ETH zürich

ETH Library

Mineral carbonation for CO_2 storage

Doctoral Thesis

Author(s):
Prigiobbe, Valentina

Publication date:
2010

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-006129532

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Diss. ETH no. 18932

MINERAL CARBONATION FOR CO_2 STORAGE

Dissertation submitted to the

ETH ZURICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

Valentina Prigiobbe
Environmental Engineer, University of Rome 'Tor Vergata' (Italy)
born on May 4th, 1975.
Citizen of Italy

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Marco Mazzotti (ETH Zurich), examiner
Prof. Dr. Giuseppe Storti (Politecnico di Milano), co-examiner
Prof. Dr. Renato Baciocchi (University of Rome 'Tor Vergata'), co-examiner

Zurich 2010

Abstract

Anthropogenic greenhouse gas emission contributing to the temperature rise has been scientifically recognized and climate change has become one of the central issues facing our society. Its mitigation is a big technological challenge that must be addressed in the next decades. Among the promptest actions, carbon dioxide capture and storage (CCS) systems are the ones that are considered to be the most promising together with energy conservation and efficiency.

Mineral carbonation of metal-oxide bearing materials such as wollastonite, olivine, serpentine, and industrial alkaline residues ensures the safest CO_2 storage as binds carbon into stable and environmental benign minerals possibly reusable. Based on the reactivity of the starting material, either aqueous carbonation or direct carbonation are recommended.

This work attempted to investigate the thermodynamics and kinetics of the elementary processes (silicate dissolution, carbonate precipitation, and gas-solid reaction) within mineral carbonation by using natural silicate (olivine, $(Mg,Fe)_2SiO_4$) and industrial alkaline residues (such as air pollution control residues, fly-ash) to finally select optimal operating conditions.

Being silicates less reactive than fly-ash, they must be treated through aqueous mineral carbonation where by releasing cations into water they determine the formation of carbonates upon the reaction of these cations with CO_2. On the other hand, fly-ash can be directly carbonated by a gas-solid reaction.

Aqueous mineral carbonation is a process based on a reaction that is thermodynamically favored and kinetically controlled by mineral dissolution and anhydrous carbonate precipitation such as calcite and magnesite. Mineral dissolution reaction notedly favored at high temperature, for small particle size, and low pH can be further enhanced by varying solution composition through the addition of suitable chemicals such as inorganic and organic salts, and CO_2. These additives catalyze the kinetics by modifying the reaction at

the mineral-solution interface. The selection of the chemicals is not straightforward task because their action depends on their composition, the crystal structure of the mineral, and their interaction with the mineral under the applied operating conditions. Inorganic salts such as NaCl and $NaNO_3$ as well as CO_2 have been observed to enhance dissolution only through their effect on the pH; whereas organic salts such as sodium citrate and sodium oxalate resulted to accelerate dissolution reaction above pH 5 of one order of magnitude with respect to the same process performed in a organic-free solution. We characterized the thermodynamics as well as the kinetics of mineral dissolution investigating the olivine-salts-CO_2 aqueous system modeled with the geochemical software package EQ3/6 and population balance equation model coupled with a mass balance equation. Precipitation reaction of anhydrous carbonates notedly enhanced at high temperature, high CO_2 partial pressure, and neutral pH is kinetically hindered by the high hydration of the cations and becomes particularly critical in the case of magnesite ($MgCO_3$) precipitation with the formation of unstable and hydrated Mg-carbonates (e.g., $MgCO_3$-$3H_2O$ and $(MgCO_3)_4$-$Mg(OH)_2$-$4H_2O$). However, these hydrated minerals eventually transform into magnesite, but the water consumption, the sludge volume, as well as the reaction time of the process increase when hydrated crystals form in comparison to a process where direct magnesite precipitation occurs. Therefore, in order to select operating conditions suitable for a direct and a fast formation of magnesite, we undertook a thermodynamics study of Mg-carbonate precipitation using the $MgCl_2$-$NaCO_3$-CO_2 aqueous system. We monitored the process with online Raman spectroscopy that allowed to observe the suspension and solution composition over time and we modeled it with the geochemical software package EQ3/6. Moreover, we characterized Mg-carbonate precipitation kinetics by modeling the $MgCl_2$-$NaCO_3$-CO_2 aqueous system using population balance equation model (PBE) coupled with a mass balance equation, a geochemical model, and multivariate kinetics modeling.

