Schéma de l'autoclave instrumentée

Quelques photographies du banc d'essai sont présentées sur Figure 10.



Figure 10 – Banc d'essai des autoclaves

5.1.2. Exemple de résultats

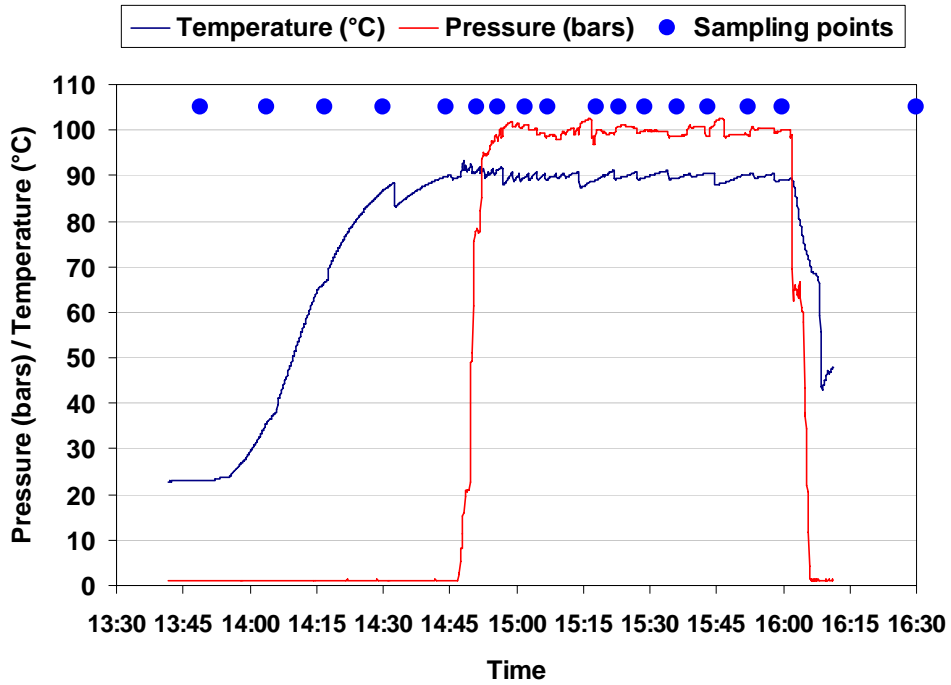


Figure 11 – Exemple des enregistrements d'un essai de carbonatation en autoclave

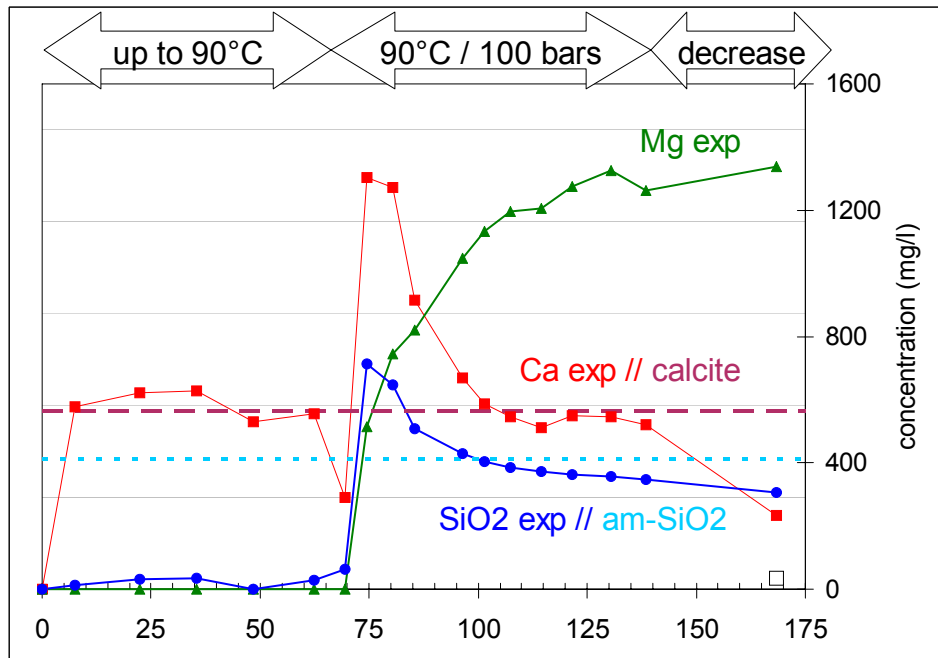


Figure 12 – Exemple d'analyses des eaux issues de l'autoclave ($D_p < 100 \mu\text{m}$; 90°C; 100 b)

Les autoclaves ont récemment permis de travailler sur des laitiers de la sidérurgie, contenant notamment de la larnite Ca_2SiO_4 , phase largement carbonatable rencontrée également dans les ciments. Un résumé des essais est proposé ci-dessous.

Des suspensions de laitiers broyés à différentes granulométries ont été testées dans les autoclaves. Une fois la température atteinte le CO_2 a été injecté à la pression désirée et maintenue tout au long de l'essai grâce à l'automatisation. Des échantillons d'eau et de solide ont été prélevés tout au long de l'essai (Figure 11).

Les essais ont montré des résultats très satisfaisants quand à la carbonatation de ces résidus solides basiques, qui s'avère être effective en quelques minutes et pour des pressions relativement basses ($>1,5$ bars). Le paramètre limitant concerne la granulométrie du solide. Ces résultats sont en accord avec les résultats de Huijgen et al. (2005).

Un résultat type des essais en autoclaves est présenté sur la Figure 12. La première dissolution de Ca correspond à de la chaux libre qui est la seule à se dissoudre sous une pression de 1 bar d'air. Dès que la pression de CO_2 est augmentée le calcium est mis en solution et réagit pour former du CaCO_3 en surface des particules et de façon quasi-instantanée. En parallèle SiO_2 est également mis en solution. Les deux concentrations se remettent ensuite rapidement à l'équilibre avec la calcite et le quartz.

5.2. REACTEUR EN CONDITIONS AMBIANTES

Une autre expérience a été conçue pour évaluer plus particulièrement des procédés de capture du CO_2 à température et pression atmosphériques mais il est envisageable de l'utiliser pour carbonater des solides en conditions ambiantes, et notamment des déchets qui présentent des instabilités chimiques fortes donc se carbonatant plus aisément.

5.2.1. Description du montage

Le dispositif expérimental (Figure 13) mis au point comprend un réacteur thermostaté à double enveloppe, totalement isolé de l'extérieur, dans lequel le matériau devant servir de piège à CO_2 est disposé. Le matériau utilisé pour la capture du CO_2 est mis en suspension dans le liquide porteur par le biais d'une hélice de type Rushton particulièrement adaptée pour la dispersion de gaz dans un fluide. Cette hélice a été réalisée sur mesure selon les règles de l'art, en tenant compte de la géométrie du réacteur, de manière à obtenir une dispersion optimale des gaz et des solides. Le dispositif favorise les contacts eau/gaz de façon à accroître les phénomènes de dissolution des gaz. Cette hélice est mise en mouvement par un moteur extérieur au réacteur par le biais d'un accouplement magnétique.