Direct mineral carbonation is a process based on a reaction that is thermodynamically favored and kinetically controlled by chemical composition of the material. Air pollution control residues such as fly-ash are very reactive and

suitable for a direct carbonation process. In this work, we investigated the kinetics and the extent of the carbonation reaction occurring during direct carbonation of fly-ash with the final aim to evaluate its potential as CO_2 storage option. By undertaking a systematic experimental work, we observed that fly-ash converts directly and quickly to stable carbonates such as calcite with the highest reaction extent within a narrow range of temperatures (300-500°C), at low partial pressure of CO_2 (1 bar), and under 10 vol.% CO_2 concentration. This combination of operating conditions would allow to lump capture and storage in a single step process by using flue-gases whose CO_2 content is around 10 vol.% directly at a power-plant. However, these residues can only cover a small amount of the total CO_2 European storage capacity required to comply with the Kyoto protocol objectives, but the proposed process could be applied to other residues characterized by a high content of free metal oxides and hydroxides, thus increasing the impact of this storage option.

Abstract

E' stato oramai riconosciuto scientificamente il contributo dei gas serra emessi dall'uomo all'aumento della temperatura terrestre e il cambiamento climatico e' diventato uno dei problemi centrali che la nostra societa' deve risolvere. Inoltre, la sua mitigazione e' una delle piu' grandi sfide tecnologiche della societa' contemporanea. Tra le soluzioni di piu' immediata implementazione le piu' promettenti sono le tecnologie di cattura e di stoccaggio della anidrite carbonica (CO_2) (in inglese, carbon dioxide capture and storage, CCS) nonche' i sistemi di risparmio energetico e di aumento dell'efficienza.

La carbonatazione minerale di materiali contenenti ossidi di metallo (come wollastonite, olivina, serpentino e residui industriali alcalini) permette uno stoccaggio sicuro della CO_2 poiche' lega il carbonio in minerali stabili e compatibili con l'ambiente come calcite e magnesite possibilmente riutilizzabili. Sulla base della reattivita' del materiale di partenza, due processi di carbonatazione minerale sono possibili carbonatazione minerale in fase acquosa oppure carbonatazione minerale diretta.

In questo lavoro di tesi, la termodinamica e la cinetica dei processi elementari (dissoluzione dei silicati, precipitazione dei carbonati, e la reazione di gas-solido) che accadono durante il processo di carbonatazione minerale sono stati studiati. Due tipi di materiali sono stati usati: un silicato naturale di magnesio ovvero l'olivina ($(Mg,Fe)_2SiO_4$) e dei residui industriali alcalini prelevati da un sistema di controllo delle emissioni inquinanti (fly-ash), Infine, le condizioni operative ottimali per un processo che utilizzi questi minerali sono state selezionate.

Poiche' i silicati sono meno reattivi delle fly-ash, essi possono essere carbonatati solo mediante un processo che preveda una loro dissoluzione in acqua dove rilasciando cationi determinano la precipitazione di carbonati a seguito della reazione tra questi cationi e l'anidrite carbonica. Diversamente, le fly-ash possono essere carbonatate direttamente mediante una reazione di gas-solido ponendole a contatto con l'anidrite carbonica.