Par ailleurs, le montage expérimental a été conçu pour permettre le suivi en continu des principaux paramètres physico-chimiques du système. Il s'agit des valeurs de pH, du potentiel redox (Eh) et de la température du liquide porteur qui sont enregistrés par l'intermédiaire d'une centrale d'acquisition (Keithley, type 2700). Les débits de gaz sont

contrôlés en entrée par des régulateurs massiques de débit à effet thermique (Brooks, de type 5850S) qui permettent une parfaite régulation du flux gazeux en entrée. Le système est prévu pour permettre l'injection d'un mélange à teneur contrôlée de N₂ et CO₂. Les plages de débits exploitables, pour le N₂ et le CO₂, sont situées respectivement, entre 150 et 7500ml/min et entre 5 et 250ml/min. En sortie, un débitmètre massique à aube (Ritter, TG0.1/5 PVC/PVC) permet une mesure du débit global instantané dans une plage comprise entre 0.1 et 30l/h ou du volume passé cumulé. Par ailleurs, la composition du mélange gazeux est déterminée de façon continue en aval mais aussi de façon ponctuelle en amont par chromatographie en phase gazeuse (Agilent équipée d'une colonne PORAPLOT U de 6 mètres). L'ensemble des contrôles, mesures et analyses réalisés sur les flux gazeux permet à terme un bilan global poussé sur la capture du CO₂ par les solides.

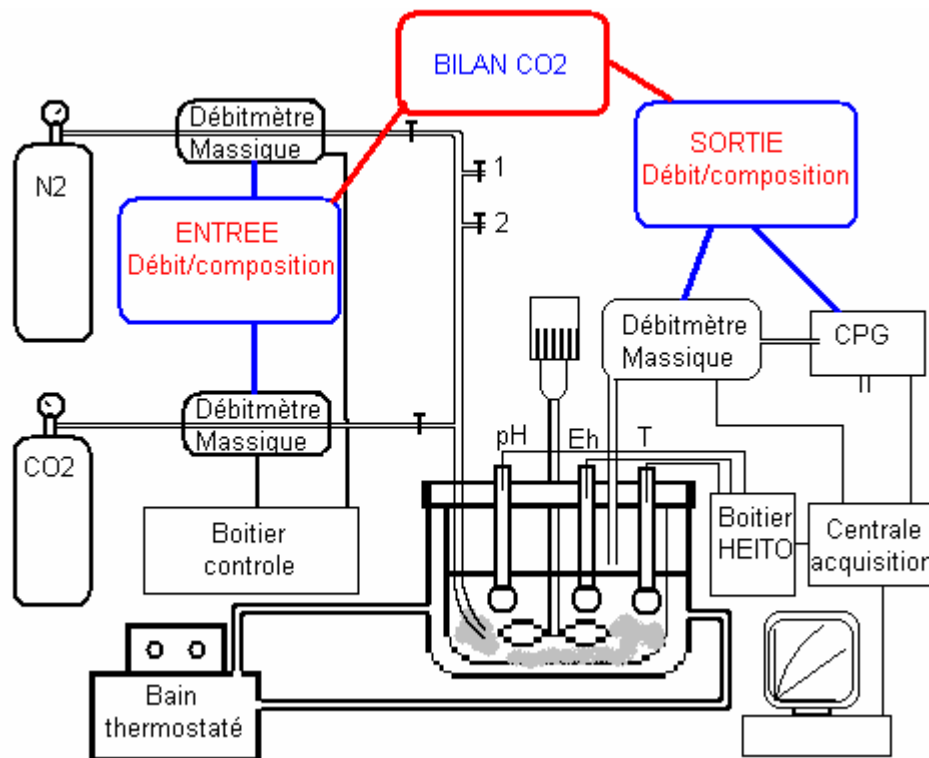


Figure 13 - Représentation schématique du dispositif expérimental de capture du CO₂ sur solide

L'application industrielle des procédés de piégeage étant totalement conditionnée à la démonstration de leur sélectivité vis à vis de gaz contaminants, le dispositif a été conçu de telle manière à permettre l'ajout dans le flux gazeux de gaz annexes. Ces gaz tels que SO₂, H₂S ou des NO_x sont introduits sous forme d'impuretés gazeuses par les entrées 1 et 2, de telle manière à étudier une possible interaction entre les différents gaz présents. L'analyse de la composition chimique du flux total est réalisée par Chromatographie en Phase Gazeuse. Le dispositif expérimental mis en œuvre au laboratoire est présenté Figure 14.



Figure 14 - Dispositif expérimental mis en œuvre au laboratoire.

5.2.2. Exemple de résultats

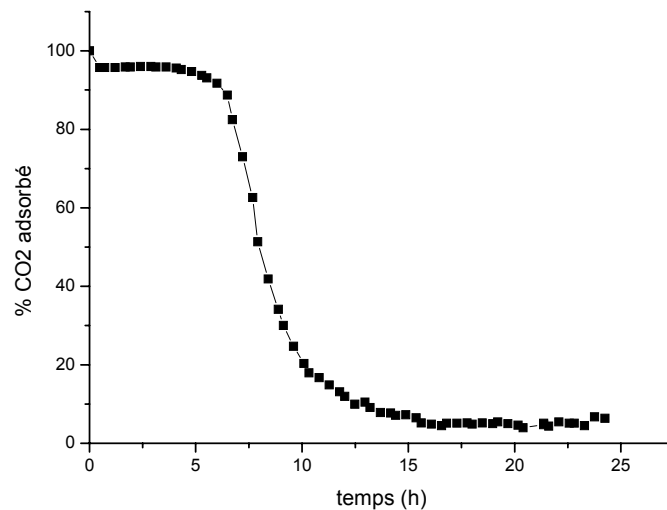


Figure 15 - Evolution de la proportion de CO₂ piégé à partir du flux gazeux par l'adsorbant

Des essais de capture de CO₂ gazeux ont été réalisés sur des solides carbonatables. Le CO₂ à piéger est injecté dans le réacteur sous forme d'un mélange binaire avec de l'azote. La teneur en CO₂ du mélange gazeux est fixée par l'intermédiaire des débitmètres massiques situés en amont du réacteur à 7,96% soit 1,6l/h de dioxyde de

carbone pour 18,5l/h d'azote. La quantité résiduelle de CO₂ présente dans le mélange gazeux à la sortie du réacteur (Figure 15) est déduite des données du suivi de composition du mélange gazeux obtenu par analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse.

La quasi-totalité du CO₂ est fixée par la suspension de solide pendant les 5 premières heures de traitement alors que la capture du CO₂ devient quasiment nulle après 12,5 heures de traitement.

6. Discussion

6.1. QUELLE ECHELLE ?

Lors de la recherche de solutions effectivement significatives dans le domaine de la réduction des émissions de CO₂ il ne faut pas perdre de vue l'échelle en jeu.

En effet, selon l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), les émissions mondiales de CO₂ liées à la consommation d'énergie s'élevaient à 23 giga-tonnes en 2000 soit 23.10⁹ tonnes de CO₂ émises. Près de la moitié sont des sources fixes et massives de CO₂ c'est-à-dire qu'elles sont potentiellement piégeables par des moyens tels que le stockage géologique. Elles correspondent aux centrales de production d'énergie à partir de combustibles fossiles ainsi qu'à certaines industries (production fer, acier, ciment et pétrochimie).

En France, pour 2004 les émissions de CO₂ (hors puits de CO₂) s'élèvent à 534 Mt dont 32% relèvent de l'industrie manufacturière et de la transformation d'énergie soit 171 Mt potentiellement piégeables en tant que sources fixes et massives (CITEPA, 2006).

Les émissions de la production de CO₂ affichées par EDF en 2004 ont été chiffrées à 18 millions de tonnes (site internet EDF, 2005). Un rapide calcul montre que le piégeage du CO₂ par réaction complète avec l'olivine de type forstérite pure (soit Mg_{2-x}Fe_xSiO₄ avec x=0) nécessiterait donc l'excavation de 41,0 Mt/an d'olivine ou de 51,7 Mt/an de Talc Mg₃Si₄O₁₀(OH), minéral proche de l'olivine.