La carbonatazione minerale acquosa e' un processo basato su una reazione favorita termodinamicamente e la cui cinetica e' controllata dalla dissoluzione dei silicati e la precipitazione di carbonati non idratati come calcite e magnesite. La reazione di dissoluzione dei silicati e' un processo favorito ad alte temperature, usando piccole dimensioni delle particelle del minerale, e a pH acidi. Inoltre, la cinetica della dissoluzione puo' essere ulteriormente migliorata modificando la composizione della soluzione in cui il minerale e' disciolto aggiungendo sali organici ed inorganici e anidrite carbonica. Questi additivi chimici catalizzano la cinetica modificando il meccanismo di reazione all'interfaccia solido-liquido. La selezione della sostanza chimica piu' adatta non e' facile perche' la sua capacita' dipende dalla sua composizione, dalla struttura cristallina del minerale, e dalla sua interazione con il minerale alle condizioni operative applicate. L'effetto di sali inorganici come NaCl e $NaNO_3$ e della CO_2 e' stato osservato dipendere solo dalla loro capacita' di modificare il pH della soluzione; mentre i sali organici come l'ossalato ed il citrato di sodio hanno determinato oltre pH 5 un tasso di dissoluzione di un ordine di grandezza piu' alto rispetto ad una dissoluzione condotta in una soluzione senza questi sali. In tutti gli studi di dissoluzione, la termodinamica e la cinetica del processo sono state caratterizzate studiando un sistema acquoso del tipo olivina-sali-CO_2 e modellandolo usando l'equazione di bilancio di popolazione associata ad un'equazione di bilancio di massa. La reazione di precipitazione dei carbonati non idrati e' un processo favorito ad alte temperature, ad alte pressioni parziali di CO_2, e a pH neutri, ma e' inibita cineticamente dall'alta idratazione dei cationi e diventa particolarmente problematica nel caso della precipitazione dei carbonati determinando la formazione di carbonati di magnesio idrati e instabili (come per esempio, $MgCO_3$-$3H_2O$ and $(MgCO_3)_4$-$Mg(OH)_2$-$4H_2O$). Questi carbonati si possono trasformare in magnesite essendo questo il carbonato di magnesio piu' stabile, ma il consumo di acqua, il volume dei solidi prodotti nonche' il tempo di reazione aumentano quando questi cristalli idrati precipitatno rispetto ad un processo dove invece avviene la precipitazione diretta di magnesite. Quindi al fine di selezionare condizioni operative che determinino la precipitazione diretta e rapida di magnesite, lo studio della ter-

modinamica della precipitazione dei carbonati di magnesio e' stato affrontato su un sistema acquoso del tipo $MgCl_2$-$NaCO_3$-CO_2. Il processo e' monitorato mediante spectroscopia Raman che ha permesso di osservare l'evoluzione nel tempo della composizione della soluzione e della sospensione e modellato usando il programma di modellazione geochimica EQ3/6. Inoltre, la cinetica della precipitazione dei carbonati di magnesio e' stata valutata modellando il sistema acquoso $MgCl_2$-$NaCO_3$-CO_2 con l'equazione di bilancio di popolazione associata ad un'equazione di bilancio di massa, ad un modello geochimico, e ad alla modellazione cinetica multivariata.

La carbonatazione diretta e' un processo basato su una reazione termodinamicamente favorita e cineticamente controllata dalla composizione chimica del materiale. Residui industriali alcalini derivanti da un sistema di controllo delle emissioni inquinanti (fly-ash) sono molto reattivi e adatti per un processo di carbonatazione diretta. In questo lavoro di tesi, abbiamo studiato la cinetica e la conversione della reazione durante la diretta carbonatazione delle fly-ash con lo scopo finale di valutare la potenzialita' di questo processo per lo stoccaggio della CO_2. Studiando in maniera sistematica questa reazione, abbiamo osservammo che questo materiale puo' carbonatare direttamente e convertirsi velocemente in cabonati stabili come la calcite. Il tasso di conversione massimo e' stato ottenuto a temperature tra 300-500°C, a bassa pressione parziale di CO_2 (1 bar), e utilizzando un gas contenente 10 vol.% di CO_2. Questa combinazione di condizioni operative permette di unire cattura e stoccaggio in un singolo stadio di processo usando direttamente emissioni gassose da processi di combustione essendo il loro contenuto di CO_2 circa del 10 vol.%. Tuttavia, la carbonatazione delle fly-ash coprirebbe solo una piccola frazione della quantita' totale di CO_2 da stoccare a livello europeo per rispettare gli obiettivi previsti dal protocollo di Kyoto. In ogni caso, il processo di carbonatazione diretta qui proposto potrebbe essere applicato ad altri residui industriali alcalini la cui composizione e' simile a quella delle fly-ash ovvero con un alto contenuto di ossidi ed idrossidi di metalli. In questo modo, il contributo di questo processo allo stoccaggio della CO_2 sarebbe maggiore.