Ces chiffres sont en accord avec la fourchette donnée dans le rapport IPCC (2005). D'après leur étude la carbonatation minérale requiert 1,6 à 3,7 tonnes de silicates par tonne de CO₂ à piéger et produit 2,6 à 4,7 tonnes de matériau carbonaté.

Considérant par ailleurs la production annuelle de la plus grande carrière d'Europe de Talc (Trimouns, Aveyron) soit 0,409 Mt produit en 2000 (Barthélémy et al., 2000), il faudrait 126 carrières de cette capacité pour traiter le seul CO₂ émis par EDF alors que le piégeage des 171 Mt de CO₂ potentiellement piégeables en France concernerait l'exploitation de 1200 carrières.

Pour une densité de l'ordre de 2,7 du talc cela reviendrait à excaver 19,2 millions de m³ de minéral par an soit une excavation cubique de 268 m de côté.

La carbonatation minérale à partir de minéraux naturels apparaît ainsi comme une solution opportuniste limitée pour laquelle l'évaluation de l'impact environnemental des exploitations minières est indispensable.

Toutefois, la carbonatation minérale peut s'avérer intéressante dans certains contextes (« niches »). Par exemple, pour une installation émettrice de flux de CO₂ (sources importantes et fixes) dans un environnement géologique et minier favorable (gisement de serpentine du Canada), un procédé basé sur la carbonatation minérale peut être intégré au plan de management du dioxyde de carbone de l'usine. D'autres solutions concernant la captation du CO₂ peuvent être envisagées à partir de résidus minéraux alcalins tels que, certaines cendres volantes des centrales thermiques, les laitiers sidérurgiques, ... avec des effets positifs pour l'environnement : baisse d'alcalinité, piégeage de certains métaux disponibles dans le résidu en l'état.

6.2. COMPREHENSION DES MECANISMES

La caractérisation de la réactivité chimique du CO₂ supercritique vis-à-vis des minéraux constitutifs des formations géologiques concernées par l'injection du CO₂ reste un enjeu majeur pour mieux appréhender les données thermodynamiques mais aussi cinétiques qui serviront à alimenter des modèles validant le principe du stockage.

En France, les travaux de Regnault et al (2005) menés à l'Ecole des Mines de Paris sur des phases minérales pures naturelles (phlogopite, glauconite, anorthite, forstérite, dolomite) ou rencontrée dans les ciments utilisés pour les puits d'injection (portlandite) vont dans ce sens.

Il s'ensuit que les opportunités de travaux de R&D sur la thématique de la carbonatation minérale s'orientent sur de la compréhension de mécanismes via l'étude des interactions eau-CO₂-roche en milieu géologique (in-situ) sans oublier les niches potentielles de la carbonatation minérale ex-situ.

Les expérimentations du BRGM décrites précédemment devraient notamment permettre de poursuivre de telles investigations.

7. Bibliographie

Audibert. N. (2003) - Limiter les émissions de CO₂ pour lutter contre le réchauffement climatique : Enjeux, prévention à la source et séquestration BRGM/RP-52406-FR -

Boisseau (2001) Le gisement des MIOM en France. MIOM 2001 - Orléans - France - 16-18/10/2001, 1-5

Bachu, S., Gunter, W. D., Perkins, E.H. (1994). "Aquifer disposal of CO₂: hydrodynamic and mineral trapping." *Energy Conversion and Management* 35(4): 269-279

Bailly. L. (2004) - Séquestration minérale ex-situ du CO₂ : inventaire français des roches basiques et ultrabasiques BRGM/RP-53511-FR -

Barthélémy F., Coumoul A., Henry C. (2000) Panorama des activités minières en France en 2000. <http://www.mineralinfo.org/Panorama/Pano2000/panorama2000.pdf>

Bonijoly, D., Barbier J., Matray J.M., Robelin C., Kervevan C., Thierry D., Menjoz A., Cotiche C., Herbrich B. (2003) – Feasibility of CO₂ storage in geothermal reservoirs. Example of the Paris basin, France. BRGM-CFG-ANTEA contribution to the GESTCO project. Fifth RTD Framework Programme (ENK6-CT-1999-00010). BRGM/RP-52349-FR, 135 p.

CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) 2006. <http://www.citepa.org/>. Consultation juin 2006

Goldberg P., Chen Z-Y, O'Connor W., Walters R., Ziock H. (2001) CO₂ Mineral Sequestration Studies in the U.S.. Proceedings of the First National Conference on Carbon Sequestration. Washington DC, USA

Huijgen W., Comans R. (2005) Carbon dioxide sequestration by mineral carbonatation. Literature review update 2003-2004. Rapport ECN-C-05-022

Huijgen, W. J. J.; Witkamp, G.J.; Comans, R. N. J. (2005) Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environ. Sci. Technol.*; 39(24); 9676-9682.

IPCC special report (2005) Carbon dioxide capture and storage. Summary for policymakers and technical summary. ISBN 92-9169-119-4

Koide, H., Tazaki, Y., Noguchi, Y., Nakayama, S., Iijima, M., Ito, K., Shindo, Y. (1992). Subterranean containment and long-term storage of carbon dioxide in unused aquifers and in depleted natural gas reservoirs. *Energy Conversion & Management* Vol. 33, no. 5-8, pp. 619-626.

Lackner, K.S. (2002) – Carbonate chemistry for sequestering fossil carbon, *Annual review of energy and the environment* 27, pp. 193-203.

Maréchal.J.C., Lachassagne P. (2004) - Réduction de l'effet de serre par séquestration géologique minérale in-situ de CO₂ au sein de roches basiques : Synthèse bibliographique et revue des potentialités en France. Rapport final. BRGM/RP-53474-FR –

Matter J.M., Assayag N., Goldberg D. (2006) Basaltic rocks and their potential to permanently sequester industrial carbon dioxide emissions. Proceedings 8th GHGT, Tromsø, Norvège

Munz I.A., Korneliussen A., Gorset O. et al. (2006) Added value of industrial minerals and CO₂ storage: new possibilities for Norwegian mineral industry. Proceedings 8th GHGT, Tromsø, Norvège

Newall P.S., Clarke S.J., Haywood H.M., Scholes H. (2002) - CO₂ storage as carbonate minerals. IEA, greenhouse gas R&D programme. Report number PH3/17.

Nilsen D., Chuck W. (2001) - Feasibility Studies of Direct CO₂ Sequestration with Minerals. Proceedings of the Mineral Carbonation Workshop.

Regnault, O, Lagneau, V, Catalette, H, Schneider H. (2005) Experimental study of pure mineral phases/supercritical CO₂ reactivity. Implications for geological CO₂ sequestration. CR GEOSCI 337 (15): 1331-1339

Takabashi, T., Goldberg, D. (2000). Secure, long-term sequestration of CO₂ in deep saline aquifers associated with oceanic and continental basaltic rocks. SRI International Symposium "Deep sea & CO₂ 2000", Mitaka.

Teir S. (2006) Reduction of CO₂ emissions by producing calcium carbonates from calcium silicates and steelmaking slags. Thèse. Université d'Helsinki

Touzé. S., Bourgeois F., Baranger P., Durst P. (2004) - Analyse bilantielle de procédés ex situ de séquestration de CO₂. Rapport final. BRGM/RP-53290-FR -

Van der Meer, L. G. H. (1992) Investigations regarding the storage of carbon dioxide in aquifers in The Netherlands. Energy Conversion and Management 33: 611-618.

Sites Internet

Site EDF (2006) http://www.edf.com/html/osge/edf_engagement_6.htm



Centre scientifique et technique
3, avenue Claude-Guillemin
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34